

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Лісняка Сергія Олександровича

**Азо-азометинвмісні полімерні композити для використання в
нелінійній оптиці**

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.

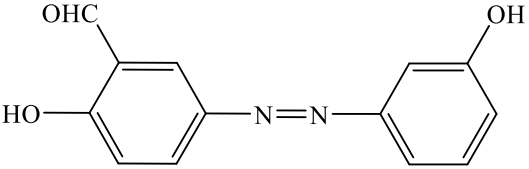
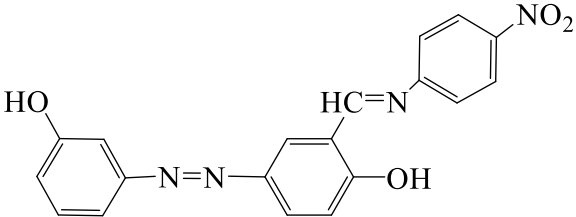
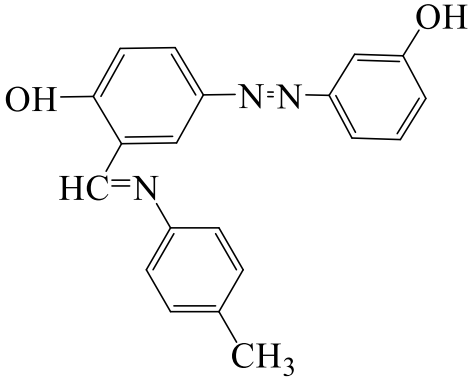
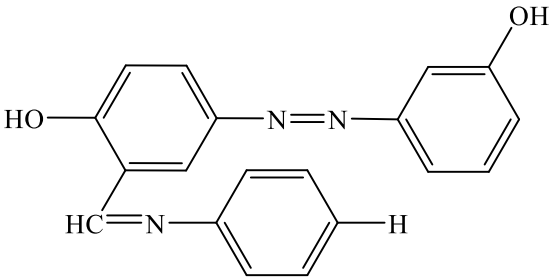
“ ____ ” _____ 2021 р.

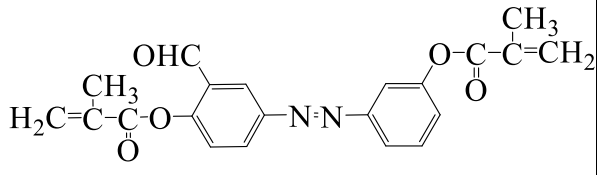
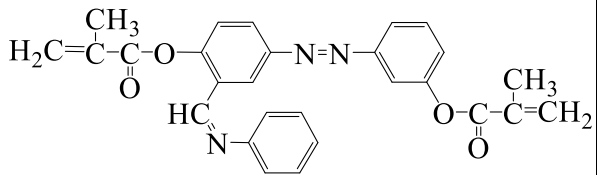
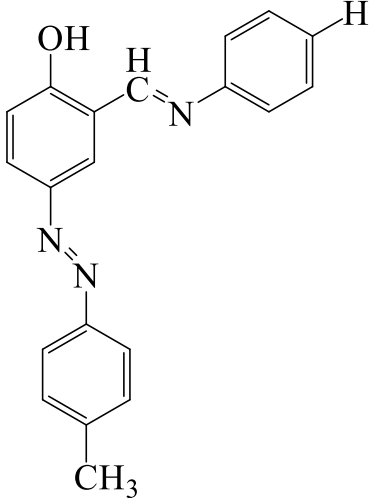
Київ – 2021

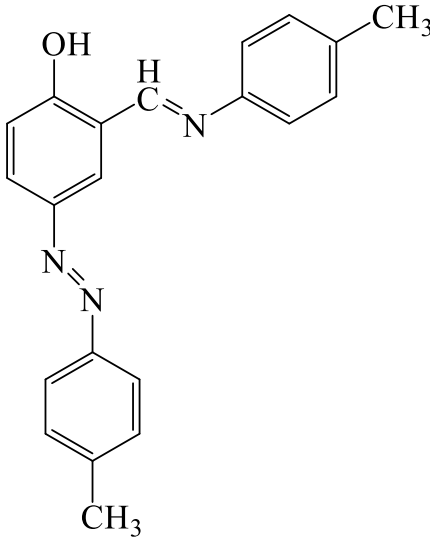
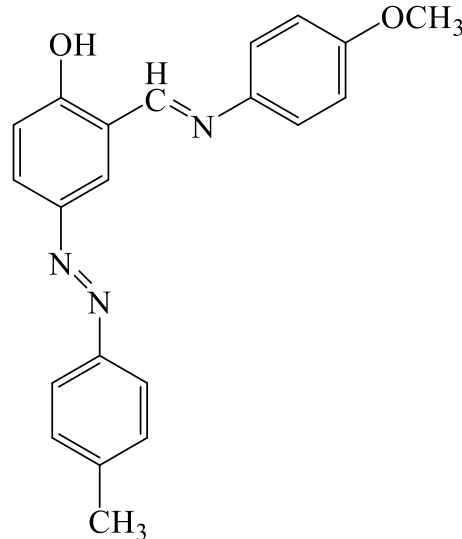
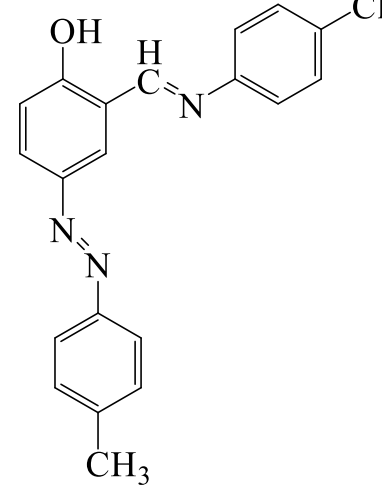
Зміст

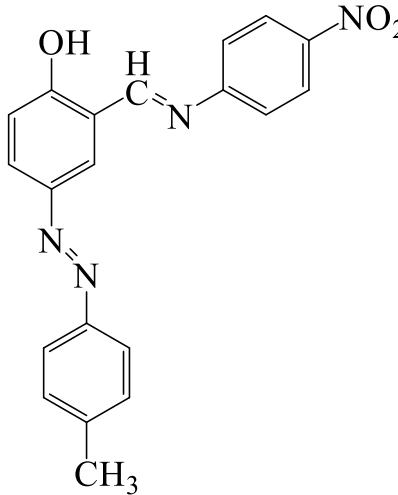
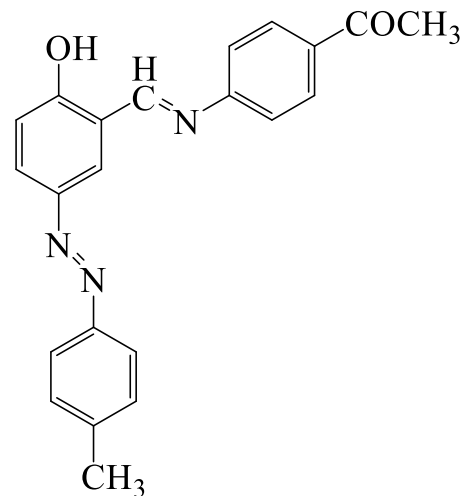
Список умовних скорочень	3
Вступ	7
Розділ 1 Синтез, властивості та дослідження азо-азометинів (літературний огляд)	9
1.1. Синтез азо-азометинів. Загальні положення, механізми, приклади.	9
1.1.1. Азо-сполуки з азометиновим фрагментом у орто-положенні	11
1.2. Властивості азо-азометинів	11
1.2.1. Використання у аналітичній та медичній хімії	13
1.2.2. Координаційні сполуки на основі азо-азометинів	15
1.2.3. Спектральні властивості азо-азометинів.	17
1.3. Полімери з азо-азометиновим фрагментом	18
1.4. Азо-азометини як матеріали для оптичної реєстрації інформації.	19
Розділ 2 Експериментальна частина	23
2.1. Синтез вихідних сполук та мономерів	23
Розділ 3 Обговорення експериментальних даних	26
3.1. Спектри поглинання вихідних сполук.	26
3.2. Дослідження нелінійно-оптичних характеристик модельних азо-азометинів в тонких плівках в залежності від природи замісника.	31
Висновки	34
Використана література	35

Список умовних скорочень

Шифр сполуки	Назва сполуки	Структурна формула
SA-Azo-OH	2-гідрокси-5 - ((3-гідрокси- феніл) діазеніл) бензальдегід	
S-NO₂-Azo-OH	4-((3-гідрокси- феніл) діазеніл) -2 - (((4-нітро- феніл) іміно) метил) фенол	
S-CH₃-Azo-OH	4 - ((3- гідроксифеніл) діазеніл) -2 - ((п- толліміно) метил) фенол	
S-H-Azo-OH	4 - ((3- гідроксифеніл) діазеніл) -2 - ((феніліміно) метил) фенол	

<p>M-SA-Azo-OH</p>	<p>2-формил-4 - ((3- (метакрилоїлок си) феніл) діазеніл) фенілметакрила т</p>	
<p>M-S-H-Azo-OH</p>	<p>2-((1-азаніл) (феніліміно) метил) -4 - ((3- (метакрилоїлок си) феніл) діазеніл) фенілметакрила т</p>	
<p>S-H-Azo-CH3</p>	<p>2 - ((феніліміно) метил) -4 - (4- толїлдіазеніл) фенол</p>	

<p>S-CH₃-Azo-CH₃</p>	<p>4 - (пара-толїлдіазенїл) -2 - ((4-толїліміно) метил) фенол</p>	
<p>S-OCH₃-Azo-CH₃</p>	<p>2 - (((4-метоксифенїл) іміно) метил) -4 - (4-толїл-діазенїл) фенол</p>	
<p>S-Cl-Azo-CH₃</p>	<p>2 - (((4-хлорфенїл) іміно) метил) -4 - (4-толїл-діазенїл) фенол</p>	

<p>S-NO₂-Azo-CH₃</p>	<p>2 - (((4-нітрофеніл) іміно) метил) -4 - (4-толілдіазеніл) фенол</p>	
<p>S-COCH₃-Azo-CH₃</p>	<p>1- (4 - ((2-гідрокси-5 - (4-толілдіазеніл) бензиліден) аміно) феніл) етан-1-он</p>	

Вступ

Синтетичні матеріали на основі полімерів практично замінили традиційні природні аналоги, оскільки є багатотоннажними промисловими продуктами. Суттєвою перевагою синтетичних полімерів є можливість створення матеріалів з заздалегідь заданими властивостями, багатофункціональних та багатоцільових полімерних композитів. Варіюючи хімічну будову полімерного ланцюга можна змінювати фізико-хімічні властивості отриманого матеріалу.

Актуальність теми

На сьогоднішній день одними з найбільш перспективних матеріалів для запису інформації можна вважати полімерні матеріали на основі азо-азометинових сполук. Ці сполуки є фоточутливими та здатні до зворотної транс-цис-транс ізомеризації під дією випромінювання. Їх використовують як барвники в різних галузях, вони проявляють високу біологічну активність і застосовуються в лікарських засобах. Але ще більш широке застосування ці матеріали знайшли в оптоелектроніці, нелінійній оптиці, оптичних носіях інформації.

Мета і завдання дослідження

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

1. Ознайомитись з методиками синтезу азо-азометинів;
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. Узагальнити та пояснити одержані результати.

Об'єкти дослідження

Основи Шиффа на основі 2-гідрокси-5-((3-гідроксифеніл)діазеніл) бензальдегіду з різними замісниками у пара-положенні до хромофорної групи.

Предмет дослідження

Реакції утворення основ Шиффа та дослідження можливості отримання мономерів та полімерів 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, ІЧ-спектроскопії, перебіг реакції контролювали за допомогою тонкошарової хроматографії (ТШХ).

Наукова новизна одержаних результатів

1. Вперше синтезовано 2-гідрокси-5 - ((3-гідроксифеніл) діазеніл)бензальдегід та такі сполуки на його основі: 2-гідрокси-5 - ((3-гідроксифеніл) діазеніл) бензальдегід, 2-формил-4-((3- (метакрилоїлокси) феніл) діазеніл) фенілметакрилат.
2. Проведено підбір оптимальних умов для проведення досліджуваних реакцій.
3. Виміряно нелінійні оптичні властивості в плівках для серії модельних 4-заміщених 2 - ((феніліміно) метил) -4 - (4-толїлдіазеніл) фенолів.
4. Досліджено кінетику фотоіндукованої ізомеризації для серії модельних 4-заміщених 2 - ((феніліміно) метил) -4 - (4-толїлдіазеніл) фенолів.

Розділ 1

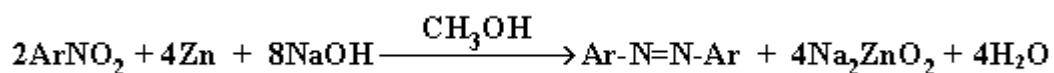
Синтез, властивості та дослідження азо-азометинів

(Літературний огляд)

1.1. Синтез азо-азометинів. Загальні положення, механізми, приклади.

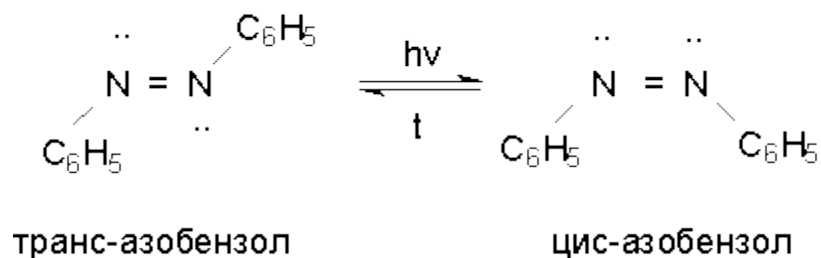
Азосполуки сильно забарвлені і використовувались як барвники та пігменти протягом тривалого часу. Вони давно привертають багато уваги вчених і широко використовуються в багатьох практичних напрямках, таких як фарбувальні волокна, фотоелектронні прилади, друкарські системи, у оптичній технології зберігання даних, як текстильні барвники, а також у багатьох біологічних реакціях та в аналітичній хімії. Металовмісні азозмісні барвники також привертають значну увагу завдяки їх цікавим електронним та геометричним особливостям у зв'язку з застосуванням для молекулярної пам'яті, у нелінійно-оптичних елементах, друкованих системах тощо.[10]

Азосолуки – це органічні речовини, у складі яких є група — N=N– (азогрупа), пов'язана з двома вуглеводневими радикалами. Загальна формула R–N=N–R'. Залежно від природи вуглеводневих радикалів, розрізняють аліфатичні та ароматичні азосполуки. Відомі також азосполуки, які містять у своєму складі один аліфатичний, а другий ароматичний або гетероциклічний фрагмент. Назви азосполук з однаковими вуглеводневими радикалами складаються з префікса *азо*— та назви відповідного вуглеводня. Утворюються при відновленні нітроаренів, арілгідразинів і азокси-аренів в лужному середовищі, наприклад:



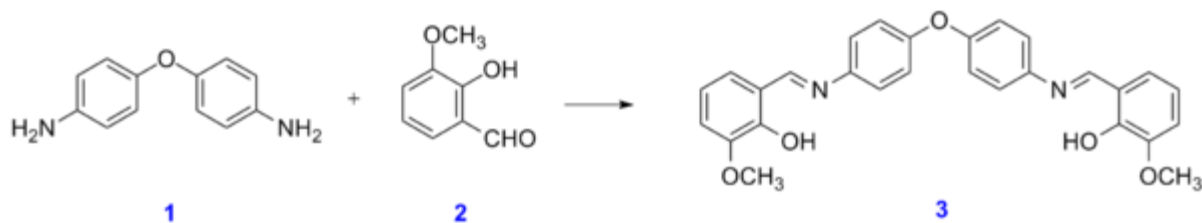
Азосполуки з різними вуглеводневими радикалами при азогрупі розглядають як похідні вуглеводню зі складнішою структурою, що містять як замісник ареназо-групу (Ar–N=N–). Несиметричні азосполуки отримують

конденсацією нітросполук з амінами. Азоарени існують у вигляді *цис*- і *транс*- ізомерів. При опроміненні більш стабільний *транс*-ізомер перетворюється в *цис*-ізомер. Зворотнє перетворення відбувається при нагріванні.



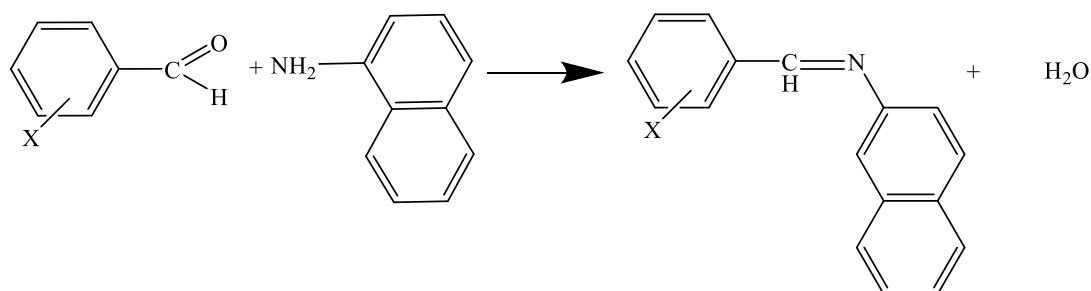
Азометини, або Основи Шиффа – похідні альдегідів або кетонів загальної формули $RR'C=N-R''$, де: R і R'=H, Alk, Ar, R''=Alk, Ar. Сполуки з R''=Ar мають назву аніли. Олієподібні або кристалічні продукти, нерозчинні у воді, розчинні у спирті, ефірі, бензені та інших органічних розчинниках; найпростіші основи Шиффа — безбарвні, більш складні мають жовте або помаранчеве забарвлення і належать до класу азометинових барвників. Виявляють слабкі основні властивості, стійкі в лужному середовищі; у безводному середовищі з кислотами утворюють солі. Реакція утворення основ Шиффа використовується для ідентифікації альдегідів і кетонів.[11]

Основи Шиффа можна синтезувати з ароматичних амінів і карбонільних сполук [14]: реакція відбувається через нуклеофільне приєднання аміну до карбону альдегідної групи з утворенням нестійкого 1,1-аміноспирту з подальшою його дегідратацією до іміну. У типовій реакції 4,4'-діамінодіфенільний етер (1) реагує з *o*-ваніліном (2):

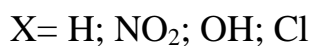
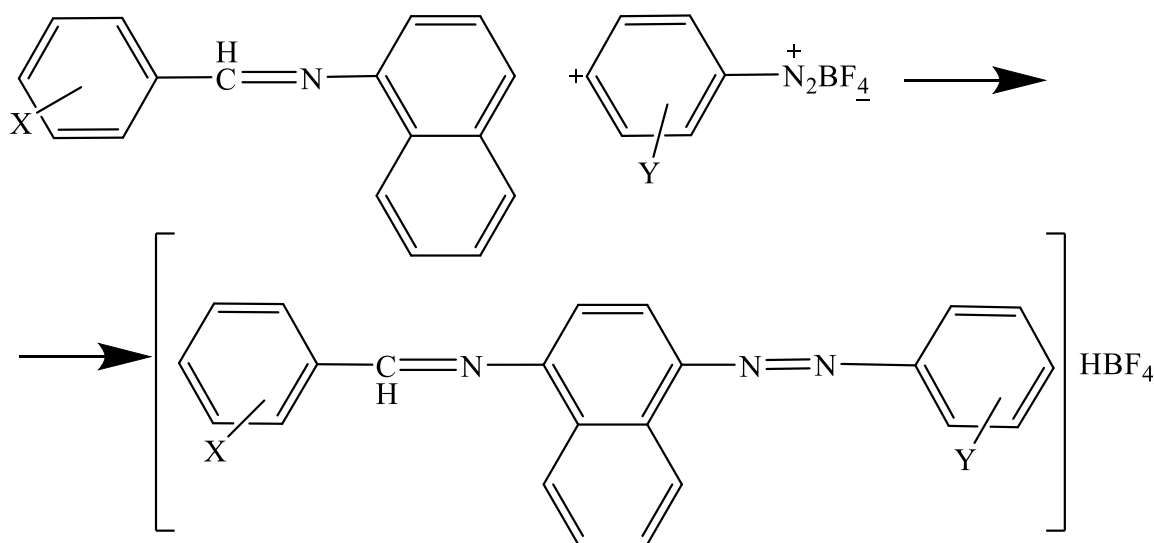


1.1.1. Азо-сполуки з азометиновим фрагментом у орто-положенні

Одним з методів отримання є реакція з борфторатами солей діазонія.[19]



Перша стадія отримання азометину відбувається шляхом реакції конденсації нафтиламіну та відповідного альдегіду. Як каталізатор до суміші додають 4 краплі піперидину.[17]



Друга стадія отримання азо-азометину відбувається шляхом реакції азометину з тетрафторборатом заміщених солей діазонію [1]

1.2. Властивості азо-азометинів

Азо-азометини, як відомо, цікаві завдяки існуванню донорних атомів азоту і кисню в основі цих сполук, деякі з яких мають цікаві фізичні та хімічні властивості та потенційно корисні біологічні властивості. Крім того,

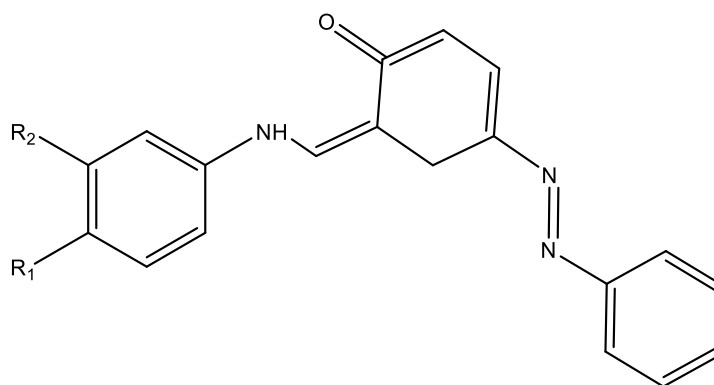
азобарвники є універсальним класом кольорових органічних барвників, які продовжують отримувати дуже багато уваги, як зазначається в літературі, завдяки їх біологічним властивостям та застосуванню в різних галузях, таких як текстиль, паперова промисловість, шкіра, різноманітні добавки та прекурсори для органічного синтезу. Останні дослідження показали, що деякі азосполуки використовуються в широкому спектрі застосувань, такі як фармацевтика, косметика, їжа, фарби, пластмаси, суднобудування та виробництво автомобілів та кабелів. Також азобарвники застосовуються в галузі електроніки як компоненти зберігання в цифрових універсальних пристроях.[12]

Завдяки цьому інтерес до нових органічних матеріалів та їх фотофізичних властивостей продовжує зростати. Насправді, відзначено деякі органічні полімери, які демонструють сильну люмінесценцію, що дозволяє їх розглядати для технологій плоских панелей . Ряд досліджень органічних азо-лігандів та їх металевих комплексів показали перспективи їх застосування в електролюмінесцентних пристроях та лазерних системах.

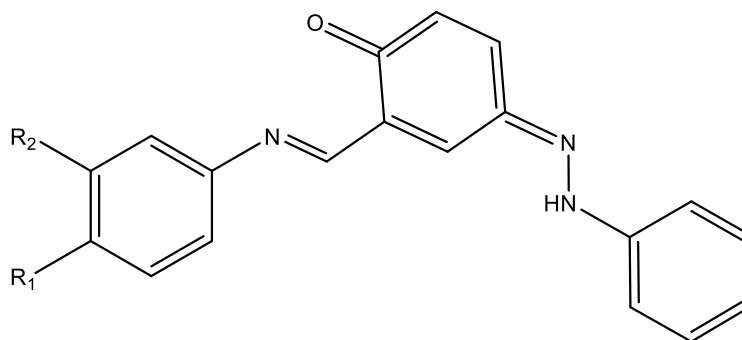
Крім того, різні ароматичні аміни та полімерні арилами́ни були використані як активні шари в органічних електролюмінесцентних дисплеях.

Авторами Sevgi Eskikanbur, Koray Sayin, Muhammet Kose, Huseyin Zengin, Vickie McKee, Mukerrem Kurtoglu [2] були синтезовані два нові азо-азометинові барвники HL1(C₂₁H₁₉N₃O) і HL2 (C₂₁H₁₉N₃O) їх характеризували спектроскопічними та аналітичними методами.

HL1:



HL2:



Рентгенологічні дані показали, що обидві сполуки являють собою фенол-імінний таутомер у твердому стані. HL2 стабільніший, ніж HL1. Були розраховані спектри ІЧ кожної молекули, і це добре узгоджується між отриманими експериментальною та розрахунковою частотами. NLO властивості HL1 кращі ніж HL2. Встановлено, що азо-азометинові барвники HL1 та HL2 демонструють інтенсивну фотолюмінесценцію при 402 та 397 нм відповідно. На інтенсивності фотолюмінесценції та квантові виходи у цих сполуках впливає положення алкільної групи на фенільне кільце. Пара-заміщена алкільна група на фенільному кільці виявила кращий ефект віддачі електрона і, отже, більш високе випромінювання флуоресценції. Ці сполуки є матеріалами, які можуть бути використані при виготовленні електролюмінесцентних приладів.

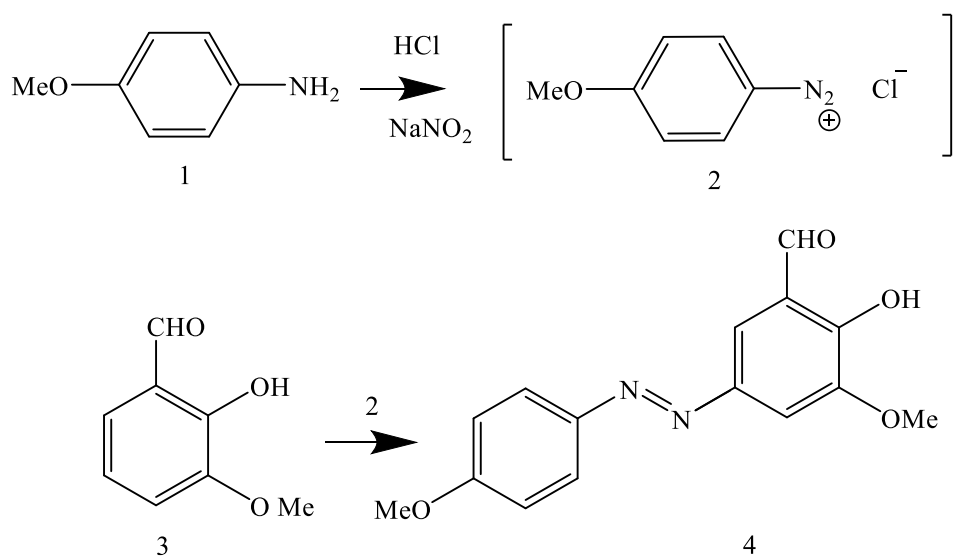
1.2.1. Використання у аналітичній та медичній хімії

Автор А. А. Jarrahour, і співавтори М. Motamedifar, К. Pakshir, N. Hadi та М. Zarei [3] запропонували використовувати азо-азометини як антибактеріальні і протигрибкові матеріали.

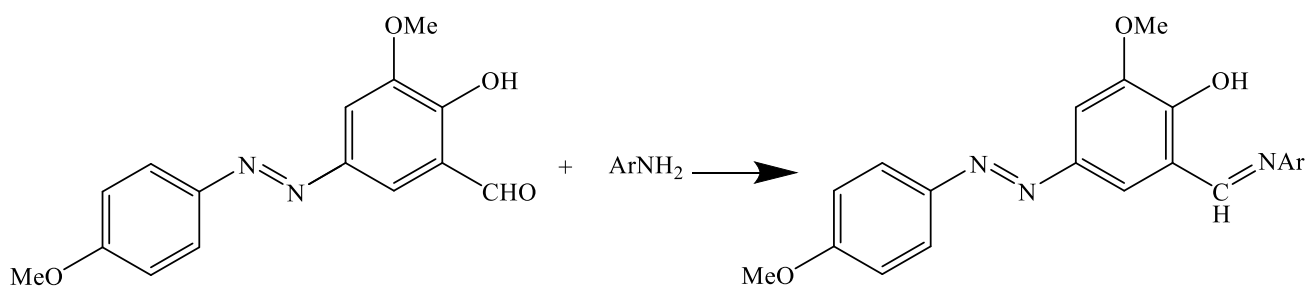
Основи Шиффа є важливими проміжними речовинами для синтезу деяких біоактивних сполук, таких як β -лактами. Крім того, повідомляється, що вони виявляють різноманітні цікаві біологічні ефекти, включаючи антибактеріальну та протигрибкову дію, дію проти вірусу мишачого гепатиту (MHV), інгібуючу дію на вірус герпесу типу 1 (ВПГ-1) та аденовірус типу 5 (Ad 5), а також протиракову, антимоскітну та гербіцидну активність. Також відомо, що присутність хлору та азо-фрагмент у різних типах сполук може

привести до прояву пестицидної активності. Деякі азо-сполуки показали хорошу антибактеріальну активність. І ті, і інші (Основи Шиффа та азосполуки) є важливими структурами в медичній та фармацевтичній галузях і припускають, що саме азометиновий зв'язок може бути відповідальним за біологічну активність, що притаманна Основам Шиффа. У світлі цікавого розмаїття побаченої біологічної активності у сполуках, що містять азо, метоксигрупи та азометинові зв'язки, вважалося цікавим вивчити ефект від наявності всіх вищезазначених функцій одночасно в одній структурі.

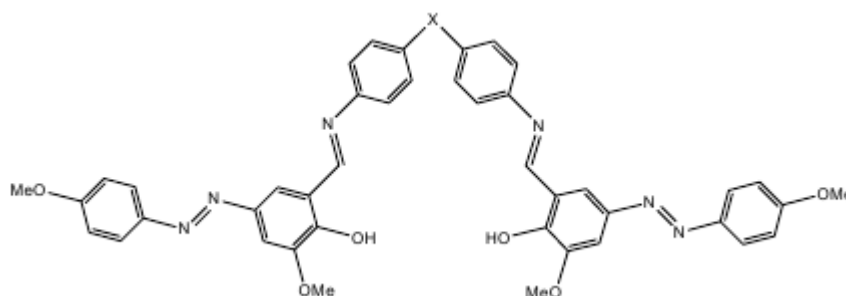
Як описав А. А. Jagtapour у своїй статті [3], обробка сполуки 2 з 2-гідрокси-3-метоксибензальдегідом (о-ванілін, 3) дала азо-альдегід 2-гідрокси-3-метокси-5(4-метоксифенілазо) бензальдегід 4 у вигляді твердої речовини коричневого кольору, яку очищали хроматографічною колоною (елюенти $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{н-гексан}$) з отриманням чистого матеріалу з виходом 74%. Азо-альдегід 4 також може бути очищений з виходом 76,2% перекристалізацією з теплового 95% етанолу



Обробка азо-альдегіду 4 різними ароматичними амінами, або сухим дихлорметаном у присутності безводного MgSO_4 (метод А) або при кипінні абсолютного етанолу (метод Б) дало нові азо-основи Шиффа з чудовими виходами



Також можна отримувати симетричні біс-сполуки з двома азо-групами

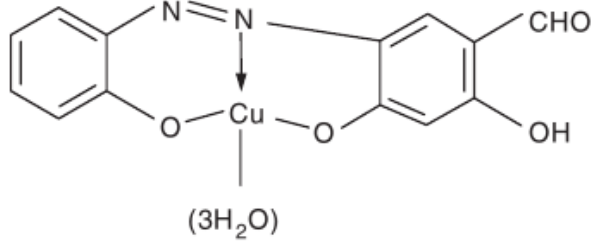
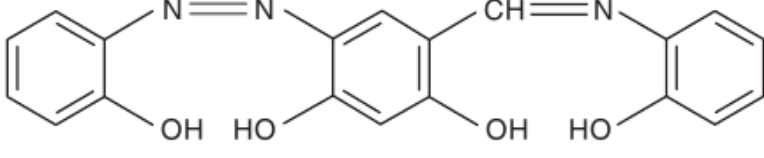
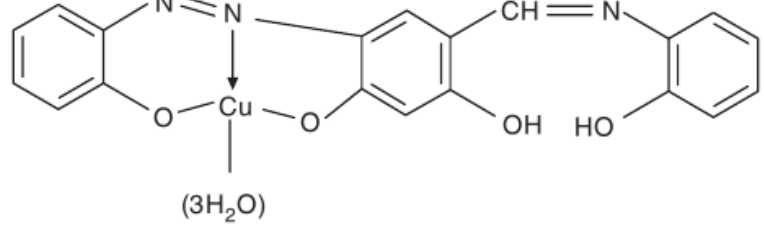
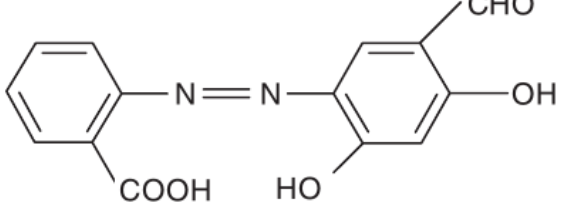
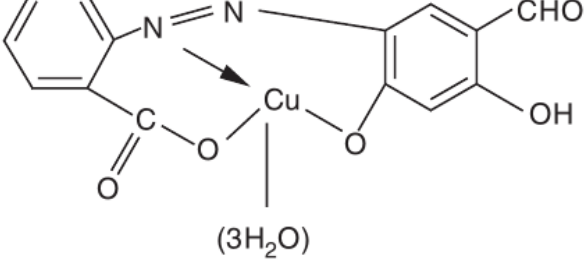
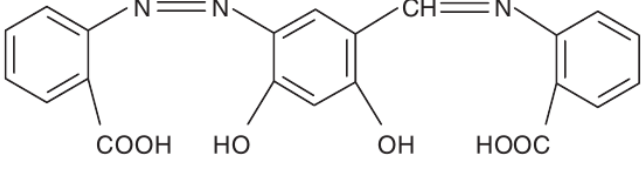
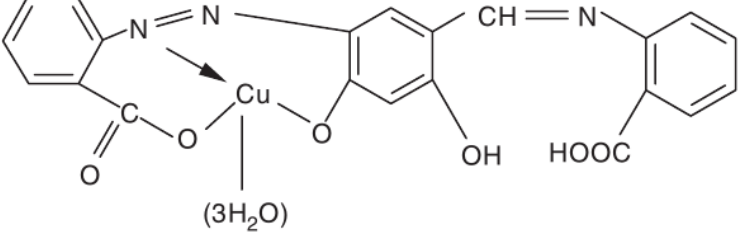


1.2.2. Координаційні сполуки на основі азо-азометинів

Одним з напрямків використання азо-азометинів є застосування їх комплексів в якості інгібіторів корозії, як наведено у статті Н. Shokry та співавторів N.A. El-Wekeal and R.M. Issa [4].

Азосполуки отримували сполученням діазонієвої солі антранілової кислоти або о-амінофенолу з 2,4-дигідроксибензальдегідом, використовуючи процедуру, описану Адамсом (1959) [5]. Для одержання азо-азометинового ліганду, певну кількість відповідної азосполуки розчинену у мінімальному обсязі етанол змішували з антраніловою кислотою або розчиненим о-амінофенолом в етанолі.

Назва	Структура
2-гідроксифенілазо-2', 4'- дигідрокси-3'- формилбензол	

<p>2-гідроксифенілазо-2', 4'- дигідрокси-3'- формилбензол Cu (II) комплекс</p>	
<p>2-гідроксифенілазо-2',4'- дигідрокси-3'-(2- гідроксифенілазометин)</p>	
<p>2-гідроксифенілазо-2', 4'- дигідрокси-3'- Комплекс Cu (2- гідроксифенілазометин)</p>	
<p>2-карбоксифенілазо-2', 4'- дигідрокси-3'- формилбензол</p>	
<p>2-карбоксифенілазо-2', 4'- дигідрокси-3'- формилбензол Cu (II) комплекс</p>	
<p>2-карбоксифенілазо-2', 4'- дигідрокси 3' - (2- гідроксиазометин)</p>	
<p>Комплекс Cu (II) з 2- карбоксифенілазо-2',4'- дигідрокси-3'-(2-гідрокси- фенілазометин)ом</p>	

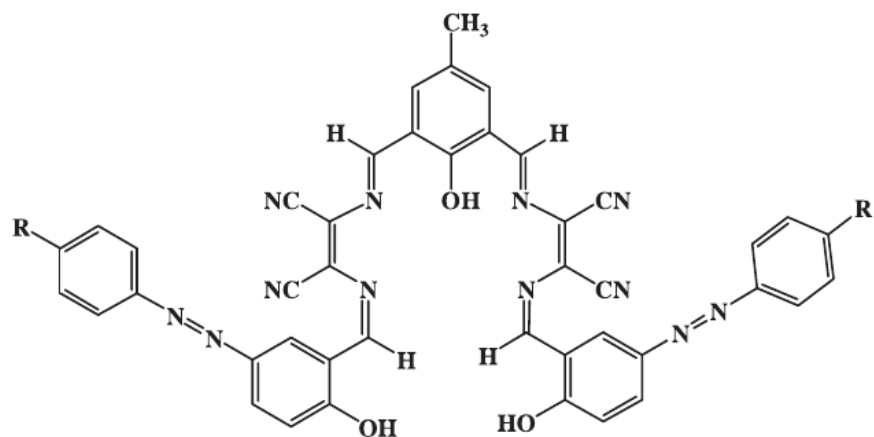
Приготування комплексів Cu реалізується в такому випадку за стандартною методикою: гарячий етанольний розчин, що містить органічний ліганд, по краплях додавають до гарячого етанольного розчину хлориду міді. Отриману суміш перемішують протягом 6 год, утворений твердий комплекс відокремлюють фільтруванням, промивають сухим етанолом, а потім сушать у вакуумі.

Швидкість корозії визначали на основі вимірювань втрати ваги, проведених при кімнатній температурі в 1,0 М розчинах NaCl, що містять різні інгібітори. Швидкість корозії міді зменшувалась з концентрацією інгібітора. Після цього розраховували ефективність інгібування (ІЕ) мідного електрода від корозійної втрати ваги, що спостерігається до і після додавання інгібітора.

Таким чином, авторами було вказано, що молекули азобензенів можуть адсорбуватися на мідній поверхні, утворюючи самозбірні плівки, які діють як бар'єри, що захищають мідну основу від корозії в розчині хлориду натрію. Заміна молекул азо на молекули азо-азометину значно покращує захисну здатність. Додавання азо-азометинових сполук знижує швидкість корозії в Cu/NaCl системі шляхом поляризації реакції розчинення міді та відновлення кисню. Таке гальмування зростає зі збільшенням концентрації інгібітора. Адсорбцію азо-азометину на поверхні міді в 1,0М NaCl можна пояснити з точки зору ізотерми адсорбції Темкіна.

1.2.3. Спектральні властивості азо-азометинів.

У роботі авторів Namid Khanmohammadi та Alieh Abdollahi [6] два нових біс-імінованих азо-азометинових барвника на основі діаміномалеонітрилу були синтезовані шляхом конденсації 2,6-біс-(N- (2-аміно-1,2-диціаноетенеіміно)) - 4-метилфенол з 5- (4-заміщеним-феніл) -азо-саліциладегідом.



Сольватохромна поведінка та ефекти заміщення оцінювали знімаючи УФ-спектри барвників в таких розчинниках, як DMSO, DMF, CH₃CN та THF.

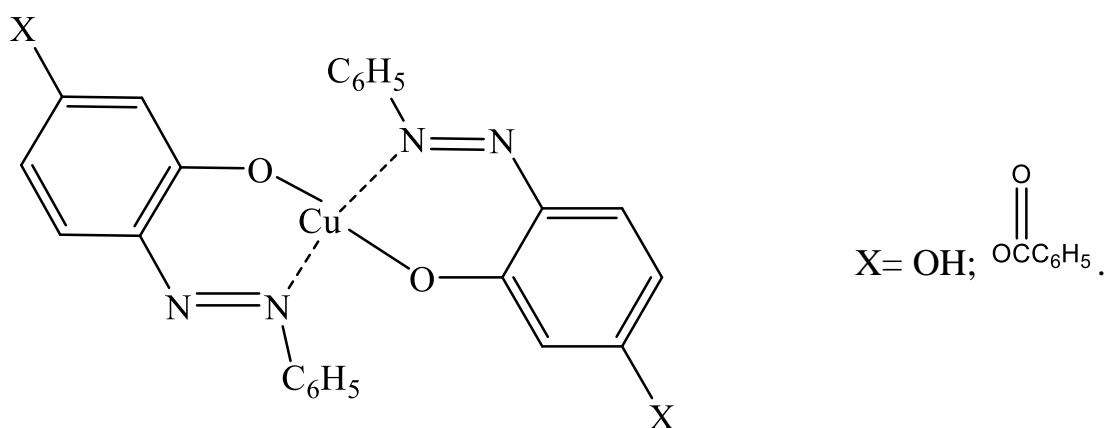
Результати показали, що смуга π - π^* цих сполук, при 360-374 нм, зазнає батохромного зсуву, так як полярність розчинника збільшується.

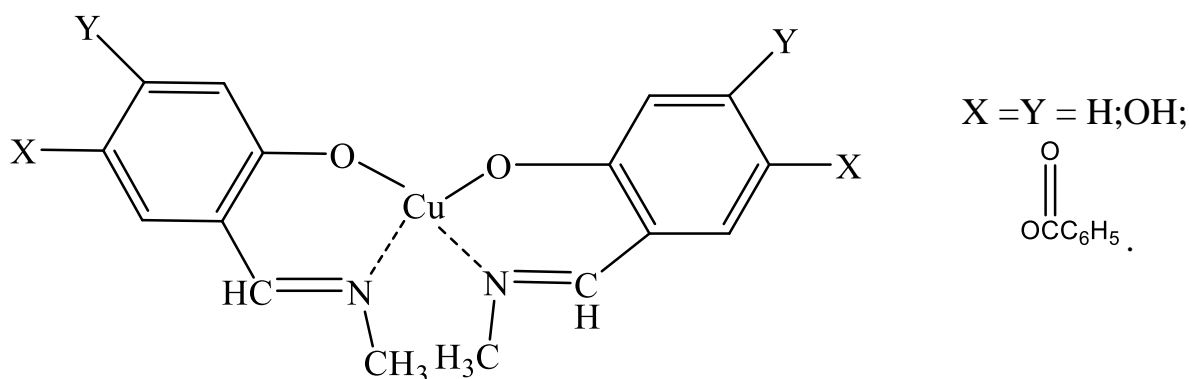
Отримані сполуки стабільні до 285°C. Згідно з спектрами термостабільності та поглинання можна зробити висновок, що ці сполуки можуть бути придатними для використання в якості реєструючих середовищ.

Крім того, наявність різних положень для координації з металами в вищезазначених сполуках роблять їх дуже універсальними матеріалами, які потенційно можуть діяти як багатозубчасті ліганди. [20]

1.3. Полімери з азо-азометиновим фрагментом

На ряду з класичними полімерами, можуть бути отримані також координаційні полімери, як показано у статті авторів L. Interrante та J. S. Bailar [7].





Шляхом заміни замісників спостерігалася зміна властивостей речовин.

Для деяких азометинів було виявлено, що полімери досить стабільні при 250°C, але активно піддавались термічному розкладу при 300°C. Також, відповідно до одержаних експериментальних даних, є суттєве підвищення стабільності в результаті формування хелатного ядра по гідроксильній групі.

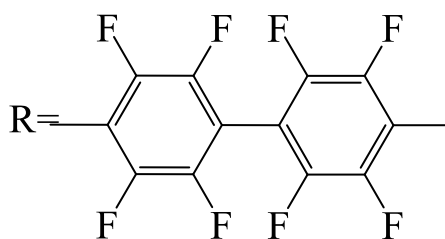
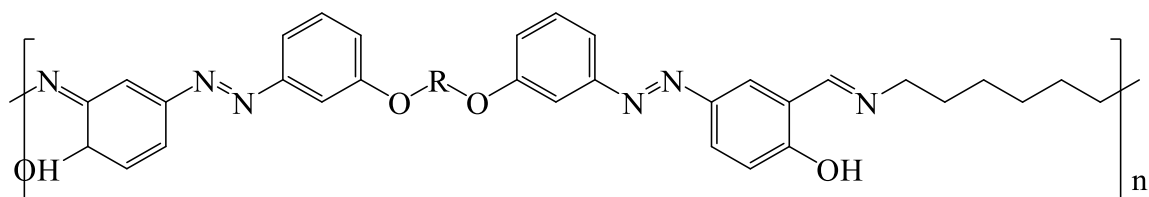
Покращена термічна стабільність комплексів порівняно з вихідними речовинами може бути пояснена зміною електронних ефектів, викликаних формуванням комплексу.

На відміну від азометинових сполук, азо-полієфіри, які всі нестійкі при 250°C, виявились стабільними, ніж відповідний мономерний комплекс.

1.4. Азо-азометини як матеріали для оптичної реєстрації інформації.

Серед різних кон'югованих високомолекулярних сполук особлива увага приділяється полімерам, що мають як азо-, так і азометинові групи [13]. Окрім традиційних напівпровідних властивостей, такі полімери мають ряд властивостей, які не характерні для класичних кон'югованих полімерів (наприклад, поліацетилену та поліфенілену). Таким чином вони характеризуються високою оптичною чутливістю, здатністю піддаватися *транс-цис*-ізомеризації та утворювати металеві комплекси. Виявляють рідкокристалічні (LC) та нелінійно-оптичні (NLO) властивості. Крім того, одночасне поєднання азо- та азометинові групи в системі кон'югації молекул призводить до батохромного зсув смуг поглинання в електронних спектрах.[9]

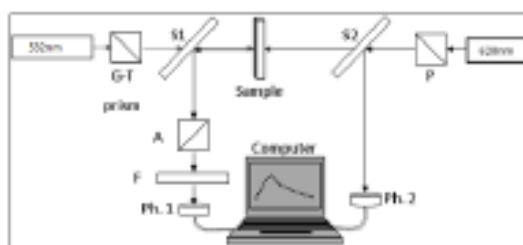
Не так давно увагу дослідників привернули азометинвмісні полімери (AAP), які характеризуються високою оптичною чутливістю, здатністю до фотоіндукованої *цис-транс* ізомеризації, а також проявляють рідкокристалічні і нелінійно-оптичні властивості. Метою роботи, представленої авторами М.І. Лосяк, А.І. Ковальчук, Ю.І. Курйоз, І.М. Ткаченко, В.Г. Назаренко [8] є дослідження оптичних властивостей нового полімеру Azo-Pan із азогрупами в основному ланцюзі та визначення механізмів фотоорієнтації досліджуваних плівок.



Азометинвмісні полімери характеризуються недостатньою розчинністю, тому синтез нових AAP йде в напрямку покращення розчинності при одночасному збереженні інших властивостей. З цією метою, до складу AAP вводять об'ємні замісники, аліфатичні фрагменти та/або включають азогрупу в бічне відгалуження полімерного ланцюга. Проте реалізація вказаних підходів призводить до погіршення термічної, механічної стійкості та електрооптичних властивостей полімерів. На даний момент розвивається напрямок створення фторованих Azo-Pan шляхом введення до їх складу перфторованих ароматичних фрагментів. Окрім покращення розчинності, підвищення хімічної, тепло- і термостійкості, включення фторованих фрагментів до складу полімерів дозволяє поліпшити їхні оптичні та електрооптичні характеристики, а також регулювати рідкокристалічні властивості відповідних полімерів. Новою розробкою є введення азогрупи до складу таких полімерів через диальдегідну компоненту. Був розроблений

спосіб синтезу ізомерних Azo-Pam, які містять перфторароматичні і аліфатичні фрагменти в основному ланцюзі, в основі якого лежить реакція гексаметилендіаміну (GMDA) з біс-гідроксибензальдегідами АВА, що містять фрагменти октафторбіфенілу (OFB)

Схема установки для спостереження динаміки двопронезаломлення в плівках Azo-Pam зображена нижче: опромінюючий лазер ($\lambda = 532$ нм), тестуючий лазер ($\lambda=628$ нм); поляризаційна призма Глана-Томпсона (G-T prism), кварцева розділююча пластинка (S1), скляна пластинка (S2), зразок (Sample), поляризатор (P), аналізатор (A), нейтральний-сірий фільтр (F), фотодіод (Ph.1), тестовий фотодіод.



Дослідження дихроїзму в синтезованих полімерах Azo-Pam проводилось таким чином: плівка азо-полімера опромінювалась поляризованим світлом «зеленого» лазера ($\lambda = 532$ нм, 50 мВт/см²) і одночасно сигнал зчитувався світлом гелійнеонового «червоного» лазера ($\lambda = 628$ нм), який не поглинається полімером. Напрямок поляризації опромінюючого світла складав кут 45° до напрямку поляризатора і аналізатора тестового променя, які були схрещені. Зміна двопронезаломлення в плівці полімера під час опромінення спостерігалась по зміні інтенсивності тестового пучка «червоного» лазера.

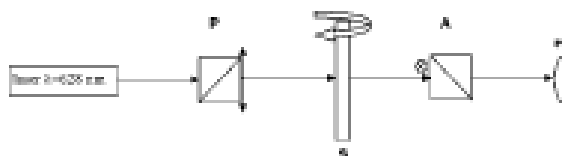


Схема установки для вимірювання двопронезаломлення плівок Azo-Pam: He-Ne лазер ($\lambda=628$ нм), поляризатор (P), зразок (S), аналізатор (A), фотодіод (Ph)

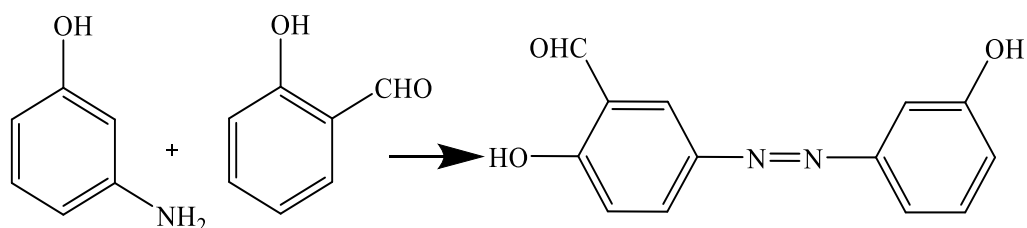
Дослідження інтенсивності «тестового» світла від кута обертання плівок Azo-Pan проводилось наступним чином: зразок обертася між схрещеними поляризаторами у вертикальній площині з кроком 10° ; при кожному оберті реєструвалась інтенсивність світла «тестового» лазера ($\lambda = 628$ нм); в азимутальних координатах будувався графік залежності інтенсивності «тестуючого» світла від кута обертання; зразок опромінювався (в тій же точці) поляризованим світлом збуджуючого «зеленого» лазера ($\lambda = 532$ нм) протягом 15 хв; після опромінення знову вимірювалась інтенсивність «тестового» світла.

В результаті вищеписаних досліджень, було встановлено, що при опроміненні поляризованим світлом полімери Azo-Pan набувають анізотропних властивостей, які являються стабільними в часі. Отримані експериментальні результати дають змогу припустити, що в плівках Azo-Pan при релаксаційних процесах існує два механізми, а саме «швидкий», за який відповідає наявність гнучких спейсерів в складі полімеру, та «повільний», за який відповідають азобензолні фрагменти (цис-транс ізомеризація).[16]

Розділ 2. Експериментальна частина

2.1. Синтез вихідних сполук і мономерів.

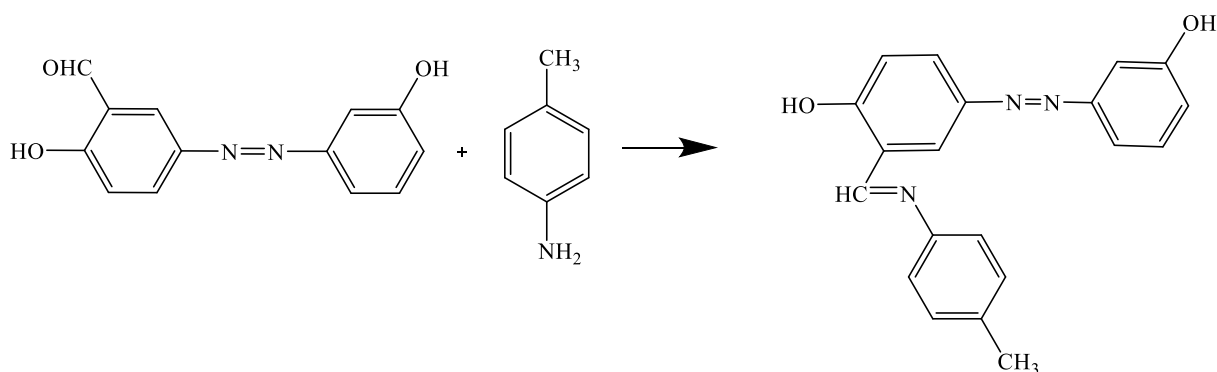
Синтез SA-Азо-ОН



До 4,09 (г) *мета*-амінофенолу додаємо 22 (мл) сірчаної кислоти (40%) і 25 (мл) води. Перемішуємо на магнітній мішалці та охолоджуємо на льодяній бані до 0-5°C. Зважуємо 4,14 (г) нітриту натрію і розчиняємо в мінімумі води - 11.5 (мл). Прикапуємо нітрит натрію за допомогою крапельної воронки до солі діазонію зі приблизною швидкістю 1 крапля в 7 секунд. Після закінчення прикапування розчин перемішуємо ще 40 хвилин, постійно контролюючи температуру, яка не повинна перевищувати +5°C. Зважуємо 4,52 (г) саліцилового альдегіду, при інтенсивному перемішуванні додаємо до нього розчин 2,5 (г) гідроксиду натрію в 30 (мл) води. 13,8 (г) соди у 35 (мл) води додаємо до щойно приготованої суміші саліцилового альдегіду і луку. Повільно додаємо сіль діазонію до розчину саліцилового альдегіду, постійно контролюючи температуру. Колір суміші відразу змінюється на темно коричневий. Осад, що виділився після закінчення прикапування, відфільтровуємо і промиваємо водою (15 мл). Після висихання осад перекристалізуємо з ізопропілового спирту (15 мл). Продукт реакції відфільтровуємо та висушуємо.

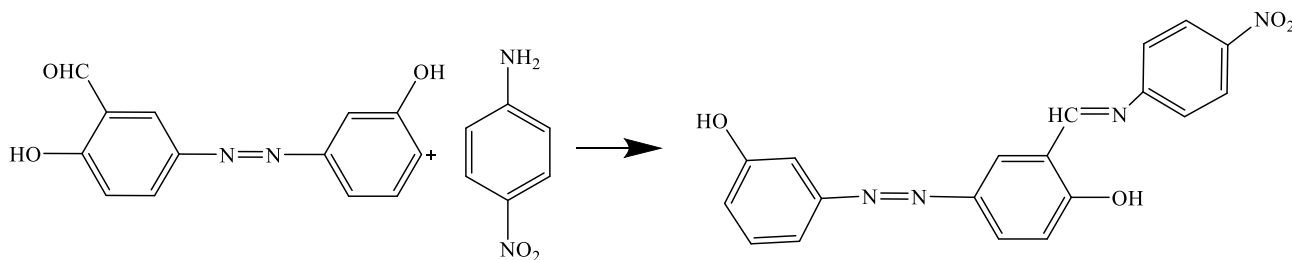
Вихід 0,82 г, 82%.

Синтез S-CH₃-Азо-ОН



До 0,25 (г) 2-гідрокси-5 - ((3-гідроксифеніл) діазеніл) бензальдегіду у 20 (мл) ізо-пропілового спирту при нагріванні та інтенсивному перемішуванні додаємо 0,21 (г) *para*-толуїдину та 10 крапель сірчаної кислоти (каталізатор). Після відсутності реакції було випробувано ще два варіанти каталізаторів. А саме, піридин та мурашиною кислоти. По даним ТШХ (попередній аналіз) та дослідженні осаду, що виділився, методом ЯМР, дійшли висновку, що в даних умовах продукт конденсації утворюється у малій кількості та є важко-відділимим від вихідної азо-сполуки.

Синтез S-NO₂-Азо-ОН

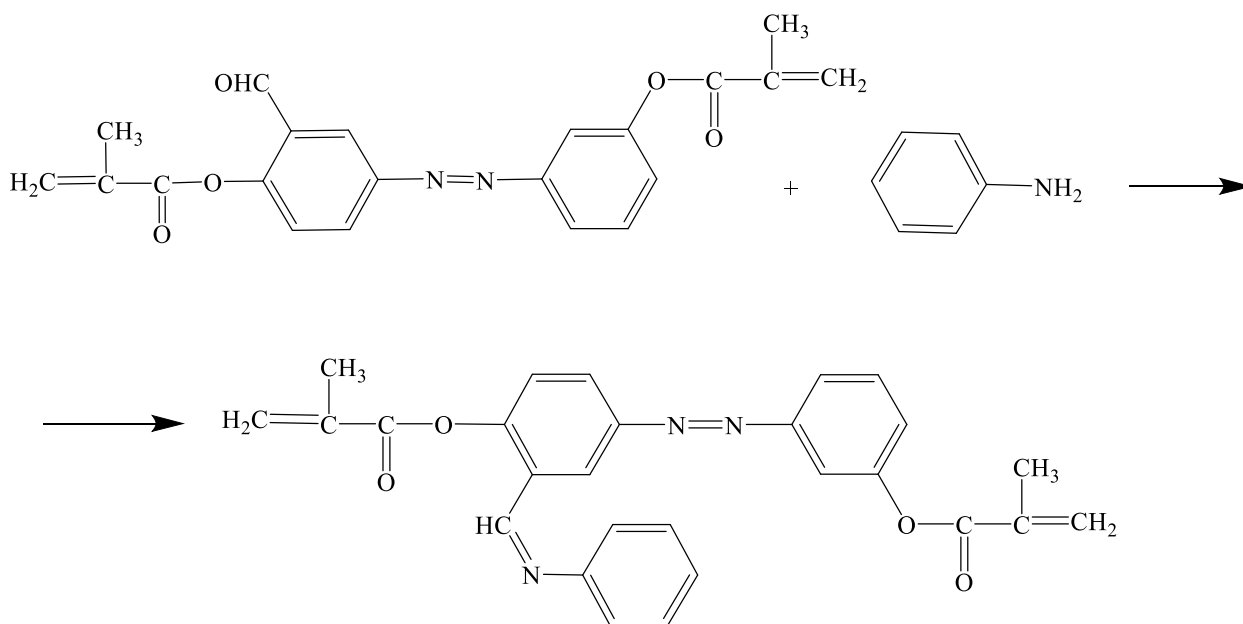


Готуємо розчин: до 0,25 (г) 2-гідрокси-5 - ((3-гідроксифеніл) діазеніл) бензальдегіду у 20 (мл) ізо-пропілового спирту при нагріванні та інтенсивному перемішуванні додаємо 0,28 (г) *para*-нітроаніліну та 13 крапель сірчаної кислоти. Після 6 годин кип'ятіння осад відфільтрували, перевірили методом ТШХ результат реакції: 1- вихідна речовина; 2- фільтрат; 3- відфільтрований осад. Дослідження показало, що цільовий

продукт утворюється у незначній кількості, не достатній для виділення та очистки.

Синтез було також проведено у розчині 5 (мл) піридину з 8 краплями мурашиної кислоти як каталізатора при нагріванні та перемішуванні. Методом ТШХ встановили відсутність утворення цільового продукту..

Синтез М-S-H-Азо-ОН

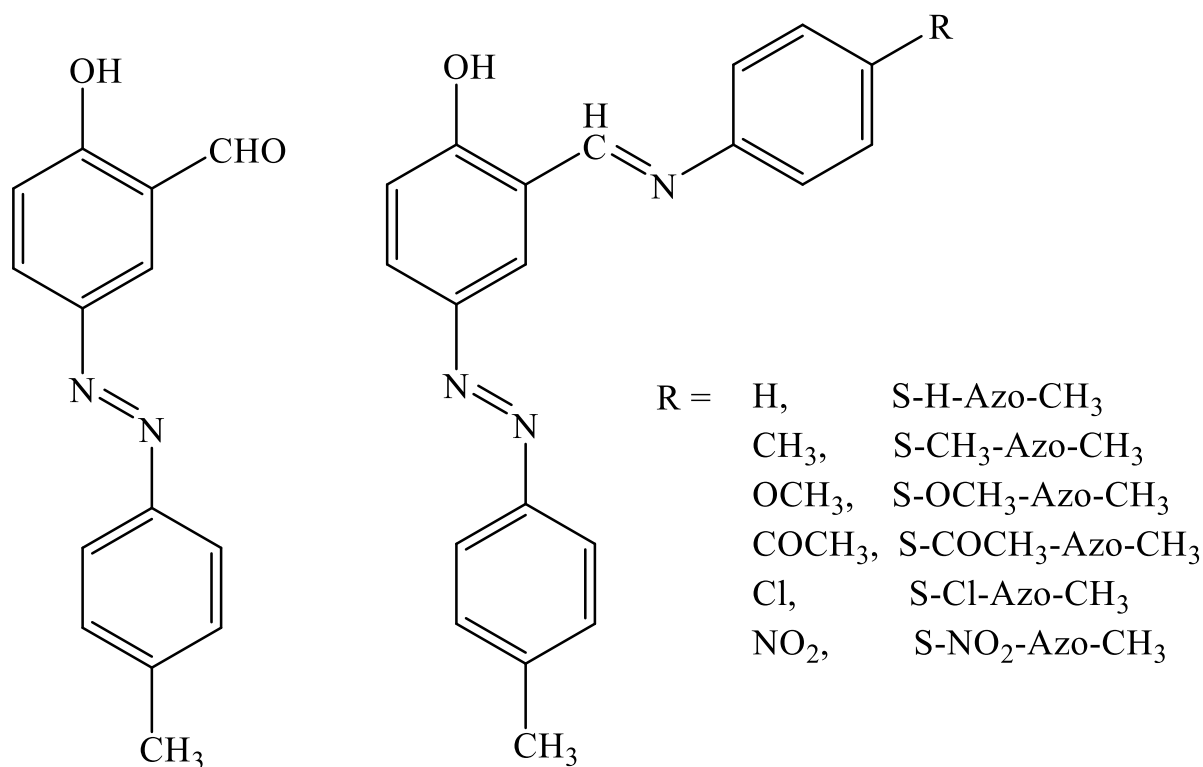


До 1 (г) 2-формил-4-((3- (метакрилоїлокси) феніл) діазеніл) фенілметакрилату у 7 мл ДМФА додаємо каталітичну кількість фентіазину та *para*-толуол сульфокислоти, а при досягненні 70°C – 2,5 мл метакрилового ангідриду. Через 6 годин методом ТШХ зафіксовано утворення продукту. Розчин охолодили та висадили на лід. Осад відфільтрували, перекристалізували. 0,5 г утвореного диметакрилату у присутності кількох кристалів гідрокінону та 0,25 мл аніліну у 12,5 мл ізо-пропілового спирту перемішуємо при нагріванні із зворотнім холодильником. Через деякий час утворився осад, який відфільтровуємо. Вихід 0.18 (г) метакрилату темно-бордового кольору.

Розділ 3. Обговорення експериментальних даних

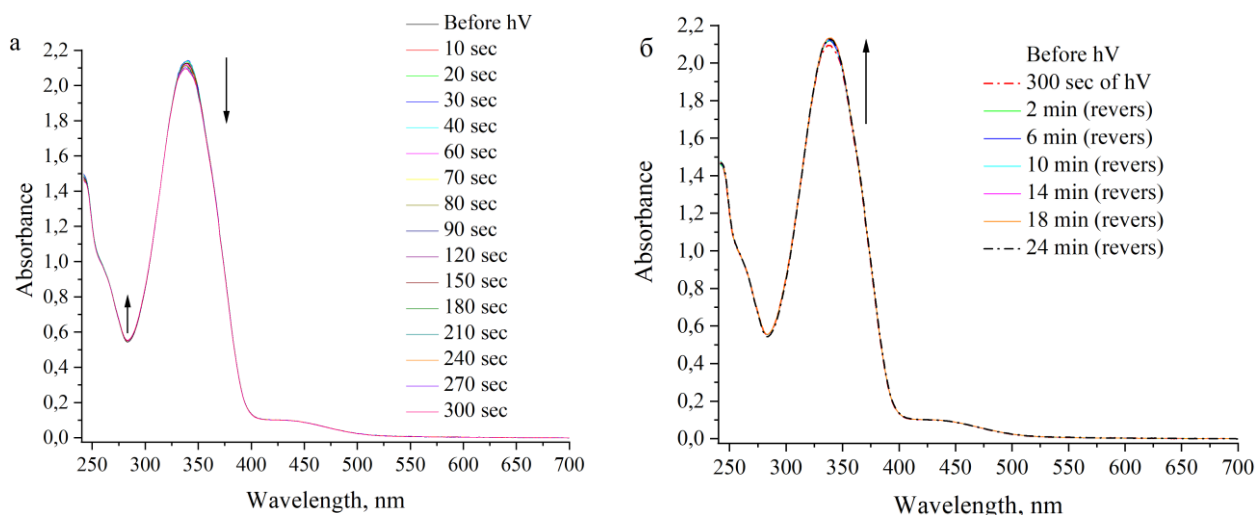
3.1. Спектри поглинання вихідних сполук.

Для того, щоб у подальшому можна було спрогнозувати вплив замісника у похідних SA-Azo-OH, у тому числі у полімерах на їх основі, було досліджено фотоіндуковані процеси *транс-цис* ізомеризації, а також НЛО властивості у тонких плівках з низьким вмістом фотоактивного допанта – модельних молекул, структури яких наведені нижче.



SA-Azo-CH₃

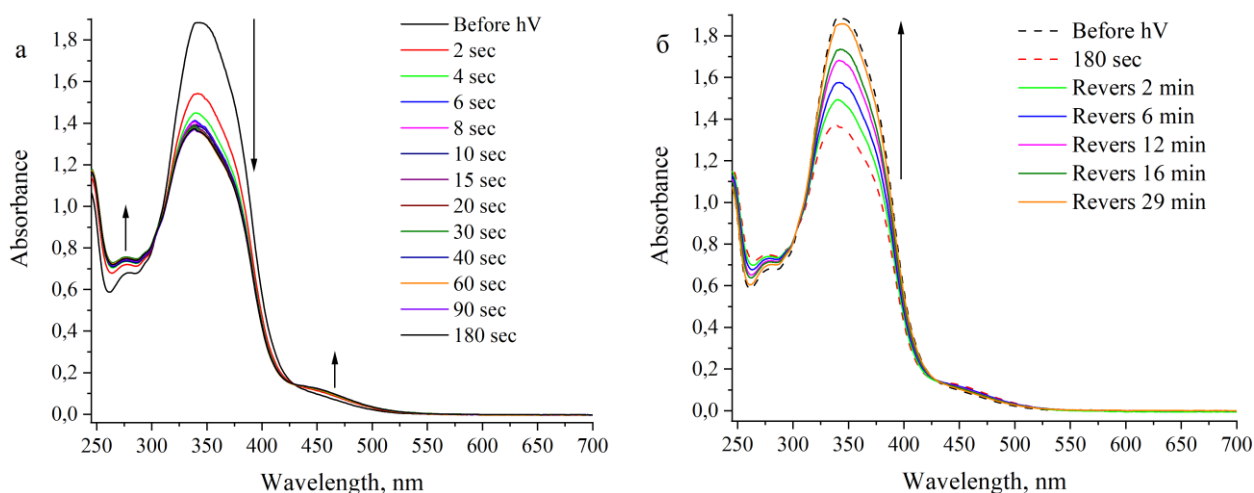
Процес фотоізомеризації у розчинах спектрально чистого ТГФ було досліджено у стандартних кварцевих кюветах ($l = 1$ см) при опроміненні світлом ультрафіолетового світлодіода EFEV-1BE1 з максимумом випромінювання при 390 нм. Енергія його випромінювання, на відстані 5 см від джерела становила 0,25 Вт.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



Спектр 3.1 поглинання розчину SA-Azo-CH₃ ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

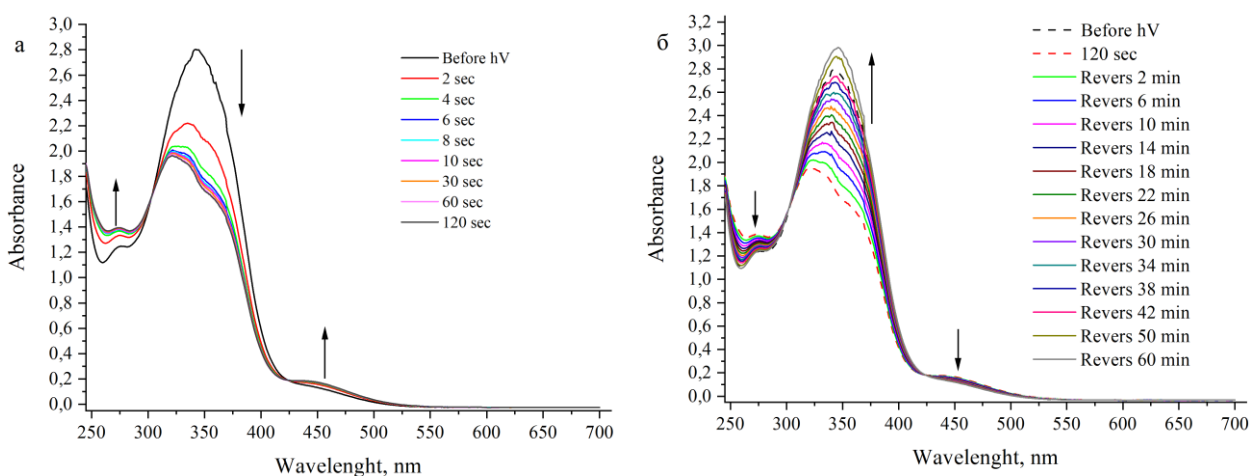
На спектрі 3.1. видно, що для SA-Azo-CH₃ швидкість ізомеризації дуже мала, а з двох конкуруючих процесів, *транс-цис* та *цис-транс*, зворотній йде набагато швидше. Це робить неможливим кількісну оцінку швидкості ізомеризації.

При переході до азометинів швидкість ізомеризації зростає. Для випадку донорних замісників у S-OCH₃-Azo-CH₃ та S-CH₃-Azo-CH₃ вона найбільша. Чітко видно, що уже за 2 секунди опромінення відбувається значна зміна у



Спектр 3.2 поглинання розчину S-OCH₃-Azo-CH₃ ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

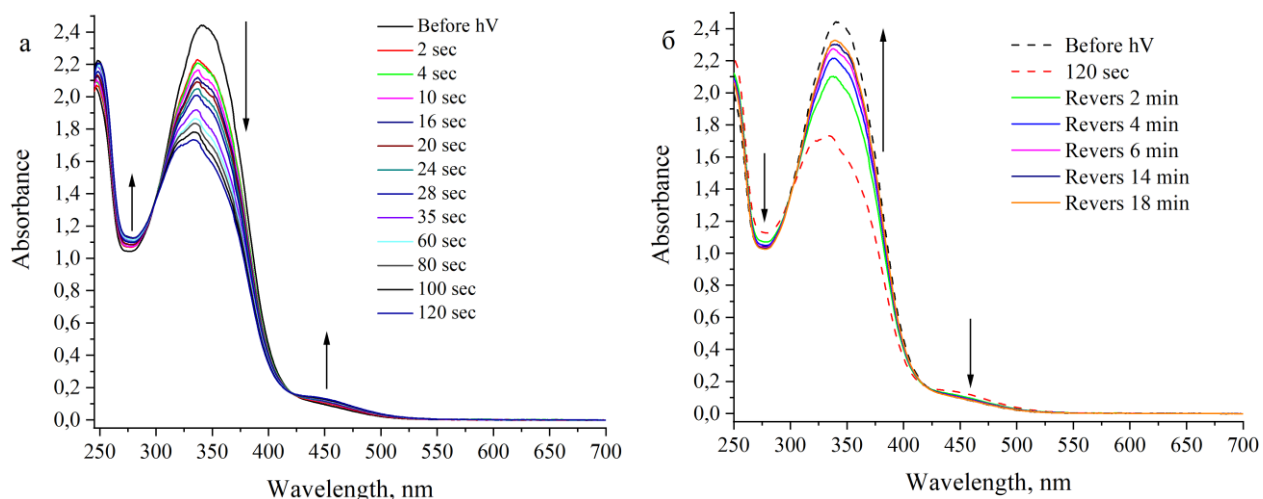
спектрі поглинання. При подальшому опроміненні вона рівномірно падає. Це може бути пов'язано з тим, що швидкість ізомеризації азо-та азометинової групи різні, і у той час, коли одна група швидко змінила конформацію, друга повільно ізомеризується. Але дане ствердження потребує подальшої перевірки інструментальними методами. Зворотний процес *цис-транс* ізомеризації відбувається повільно, і потребується приблизно година для його завершення.



Спектр 3.3 поглинання розчину $S-CH_3-Azo-CH_3$ ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

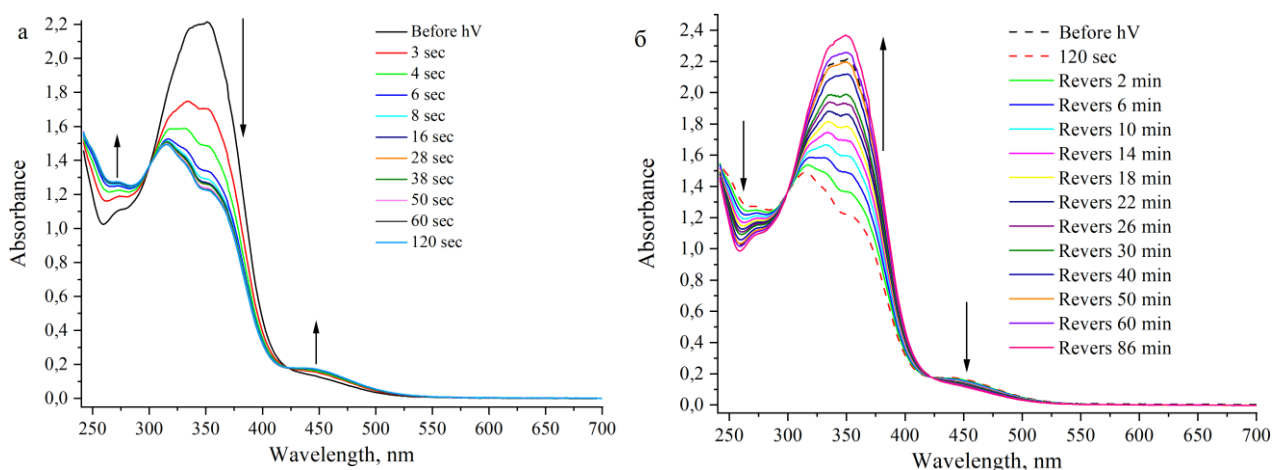
За 42 хвилини крива реверса майже повернулася до початкової точки, після чого криві, що відповідають 50 та 60 хв. очікування, вийшли за неї. Вважаємо, що після приготування розчину молекула знаходилась не в оптимальній конформації, а після опромінення прийняла її. Можливість зміни концентрації при випаровуванні розчинника маловірогідна, адже візуально зміна рівня розчину не відбувалась.

У випадку хлор-заміщеного $S-Cl-Azo-CH_3$ «провал» спектру у перші 2 секунди опромінювання не такий різкий, а хід змін більш рівномірний. Процес реверсу проходить дещо швидше, ніж для попередніх двох зразків.



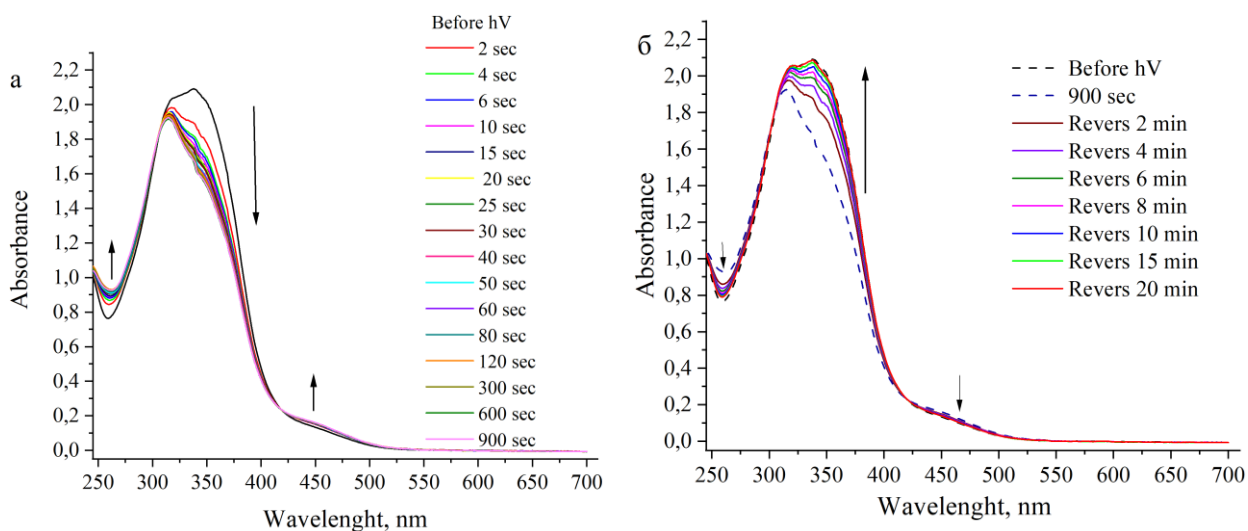
Спектр 3.4 поглинання розчину S-Cl-Azo-CH₃ ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

Для незаміщеного S-H-Azo-CH₃, як і для донорних S-OCH₃-Azo-CH₃ та S-CH₃-Azo-CH₃, спостерігається різка зміна у спектрах поглинання за перші 3 секунди з поступовим уповільненням процесу після 16 секунди. Для даного зразка також різниця у швидкостях ізомеризації азо- та азометинового фрагменту досить значна. Зворотній процес проходить відносно повільно.

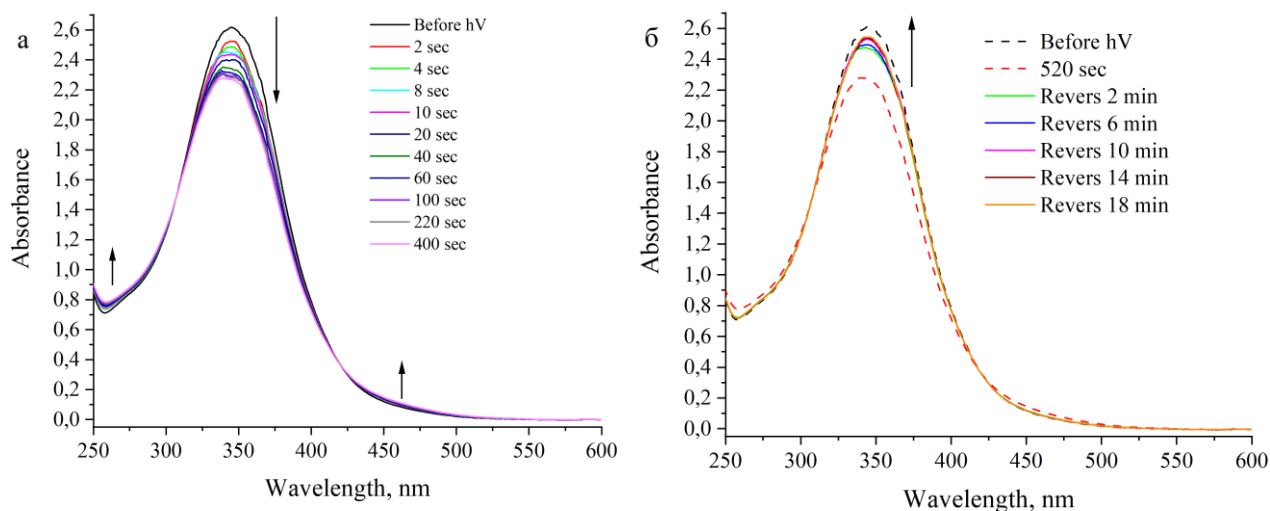


Спектр 3.5 поглинання розчину S-H-Azo-CH₃ ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

В свою ж чергу, для акцепторних замісників у зразках S-COCH₃-Azo-CH₃ та S-NO₂-Azo-CH₃ швидкість прямого процесу мала, а повернення дуже швидке.



Спектр 3.6 поглинання розчину $S-COCH_3-Azo-CH_3$ ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)



Спектр 3.7 поглинання розчину $S-NO_2-Azo-CH_3$ ($C = 8,8 \times 10^{-5}$ моль/л) ТГФ при опроміненні УФ-світлом з довжиною хвилі 390 нм (а) та після припинення опромінення (б)

У випадку $S-COCH_3-Azo-CH_3$ спостерігається наявність 2 максимумів, що накладаються один на другий. Зміна у них відбувається з різною швидкістю.

Найбільш повільною є зміна спектрів поглинання при опроміненні у зразку $S-NO_2-Azo-CH_3$. Також, для нього найбільша швидкість зворотного процесу.

3.2. Дослідження нелінійно-оптичних характеристик модельних азо-азометинів в тонких плівках в залежності від природи замісника.

Для визначення впливу на донорно-акцепторних властивостей замісників у *para*-положенні до імінного зв'язку на нелінійно-оптичні (НЛО) характеристики, було досліджено ефекти самовпливу у тонких плівках ПММА з 1% (мас) фотоактивної речовини під дією неперервного лазерного випромінювання з $\lambda=532$ нм.

На Рисунку 3.8а (приосьове пропускання) чітко видно, що найбільш донорні замісники, а саме метильна та метоксильна групи, сприяють значному самофокусуванню у плівках навіть при такому малому проценті. Значення досягають $\sim 20\%$ та $\sim 16\%$ відповідно. Для хлор-похідного це значення становить $\sim 13\%$, а для $-\text{COCH}_3$ -заміщеного азо-азометину близько 6% . Ефекти для форміл-вмісної вихідної азо-сполуки досить малі, становлять близько 3% та швидко виходять на насичення.

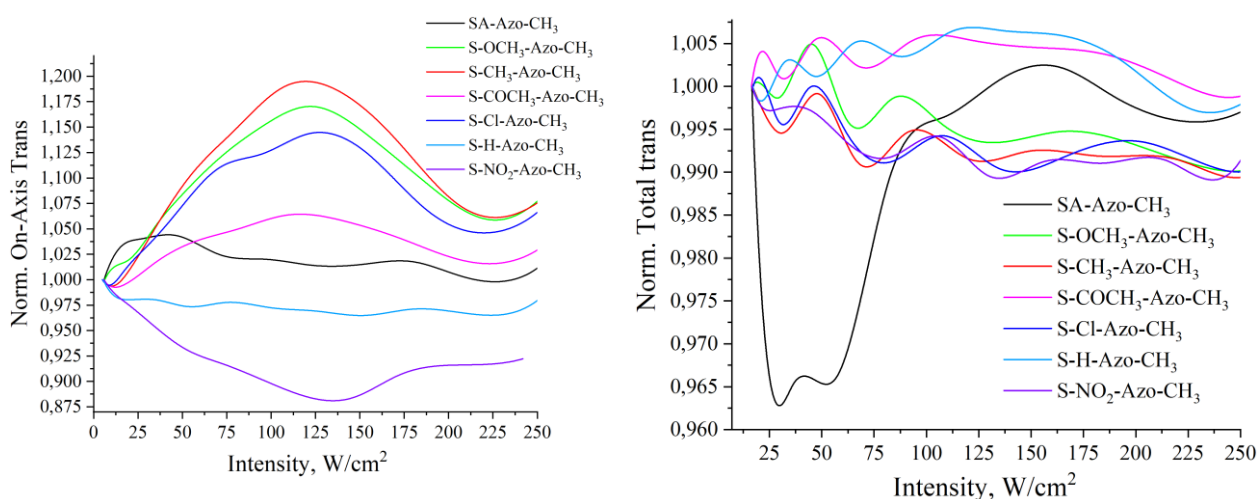


Рисунок 3.8. Приосьове (а) та повне (б) пропускання у плівках азо-азометинів (1% у ПММА)

Незаміщена похідна S-H-Azo-CH₃ проявляє малі ефекти самодефокусування, які становлять лише 2% , у той час як азо-азометин з

акцепторним замісником проявляє дефокусування порядку 12%. Слід відмітити, що при інтенсивності випромінювання близько 125 W/cm^2 всі зразки виходять на насичення і починається зворотній процес.

У випадку повного пропускання (Рисунок 3.8б) значні ефекти спостерігаються лише для SA-Azo-CH₃ – дефокусування до 13,5% з швидким виходом на насичення. Для всіх інших зразків ефекти становлять порядку 0,5%, що близько до можливої апаратної помилки приладу.

З урахуванням вищеописаного, було вирішено дослідити зміну НЛО ефектів при опроміненні повним спектром ртутної лампи всіх зразки лише для приосьового пропускання.

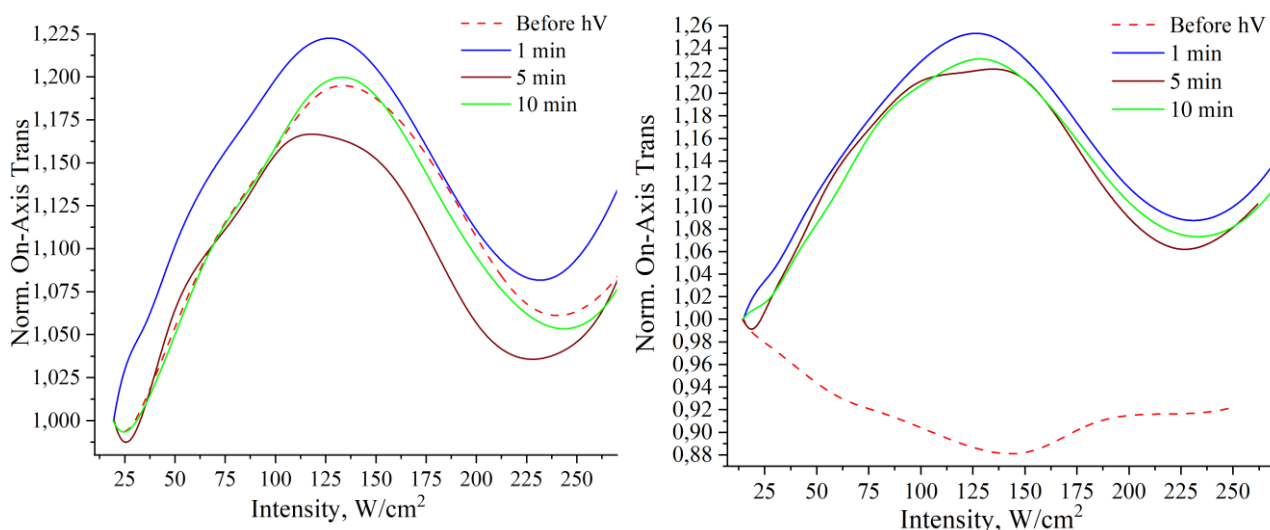


Рисунок 3.9. Зміна приосьового пропускання у плівках азо-азометинів S-CH₃-Azo-CH₃ (а) та S-NO₂-Azo-CH₃ (б) (1% у ПММА)

Як приклад, на рисунку 3.9 наведено зміни у приосьовому пропусканні зразків з донорним та акцепторним замісниками. Найбільші зміни відбувались за одну хвилину опромінювання. При подальшому опромінюванні зразка відбувались осциляції, тобто скачкоподібні зміни. Це можна пов'язати з конкуруванням двох процесів – фотоіндукованої ізомеризації та термоіндукованої релаксації молекул. Опромінювання проводилось на відстані близько 5 см – на цій відстані тепловий вплив на

плівку значний. Окремо слід відмітити зміну знаку у випадку акцепторного замісника. Самофокусування виявилось ще більшим, ніж для донорного $S-CH_3-Azo-CH_3$, та сягало майже 26%. Це говорить про те, що використання такого матеріалу як оптичного перемикача швидкої дії можна вважати перспективним.

Висновки

1. Вперше синтезовано 2-гідрокси-5-((3-гідроксифеніл)діазеніл)бензальдегід та такі сполуки на його основі: 2-гідрокси-5-((3-гідроксифеніл)діазеніл)бензальдегід, 2-формил-4-((3- (метакрилоїл-окси)феніл) діазеніл) фенілметакрилат. азометинів конденсацією 2-гідрокси-5-((3-гідроксифеніл)діазеніл)бензальдегіду з 4-заміщеними анілінами класичним методом цільові продукти з високим виходом та чистотою одержати не вдалось. Вбачається більш оптимальним одержання спочатку диметакрилових похідних з подальшою їх конденсацією з пара-заміщеними анілінами.
2. При дослідженні УФ-спектрів нами було встановлено, що для азометинів з донорними замісниками у *para*-положенні до іміно-групи, а також для незаміщеного азометину, швидкість фотоіндукованої ізомеризації набагато більша, ніж для азометинів з акцепторними замісниками. В той же час, азо-азометини з акцепторними замісниками демонструють значно вищу швидкість зворотнього процесу. На спектрах деяких сполук можна виокремити два максимуми поглинання, що розташовані близько та майже зливаються в один. Швидкість ізомеризації азо- та азометинового фрагменту при цьому різна.
3. Дослідження НЛО-ефектів самовпливу у тонких плівках модельних сполук (1% у ПММА) показало, що електрон-донорні замісники у пара-положенні до іміно-групи спряють значним ефектам самофокусування, у той час як електрон-акцепторні – самодефокусуванню. При опроміненні зразків повним спектром ртутної лампи відбувається зростання ефекту самофокусування, у деяких зразах навіть з зміною знаку.

Використана література

1. Synthesis and Spectral Characterisation of Novel Azo-Azomethine Dyes
<https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/124531>
2. Stoilova, Ani; Georgiev, Anton; Nedelchev, Lian; Nazarova, Dimana; Dimov, Deyan (2018). *Structure-property relationship and photoinduced birefringence of the azo and azo-azomethine dyes thin films in PMMA matrix*. *Optical Materials*, (), S0925346718304609–. doi:10.1016/j.optmat.2018.07.010
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346718304609>
3. Jarrahpour, A. A.; Motamedifar, M.; Pakshir, K.; Hadi, N.; Zarei, M. (2004). *Synthesis of Novel Azo Schiff Bases and Their Antibacterial and Antifungal Activities*. *Molecules*, 9(10), 815–824. doi:10.3390/91000815
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/18007481/>
4. Shokry; El-Wekeal; (2005). *Influence of Some Azo–Azomethine Compounds and their Complexes on the Corrosion Inhibition of Copper in Chloride Media*. *Adsorption Science & Technology*, 23(8), 643–654. doi:10.1260/026361705775373224
<https://journals.sagepub.com/doi/abs/10.1260/026361705775373224>
5. *Organic Reactions*, Chapman & Hall, London, U.K., Vol.10, pp. 1–120
6. Hamid Khanmohammadi; Alieh Abdollahi (2012). *New diaminomaleonitrile-based azo-azomethine dyes; synthesis, characterization and spectral properties*. , 94(1), 163–168. doi:10.1016/j.dyepig.2011.12.013
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720811003391>
7. Interrante, Leonard V.; Bailar, John C. (1964). *Preparation and Thermal Stability of Azo and Azomethine Coordination Polyesters*. *Inorganic Chemistry*, 3(10), 1339–1344. doi:10.1021/ic50020a001
<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ic50020a001>

8. М. І. Лосяк , А. І. Ковальчук , Ю. І. Курйоз, І. М. Ткаченко, В. Г. Назаренко *Нові фотоактивні полімери (азометини) з азогрупами в основному ланцюзі для запису і збереження оптичної інформації* <https://ela.kpi.ua/bitstream/123456789/29681/1/34-36.pdf>

9. Tkachenko, I. M.; Kurioz, Yu. I.; Kovalchuk, A. I.; Kobzar, Ya. L.; Shekera, O. V.; Tereshchenko, O. G.; Nazarenko, V. G.; Shevchenko, V. V. (2020). *Optical properties of azo-based poly(azomethine)s with aromatic fluorinated fragments, ether linkages and aliphatic units in the backbone*. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 697(1), 85–96. doi:10.1080/15421406.2020.1731080 <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15421406.2020.1731080>

10. Ramazan Gup; Emrah Giziroglu; Bülent Kirkan (2007). *Synthesis and spectroscopic properties of new azo-dyes and azo-metal complexes derived from barbituric acid and aminoquinoline*. , 73(1), 40–46. doi:10.1016/j.dyepig.2005.10.005 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720805003323>

11. Placidi, Matteo P.; Villaraza, Aaron Joseph L.; Natrajan, Louise S.; Sykes, Daniel; Kenwright, Alan M.; Faulkner, Stephen (2009). *Synthesis and Spectroscopic Studies on Azo-Dye Derivatives of Polymetallic Lanthanide Complexes: Using Diazotization to Link Metal Complexes Together*. *Journal of the American Chemical Society*, 131(29), 9916–9917. doi:10.1021/ja904362f <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja904362f>

12. Eskikanbur, Sevgi; Sayin, Koray; Kose, Muhammet; Zengin, Huseyin; McKee, Vickie; Kurtoglu, Mukerrem (2015). *Synthesis of two new azo-azomethines; spectral characterization, crystal structures, computational and fluorescence studies*. *Journal of Molecular Structure*, 1094(), 183–194. doi:10.1016/j.molstruc.2015.03.043 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0022286015002781>

13. Virendra R. Mishra, Chaitannya W. Ghanavatkar, Suryapratap Sharma, Aswathy Premarani, Elizabeth Mathew, Isaac H. Joe, and Nagaiyan Sekar *Linear and NLO Properties of Functional Group and Position Isomers of Azo and Azomethine: Comparative Photophysical-Electrochemical Properties, Z-Scan and DFT Studies*
<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/slct.202001072>
14. Kovalchuk, A. I.; Kobzar, Ya. L.; Tkachenko, I. M.; Shevchenko, V. V. (2019). *Polymers Containing Azo and Azomethine Groups: Synthesis, Properties, and Application. Polymer Science, Series B, 61(2), 109–123.* doi:10.1134/S1560090419020040
<https://link.springer.com/article/10.1134/S1560090419020040>
15. Hamid Khanmohammadi; Khatereh Rezaeian (2012). *Thermally stable water insoluble azo-azomethine dyes: Synthesis, characterization and solvatochromic properties, 97.* doi:10.1016/j.saa.2012.07.013
<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22858613/>
16. http://nano.msu.ru/~kalacheva/Kalacheva_research.pdf
17. M. Kamel, F. Galil, L. Akdelwahab, A. Osman, J.f`ur Praktische Chemie, 313,1011-1021
18. A. Karakas, M. Karakaya, Y. Ceylan, Y. El Kouari, S. Taboukhat, Y. Boughaleb, Z. Sofiani, Opt. Mater. (Amst). 2016, 56, 8–17.
19. V.A, Messmer, O. Sziman, Angew Chem., 79, 237-238.
20. F. Umland; B. K. Poddar; H. Stegemeyer (1966). Analytisch-spektroskopische Untersuchungen über Zusammenhänge zwischen Struktur und Komplexbildungsvermögen einiger Metallchelatlöser der Azomethinreihe, 216(1), 125–150. doi:10.1007/bf00515302