

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

**Мироненко Анни Юріївни**

**Синтез та дослідження впливу замісників на  
фотохімічну та полімеризаційну поведінку  
метакрилових похідних 4-((бензо[d]тіазол- 2-  
іліміно)метил)фенолів**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

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

*Допустити до захисту:*

*завідувач кафедри, д.х.н., професор*

*Ірина САВЧЕНКО*

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2024 р.

Київ – 2024

## Анотація

Мироненко Анна Юріївна «Синтез та дослідження впливу замісників на фотохімічну та полімеризаційну поведінку метакрилових похідних 4-((бензо[d]тіазол- 2-іліміно)метил)фенолів» – кваліфікаційна робота на здобуття освітнього ступеня бакалавра за спеціальністю 102 «Хімія» (спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук») – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, 2024р.

Дипломна робота викладена на 59 сторінках, вона містить 20 рисунків, 10 схем, 6 таблиць, 14 додатків та 21 літературне посилання.

*Основи Шиффа* часто використовуються в різних галузях хімії, включаючи фотолюмінесцентні матеріали, оптичні прилади та фотоелектричні елементи. Вчені зацікавлені в об'єднанні атомів сірки, азоту та кисню в гетероциклічні системи з азометиновими фрагментами для створення нових фотоактивних матеріалів. Важливим у цих сполуках є *світлочутливий зв'язок C=N*, який ефективно переносить електрони в парі з бензольними кільцями, що може впливати на світлочутливість.

У цьому дослідженні було синтезовано та вивчено сім сполук, які відрізнялися замісниками у 5 та 6 положеннях *бензотіазольного фрагмента*. Вибір замісників залежить від природи їх *донорно-акцепторних властивостей*, а отже, зовсім різного внеску в перерозподіл електронної густини при переході в збуджений стан.

Було досліджено фотоіндуковану *ізомеризацію* серії сполук у тонких полімерних плівках ультрафіолетового випромінювання, а також сольватохромну поведінку в розчинах. Всі речовини виявляли тенденцію до ізомеризації з константою швидкості порядку  $(7...9,8) \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ , а також *сольватохромні властивості* в таких розчинниках, як ДМФА та ДМСО. Одержані метакрилові похідні, не залежно від електроно-донорної/акцепторної природи замісника, не виявили схильності до радикальної термоініційованої гомо- та кополімеризації через превалюючий

процес деструкції по іміно-фрагменту з утворенням полімеру з альдегідним зв'язком.

**Ключові слова:** основи Шиффа, бензотіазольний фрагмент, донорно-акцепторні властивості, ізомеризація, сольватохромні властивості, метакрилові мономери.

### **Annotation**

Myronenko Anna "Synthesis and study of the effect of substituents on the photochemical and polymerization behavior of methacrylic derivatives of 4-((benzo[d]thiazol-2-ylimino)methyl)phenols" - qualifying work for a bachelor's degree in specialty 102 "Chemistry" (specialization "Chemistry of macromolecular compounds") - Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2024.

The thesis is presented on 59 pages, it contains 20 figures, 10 diagrams, 6 tables, 14 appendices and 21 references.

*Schiff bases* are often used in various fields of chemistry, including photoluminescent materials, optical devices, and photovoltaic cells. Scientists are interested in combining sulfur, nitrogen, and oxygen atoms into heterocyclic systems with azomethine fragments to create new photoactive materials. Important in these compounds is the photosensitive C=N bond, which efficiently transfers electrons when paired with benzene rings, which can affect the photosensitivity.

In the present study, seven compounds were synthesized and studied that differed in substituents at positions 5 and 6 of the *benzothiazole fragment*. The choice of substituents depends on the nature of their *donor-acceptor properties*, and hence on their completely different contribution to the redistribution of the electron density during the transition to the excited state.

The photoinduced *isomerization* of a series of compounds in thin polymer films under ultraviolet radiation, as well as the solvatochromic behavior in solutions, was investigated. All substances showed a tendency to isomerize with a constant rate of the order of  $(7...9.8) \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ , as well as *solvatochromic properties* in solvents such

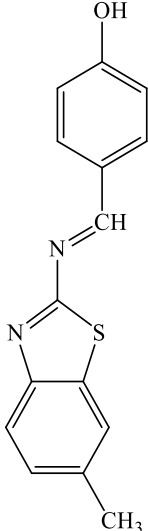
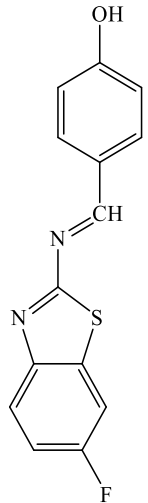
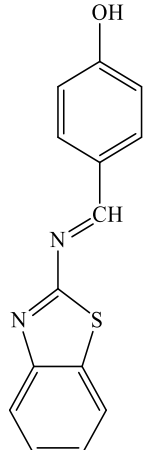
as DMFA and DMSO. The obtained methacrylic derivatives, regardless of the electron donor/acceptor nature of the substituent, did not show a tendency to radical thermally initiated homo- and copolymerization due to the predominant degradation process along the imino fragment with the formation of a polymer with an aldehyde bond.

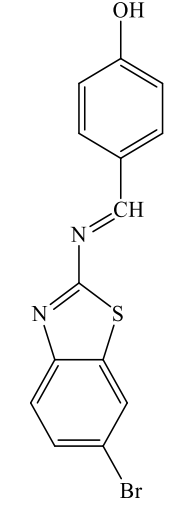
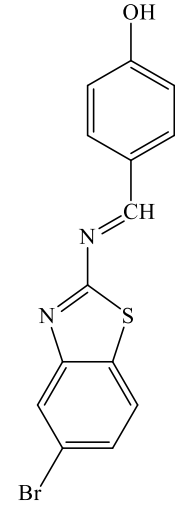
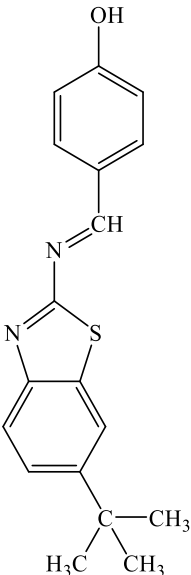
**Key words:** Schiff bases, benzothiazole fragment, donor-acceptor properties, isomerization, solvatochromic properties, methacrylic monomers.

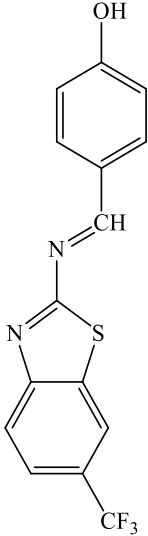
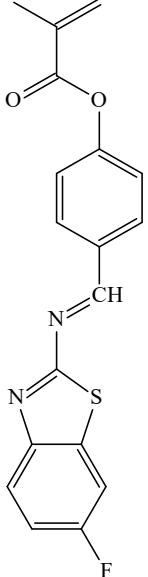
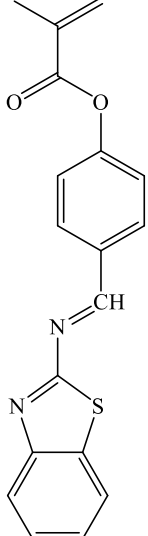
## Зміст

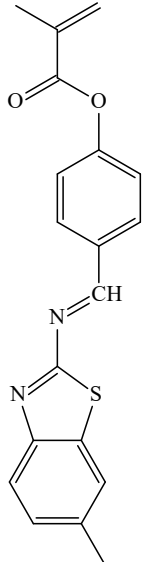
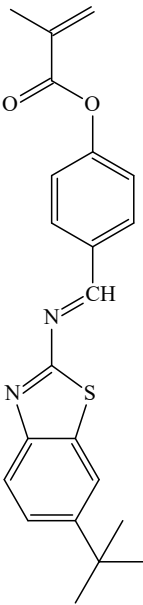
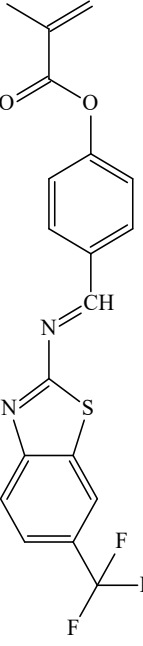
Список умовних скорочень	6
Вступ	11
Розділ 1 (літературний огляд)	13
1.1 Методи синтезу азометинових сполук	16
1.2. Лінійно та нелінійнооптичні властивості сполук на основі аналогів 4-((бензо[d]тіазол- 2-іліміно)метил)фенолів	18
Розділ 2 ( експериментальна частина)	33
2.1. Синтез вихідних сполук і мономерів.	33
Розділ 3 ( обговорення експериментальних даних)	35
3.1 Оптимізація синтезу вихідних азометинів та метакрилових похідних	35
3.2 Дослідження сольватохромії	38
3.3 Дослідження фотоіндукованої ізомеризації в плівках	39
3.4. Дослідження термоініційованої полімеризація мономерів	41
Висновки	42
Використана література	43
Додатки	46

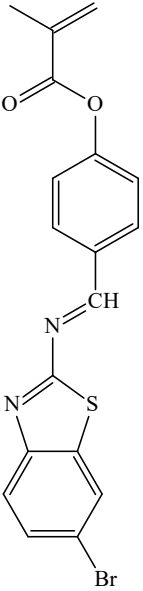
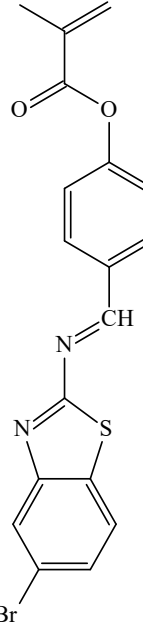
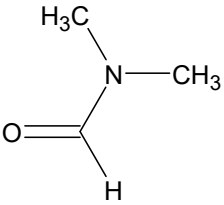
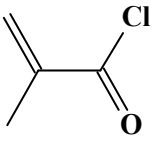
**Список умовних скорочень**

Шифр сполуки	Назва сполуки	Структурна формула
3b	4-(((6-methylbenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenol	
3d	4-(((6-fluorobenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenol	
3a	4-((benzo[d]thiazol-2-ylimino)methyl)phenol	

3f	4-(((6-bromobenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenol	
3g	4-(((5-bromobenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenol	
3c	4-(((6-(tert-butyl)benzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenol	

3e	4-(((6-(trifluoromethyl)benzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenol	
5d	(E)-4-(((6-fluorobenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenyl methacrylate	
5a	(E)-4-((benzo[d]thiazol-2-ylimino)methyl)phenyl methacrylate	

5b	(E)-4-(((6-methylbenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenyl methacrylate	
5c	(E)-4-(((6-(tert-butyl)benzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenyl methacrylate	
5e	(E)-4-(((6-(trifluoromethyl)benzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenyl methacrylate	

5f	(E)-4-(((6-bromobenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenyl methacrylate	
5g	(E)-4-(((5-bromobenzo[d]thiazol-2-yl)imino)methyl)phenyl methacrylate	
	ДМФ	
	ХМАК	

## Вступ

Гетероциклічні системи, що включають переважно атоми сірки, азоту та кисню, утворюють важливий клас сполук, що становлять інтерес з біологічної, фармацевтичної та медичної точок зору. Зокрема, безліч гетероциклічних систем, що містять п'яти- та шестичленні кільця, представляють собою різноманітні молекулярні структурні каркаси. З іншого боку, бензотіазол та його похідні, які є біциклічними гетероциклічними сполуками, що мають бензольне ядро, сполучене з п'ятичленним кільцем, яке містить атоми нітрогену та сульфуру, становлять значний клас терапевтичних засобів у медичній хімії.

Азометинові сполуки, які також називають основами Шиффа, широко використовуються в різних галузях, починаючи від металокомплексів і фотолюмінесцентних матеріалів і закінчуючи такими сучасними застосуваннями, як фотоелектричні елементи, органічні світловипромінювачі, оптичні матеріали та пристрої. Ці сполуки, які також мають різноманітні застосування в галузі хімії, біохімії та фармацевтичної промисловості, в останні роки привертають значну увагу в дослідженнях, що мають як теоретичні, так і експериментальні перспективи. Огляд літератури показав, що похідні бензотіазолу та азометинові сполуки проявляють різноманітні фармакологічні ефекти.

Говорячи про полімерні вироби, неможливо не відмітити, що завдяки своїм чудовим властивостям спряжені полімери з ароматичною основою знайшли застосування в декількох сферах завдяки своїм чудовим властивостям. Ароматична основа забезпечує високу термічну стабільність полімерів. Деякі ароматичні диангідриди на основі ароматичного диангідриду демонструють також тонку горючість та антипіренові властивості. Крім того, полікон'юговані структури забезпечують низьку ширину забороненої зони, що призводить до хороших електричних та оптичних властивостей.

Полімерні матриці були використані в багатьох дослідженнях для створення флуоресцентних зондів для визначення іонів важких металів,

підготовки електрохромних пристроїв тощо. Цей вид застосування надає більш корисну інформацію про те, як вироблений матеріал може бути застосований на практиці, оскільки світлодіоди та багато інших оптичних пристроїв вимагають, щоб матеріал використовувався у твердому стані. Це може бути забезпечено обробкою відповідним матричним компонентом, таким як полі(метилметакрилат), етилцелюлоза та полі(вінілхлорид).

## РОЗДІЛ 1.

# Сполуки-аналоги 4-((бензо[d]тіазол- 2-іліміно)метил)фенолів: синтез, фотохімічні властивості та полімерні матеріали на їх основі

(Літературний огляд)

Основи Шиффа - це сполуки, що містять у своїй структурі азометинову групу, яку зазвичай синтезують шляхом конденсації первинних амінів та активних карбонільних груп. Похідні 1,3-бензотіазолу загалом демонструють різноманітні фармакологічні властивості і використовуються як протизапальні, протипухлинні, анальгетичні, та протимікробні засоби. Ці похідні також мають рідкокристалічні та фотоелектричні властивості [1–3]. Їх біологічна активність відіграє важливу роль у багатьох галузях хімії та біохімії [4].

Розробка та дослідження механочутливих матеріалів, особливо тих, що мають флуоресцентну реакцію, а саме матеріалів механохромної флуоресценції (МХФ), привертають велику увагу протягом останніх десятиліть. Молекулярні ротори - це група флуоресцентних молекул, які при фотозбудженні утворюють стани зі скрученим внутрішньомолекулярним перенесенням заряду і тому демонструють випромінювання флуоресценції, що у свою чергу є перспективними для молекулярних машин та електронних пристроїв. Серед таких мають місце і основи Шиффа [5].

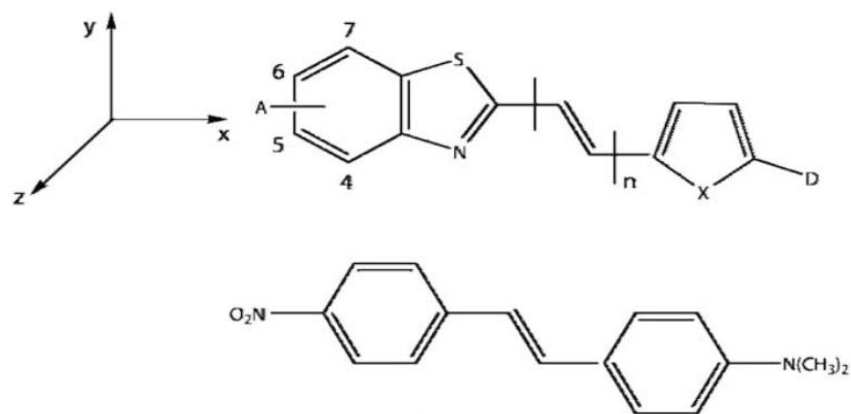
Похідні бензотіазолу також можуть поводити себе як рідкі кристали, що також є актуальним для потреб електроніки, внаслідок електронних провідних властивостей рідких кристалів [1].

Спряжені полімери з ароматичною основою знайшли застосування в багатьох галузях завдяки своїм чудовим властивостям. Полімери виграють від високої термічної стабільності ароматичної основи. Крім того, багатоспряжені структури мають хороші електричні та оптичні якості завдяки своїй малій забороненій зоні. Супряжені полімери використовуються в полімерних

світлодіодах (PLED), електрохромних матеріалах, електронних та оптоелектронних пристроях, газових та іонних сенсорах [6].

Застосування явищ, що є наслідком прояву нелінійно-оптичних властивостей матеріалів (NLO), у записі та зберіганні інформації, оптичних обчисленнях, телекомунікаціях і динамічній обробці зображень значно зросло за останні кілька років. Відомо, що органічні матеріали типу Push-pull (особливо стильбени, азометини, азосполуки) проявляють значні величини НЛО сприйнятливостей та продемонстрували кращу продуктивність у цій галузі порівняно зі своїми звичайними неорганічними аналогами. Молекули типу Push-pull складаються з  $\pi$ -містка, який зазвичай є системою делокалізованих  $\pi$ -електронів, обмежених на обох кінцях донорними та акцепторними замісниками. Ці системи відповідають як асиметрії електронів, так і делокалізації, що має вирішальне значення для внутрішньомолекулярного переносу заряду (ВПЗ, англ. IPT), який і є визначальним для формування НЛО відгуку. Традиційний прототип молекул типу "push-pull" побудований з відповідного полієнового або поліінового спейсера між електроно-донорними (push) і електроно-акцепторними (pull) замісниками. Гетероароматичні кільця, які мають відносно меншу енергію делокалізації, є більш ефективними містками в поєднанні з деякими полієновими або полііновими фрагментами.

У дослідженні словацьких вчених було проведено порівняння похідних бензотіазолу зі стандартним 4-диметиламіно-4'-нітrostильбеном (DANS) [7]. Структури зазначених сполук наведені у *Таблиці 1*. Дослідження проводили шляхом теоретичних квантово-хімічних розрахунків у програмі Gaussian98. Найбільші значення  $\beta_{vec}$  отримано для сполук з видовженим лінійним ненасиченим зв'язком. Група  $NO_2$  виявляється більш електроноакцепторною, ніж група  $CN$ , і серія хромофорів, що містять  $NO_2$ , характеризується більшими значеннями електричних відгуків. Виявлено, що положення б-акцептора в бензотіазолі є найкращим для підсилення  $\mu$ ,  $\langle\alpha\rangle$  і  $\beta_{vec}$ , а також зменшення параметра чергування довжини зв'язків (BLA).



DANS (25)									
	A	X	D	n		A	X	D	n
1	H	CH=CH	H	1	13	6-CN	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
2	H	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	14	6-CN	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2
3	6-NO <sub>2</sub>	CH=CH	H	1	15	6-CN	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3
4	4-NO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	16	6-CN	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4
5	5-NO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	17	7-CN	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
6	6-NO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	18	6-NO <sub>2</sub>	NH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
7	6-NO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2	19	6-NO <sub>2</sub>	O	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
8	6-NO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3	20	6-NO <sub>2</sub>	S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
9	6-NO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	4	21	4,6-diNO <sub>2</sub>	NH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
10	7-NO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	22	4,6-diNO <sub>2</sub>	O	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
11	4-CN	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	23	4,6-diNO <sub>2</sub>	S	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1
12	5-CN	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	24	4,6-diNO <sub>2</sub>	CH=CH	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1

**Таблиця 1. Досліджувані молекули з push-pull ефектом**

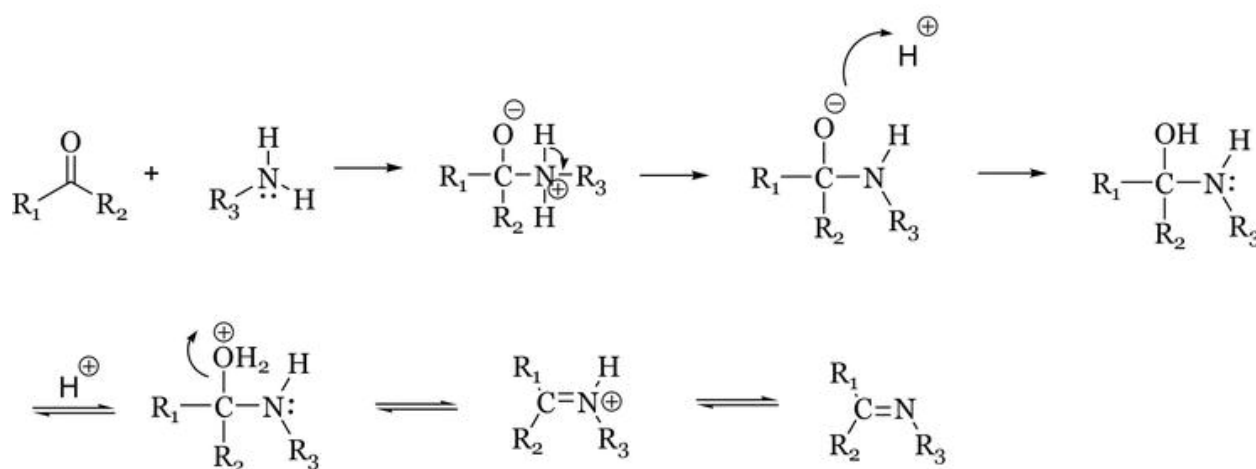
Позиційні ізомери з заміщенням 6-NO<sub>2</sub> та 6-CN також є термодинамічно найстабільнішими. Заміна бензолу на пірол, фуран і тіофен ініціює збільшення  $\beta_{\text{vec}}$  досліджуваних сполук на HF-рівні (Hartree–Fock method), але не змінює їхніх НЛО-характеристик на DFT-рівні. Пірол виявляється ефективнішим за фуран. Як результат цього дослідження маємо, що системи push-pull, що містять бензотіазол, мають підвищену термічну та окислювальну стабільність, а також більші значення НЛО відгуку порівняно з прототипними DANS (4-Dimethylamino-4'-nitrostilbene). Хоча це дослідження не враховує вплив розчинника і частотної дисперсії, відносні значення, отримані за допомогою методів HF і DFT, точно відтворюють експериментальні тенденції, що робить

звичайні функціонали DFT придатними для якісного прогнозування характеристик НЛО і відбору кандидатів.

Дані дослідження стали однією з відправних точок для планування експериментальної роботи, викладеної у даному дипломі [7].

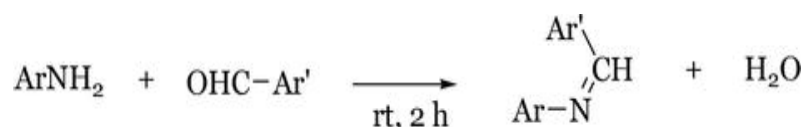
### 1.1. Методи синтезу азометинових сполук

Оригінальний метод отримання імінів, відкритий Гуго Шиффом у 1864 році, передбачає конденсацію альдегіду або кетону з первинним аміном і видалення молекули води (*Схема 1*).



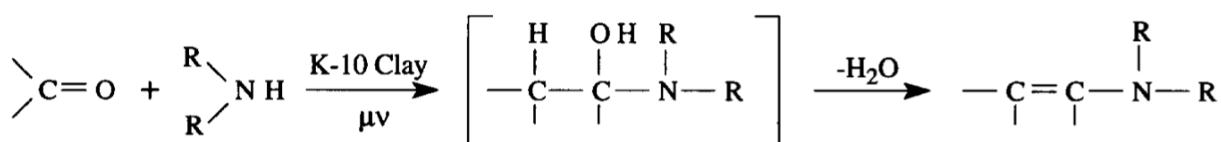
*Схема 1. Механізм отримання імінів*

Цей механізм реакції, відомий як утворення основи Шиффа, є типом нуклеофільного приєднання, де амін діє як нуклеофіл. Амін реагує з карбонілом, утворюючи нестабільний інтермедіат, відомий як карбіноламін, який потім втрачає воду за допомогою кислотного або основного каталізатора. Раніше для видалення води застосовували молекулярні сита [8], надлишок яких додавали безпосередньо у реакцію. Зараз же як водовіднімаючий агент можуть застосовувати сілікагель, з яким реакція проходить з високими виходами навіть при масштабуванні [9].



*Схема 2. Схема отримання азометину уникаючи рідких фаз*

Нещодавні дослідження японців показали, що, уникаючи рідких фаз, газоподібні карбонільні сполуки кількісно конденсуються з амінами реагентами без необхідності використання кислотних каталізаторів, що вказує на потенційне покращення синтезу азометинів за допомогою реакцій “тверде тіло-тверде тіло” [10].

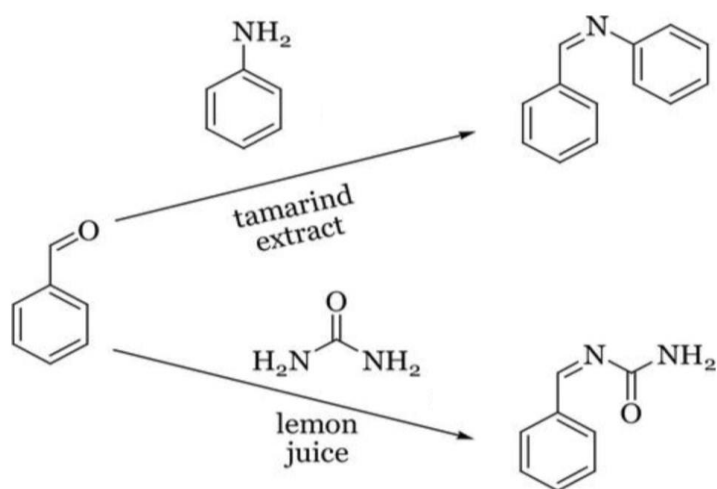


**Схема 3. Схема отримання азометину за допомогою мікрохвильового опромінення**

Іншим нетиповим методом синтезу імінів є використання мікрохвильового опромінення. У 1997 році вчені з США проводили мікрохвильові синтези без розчинників, каталізуючи їх глиною. На прикладі еквімолярної суміші циклогексанону та морфоліну, що опромінювалась при 20% потужності мікрохвильової печі протягом 4 хвилин їм вдалось отримати продукт з виходом 97% [11].

Продовжуючи аналізувати методи синтезу без використання розчинників, хотілось би навести приклад використання інфрачервоної лампи. Вченим вдалось підвищити конверсію з 57% до 93% після опромінення бензальдегіду та аніліну інфрачервоною лампою (Osram, 250 W, 125 V) [12]. Серед методів синтезу класичним підходом з найчастіше кількісним виходом є кип'ятіння вихідного аміну та карбонільної сполуки в етанолі або толуолі, каталізуючи реакцію кислотою. Також відомо метод, запропонований індійськими дослідниками, постановки реакції в ДМФ за кімнатної температури з виходом у 72% [13]. Найчастіше в якості каталізатора використовують крижану оцтову кислоту [14]. Нерідко для цих цілей використовують *para*-толуолсульфо кислоту [15], що так само чудово працює для реакцій такого типу. До природніх каталізаторів можна віднести лимонний сік та екстракт тamarіну (Схема 4). Той факт, що в результаті реакції за відсутності каталізаторів не утворюється продукт, демонструє важливість

екстракту тамарину та лимонного соку як каталізаторів для утворення цих основ Шиффа. При високому виході продукту метод виявився також



економічно ефективним.

#### ***Схема 4. Синтез азометинів з використанням природних каталізаторів***

В сучасному органічному синтезі методика одержання азометинів може включати в себе використання кислот Льюїса, таких як ізопропілату титану [16], хлориду церію(III) [17] або тетрахлориду титану [18].

### **1.2. Лінійно та нелінійнооптичні властивості сполук на основі аналогів 4-((бензо[d]тіазол-2-іліміно)метил)фенолів**

Перетворювачі довжини хвилі відіграють вирішальну роль в оптичних крос-з'єднаннях в мультиплексованих мережах з поділом по довжині хвилі. Нелінійно-оптичні полімери стають все більш популярними через їх високу нелінійність і простоту виготовлення, незважаючи на традиційне використання неорганічних кристалів, таких як  $\text{LiNbO}_3$  і  $\text{AlGaAs}$ . Але полімерні вироби так само мають деякі недоліки. Поглинання та розсіювання матеріалу спричиняє високі оптичні втрати полімерних NLO-хвилеводів і, в результаті, не спостерігається генерація різницевої частоти.

У статті корейських вчених було створено та досліджено хромофор на основі бензтіазолвмісного іміну та кополімери акрилового типу на його

основі, які демонстрували НЛО ефект [19]. У результаті цієї роботи, було досліджено потенціал використання полімерних НЛО матеріалів як цілком прийнятних варіантів для полімерних оптичних перетворювачів довжини хвилі. Для своєї роботи вони синтезували 2-метил-акрилової кислоти 2-(метил-{4-[(6-нітро-бензотіазол-2-іліміно)-метил]-феніл}-аміно)-етилловий ефір, який в подальшому використали для проведення кополімеризації з метилметакрилатом у різних співвідношеннях з виходами 66-79% (Схема 5).

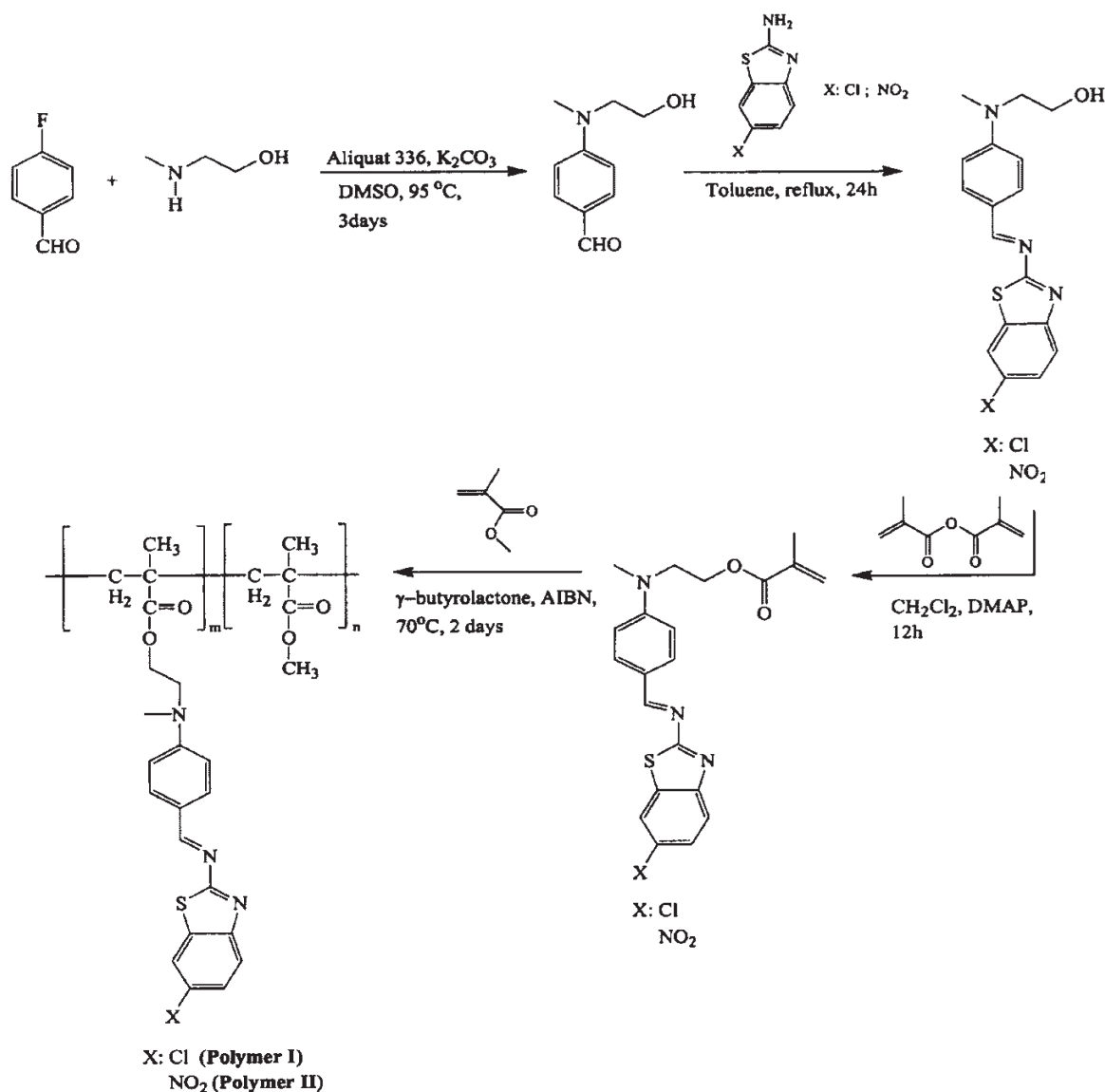
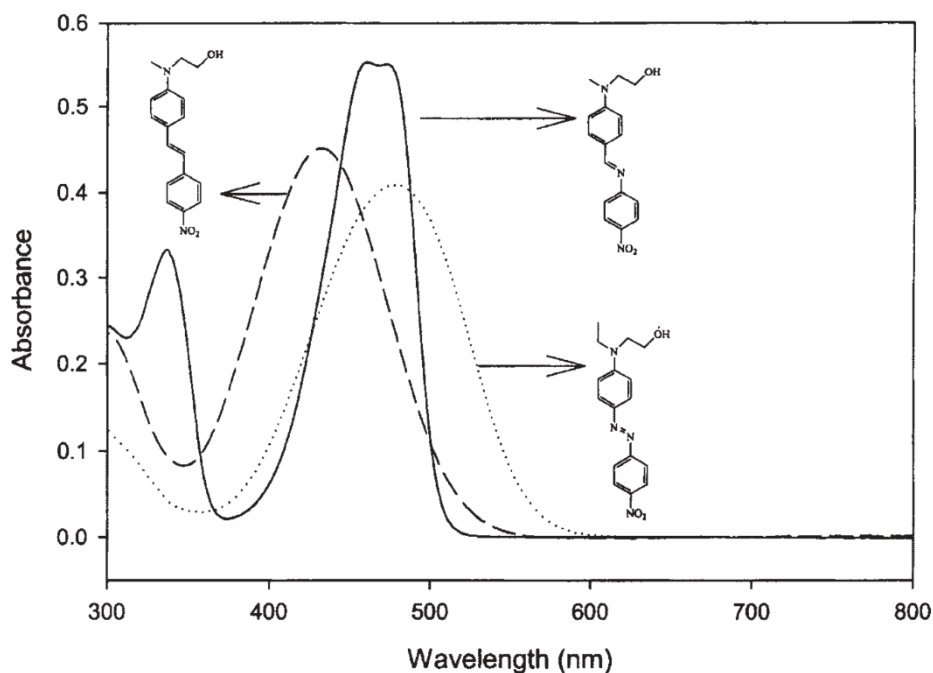


Схема 5. Синтез НЛО хромофорів та полімерів

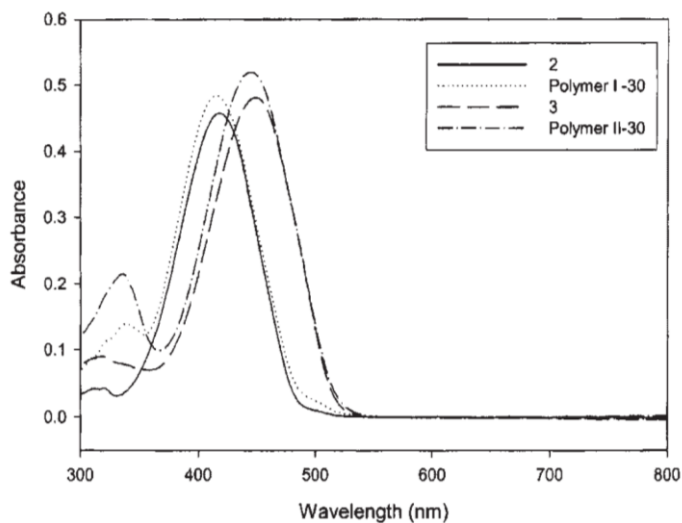


**Рисунок 1. УФ-спектри хромофорів з різними  $\pi$ -спряженими містками**

Попередні дослідження показали, що хромофори на основі іміну з  $\pi$ -спряженим містком підходять для НЛЮ полімерів з низькими втратами на довжині хвилі  $0,775 \mu\text{m}$ , адже максимальні довжини хвиль поглинання хромофорів, що містять різні  $\pi$ -спряжені містки, зменшуються в порядку азо  $\geq$  імін  $>$  стильбен (Рисунку 1). Однак, довжини хвиль відсікання зменшуються в порядку азо  $\geq$  стильбен  $\gg$  імін, а введення акцепторів електронів, таких як -Cl і  $-\text{NO}_2$ , впливає на  $d_{33}$  і втрату структури хромофора.

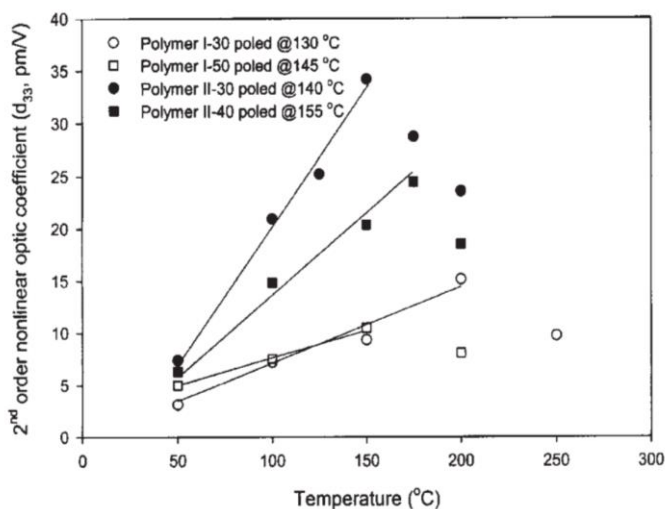
Хлороформні розчини хромофорів та відповідних полімерів були приготовані для УФ-спектрального аналізу. На Рисунку 2 показано, що довжини хвиль поглинання хромофорів та відповідних їм полімерів порівняно короткі. Довжина хвилі відсікання і  $\lambda_{\text{max}}$  полімерів дещо зміщені в бік червоного і синього зсуву, відповідно, порівняно з відповідними хромофорами. Різниця у довжині хвилі відсікання та  $\lambda_{\text{max}}$  між полімерами I та

II виникають через різницю в здатності акцепторів хромофора. Це явище впливає на втрати на довжині хвилі 0,775 мкм і  $d_{33}$  на довжині хвилі 1,55 мкм.



**Рисунок 2. УФ-спектри хромофорів та полімерів НЛО**

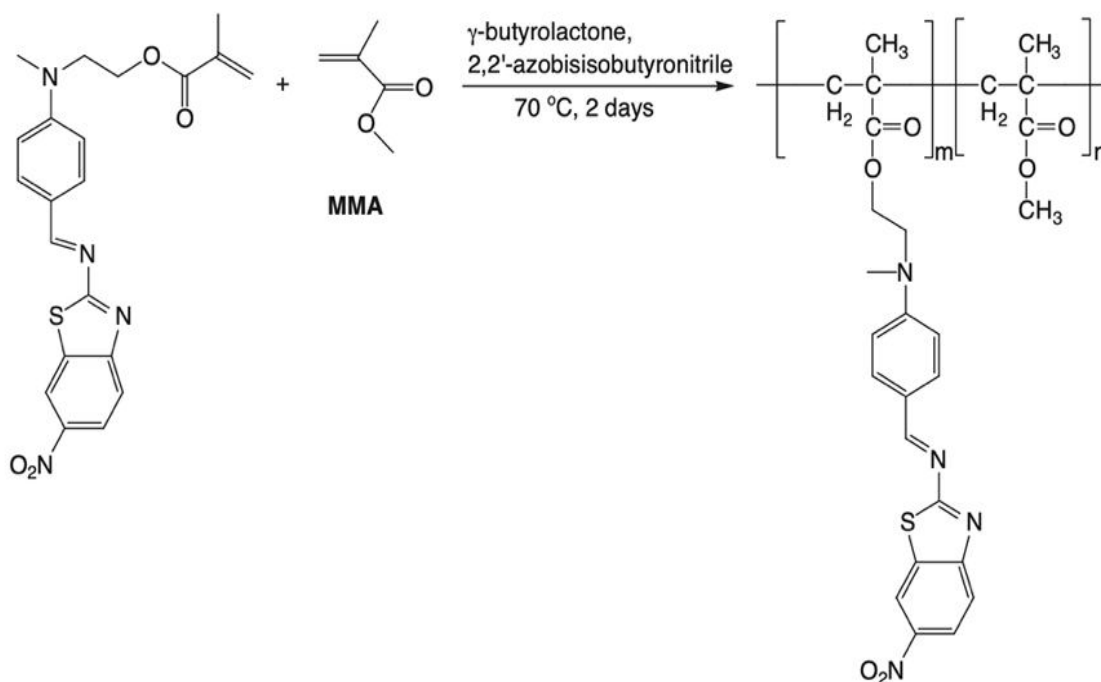
На **Рисунку 3** показано  $d_{33}$ , розраховану з виміряного  $r_{33}$ , для полімерів I і II, поляризованих поблизу  $T_g$  полімерів, як функцію прикладеної напруги. Величина  $d_{33}$  полімеру II приблизно в два-три рази більша, ніж у полімеру I, завдяки їхнім акцепторним властивостям. Коли плівка Полімеру II-30 поляризується  $150 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  прикладеного поля,  $35 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$   $d_{33}$  досягається на довжині хвилі 1,55 мкм. Ця величина зменшується зі збільшенням поля поляризації через діелектричний пробій плівки.



**Рисунок 3.  $d_{33}$  полімеру I та II як функція прикладеної напруги**

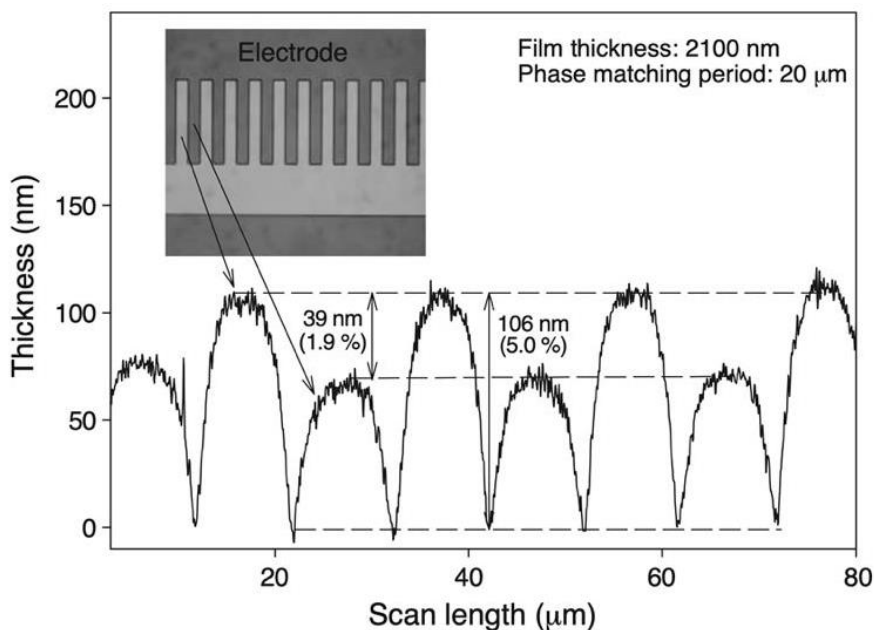
Загалом, близько 30 моль% концентрації хромофорів у плівках є достатньою для отримання високої ефективності поляризації. Вирівняна дипольна орієнтація в плівці полімеру П-30 є термічно стабільною.  $d_{33}$  підтримується на рівні близько 70% при 100 °С протягом 100 годин.

Тому введення донорів і акцепторів у хромофори на основі імінів має важливе значення для матеріалів, які можна розглядати як оптичні перетворювачі довжини хвилі. 2-(метил-{4-[(6-нітро-бензенотіазол-2-іліміно)метил]феніл}аміно)етанол і відповідний НЛО-полімер, особливо Polymer П-30, на основі даного дослідження, можна вважати придатними матеріалами для повністю оптичних перетворювачів довжини хвилі з довжиною хвилі сигнального пучка близько 1,55 мкм [19].



**Схема 6. Методика синтезу НЛО полімеру**

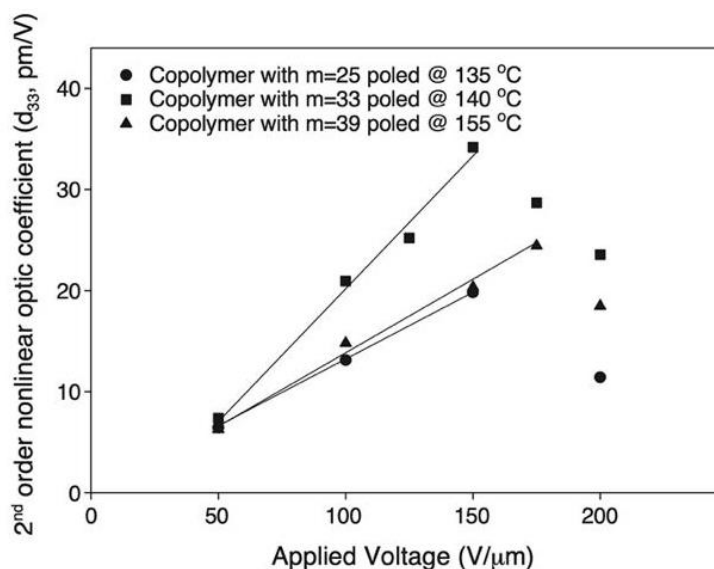
На **Рисунку 4** показано зміну поверхні періодично поляризованого зразка після видалення електрода і мікроскопічне зображення хвилеводу зверху. Основна полімерна плівка містила 33 мол. % хромофору. Прикладена напруга становила 100 В/Ам. Період ґратки становив 20 ампер. Максимальна амплітуда деформації після полірування становить 106 нм, 5,0% від товщини полімеру. Різниця деформацій між центрами полірованих і неполірованих областей не перевищує 39 нм. Оскільки така амплітудна деформація після полірування призводить до розсіювання світла, що призводить до оптичних втрат, то для отримання низьких оптичних втрат на довжинах хвиль 0,775 і 1,55 мкм кращою є низька деформація періоду ґратки плівки після полірування.



**Рисунок 4. Профіль поверхні періодично поляризованого хвилеводу після поляризації.**

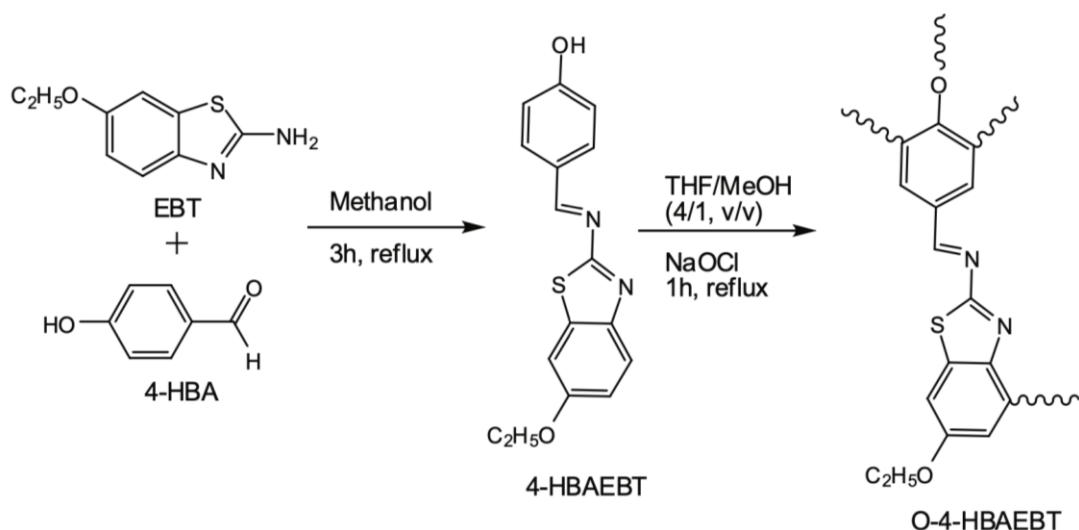
На **Рисунку 5** показано  $d_{33}$ , розраховану за виміряним  $r_{33}$ , для плівок кополімерів, що містять приблизно 25, 33 і 39 мол. % хромофорів, поляризованих поблизу  $T_g$  кополімерів, як функцію прикладеної напруги. Найкращі результати отримано при кожній температурі поляризації, зазначеній в умовних позначеннях на **Рисунку 5**. Значення  $d_{33}$  плівок кополімерів, що містять приблизно 25 і 39 мол. % хромофорів, майже однакові.

Загалом, концентрація хромофорів близько 30 мол. % у плівці є достатньою для отримання високої ефективності поляризації (35 пм/В при 150 В/Ам прикладеного поля). У будь-якому випадку, ці значення зменшуються при високому полі поляризації через діелектричний пробій плівок. Вирівняна дипольна орієнтація плівок є термостабільною.  $d_{33}$  зберігається на рівні близько 70% при 100°C протягом 100 годин.



**Рисунок 5.  $d_{33}$  полімеру NLO, що містить різні концентрації хромофорів, як функція прикладеної напруги.**

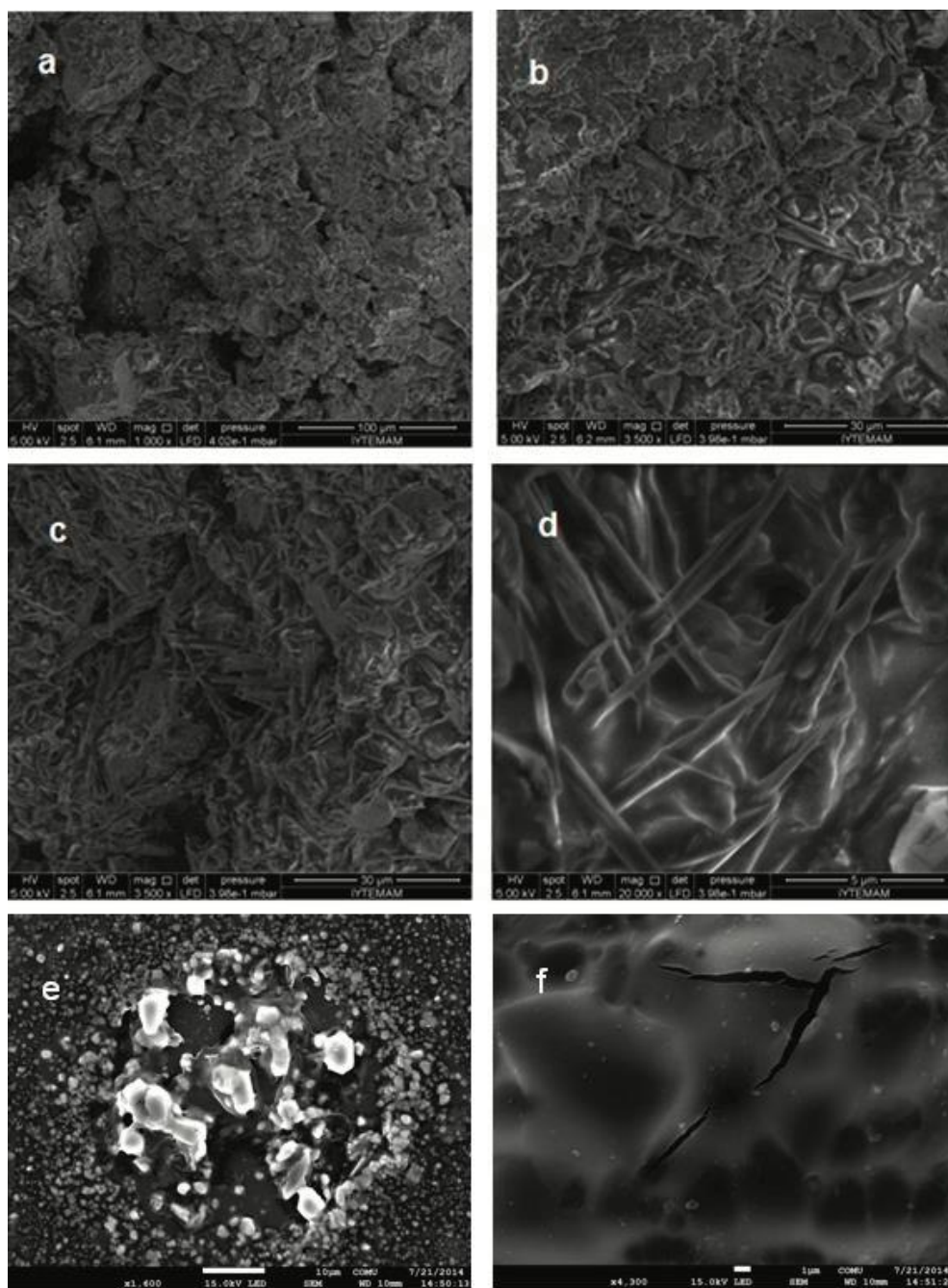
Корейські вчені вкотре синтезували хромофор на основі іміну та синтезовані акрилові кополімери NLO, які містили хромофор NLO. Плівка кополімеру, що містить приблизно 30 мол. % 2-(метил-{4-[(6-нітробензотіазол-2-іліміно)-метил]-феніл}-аміно)-етанолу, має високу  $d_{33}$ , а також низькі оптичні втрати.  $T_g$  плівки NLO є достатньо високим для практичного використання в приладах. Деформація періоду решітки плівки після періодичного полірування є низькою. Таким чином, цей NLO полімер є гарним матеріалом-кандидатом для оптичних перетворювачів довжини хвилі в діапазонах зв'язку, близьких до 1,5 Ам [20].



### **Схема 7. Методика синтезу 4-НВАЕВТ та О-4-НВАЕВТ**

СЕМ-зображення порошку сполуки О-4-НВАЕВТ (*Рисунок 6*) з різними положеннями зшивки показано на Рисунках 6а-6д [6]. На рис. 6а, з масштабом 100 мкм, показано скелеподібний вигляд з певними заглибленнями. З іншого боку, на збільшеному Рисунку 6д, з масштабом 5 мкм, спостерігається дуже цікава морфологія з бурулькоподібними частинками. СЕМ-зображення О-4-НВАЕВТ в матриці ПММА (плівковий матеріал) також наведені на Рисунках 6е і 6ф. Як видно на цих зображеннях, через наявність декількох компонентів

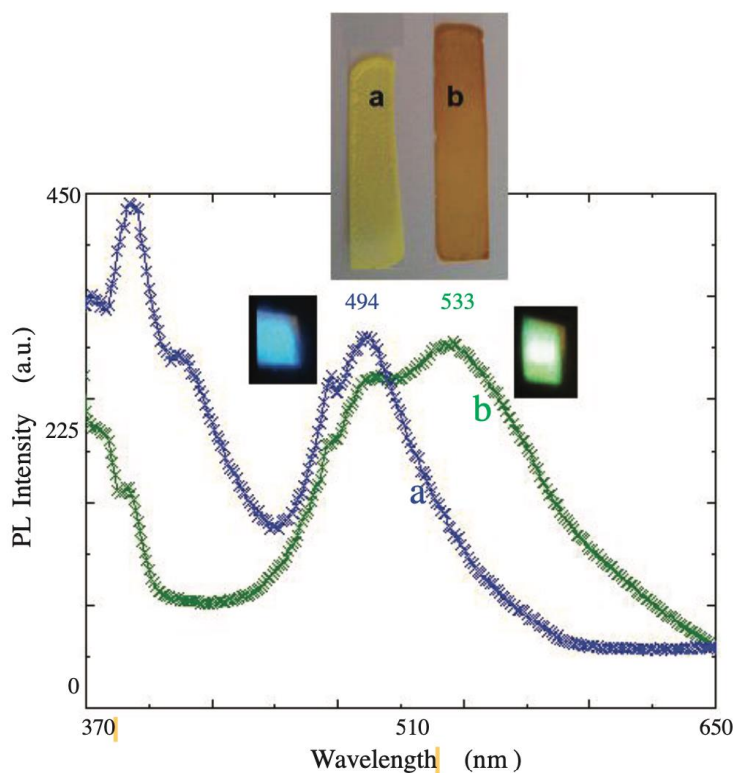
у гелевій матриці спостерігається неоднорідна морфологія. Крім того, на Рисунку 6f видно, що отримана плівка містить деякі локальні мікротріщини.



**Рисунок 6. СЕМ-зображення порошку сполуки О-4-НВАЕВТ**

Твердотільні оптичні властивості 4-НВАЕВТ і О-4-НВАЕВТ також досліджено в матриці гелю ПММА. Кольори плівок 4-НВАЕВТ і О-4-НВАЕВТ, нанесених на прозору полієфірну поверхню, є жовтим і світло-коричневим під дією сонячного світла, відповідно (див. **Рисунок 7** - верхня

сторона). Спектри фотолюмінісценції на поверхні плівок показано на **Рисунку 7**. На спектрах також показано кольорові фотографії випромінювання при збудженні 340 нм.



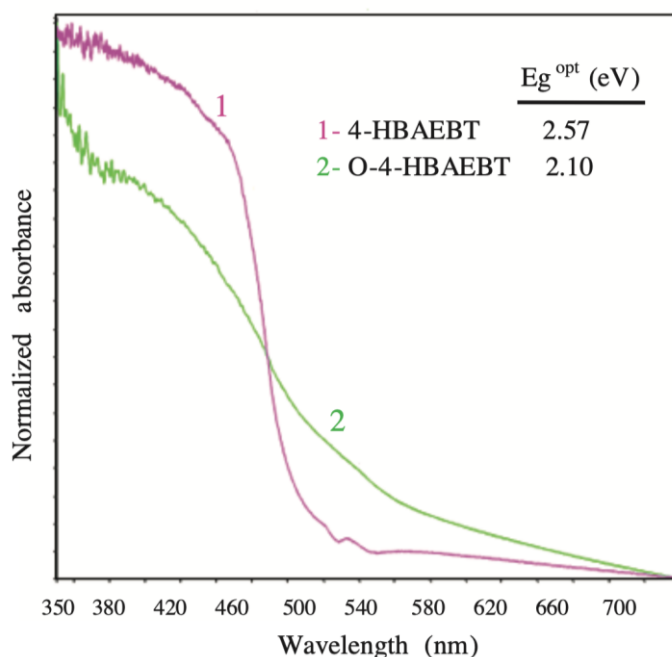
**Рисунок 7.** фотолюмінісцентні спектри гомогенних плівок 4-НВАЕВТ (а) і О-4-НВАЕВТ (b) на прозорій поліефірній пластині, виготовленій з гелевої матриці ПММА, та кольори випромінювання на спектрах.  $\lambda_{Ex}$  : 340 нм. Вставлені фотографії (вгорі) зроблені при сонячному світлі.

Згідно з отриманими результатами, 4-НВАЕВТ та його олігомер випромінюють синє та зелене світло відповідно. Максимуми випромінювання мономеру та олігомеру становлять 494 та 533 нм. О-4-НВАЕВТ у матриці ПММА має максимум випромінювання, зміщений у червоний бік на 18 нм порівняно з максимумом у розчині ДМФА.

З іншого боку, квантовий вихід (QY) олігомеру і мономеру в матриці ПММА становить 3,30% і 0,06% відповідно. Це вказує на те, що олігомер має приблизно в 50 разів вищий QY, ніж мономер. QY є важливим терміном у флуоресцентних властивостях, і вищий QY вказує на сильний колір

випромінювання. В результаті, синтезований олігомер випромінює зелений колір з високою інтенсивністю в матриці ПММА. Однак QY залежить від різних факторів, таких як концентрація олігомеру в матриці ПММА та товщина плівки. QY матеріалу можна збільшити, змінюючи ці важливі величини, і таким чином матеріал може бути більш корисним для застосування у світловипромінюючих пристроях.

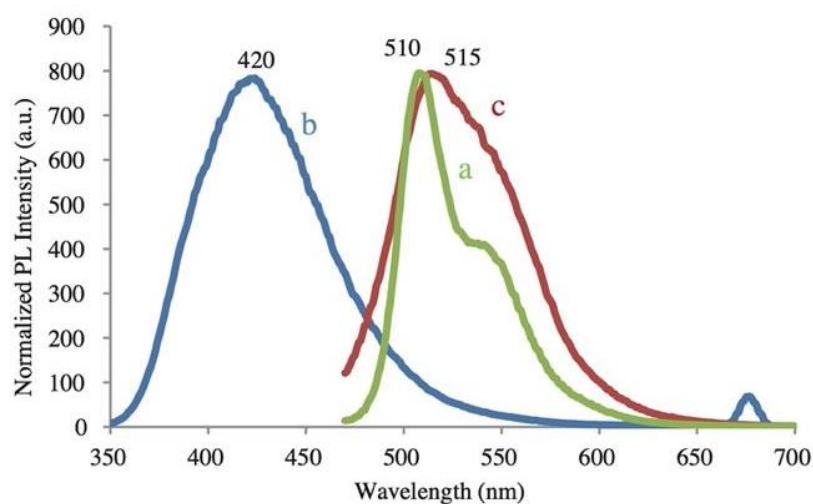
Спектри поглинання матеріалів у матриці ПММА наведено на **Рисунку 8**. Оптичні ширини заборонених зон 4-НВАЕВТ і О-4-НВАЕВТ у матриці ПММА розраховані за краями поглинання і становлять 2,57 і 2,10 еВ, відповідно. Отже, матеріали в матриці ПММА мають меншу ширину забороненої зони, а також червонозміщені піки фотолюмінісценції.



**Рисунок 8. УФ-спектри 4-НВАЕВТ (1) та О-4-НВАЕВТ (2) в гелевій матриці ПММА.**

Для визначення впливу полярності розчинника на властивості фотолюмінісценції синтезованих матеріалів було проведено аналіз у розчинах  $\text{CHCl}_3$  та ДМФА. Однак у спектрі фотолюмінісценції 4-НВАЕВТ у розчині  $\text{CHCl}_3$  не спостерігається сигналу, який можна було б визначити. 4-НВАЕВТ дає низький сигнал у розчині ДМФА, що вказує на нижчий квантовий вихід флуоресценції, але О-4-НВАЕВТ має добрі флуоресцентні характеристики в

обох розчинах. Нормалізовані спектри фотолюмінесценції мономеру та О-4-НВАЕВТ наведено на **Рисунку 9**. ДМФА розчин О-4-НВАЕВТ має червоне зміщення на 5 нм (515 нм) і ширшу смугу випромінювання, ніж у мономера. Крім того, довжина хвилі піку випромінювання О-4-НВАЕВТ у розчині ДМФА приблизно на 95 нм зміщена в бік червоного, ніж у розчині  $\text{CHCl}_3$  (420 нм). Це пояснюється різницею полярності розчинників. Максимуми випромінювання олігомеру в розчинниках з високою полярністю вищі, ніж у розчинниках з низькою полярністю. 4-НВАЕВТ випромінює синє та зелене світло в розчинах  $\text{CHCl}_3$  та ДМФА відповідно. Втрати Стокса ( $\Delta(h\nu)ST$ ) становлять 0,26 еВ для 4-НВАЕВТ у ДМФА, 0,29 еВ для О-4-НВАЕВТ у ДМФА і 0,73 еВ для О-4-НВАЕВТ у  $\text{CHCl}_3$ . Отже, завдяки меншій енергетичній екстравагантності для флуоресценції О-4-НВАЕВТ краще використовувати ДМФА-розчин. З іншого боку, значення повної ширини напівмаксимуму (ЗПШН) О-4-НВАЕВТ у  $\text{CHCl}_3$  і ДМФА становлять 0,56 і 0,33 еВ, відповідно. Це означає, що значення ЗПШН О-4-НВАЕВТ у ДМФА менше, ніж у  $\text{CHCl}_3$ , і, отже, світло, випромінюване розчином у ДМФА, є більш монохроматичним.

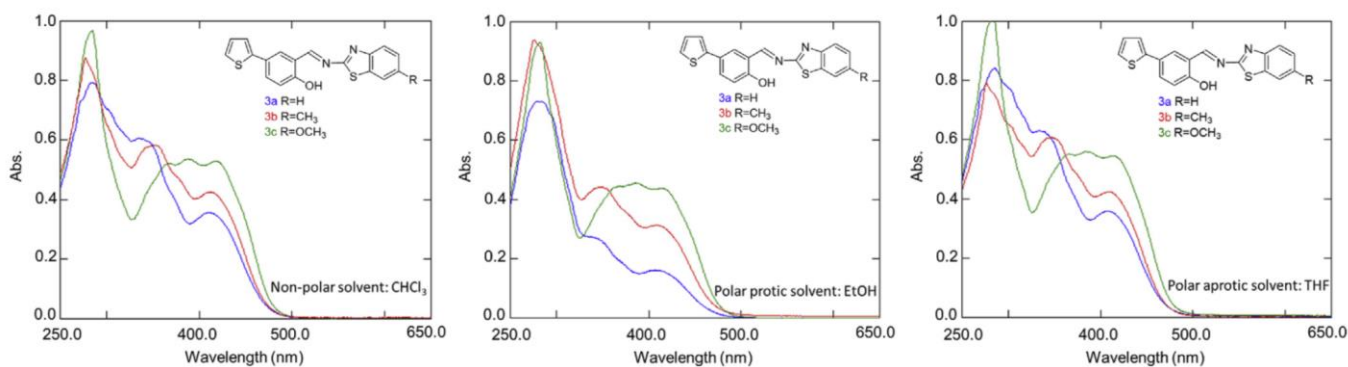


**Рисунок 9.** Нормалізовані спектри фотолюмінесценції 4-НВАЕВТ у ДМФА (а,  $\lambda_{\text{Ex}}$  460 нм), О-4-НВАЕВТ у  $\text{CHCl}_3$  (б,  $\lambda_{\text{Ex}}$  336 нм) та О-4-НВАЕВТ у ДМФА (в,  $\lambda_{\text{Ex}}$  460 нм).

Результатами досліджень турецьких вчених став синтез оліго(азометинового ефіру) з бензотіазольними фрагментами, а також подальші дослідження [6]. Вимірювання флуоресценції показали, що олігомер

має відмінні емісійні характеристики. О-4-НВАЕВТ показав сольватохромний фотолюмінісцентний ефект. Крім того, О-4-НВАЕВТ був випромінювачем зеленого світла з відносно високим флуорисцентним квантовим виходом в матриці ПММА, тоді як мономер випромінював синє світло з низьким квантовим виходом в аналогічних умовах. Відповідно, О-4-НВАЕВТ може бути використаний як альтернативний PLED для зеленого кольору. Олігомер також має хорошу розчинність та гарні показники в термічних та оптичних властивостях, що в результаті може знайти практичне застосування в приладобудуванні [6].

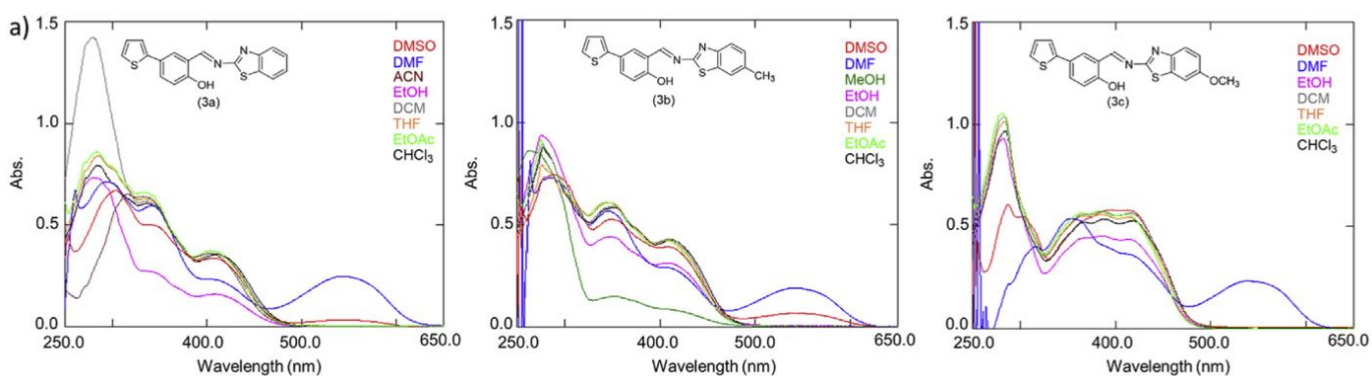
Інше дослідження показує яким чином різні розчинники впливають на спектри поглинання сполук з різними замісниками.



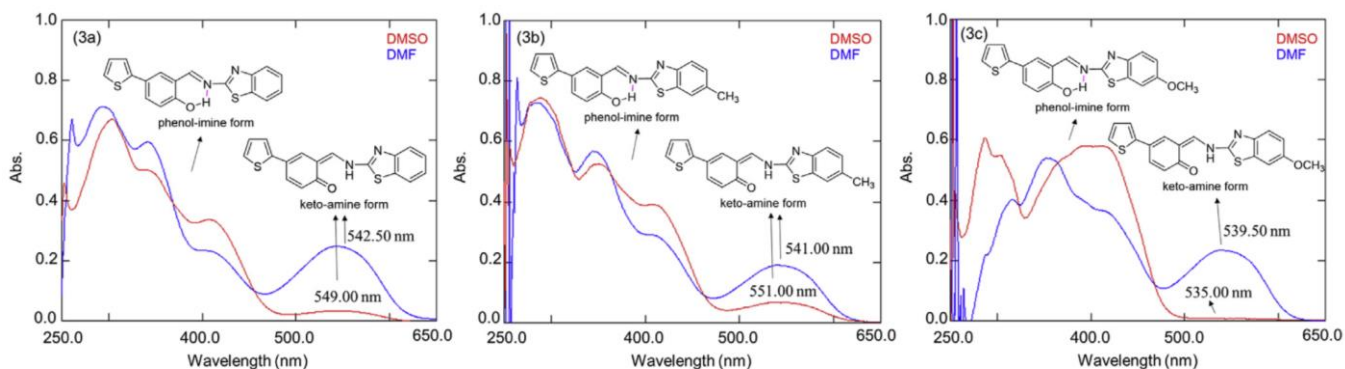
**Рисунок 10. УФ-спектри поглинання азометинів**

На Рисунку 10 наведено УФ-спектри поглинання азометинів 3а, 3б та 3с у неполярному (CHCl<sub>3</sub>), полярному протонному (EtOH) та полярному апротонному (ТГФ) розчинниках, відповідно. Як видно з Рисунку 10, смуги поглинання 3с із замісником -OCH<sub>3</sub> у цих розчинниках зміщуються до значно більшої довжини хвилі (червоне зміщення) порівняно зі смугами поглинання 3а і 3б.

Як видно з *Рисунку 11*, електронні спектри поглинання азометинів у різних розчинниках містять чотири (для 3a-3b) або п'ять (для 3c) електронних смуг. Смуги між 262.00 і 317.00 нм можна віднести до  $\pi$ - $\pi^*$  електронних переходів, що виникають внаслідок делокалізації в ароматичних тіофеновому, феніловому і бензотіазольному кільцях. Теоретично розраховано, що ці смуги знаходяться в діапазоні 305.83-320.36 нм. Смуги  $\pi$ - $\pi^*$  електронного переходу азометину (-HC=N-) з'являються при 332.00-369.00 нм. Смуги в області 402.50-419.50 нм можна віднести до переходів, зумовлених спряженням азометинової групи (-HC=N-) з ароматичними фенільним і бензотіазольним кільцями та наявністю внутрішньомолекулярного водневого зв'язку між -OH і -HC=N-.



**Рисунок 11.** електронні спектри поглинання азометинів у різних розчинниках



**Fig. 4.** Experimental UV-Vis spectra of **3a-3c** in DMSO and DMF ( $C = 3 \times 10^{-5}$  M).

**Рисунок 12.** УФ-спектри азометинів у ДМСО та ДМФ

Якщо більш детально роздивитись смуги в ДМСО та ДМФА (Рисунок 12), то можна стверджувати, що ці смуги є результатом  $n$ - $\pi^*$  електронного

переходу групи C=O кетоамінної таутомерної форми. Поява цих смуг може бути пов'язана зі зміщенням таутомерної рівноваги від фенол-імінної до кетоамінної форми. Було помічено, що інтенсивність цих смуг вища в ДМФА ( $\epsilon=38,25$ ), який має відносно нижчу полярність, ніж ДМСО ( $\epsilon=47,00$ ). Цей результат свідчить про те, що стабілізація полярної форми кетоаміну краще забезпечується в ДМФА, ніж у ДМСО. Відсутність таких смуг у розчинниках, відмінних від ДМСО та ДМФ, вказує на те, що За-3с віддають перевагу фенол-імінній формі в цих розчинниках [21].

## Розділ 2

### Експериментальна частина

#### 2.1. Синтез вихідних сполук і мономерів.

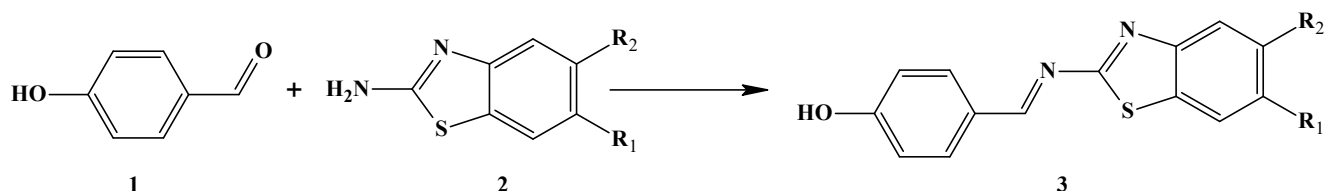


Схема 8. Загальна методика синтезу азометинів(3а-3g)

Речовина	R	Колір	Вихід, %
3a	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =H	80	жовтий
3b	R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =H	72.5	жовтий
3c	R <sub>1</sub> =t-Bu, R <sub>2</sub> =H	66	жовтий
3d	R <sub>1</sub> =F, R <sub>2</sub> =H	57.5	жовтий
3e	R <sub>1</sub> =CF <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =H	60	зелений
3f	R <sub>1</sub> =Br, R <sub>2</sub> =H	70.6	жовтий
3g	R <sub>1</sub> =H, R <sub>2</sub> =Br	68.3	жовтий

До одного еквіваленту 1,3-бензотіазол-2-аміну (2) додаємо 1.1 еквівалент 4-гідроксибензальдегіду (1) в етанолі. Після повного розчинення компонентів суміші додаємо каталітичну кількість *para*-толуолсульфокислоти та лишаємо кип'ятитись на 12 годин. Через 12 годин даємо реакційній суміші повністю охолонути. Осад, що утворився, відфільтруємо, промиваємо невеликою кількістю етанолу та сушимо за допомогою роторного випаровувача. Отримуємо жовтий порошок для усіх сполук окрім 3e з виходами 57-80%.

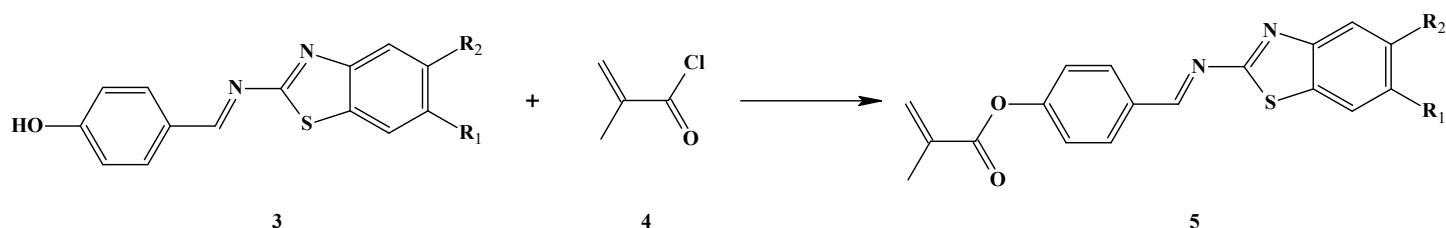


Схема 9. Загальна методика синтезу мономерів (5а-5g)

Речовина	R	Колір	Вихід, %
5a	$R_1=H, R_2=H$	70	жовтий
5b	$R_1=CH_3, R_2=H$	64	жовтий
5c	$R_1=t-Bu, R_2=H$	30	жовтий
5d	$R_1=F, R_2=H$	77	жовтий
5e	$R_1=CF_3, R_2=H$	23	жовтий
5f	$R_1=Br, R_2=H$	32	жовтий
5g	$R_1=H, R_2=Br$	57	жовтий

До речовин 3a-3g у дихлорметані додаємо 1.4 еквіваленти триетиламіну та охолоджуємо до  $-5...0^{\circ}C$ . При охолодженні додаємо по краплях 1.2 еквіваенти ХМАК, слідкуючи за температурою. Після повного додавання ХМАК лишаємо реакційну суміш на 12 годин. Через 12 годин відфільтровуємо осад гідрохлориду триетиламіну. Фільтрат упарюємо на роторному випаровувачі та перекристалізуємо в ізопропиловому спирті. Осад, що утворився після перекристалізації відфільтровуємо та промиваємо невеликою кількістю ізопропанолу, після чого сушимо за допомогою роторного випаровувача. Отримуємо жовтий порошок для усіх сполук з виходами 23-77%.

## Розділ 3

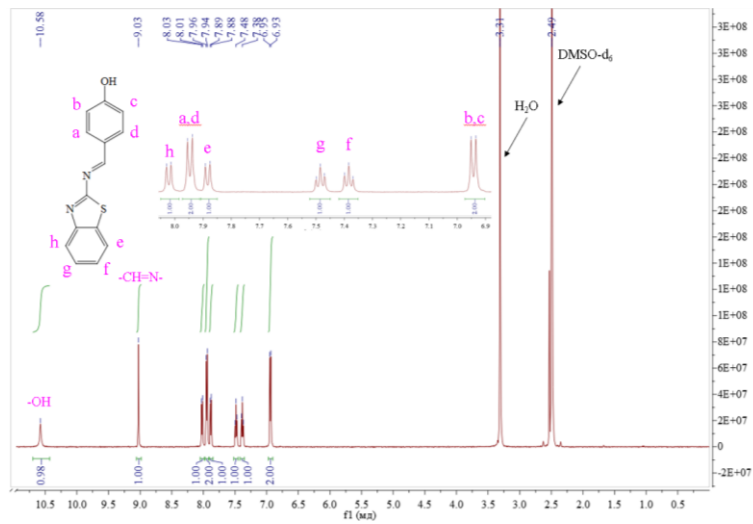
### Обговорення експериментальних даних

#### 3.1 Оптимізація синтезу вихідних азометинів та метакрилових похідних

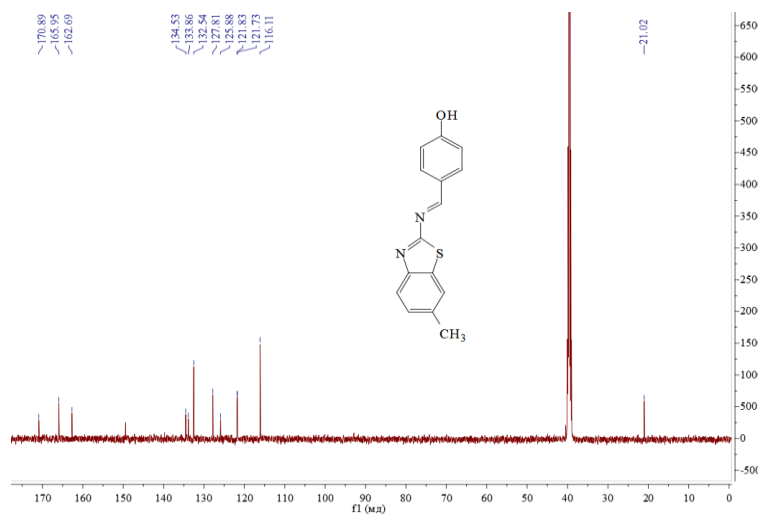
Була одержана серія азометинів складу 4-((бензо[d]тіазол-2-іліміно)метил)фенолів за схемою, наведеною в попередньому розділі. Виходи варіюються від 57% для фторзаміщеного та до 80% для незаміщеного іміну. Збільшення виходу можна спостерігати при переході від акцепторних до донорних замісників. Таким чином можна також пояснити відсутність продукту при конденсації 4-гідроксибензальдегіду з 4-((6-нітробензо[d]тіазол-2-іліміно)метил)фенолом, адже по-перше нітро група є сильним акцептором, а по-друге вихідна речовина не розчинялась в спирті. Попередні спроби проацилювати 4-гідроксибензальдегід хлорангідридом метакрилової кислоти та сконденсувати отриману сполуку в основу Шиффа не дали позитивного результату.

Була також одержана серія мономерів типу метакрилових похідних 4-((бензо[d]тіазол-2-іліміно)метил)фенолів за схемою наведеною в попередньому розділі. Виходи варіюються від 23% для трифторзаміщеного та до 77% для монофторзаміщеного азометину. Такі виходи, окрім впливу замісника, можна також пояснити поганою розчинністю вихідної основи Шиффа в розчиннику, в якому ставилась реакція, в даному випадку це дихлорметан. Погані виходи та низька чистота для трет-бутилзаміщеного азометину можна додатково пояснити об'ємністю трет-бутилового замісника.

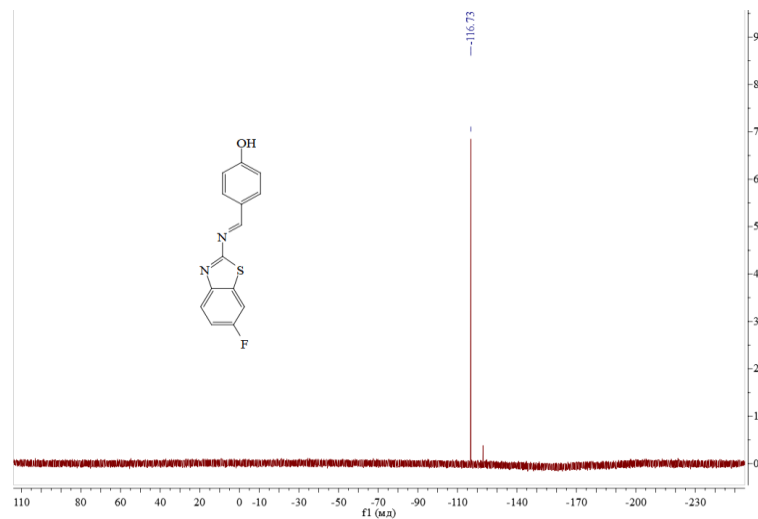
Будова усіх сполук була доведена за допомогою ЯМР спектроскопії. Для  $^1\text{H}$  спектрів спостерігається характерний азометинівий синглет на приблизно 9 мд, що цілком відповідає літературним даним.



**Рисунок 13.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр речовини 3a**



**Рисунок 14.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр речовини 3b**



**Рисунок 15.  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектр речовини 3d**

Порівнюючи вплив замісника на положення імінової групи в спектрі можна сказати, що найменше в область слабого поля зміщують сполуки з

донорною природою замісника, такі як метил- та *трет*-бутилзаміщені, а саме 8.996 для  $^1\text{H}$  та 162.7 для  $^{13}\text{C}$ . Найбільше в слабке поле зміщує  $\text{CF}_3$ -заміщений азометин, а саме 9.080 та 163.71 відповідно, що цілком відповідає літературним даним.

Речовина	R	Сигнал CH=N $^1\text{H}$ ЯМР, ppm	Сигнал CH=N $^{13}\text{C}$ ЯМР, ppm
3a	$\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{H}$	9,027	162,82
3b	$\text{R}_1=\text{CH}_3, \text{R}_2=\text{H}$	8,997	162,70
3c	$\text{R}_1=t\text{-Bu}, \text{R}_2=\text{H}$	8,996	162,70
3d	$\text{R}_1=\text{F}, \text{R}_2=\text{H}$	9,007	163,40
3e	$\text{R}_1=\text{CF}_3, \text{R}_2=\text{H}$	9,080	163,71
3f	$\text{R}_1=\text{Br}, \text{R}_2=\text{H}$	9,023	162,72
3g	$\text{R}_1=\text{H}, \text{R}_2=\text{Br}$	9,020	163,09

Мономери були охарактеризовані за допомогою ЯМР спектроскопії. Характерне положення для подвійного зв'язка метакрилового фрагменту знаходиться на 5.94-6.32мд, що відповідає літературним даним.

Будова також підтверджена за допомогою  $^{13}\text{C}$  та  $^{19}\text{F}$  спектрів.

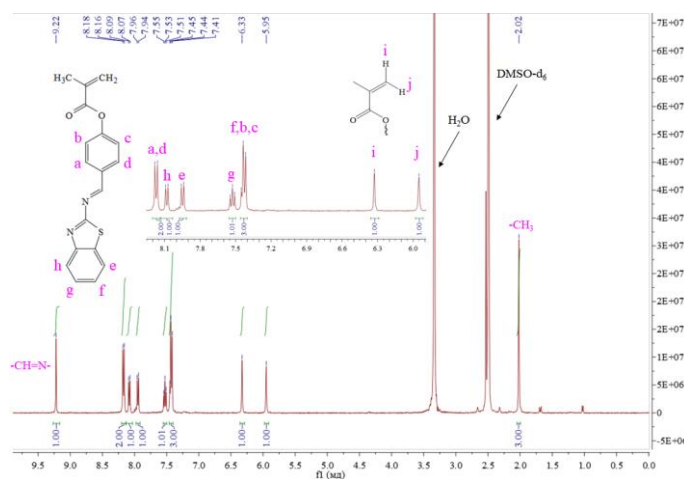
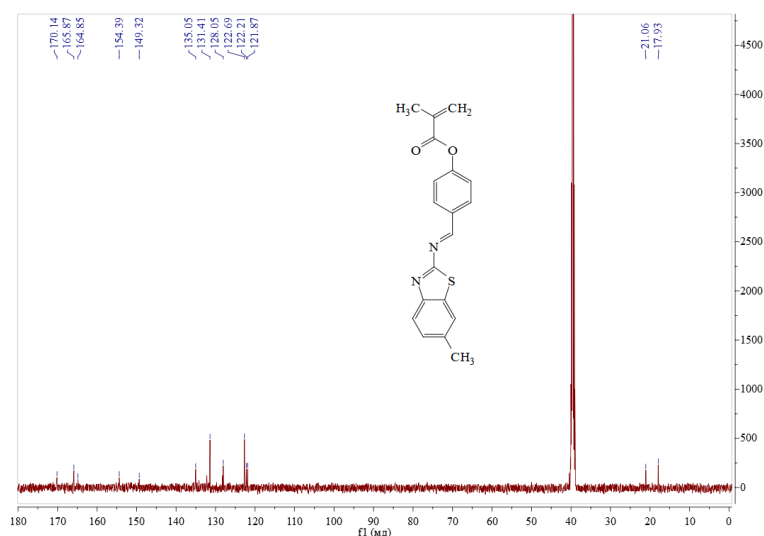
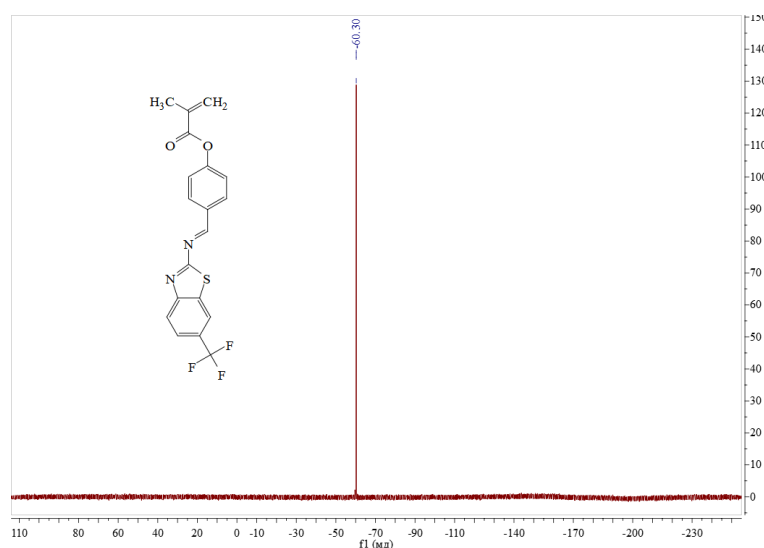


Рисунок 16.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр речовини 5a



**Рисунок 17.  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр речовини 5b**

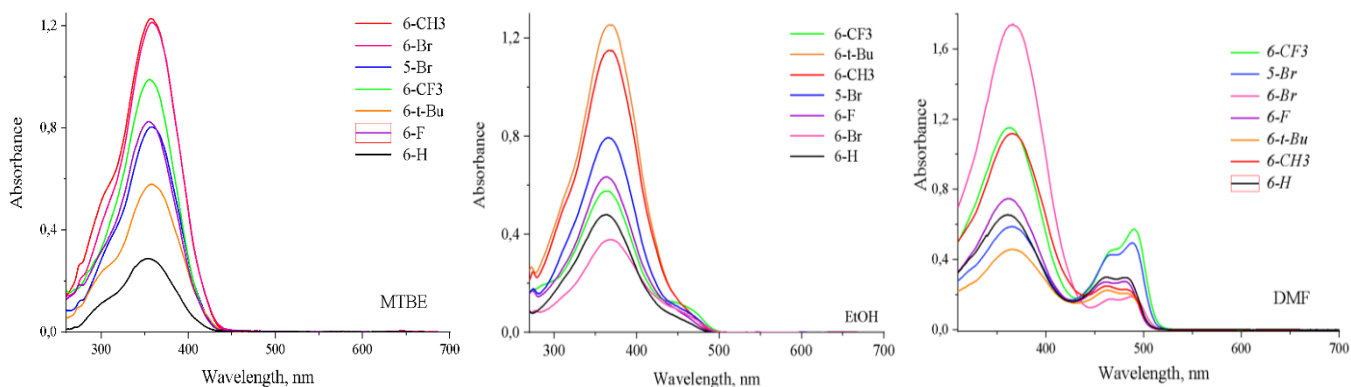


**Рисунок 18.  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектр речовини 5e**

### 3.2 Дослідження сольватохромії

Було досліджено сольватохромні властивості серії досліджуваних За-3g сполук. Для цього була обрана серія розчинників, що відрізняються за своєю полярністю а також за своєю властивістю віддавати або приймати протон. У таких розчинниках, як ТГФ та МТБЕ, спостерігається один максимум в області 360 нм, в полярному протонному етанолі максимум знаходиться на  $\approx 365\text{нм}$ , тобто відбувається батохромний зсув або так званий позитивний сольватохромізм. В полярному апротонному ДМФА з'являється другий максимум – тобто спостерігаються максимуми при  $\approx 363\text{нм}$  та 462 - 492 нм. Дані наведені у таблиці нижче та візуалізовані як спектри на *Рисунку 19*.

Полярність		MTBE		ТГФ		Дихлорметан		ДМФА		ДМСО		Ацетонітрил		Етанол	
		0.124		0.207		0.327		0.386		0.444		0.460		0.654	
		апротонний		апротонний		апротонний		апротонний		апротонний		апротонний		протонний	
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>	λ <sub>1</sub>	λ <sub>2</sub>
H	H	354	-	357	-	354	-	361	462	363	-	354	-	362	-
CH <sub>3</sub>	H	357	-	360	-	359	-	365	463	369	-	357	-	367	-
t-Bu	H	357	-	360	-	361	-	366	463	369	-	357	-	370	-
F	H	354	-	358	-	354	-	362	480	364	-	355	-	364	-
CF <sub>3</sub>	H	355	-	360	-	353	-	362	492	365	-	355	-	364	-
Br	H	357	-	362	-	357	-	366	489	367	-	357	-	370	-
H	Br	358	-	360	-	356	-	365	488	368	-	356	-	365	-

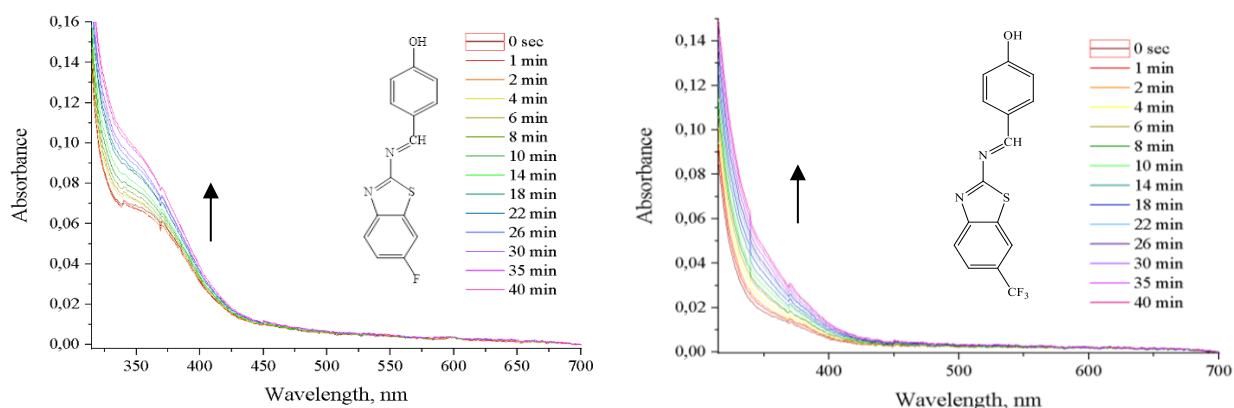


**Рисунок 19. Електронні спектри поглинання азометинів у різних розчинниках**

### 3.3 Дослідження фотоіндукованої ізомеризації в плівках

Початково фотоіндукована ізомеризація сполук була досліджена в розчинах. При опроміненні слабкими джерелами опромінення (світлодіод з максимумом випромінювання 390 нм) сполуки не давали явних змін в спектрах поглинання, що могли б відповідати ізомеризації, а при опроміненні більш потужними джерелами (ртутна лампа з максимумом випромінювання 254 нм) сполуки зазнавали небажаних процесів по типу деструкції. В подальшому всі сполуки були дослідженні в плівках. Для приготування плівок потрібно було розчинити полістирол в дихлоретані, додати 5% масових

речовини та рівномірно нанести на скельце. В процесі опромінення сполуки зазнавали ізомеризації, що можна спостерігати на рисунках нижче.



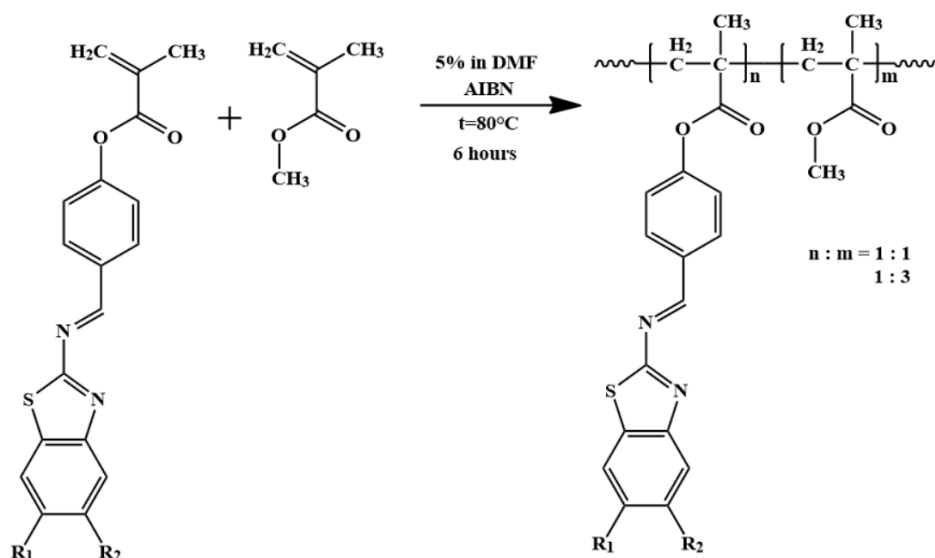
**Рисунок 20. Електронні спектри індукованої фотоізомеризації азометинів у плівках**

Було встановлено константи швидкостей фотоіндукованої ізомеризації сполук в плівках, що становить приблизно  $10^{-4}$  ступеня для більшості сполук. Найшвидше ізомеризується ( $R_1=H$ ,  $R_2=Br$ )-заміщений імін, найповільніше —  $CF_3$ -заміщений імін.

сполука	константа швидкості, $s^{-1}$	довжина хвилі, нм
$R_1=CF_3$ , $R_2=H$	$9,76815 \cdot 10^{-4}$	350
$R_1=CH_3$ , $R_2=H$	$7,03167 \cdot 10^{-4}$	345
$R_1=F$ , $R_2=H$	$8,73061 \cdot 10^{-4}$	350
$R_1=Br$ , $R_2=H$	$8,81753 \cdot 10^{-4}$	350
$R_1=t-Bu$ , $R_2=H$	$9,37609 \cdot 10^{-4}$	350
$R_1=H$ , $R_2=H$	0,00269	350
$R_1=H$ , $R_2=Br$	0,00649	350

### 3.4. Дослідження термоініційованої полімеризація мономерів

Виходячи з літературних даних [19] сполуки даного типу мають добре полімеризуватись.



**Схема10. Загальна схема синтезу гомо- та кополімерів.**

Дослідження кінетики радикальної термоініційованої гомо- та кополімеризації проводили за стандартних умов, а саме у 5% розчині ДМФА з додаванням 1% мас. ініціатора АІБН при 80°. 10% розчин не підходив для даного дослідження, адже мономери не до кінця розчинялись. Дилатометричне дослідження показувало значну контракцію, що давало можливість думати, що полімеризація йде. За результатами дослідів не вдалось висадити в значній кількості полімер, висаджені мікрокількості являли собою кополімер метилметакрилату з метакрильованим 4-гідроксибензальдегідом. Заміна класичного ДМФА на толуол так само не дало бажаного результату. Донорні або акцепторні замісники не впливають на хід полімеризації, що говорить про те, що дані мономери не є стабільними за даних умов реакції, при чому відбувається деструкція на межі з полімеризацією.

## Висновки

1. Показана можливість синтезу гідрокси-похідних 5- та 6- заміщених імінобензотіазолів з високими значеннями виходу;

2. Швидкість фотоіндукованої ізомеризації в розчинах відносно низька, що можна віднести до високої швидкості зворотньої цис-транс ізомеризації, в той час як у плівках константа швидкості становить  $\sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ;

3. Досліджувані сполуки проявляють сольватохромні властивості у розчинниках, таких як ДМФА та ДМСО;

4. Показано, що у 5% розчині ДМФА мономери не схильні до гомо- та кополімеризації з ММА. Під час термоініційованого процесу спостерігається деструкція метакрилового мономера з утворенням полімеру на основі похідної бензальдегіду.

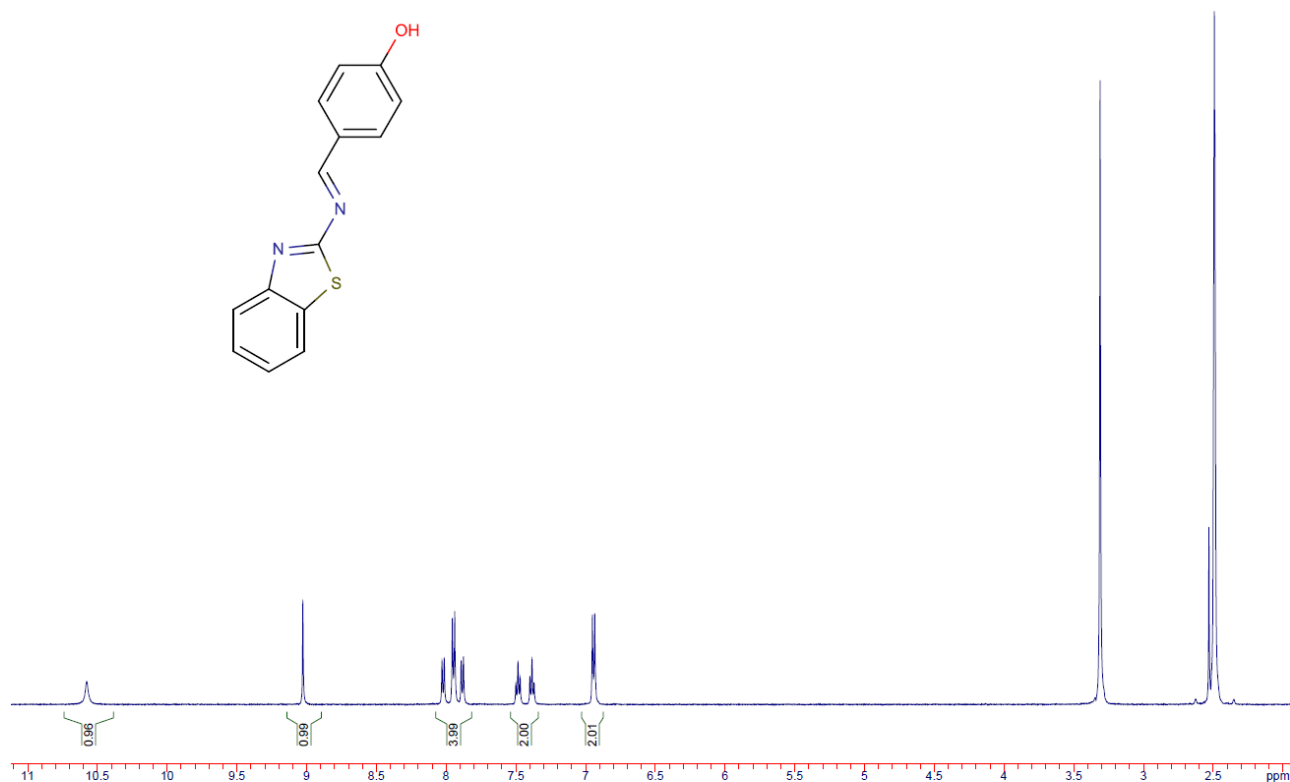
## Використана література

- [1] T.-M. Koh, S.-T. Ha, G.-Y. Yeap, H.-C. Lin, New mesomorphic benzothiazol derivatives: Synthesis and characterization, *Chinese Chemical Letters* 24 (2013) 926–928. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2013.06.006>.
- [2] Md.R. Karim, R. Yahya, Md.R.K. Sheikh, N.M. Salleh, A. Hassan, H.N.M. Ekramul Mahmud, Synthesis, thermal stability, optical and electrochemical properties of halogen terminated azo-benzothiazole mesogen containing smectic side chain liquid crystalline polymers, *J Polym Res* 21 (2014) 487. <https://doi.org/10.1007/s10965-014-0487-3>.
- [3] K.-L. Foo, S.-T. Ha, G.-Y. Yeap, H.-C. Lin, Mesomorphic behaviors of a series of heterocyclic benzothiazole-imine-ester-based liquid crystals, *Phase Transitions* 92 (2019) 87–99. <https://doi.org/10.1080/01411594.2018.1552272>.
- [4] K. Görgün, H.C. Sakarya, M. Özkütük, The Synthesis, Characterization, Acid Dissociation, and Theoretical Calculation of Several Novel Benzothiazole Schiff Base Derivatives, *J. Chem. Eng. Data* 60 (2015) 594–601. <https://doi.org/10.1021/je500679w>.
- [5] Y. Hou, Z. Li, J. Hou, P. Shi, Y. Li, M. Niu, Y. Liu, T. Han, Conditional mechanochromic fluorescence with turn-on response: A new way to encrypt and decrypt binary data, *Dyes and Pigments* 159 (2018) 252–261. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.037>.
- [6] M. Yildirim, İ. Kaya, A green light emitting polymer in a PMMA matrix: oligo(azomethine-ether) \newlinewith benzothiazole moieties, *Turk J Chem* 39 (2015) 217–234. <https://doi.org/10.3906/kim-1405-66>.
- [7] Z. Benková, I. Černušák, P. Zahradník, Theoretical study of static electric properties of benzothiazole containing push–pull systems as potential candidates for NLO materials, *Struct Chem* 17 (2006) 287–300. <https://doi.org/10.1007/s11224-006-9033-1>.
- [8] K. Kloc, E. Kubicz, J. Młochowski, L. Syper, Synthesis of 2-Alkyl-3-aryloxaziridines, *Synthesis* 1987 (1987) 1084–1087. <https://doi.org/10.1055/s-1987-28176>.

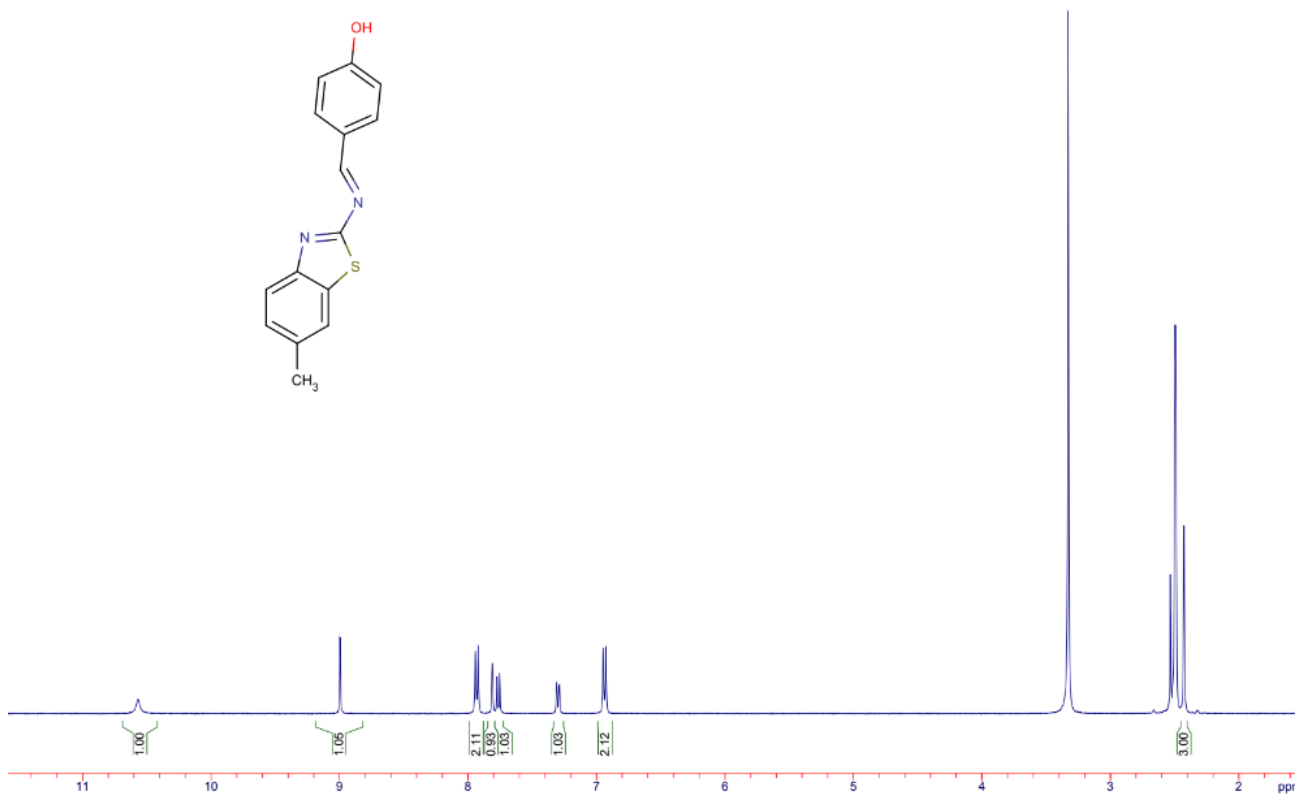
- [9] K.P. Guzen, A.S. Guarezemini, A.T.G. Órfão, R. Cella, C.M.P. Pereira, H.A. Stefani, Eco-friendly synthesis of imines by ultrasound irradiation, *Tetrahedron Letters* 48 (2007) 1845–1848. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2007.01.014>.
- [10] J. Schmeyers, F. Toda, J. Boy, G. Kaupp, Quantitative solid–solid synthesis of azomethines, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* (1998) 989–994. <https://doi.org/10.1039/a704633b>.
- [11] R.S. Varma, R. Dahiya, S. Kumar, Clay catalyzed synthesis of imines and enamines under solvent-free conditions using microwave irradiation, *Tetrahedron Letters* 38 (1997) 2039–2042. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(97\)00261-X](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(97)00261-X).
- [12] M.Á. Vázquez, M. Landa, L. Reyes, R. Miranda, J. Tamariz, F. Delgado, Infrared Irradiation: Effective Promoter in the Formation of *N* - Benzylideneanilines in the Absence of Solvent, *Synthetic Communications* 34 (2004) 2705–2718. <https://doi.org/10.1081/SCC-200026190>.
- [13] S.S. Thakkar, P. Thakor, A. Ray, H. Doshi, V.R. Thakkar, Benzothiazole analogues: Synthesis, characterization, MO calculations with PM6 and DFT, in silico studies and in vitro antimalarial as DHFR inhibitors and antimicrobial activities, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* 25 (2017) 5396–5406. <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2017.07.057>.
- [14] P. Sharma, A. Tripathi, P.N. Tripathi, S.K. Prajapati, A. Seth, M.K. Tripathi, P. Srivastava, V. Tiwari, S. Krishnamurthy, S.K. Shrivastava, Design and development of multitarget-directed *N*-Benzylpiperidine analogs as potential candidates for the treatment of Alzheimer’s disease, *European Journal of Medicinal Chemistry* 167 (2019) 510–524. <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.02.030>.
- [15] G. Galley, H. Stalder, A. Goergler, M.C. Hoener, R.D. Norcross, Optimisation of imidazole compounds as selective TAAR1 agonists: Discovery of RO5073012, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* 22 (2012) 5244–5248. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2012.06.060>.

- [16] A. Temperini, D. Aiello, F. Mazzotti, C.M. Athanassopoulos, P. De Luca, C. Siciliano, 2,3-Diaminopropanols Obtained from d-Serine as Intermediates in the Synthesis of Protected 2,3-l-Diaminopropanoic Acid (l-Dap) Methyl Esters, *Molecules* 25 (2020) 1313. <https://doi.org/10.3390/molecules25061313>.
- [17] C. Cimorelli, C. Bacchiocchi, M. Petroselli, M. Lippolis, D. Gentili, S. Gabrielli, Diastereoselective Synthesis of Secondary Propargylamines Exploiting CuI-Based Promoters and Determination of Their Relative Configuration by DFT-GIAO Conformational Analysis, *Synthesis* 55 (2023) 1241–1252. <https://doi.org/10.1055/a-1990-4867>.
- [18] M. Higuchi, K. Yamamoto, Oligophenylazomethines: synthesis, structure, electrochemical property and photocyclization, *Polymers for Advanced Techs* 13 (2002) 765–770. <https://doi.org/10.1002/pat.255>.
- [19] S.K. Park, J.Y. Do, J. Ju, S. Park, M. Kim, M. Lee, Transparent Nonlinear Optical Polymers for All-Optical Wavelength Converters in Optical Fiber Communications, *Macromol. Rapid Commun.* 24 (2003) 772–777. <https://doi.org/10.1002/marc.200350024>.
- [20] S.K. Park, J.Y. Do, J.J. Ju, S. Park, M. Kim, M.-H. Lee, Nonlinear optical polymer applicable for all-optical wavelength converters in communications bands near 1.5  $\mu\text{m}$ , *Materials Letters* 59 (2005) 2872–2875. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2005.04.032>.
- [21] E. Ermiş, K. Durmuş, Novel thiophene-benzothiazole derivative azomethine and amine compounds: Microwave assisted synthesis, spectroscopic characterization, solvent effects on UV–Vis absorption and DFT studies, *Journal of Molecular Structure* 1217 (2020) 128354. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128354>.

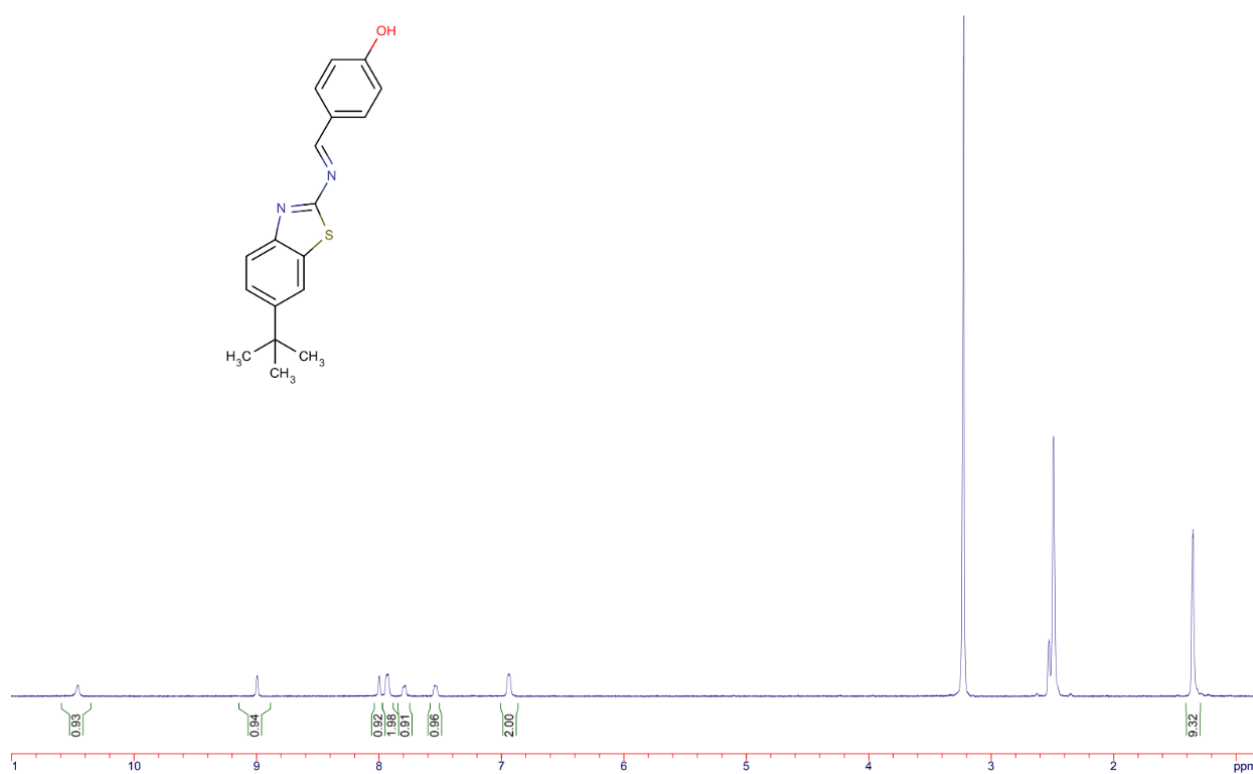
## Додатки



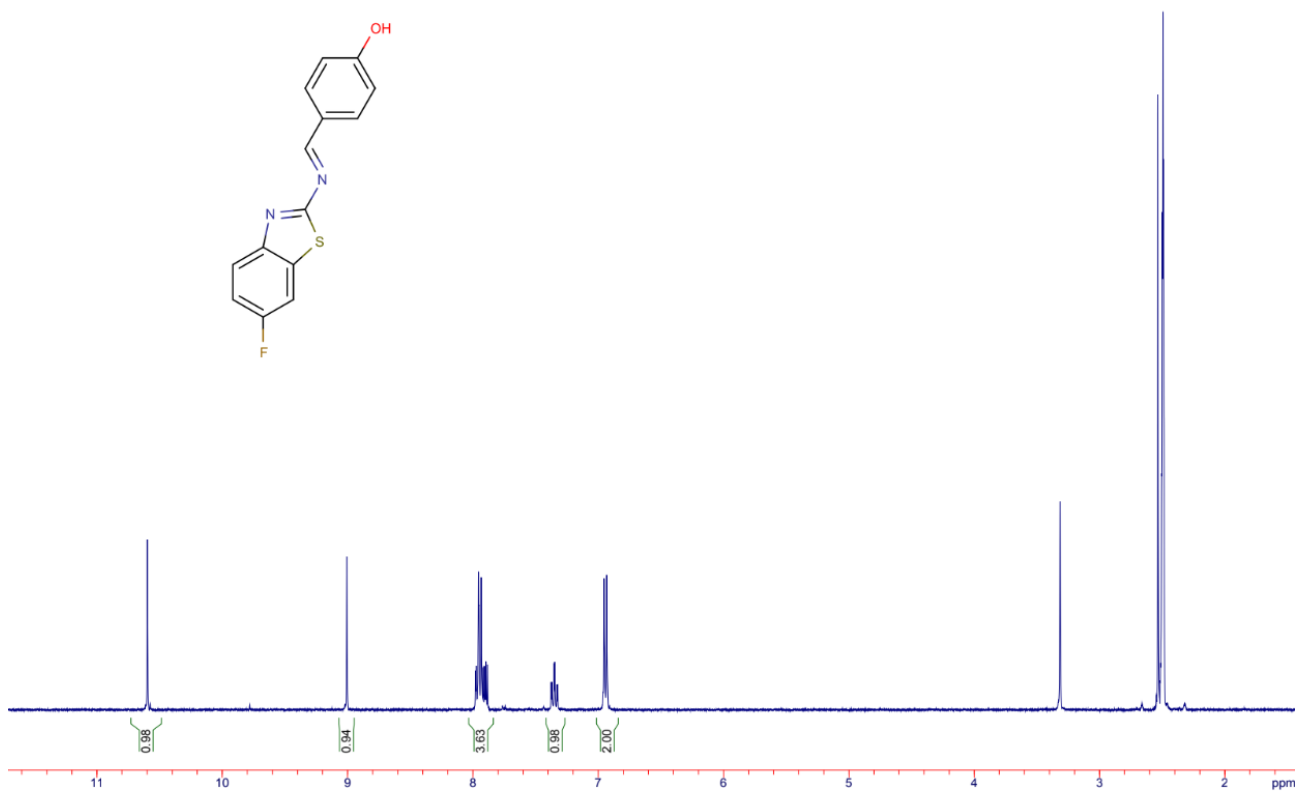
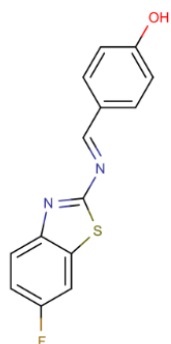
Додаток 1. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 3а



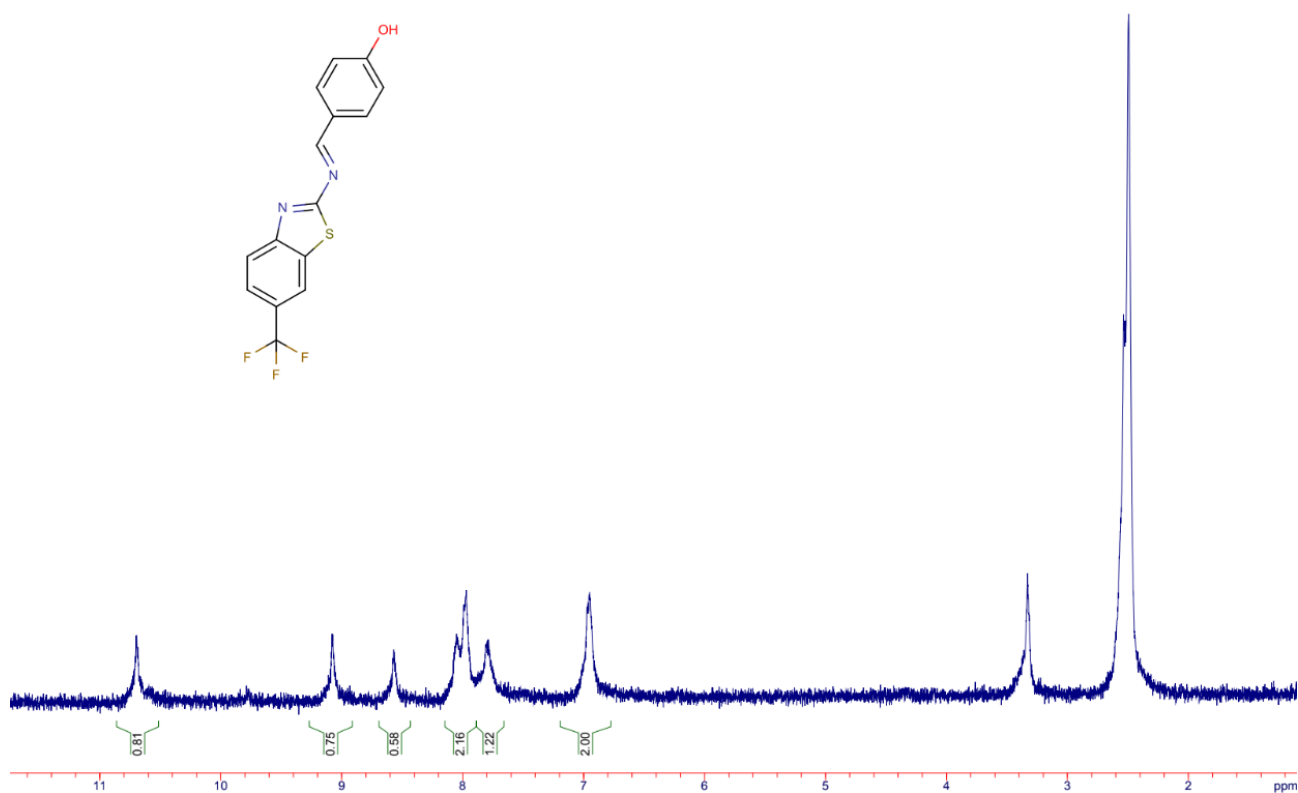
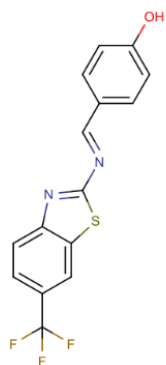
Додаток 2. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 3b



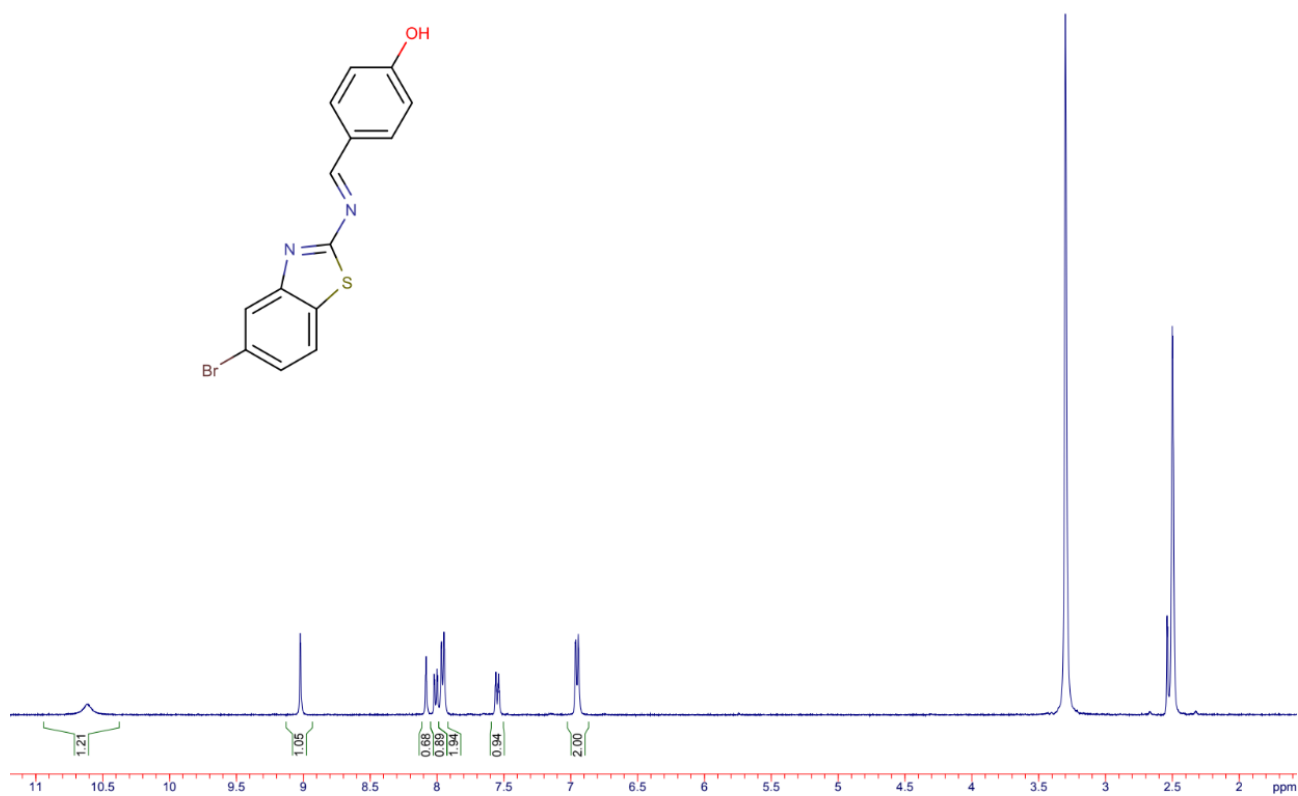
Додаток 3. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 3с



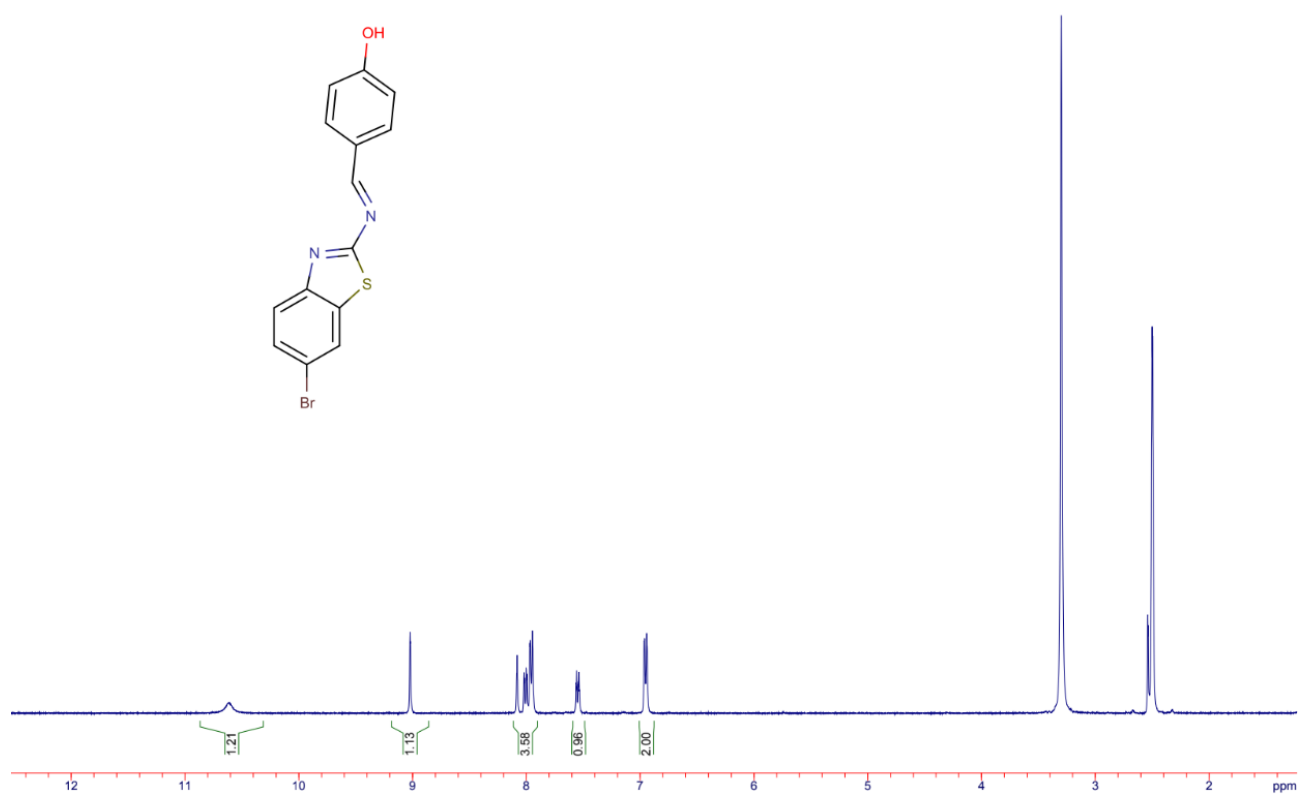
Додаток 4.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр речовини 3d



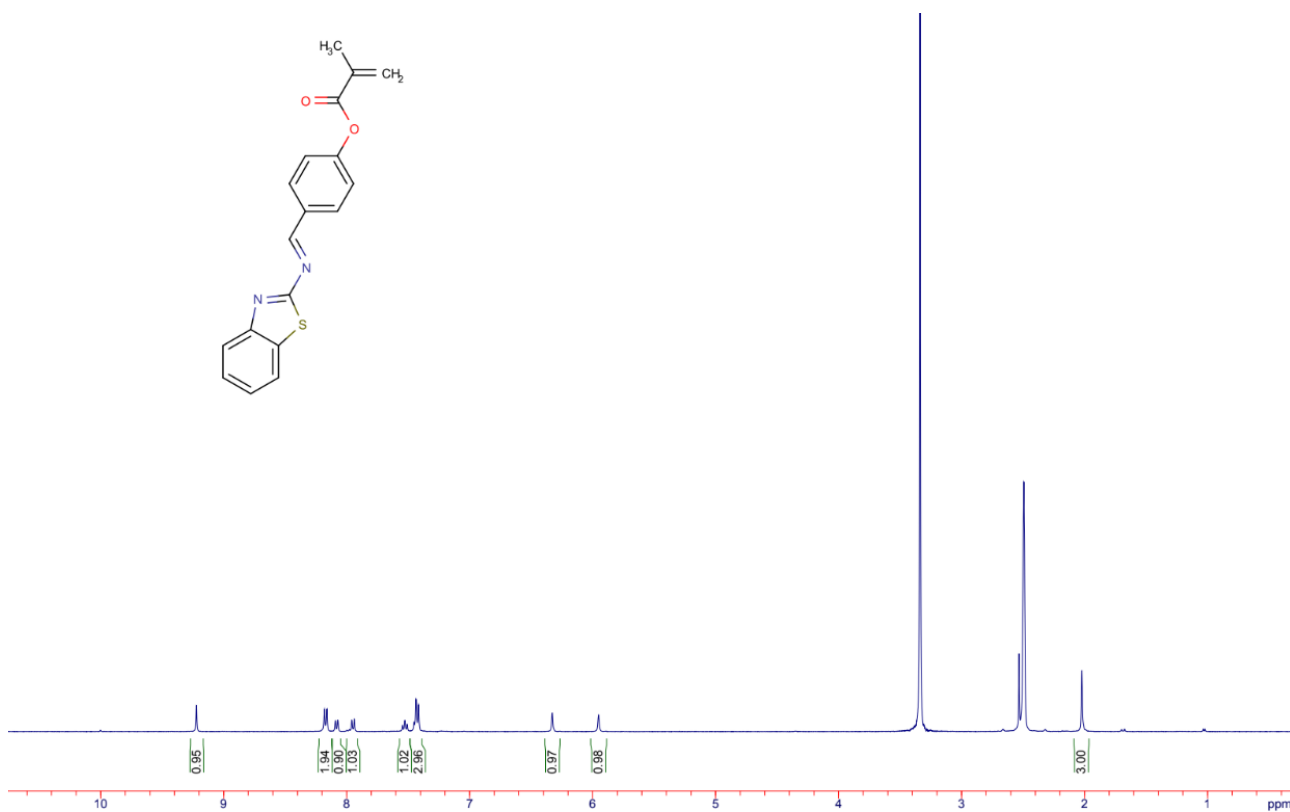
Додаток 5.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр речовини 3e



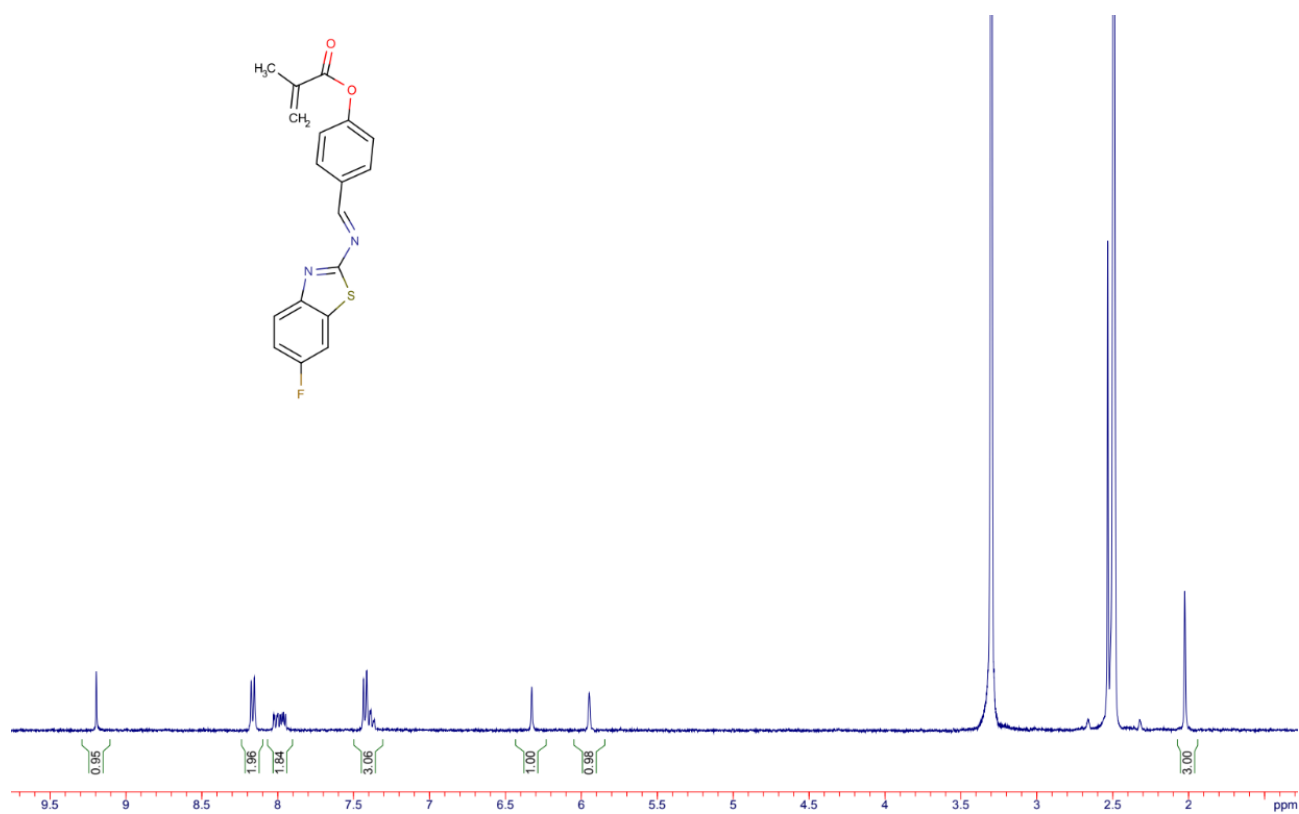
Додаток 6.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр речовини 3g



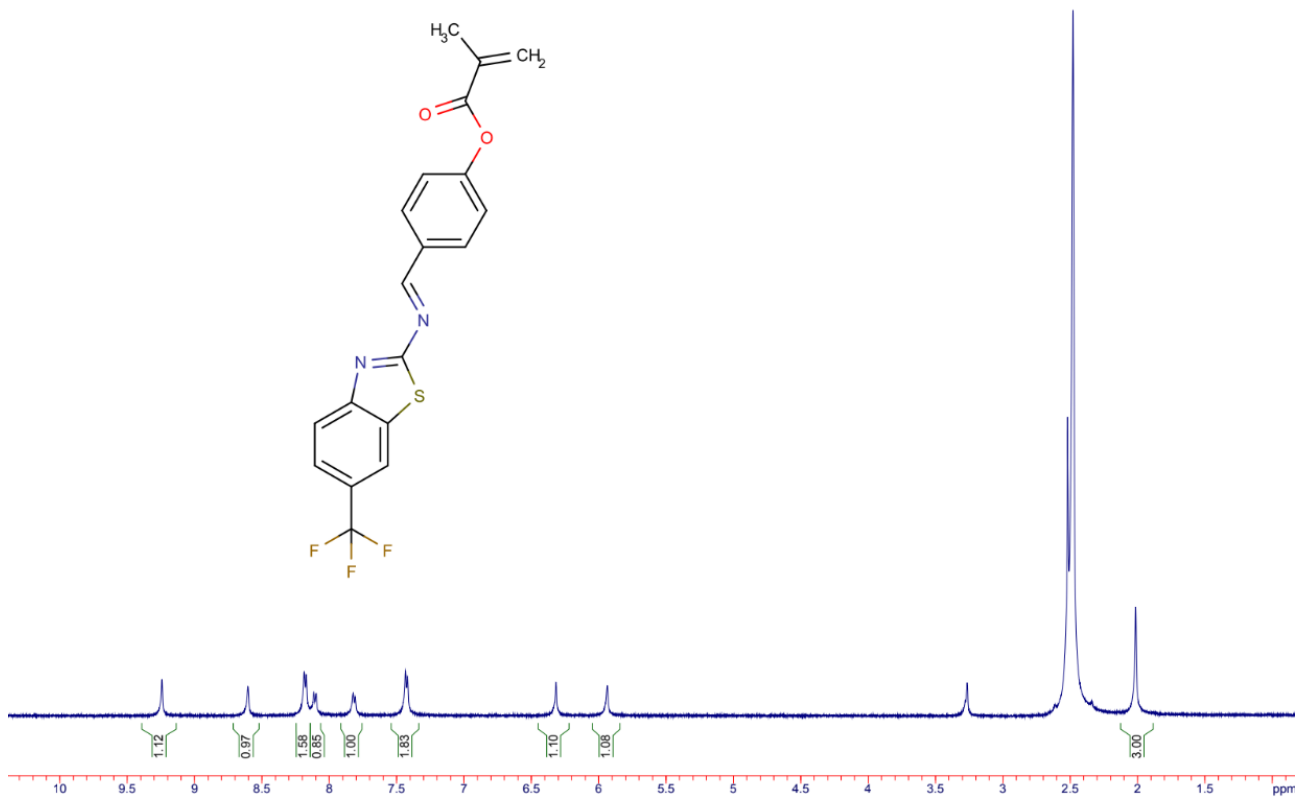
Додаток 7.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр речовини 3f



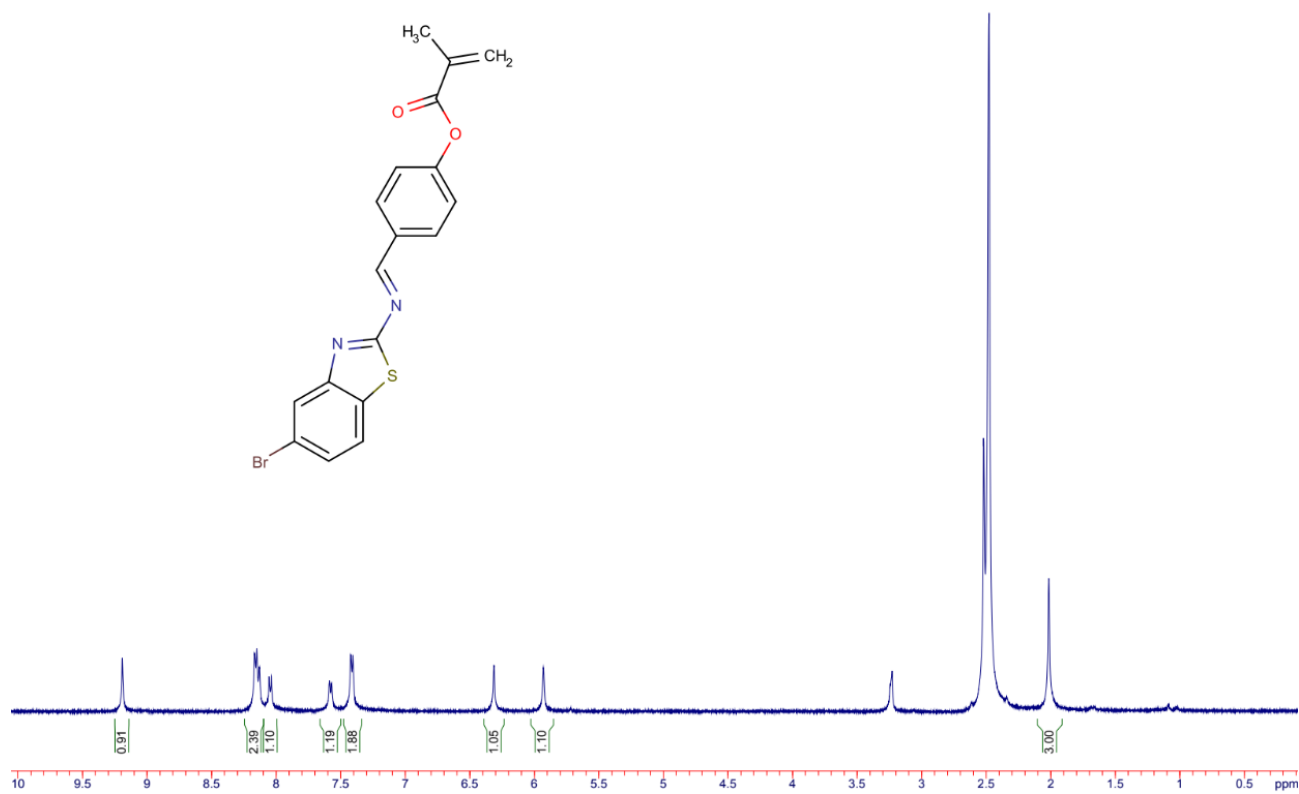
Додаток 8. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 5а



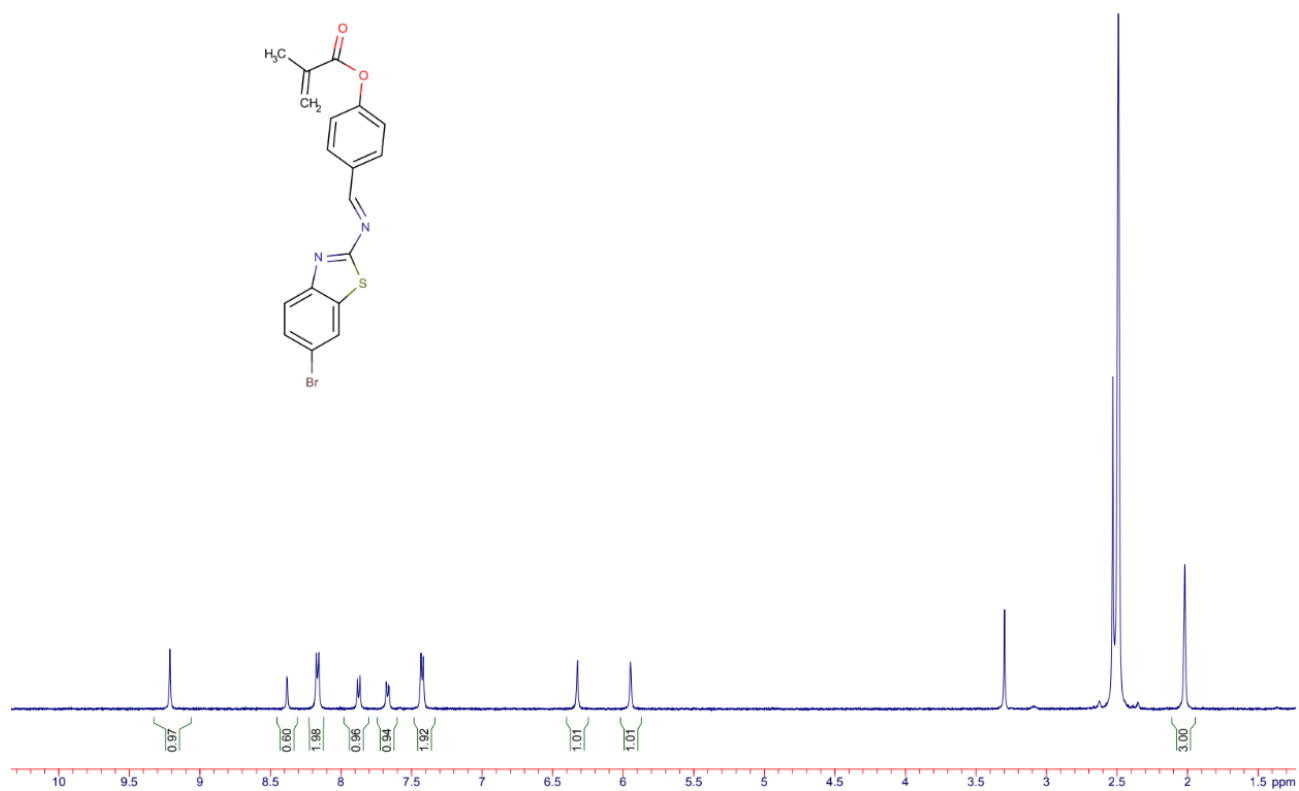
Додаток 9. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 5d



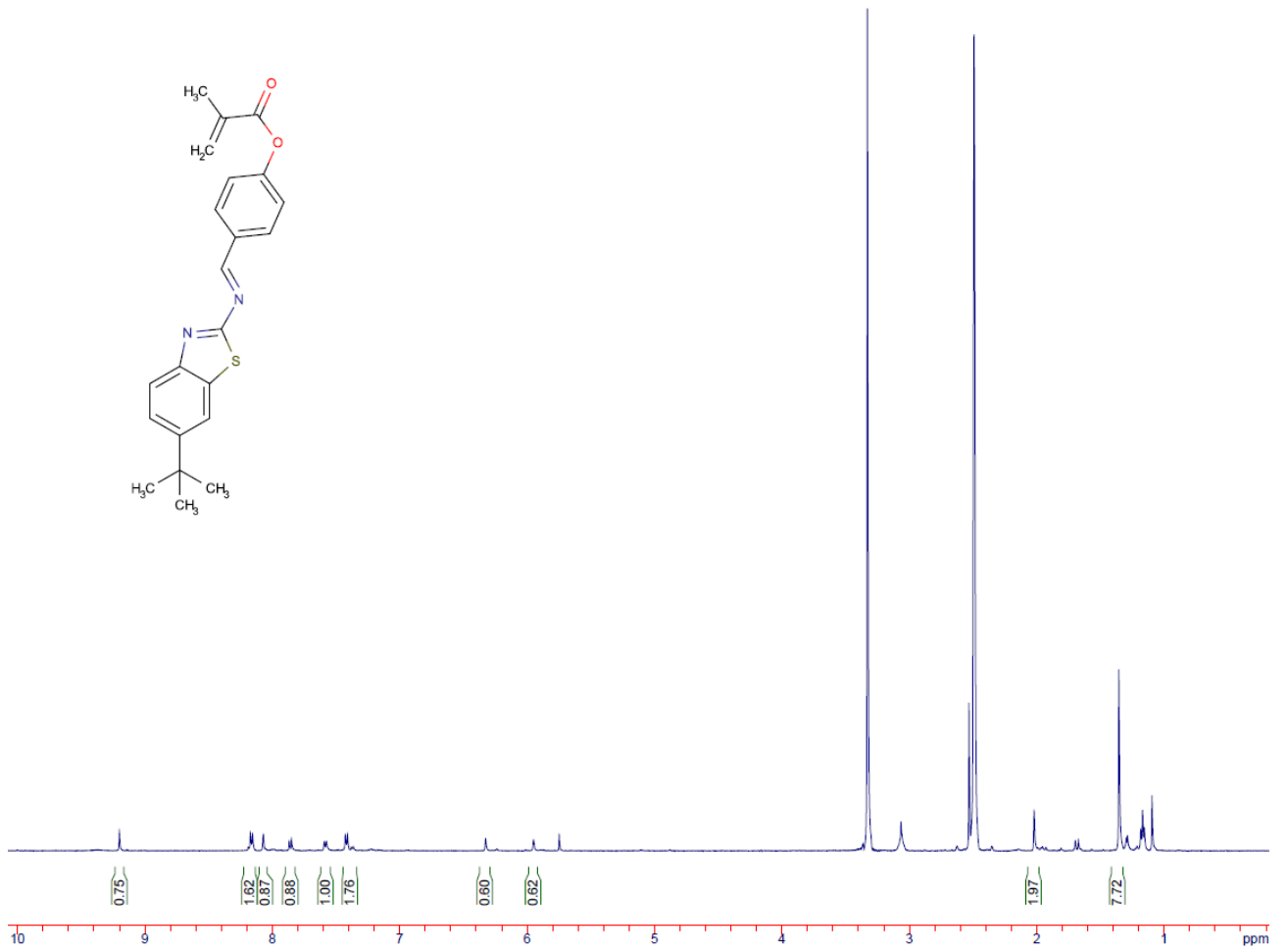
Додаток 10. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 5e



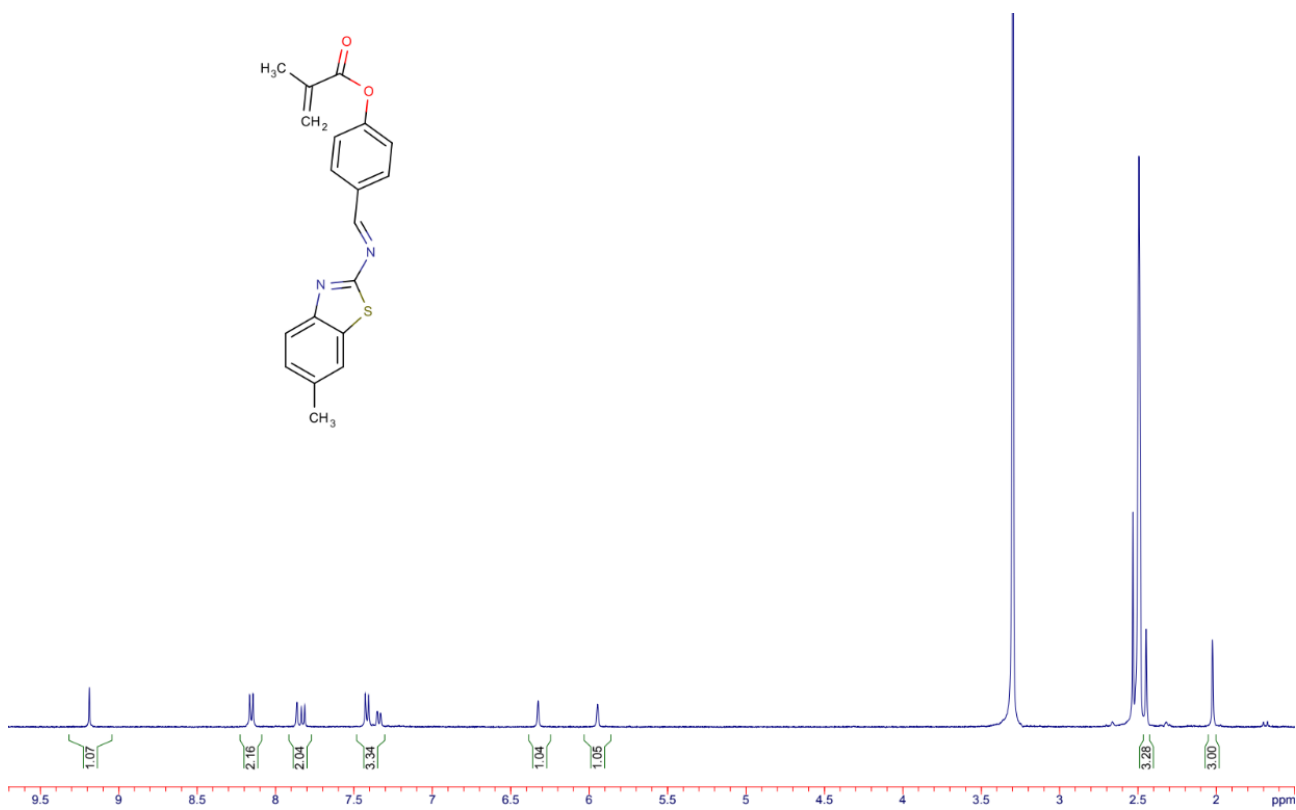
Додаток 11. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 5g



Додаток 12. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 5f



Додаток 13. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 5с



Додаток 14. <sup>1</sup>H ЯМР-спектр речовини 5b