

ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

КОВАЛЬЧУК АНДРІЙ ІВАНОВИЧ

УДК 678.746:547.556.3:66.095.34:547.63:547.539.1

ДИСЕРТАЦІЯ

**СИНТЕЗ, СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО
ІЗОМЕРНИХ ПОЛІАЗОМЕТИНІВ З АЗОГРУПАМИ В СВОЄМУ СКЛАДІ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Хімічні науки

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело _____ (Ковальчук А.І.)

Науковий керівник: Шевченко Валерій Васильович, член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

Київ - 2019

АНОТАЦІЯ

Ковальчук А. І. Синтез, структура та властивості фторованих в ядро ізомерних поліазометинів з азогрупами в своєму складі. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук. – Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України, Київ, 2019.

Дисертаційна робота присвячена розробленню способів синтезу нових фторованих в ядро азовмісних мономерів та отриманню на їхній основі азовмісних поліазометинів (Азо-ПАМ) з азогрупами і аліфатичними фрагментами в основному ланцюзі, дослідженню фізико-хімічних властивостей отриманих сполук, фотоіндукованого дихроїзму синтезованих полімерів та їхній здатності орієнтувати рідкі кристали.

Аналіз літературних даних показав, що існує два основних підходи введення до складу полімерів азо- і азометинових блоків. Перший з них – азометиновий, ґрунтується на використанні безпосередньо реакції утворення азометинових груп в реакціях формування полімерного ланцюга азо-азометинвмісних полімерів або полімераналогічних перетворень. В основі його лежить реакція азодіарилвмісних амінів з альдегідною групою, тому отримані зазначеним чином полімери по своїй суті є азовмісні поліазометини. Другий підхід до синтезу азо-азометинвмісних полімерів базується на застосуванні мономерів, що поєднують у своєму складі азо- і азометинові групи одночасно. Азометиновий підхід є класичним підходом отримання поліазометинів, він більш привабливий за рахунок своєї простоти, не передбачає функціоналізацію додатковими реакційноздатними групами вихідних мономерів.

Розроблено спосіб синтезу нових ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів (АБА) з тетрафторбензольними (АБА-I і АБА-II) та октафторбіфеніленовими фрагментами (АБА-III і АБА-IV). Синтез таких мономерів ґрунтується на реакції діазотування *пара*- і *мета*-ізомерних

перфторароматичних діамінів з подальшим азосполученням отриманих діазонієвих солей з саліциловим альдегідом. Характерною особливістю отриманих азосполук є одночасне поєднання в складі спряженого блоку електроноакцепторного тетрафторбензольного (ТФБ) або октафторбіфеніленового (ОФБ) фрагменту і двох типів реакційно-здатних груп (гідроксильної і альдегідної). З метою порівняння особливостей синтезованих АБА, що привнесені фторованою компонентою, вперше було розроблено спосіб синтезу нефторованого біс-гідроксибензальдегіду (Н-АБА). Будову синтезованих сполук доведено за допомогою методів ^1H , ^{19}F , ^{13}C ядерно-магнітного резонансу (ЯМР), інфрачервоної (ІЧ) та ультрафіолетової (УФ) спектроскопії. Включення до складу АБА перфторароматичних та ізомерних фрагментів, дозволило надати їм хорошу розчинність в органічних розчинниках, а також високу термічну стабільність (температура 5% втрати маси знаходиться в межах 263 – 325 °C).

Методами ЯМР та УФ спектроскопії встановлено, що отримані сполуки АБА-I – АБА-IV характеризуються високою оптичною чутливістю, на яку значний вплив мають тип розчинника, концентрація розчину, а також його рН. Встановлено, що змінюючи вище перераховані фактори, можливо, регулювати максимум поглинання АБА-I – АБА-IV в діапазоні 347 – 470 нм внаслідок формування гідразонних та іонізованих (сольових) форм, а також гідроген-зв'язуючих комплексів.

Для детального дослідження фотоізомеризаційних властивостей біфункціональних АБА-I – АБА-IV розроблено спосіб синтезу модельного моноазовмісного гідроксиальдегіду (М-ГА), який містить один 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегідний фрагмент. На прикладі отриманих азосполук встановлено, що тип розчинника, його рН впливають на їх фотоізомеризаційні властивості і не залежать від функціональності таких мономерів. Останнє може свідчити про те, що 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегідні фрагменти в складі АБА-I – АБА-IV

функціонують незалежно один від одного внаслідок їх ізоляції перфтороксифеніленовими фрагментами. Фотостаціонарний стан для АБА-IV і М-ГА в розчині хлороформу настає за 35 – 40 с, а знайдені константи швидкості фотоізомеризації першого порядку становлять $0,128 \pm 0,002$ і $0,111 \pm 0,002 \text{ с}^{-1}$ відповідно.

Синтезовані азохромофори є перспективними як низькомолекулярні допанти для створення полімерних композитів, які можуть бути застосовані в стимул-чутливих системах (оптичні перемикачі, датчики, дисплеї, голографічні решітки, нелінійно-оптичні та рідкокристалічні системи), а також для отримання широкого спектру поліконденсаційних полімерів.

В рамках азометинового підходу розроблено спосіб синтезу фторованих в ядро Азо-ПАМ, шляхом взаємодії ізомерних ТФБ- або ОФБ-вмісних біс-гідроксибензальдегідів з гексаметилендіаміном. Характерною особливістю синтезованих Азо-ПАМ є поєднання в одному ланцюгу спряження азо- і азометинової хромофорних груп, котрі чергуються з гнучкими розв'язками та ТФБ або ОФБ фрагментами. Показано, що одночасне поєднання некопланарних ароматичних кілець ОФБ та *мета*-феніленових та гнучких фрагментів в полімерному ланцюзі синтезованих Азо-ПАМ дозволяє покращити їхню розчинність та плівкотвірні властивості.

Згідно з даними ширококутового рентгенографічного аналізу встановлено, що *мета*-ізомерні полімери Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV характеризуються аморфною структурою, в той час як *пара*-ізомерні Азо-ПАМ-I та Азо-ПАМ-III мають шарувату аморфно-кристалічну структуру. Температури склування для синтезованих Азо-ПАМ методом диференційно сканувальної калориметрії були визначені тільки для представників, які отримані на основі *мета*-ізомерних АБА. Для Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV значення температури склування майже не відрізняють і становлять 133 і 135 °C відповідно.

Розроблено спосіб синтезу ізомерних модельних азо-азометинвмісних сполук (М-АА-I та М-АА-II) шляхом конденсації *пара*- і *мета*-ізомерних ТФБ-вмісних біс-гідроксибензальдегідів з 1-аміногексаном. Синтезовані хромофори М-АА-I та М-АА-II здатні до фотоіндукованої ізомеризації в розчинах (тетрагідрофуран та CHCl_3), а також проявляють позитивний сольватохромізм в середовищі високополярних розчинників (N,N-диметилацетамід, диметилсульфоксид) внаслідок формування таутомерних форм та гідроген-зв'язуючих комплексів.

Наявність у складі отриманих Азо-ПАМ гідроксильних груп дозволяє регулювати їх максимуми поглинання (в діапазоні 468 – 510 нм) в розчині під впливом зміни рН середовища внаслідок утворення іонізованих (сольових) і азоформ. Встановлено, що опромінення Азо-ПАМ ультрафіолетовим світлом (365 нм) в середовищі високополярних апротонних розчинників методом звичайної УФ спектроскопії не дозволяє зафіксувати їх різні фотостаціонарні стани. Тоді як на прикладі синтезованих модельних азо-азометинових хромофорів М-АА-I та М-АА-II, хімічна структура яких моделює структуру елементарних ланок ТФБ вмісних Азо-ПАМ показано, що в низькополярних розчинниках фотоіндуковані *транс-цис*-переходи фіксуються. Важливо, що фотоізомеризація азобензольних фрагментів Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV фіксується в їх тонких плівках отриманих методом спін-коутингу.

Встановлено, що при опроміненні поляризованим світлом полімери Азо-ПАМ набувають анізотропних властивостей, які являються стабільними в часі (зберігаються понад 3 місяців). Знайдено, що зміна двопротозаломлення плівки Азо-ПАМ-II складає величину $\sim 3 \times 10^{-3}$, тоді як для Азо-ПАМ-IV це значення складає $\sim 4 \times 10^{-3}$. Отримані експериментальні результати дають змогу припустити, що в плівках Азо-ПАМ-IV при релаксаційних процесах існує два механізми – «швидкий» та «повільний». Виявлено, що плівки Азо-ПАМ можуть служити

середовищем для запису та збереження інформації за рахунок формування поляризаційних ґраток (голограм). Отримані сполуки є перспективними як стимул-чутливі середовища для орієнтації рідких кристалів, значення параметра якості орієнтації рідких кристалів (α) для Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV становить 0,91 і 0,92 відповідно. Продемонстрована можливість запису поляризаційних ґраток в полімерних плівках Азо-ПАМ-IV, а також, за рахунок наведеної анізотропії, здатність орієнтувати нематичний рідкий кристал.

Полімерні системи на основі фторованих Азо-ПАМ пропонуються як перспективні поляризаційно чутливі матеріали в голографічних методах запису, зберігання і відображення оптичної інформації та орієнтації нематичних рідких кристалів.

Ключові слова: Азовмісні поліазометини, стимул-чутливі системи, фотоідукована анізотропія, двопроменезаломлення, орієнтанти рідких кристалів.

Список публікацій здобувача

1. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shevchenko V. V. Polymers containing azo and azomethine groups: synthesis, properties, and application. *Polymer Science, Series B*. 2019. Vol. 61, № 2. P. 109-123.
2. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Tolstov A. L., Shekera O. V., Shevchenko V. V. Synthesis and optical properties of new isomeric core-fluorinated azocontaining bis(2-hydroxybenzaldehyde)s. *Journal of Molecular Structure*. 2018. Vol. 1173. P. 671-678.
3. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и оптические свойства фторированного в ядро азосодержащего бис-гидроксибензальдегида. *Украинский химический журнал*. 2018. Т. 84. № 2. С. 120-129.

4. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и свойства азо-азометинсодержащего фторированного в ядро полимера. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40. № 3. С. 263-269.
5. Kovalchuk A. I., Kobzar Y. L., Tkachenko I. M., Tolstov A. L., Shekera O. V., Shevchenko V. V. Synthesis and optical properties of new isomeric azo-containing bis(2-hydroxybenzaldehyde)s with tetrafluorobenzene units. *Mendeleev Communications*. 2017. Vol. 27. № 6. P. 599-601.
6. Ковальчук А. И., Кобзар Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгідроксибензальдегіди з фрагментами 1,4-тетрафторбензолу як мономери для азовмісних полімерів: пат. 111988 Україна: МПК⁵¹ C07C 251/02; опубліковано 25.11.2016, Бюл. № 22.
7. Ковальчук А. И., Кобзар Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгідроксибензальдегіди з фрагментами 4,4'-октафторбіфенілену як мономери для азовмісних полімерів: пат. 115632 Україна, МПК⁵¹ C07C 251/02; опубліковано 25.04.2017, Бюл. № 8.
8. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В. Синтез изомерных азосодержащих бис-гидроксибензальдегидов с фрагментами тетрафторбензола. «Хімічні Каразінські читання – 2016»: матеріали VIII всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів., 18-20 квіт. 2016 р. Харків: 2016. С. 104.
9. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. Синтез изомерных азосодержащих бис-гидроксибензальдегидов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами. Матеріали XII всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії., 11-13 трав. 2016 р. Харків: 2016. С. 12.
10. Ковальчук А. И., Кобзар Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів з

перфторованими моно і біфеніленовими фрагментами. Матеріали XIV укр. конф. з органічної хімії., 19-23 вер. 2016 р. Полтава: 2016. С. 126.

11. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В. Синтез перфторароматического полиазометинового эфира содержащего азогруппы и алифатические фрагменты в основной цепи. Матеріали VIII відкр. укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук., 20 жовт. 2016 р.: Київ: 2016. С. 91-93.

12. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Сидоренко О. В., Шевченко В. В. Синтез азосодержащих полиазометинов с перфторароматическими и алифатическими фрагментами в основной цепи. Матеріали десятої укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 27-29 бер. 2017 р. Вінниця: 2017. С. 264.

13. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shekera O.V., Kurioz Yu. I., Nazarenko V. G., Shevchenko V.V. Optical properties of new core-fluorinated azo-containing poly(azomethine)s with ether linkages and aliphatic moieties in the main chain. *"Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11)*: Materials XI int. conf., 21 -25 May 2018.: Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2018. P. 120.

14. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез новых фторированных в ядро азосодержащих полиазометинов с алифатическими фрагментами в основной цепи. Матеріали XIV укр. конф. з високомолекулярних сполук., 15-18 жов. 2018 р.: Київ, 2018. С. 143-145.

15. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shekera O.V., Kurioz Yu. I., Nazarenko V. G., Shevchenko V.V. Optical properties of new core-fluorinated azo-containing poly(azomethine)s with ether linkages and aliphatic moieties in the main chain. Materials XIV ukr. conf. on macromolecules., 15-18 Octr. 2018. Kyiv, Ukraine, 2018. P. 146.

SUMMARY

Kovalchuk A.I. Synthesis, structure and properties of core-fluorinated isomeric polyazomethines containing azo groups. – Manuscript.

Thesis for Candidate of Chemical Science Degree (Philosophy Doctor) in speciality 02.00.06 «Macromolecular Chemistry». Institute of Macromolecular Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv, 2019.

The dissertation is dedicated to the development of the synthesis methods of novel core-fluorinated azo-containing monomers and obtaining the azo-containing polyazomethines (Azo-Pam) with azo groups and aliphatic units in the main chain, investigation of physical-chemical properties of the obtained compounds, photoinduced dichroism and the liquid crystal orientation ability of the synthesized polymers.

Today two approaches to the insertion of an azo-azomethine block into a polymer structure are distinguished. The first and the main one is based upon the formation of a polymer chain due to the reaction of an azomethine group formation (an azomethine approach). Since the azomethine approach is realized solely due to the interaction of azomethine containing polymers with dialdehydes, the polymers, obtained in such a way, are azo containing polyazomethines, as a matter of fact azo-containing polyazomethines. The second approach to the azo-azomethine containing polymers synthesis is based on the application of monomers which combine both azo- and azomethine chromophore groups. Azomethine approach is a classic approach to obtain polyazomethines, which is more attractive due to its simplicity, does not provide for the functionalization of additional reactive groups of starting monomers.

The developed method of the synthesis of new isomeric azo containing bis-hydroxybenzaldehydes (ABA) with tetrafluorobenzene units (ABA-I and ABA-II) and octafluorobiphenylene one (ABA-III and ABA-IV) is based upon the reaction of diazotization of fluorine containing diamines and the further azo-coupling of the obtained diazonium salts with salicylaldehyde. The particular

feature of them is a simultaneous combination of an electron-withdrawing tetrafluorobenzene (TFB) or octafluorobiphenyl (OFB) central unit and two kinds of reactive groups (hydroxy and aldehyde).

In order to compare the features of synthesized ABA introduced by the fluorinated component, a method for the synthesis of non-fluorinated bis-hydroxybenzaldehyde (N-ABA) was first developed. The structure of the obtained compounds has been characterized using ^1H , ^{13}C , ^{19}F nuclear magnetic resonance (NMR), Infrared (IR) and Ultraviolet–visible (UV) spectroscopy.

Due to the introduction of the perfluoroaromatic and isomeric units into ABA the obtained azo chromophores are well dissolved in organic solvents and demonstrate high thermostability ($T_{5\%} = 263 - 325\text{ }^{\circ}\text{C}$). It has been found out that the regulation of the absorption maxima of ABA-I – ABA-IV within the range from 347 to 470 nm is realized due to the tautomeric transitions and ionized forms as a result of the change in a solvent concentration and pH of a medium.

The comparison of photoisomeric properties of ABA-I – ABA-IV with their monofunctional analogue (M-HA) testifies to the independent photoisomerization of 2-hydroxy-5-(phenyldiazenyl)benzaldehyde units within these compounds. Having investigated the photoisomerisation properties of ABA and those of their monofunctional analogue, it has been established that the solvent type and pH of a medium are a key factor that affects photoisomerisation process. The photoisomerization rate constants of ABA-IV and M-HA make up about $0,128 \pm 0,002$ and $0,119 \pm 0,002\text{ sec}^{-1}$ respectively.

The synthesized azo chromophores are promising as low-molecular dopants for constructing the polymer composites, which may be applied in stimuli-responsive systems and as the monomers for polymer synthesis through high-temperature polycondensation.

In context azomethine approach the developed method of the synthesis of new isomeric Azo-Pam containing perfluoroaromatic and aliphatic fragments in the main chain is based upon the reaction of hexamethylenediamine with bis-

hydroxybenzaldehydes ABA-I – ABA-IV, containing TFB or OFB units. The peculiarity of the synthesized Azo-Pam is a combination of azo- and azomethine chromophore groups inside one conjugation chain. Due to the introduction of the perfluoraromatic, isomeric and aliphatic units into Azo-Pam the obtained polymers are dissolved in organic solvents and demonstrate good mechanical properties. According to wide angle X-ray diffraction and differential scanning calorimetry *para*-isomeric Azo-Pam are characterized by stratified amorphous-crystal structure, their glass transition temperature makes up more than 300 °C, whereas *meta*-isomeric Azo-Pam have an amorphous structure with glass transition temperature of 133 °C for Azo-Pam-II and 135 °C for Azo-Pam-IV. All obtained polymers are thermostable till 350 °C.

The developed method of the synthesis of new isomeric phenol type monomers containing azo-azomethine groups and TFB units (M-AA-I and M-AA-II) is based upon the reaction of hexane-1-amine with bis-hydroxybenzaldehydes. The synthesized M-AA-I and M-AA-II chromophores are capable of photoinduced isomerization in solutions (tetrahydrofuran and CHCl₃), as well as positive solvatochromism in a medium of high-polar solvents (N,N-dimethylacetamide, dimethylsulfoxide) due to the formation of tautomeric forms and hydrogen-bonding complexes.

It was demonstrated, including the example of the model azo-azomethine containing compound that optical characteristics of the obtained polymers depended on the solvent type and its pH of a medium. The established parameters influence on the dynamic equilibrium between the tautomeric forms and determine balance between the main (azo-form) and the ionized form in a solvent and allow to purposefully regulating the absorption maxima (468 – 510 nm) of the mentioned azo compounds.

It was found out that the UV-irradiation of Azo-Pam (365 nm) in the high polar aprotic solvent medium by the method of a typical UV-spectroscopy does not allow to fix their photostationary states, whereas the photoinduced *trans-cis* transitions are observed in low polar solvents in the case of the synthesized

model azo-azomethine chromophore, the chemical structure of which resembles the structure of an ordinary element of Azo-Pam. Moreover, the photoisomerization of azobenzene units of Azo-Pam is fixed in its thin film obtained by the spin-coating method.

It was determined that after irradiation by polarized light the polymers Azo-Pam acquired anisotropic properties, which were time stable (keep more than 3 months). It was found out that the birefringence change of the Azo-Pam-II film makes up $\sim 3 \times 10^{-3}$, whereas for Azo-Pam-IV this value is $\sim 4 \times 10^{-3}$. According to the received experimental results we may suppose that there are two mechanisms in the relaxation process – fast and slow. It has been investigated that the Azo-Pam films may serve as a medium for recording and storage of information due to the polarization gratings formation (holograms).

The obtained compounds are promising as stimuli-responsive media for liquid crystal orientation. The liquid crystal orientation quality parameter (α) for Azo-Pam-II and Azo-Pam-IV makes up 0,91 and 0,92, correspondingly. The ability to record polarization gratings and orientate nematic liquid crystals in polymer films Azo-Pam-IV was demonstrated.

Polymer systems, based upon fluorinated Azo-Pam, are promising as polarization-sensitive materials in holographic methods of recording, storage and reproduction of optical information.

Keywords: Azo-containing polyazomethins, stimuli-responsive systems, photo-induced anisotropy, birefringence, orientants of liquid crystals.

ЗМІСТ

	Ст.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ.....	16
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ 1. СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ, ЩО ПОЄДНУЮТЬ АЗО- І АЗОМЕТИНОВІ ГРУПИ В СВОЄМУ СКЛАДІ (огляд літератури).....	24
1.1 Загальні підходи отримання ААП.....	24
1.2 Азометиновий підхід отримання ААП.....	25
1.2.1 Синтез Азо-ПАМ з азогрупами в основному ланцюзі.....	26
1.2.2 Синтез Азо-ПАМ з азогрупами в бічному ланцюзі	30
1.2.3 Синтез ААП з азо- і азометиновими групами в бічному ланцюзі	34
1.3 Синтез ААП на основі мономерів, що поєднують азо- і азометинові групи у своєму складі.....	36
1.3.1 Синтез лінійних ААП з азо- і азометиновими групами в основному ланцюзі.....	37
1.3.2 Синтез сітчастих ААП.....	38
1.3.3 Синтез координаційних ААП.....	40
1.3.4 Модифікація целюлозного волокна ААС.....	42
1.4 Практичне застосування ААП.....	43
РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	47
2.1 Вихідні речовини і розчинники.....	47
2.2 Синтез азовмісних гідроксибензальдегідів	47
2.2.1 Синтез 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс[окси-4,1- фенілендіазен-2,1-диіл]} біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-I).....	47
2.2.2 Синтез 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс[окси-3,1- фенілендіазен-2,1-диіл]} біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-II).....	48

2.2.3 Синтез 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'- диіл)біс[окси-4,1-фенілдіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-III).....	49
2.2.4 Синтез 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбіфеніл-4,4'- диіл)біс[окси-3,1-фенілдіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-IV)	50
2.2.5 Синтез 2-гідрокси-5-{([4- (пентафторфеноксифеніл)діазеніл}бензальдегіду (М-ГА).....	51
2.2.6 Синтез 3,3'-{1,4-феніленбіс[окси-4,1-фенілендіазен-2,1- диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (Н-АБА).....	52
2.3 Синтез модельних азо-азометинвмісних сполук	53
2.3.1 Синтез 4,4'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс[окси-4,1- фенілендіазен-2,1-диіл]}біс{2-[(гексиліміно)метил]фенолу} (М-АА-I)	53
2.3.2 Синтез 4,4'-{(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенілен)біс[окси-3,1- фенілдіазен-2,1-диіл]}біс{2-[(гексиліміно)метил]фенолу} (М-АА-II)	53
2.4 Синтез Азо-ПАМ.....	54
2.4.1 Синтез Азо-ПАМ-I	54
2.4.2 Синтез Азо-ПАМ-II.....	54
2.4.3 Синтез Азо-ПАМ-III.....	55
2.4.4 Синтез Азо-ПАМ-IV	55
2.5 Методи дослідження	56
2.5.1 Спектроскопічні методи дослідження	56
2.5.2 Механічний аналіз.....	57
2.5.3 Теплофізичні вимірювання.....	57
2.5.4 Визначення стійкості полімерів до термоокиснювальної деструкції.....	57
2.5.5 Рентгенографічні дослідження.....	58
2.5.6 Квантово-хімічні розрахунки.....	58
2.5.7 Дослідження фотоіндукованого двопроменезаломлення.....	58

РОЗДІЛ 3 СИНТЕЗ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО АЗОВМІСНИХ МОНОМЕРІВ.....	62
3.1 Синтез ізомерних фторованих в ядро біс-гідроксибензальдегідів (АБА-I – АБА-IV).....	62
3.2 Дослідження фотооптичних властивостей мономерів АБА-I – АБА-IV.....	69
3.2.1 Синтез моногідроксибензальдегіду.....	78
3.2.2 Дослідження фотоізомеризаційних властивостей	80
РОЗДІЛ 4 СИНТЕЗ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО ПОЛІАЗОМЕТИНІВ З АЗОГРУПАМИ І АЛІФАТИЧНИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОМУ ЛАНЦЮЗІ.....	85
4.1 Синтез, властивості та структура ізомерних Азо-ПАМ з перфторованими моно- і біфеніленовими ядрами та аліфатичними фрагментами в основному ланцюзі.....	85
4.1.1 Синтез модельних азо-азометинвмісних хромофорів.....	89
4.1.2 Дослідження структурної організації та теплофізичних властивостей полімерів Азо-ПАМ.....	93
4.2 Квантово-хімічні розрахунки фрагментів макромолекул Азо-ПАМ та модельних хромофорів М-АА.....	97
РОЗДІЛ 5. ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ.....	100
5.1 Дослідження фотооптичних властивостей Азо-ПАМ в середовищі розчинників різної полярності.....	100
5.2 Дослідження фотоіндукованого двопроменезаломлення в плівках Азо-ПАМ та їх здатності до орієнтації рідких кристалів	106
5.2.1 Запис дифракційної решітки в полімерних плівках Азо-ПАМ.....	111
5.2.2 Фотоорієнтаційні властивості полімерів Азо-ПАМ.....	113
ВИСНОВКИ.....	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	120

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

ААП – азо-азометинвмісні полімери
ААС – азо-азометинвмісні сполуки
АА-ПА – азо-азометинвмісний поліамід
АА-ПСН – азо-азометинвмісний полісилан
АА-ПФ – азо-азометинвмісний поліфозфазен
АА-ЕП – азо-азометинвмісний епоксидний полімер
Азо-ПАМ – азовмісний поліазометин
ГПХ – гель-проникна хроматографія
ДА – діамін
ДМАА – N,N-диметилацетамід
ДМСО – диметилсульфоксид
ДО – діоксан
ДМФА – N,N-диметилформамід
ДСК – диференційна сканувальна калориметрія
ІЧ – інфрачервона спектроскопія
ММ – молекулярна маса
ОФБ – октафторбіфеніл
МОП – металоорганічний координаційний полімер
ПАМ – поліазометин
ПС – полістирол
ПСН – полісилан
ПОМ – поляризаційно оптична мікроскопія
РК – рідкий кристал
ТГА – термогравіметричний аналіз
ТГФ – тетрагідрофуран
ТФБ – тетрафторбензол
УФ – ультрафіолетова спектроскопія

ШКР – ширококутовий рентгенографічний аналіз

ЯМР – ядерний магнітний резонанс

d – середня відстань між центрами шарів макромолекул

d_{33} – коефіцієнт генерації другої гармоніки

M_n – середньочислова молекулярна маса

M_w – середньомасова молекулярна маса

M_w/M_n – ступінь полідисперсності

N-МП – N-метилпірролідон

T_0 – температура початку деструкції

$T_{5\%}$ – температура 5 %-ої втрати маси при термоокиснювальній термодеструкції

$T_{10\%}$ – температура 10 %-ої втрати маси при термоокиснювальній термодеструкції

$T_{\text{пл.}}$ – температура плавлення

$T_{\text{кр.}}$ – температура кристалізації

T_g – температура склування

$X_{\text{кр.}}$ – ступінь кристалічності

ε – величина мольного поглинання в УФ діапазоні

$\lambda_{\text{макс.}}$ – максимум поглинання

σ – питома електропровідність

$[\eta]$ – характеристична в'язкість

μ_B – магнетон Бора ($1 \mu_B = 9,274078 \times 10^{-24} \text{ Дж T}^{-1}$)

ВСТУП

В широкій гаммі високомолекулярних сполук особливе місце займають органічні полімери з системою спряжених зв'язків, особливістю яких є здатність проводити електричний струм. Це визначило сферу практичного застосування таких полімерів, головним чином як напівпровідникових матеріалів. Основними шляхами зміни їх напівпровідникових властивостей є регулювання загальної протяжності системи спряжених зв'язків, а також варіювання їх хімічної природи. Використання у ролі спряжених фрагментів хромофорних груп, здатних поглинати видиме світло, поряд зі збереженням традиційної електропровідності полімерів може надати їм додаткових властивостей, які не характерні для класичних електропровідних полімерів (поліацетилен, поліфенілен, поліанілін та ін.) [1-12].

Актуальність теми. Серед високомолекулярних сполук, що містять в своєму складі спряжені фрагменти, особливу увагу привертають полімери які одночасно містять в собі азо- та азометинові групи. Унікальність азо-азометинвмісних полімерів (ААП) полягає у поєднанні високої оптичної чутливості з рядом супутніх властивостей, таких як – напівпровідникові, рідкокристалічні (РК), нелінійно-оптичні (НЛО), здатність до фотоізомеризації та комплексоутворення з іонами різних металів, а також висока термічна стійкість. Більш того, поєднання азо- та азометинової груп в системі спряження молекули веде до зсуву максимуму поглинання світлової хвилі у видиму область (батохромний зсув), що є перспективним для створення енергоефективних фотосенсибілізаторів. На сьогоднішній день основний шлях отримання ААП ґрунтується на реакції азодіарилвмісних амінів з діальдегідами з формуванням азометинової групи, тобто отримують азовмісні поліазометини (Азо-ПАМ). Однак, як і у випадку класичних поліазометинів, практичне використання Азо-ПАМ обмежене насамперед їх низькими механічними характеристиками та

недостатньою розчинністю. Остання, насамперед, пов'язана з високою здатністю до формування стабільних водневих зв'язків азометинової групи в поєднанні з агрегуванням азобензольних фрагментів. Вказані причини не дозволяють повною мірою реалізувати переваги одночасного поєднання азо- та азометинових груп в полімерному ланцюзі і отримувати полімери із заданими фотофізичними властивостями. Саме тому вирішення проблем, пов'язаних з розробкою способів синтезу нових Азо-ПАМ з покращеними фізико-хімічними та фізичними (зокрема оптичними) характеристиками, є актуальною задачею. Ефективним шляхом вирішення вище зазначених проблем є регулювання хімічної будови Азо-ПАМ шляхом зменшення щільності упакування їхніх полімерних ланцюгів. В цьому аспекті перспективним представляється отримання нового типу Азо-ПАМ, що мають в своєму складі перфторароматичні фрагменти в поєднанні зі зміною ізомерії полімерного ланцюга та введенням гнучколанцюгових фрагментів різної природи. Введення атомів фтору окрім очікуваних підвищення розчинності, тепло- та термостійкості відкриває перспективу покращити оптичні та електрооптичні характеристики полімерів, а також підвищити полярність макромолекул, що в свою чергу веде до зростання стабільності існування мезофази [13-15]. Також введення перфторароматичних та ізомерних фрагментів дозволяє регулювати електронно-конформаційну будову полімерів [16, 17]. Включення до складу полімерних ланцюгів гнучколанцюгових фрагментів різної природи надає полімерам дифільності та, відповідно, здатності до самоорганізації [13]. Слід зазначити, що в літературі відсутні дані про фторовмісні Азо-ПАМ, не дивлячись на те, що органічна хімія фторованих сполук, які одночасно містять азо- та азометинові групи представлена досить широко [18-21].

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дана робота виконана у відділі хімії олігомерів та сітчастих полімерів ІХВС НАН України у відповідності з планами науково-дослідних робіт ІХВС НАН України "Синтез та функціоналізація гетероланцюгових олігомерних

та полімерних систем” (2013 – 2017 рр., № державної реєстрації 0112U007746) і “Синтез та дослідження блоколігомерних і полімерних систем з перфторованими і високоосновними фрагментами” (2018 – 2022 рр., № державної реєстрації 0217U006962).

Мета і задачі дослідження.

Метою даної роботи є розробка способів синтезу фторованих в ядро азовмісних мономерів ізомерної будови та отримання на їхній основі поліазометинів з азогрупами в своєму складі та фрагментами тетрафторбензолу або октафторбіфенілу, встановлення зв'язку між хімічною будовою, структурою та властивостями одержаних сполук.

Поставлена мета зумовила необхідність вирішення низки *завдань*, основними з яких є:

- синтез фторованих в ядро тетрафункціональних азовмісних мономерів з двома типами функціональних груп – гідроксильної і альдегідної.
- синтез ізомерних гідроксилфункціоналізованих Азо-ПАМ з перфторованими моно- або біфеніленовими ядрами та аліфатичними спейсерами в основному ланцюзі;
- вивчення особливостей структури отриманих полімерів;
- дослідження комплексу фізико-хімічних властивостей синтезованих сполук;
- дослідження оптичних властивостей синтезованих полімерів.

Об'єкт дослідження. Перфторароматичні азо- і азометинвмісні мономері і полімери

Предмет дослідження. Синтез фторованих в ядро лінійних поліазометинів з азогрупами в своєму складі, отримання фторованих азомономерів.

Методи дослідження. Для дослідження будови синтезованих сполук були використані методи ІЧ, УФ, ^1H , ^{19}F та ^{13}C ЯМР спектроскопії, а також матрично-активованої лазерної десорбційно/іонізаційної час-пролітної

мас-спектрометрії (MALDI-ToF MS). Структуру полімерів вивчали за допомогою ширококутового рентгенографічного (ШКР) аналізу. Проведені механічні дослідження для полімерних плівок. Методом термогравіметричного аналізу (ТГА) оцінювали стійкість полімерів до термоокиснювальної деструкції. Теплофізичні властивості полімерів вивчали за допомогою диференційної сканувальної калориметрії (ДСК). Особливості фотоіндукованого двопроменезаломлення були вивчені з використанням експериментальної оптичної схеми на базі лазерної установки. Здатність синтезованих полімерів до фотоіндукованої орієнтації рідких кристалів вивчали за допомогою поляризаційно-оптичної мікроскопії.

Наукова новизна одержаних результатів. Даною роботою започатковано систематичний підхід по розробці способів синтезу фторованих в ядро Азо-ПАМ, вивченню їхніх особливостей структурної організації та дослідженню оптичних властивостей.

Вперше синтезовано ізомерні азовмісні мономери з тетрафторбензольними (ТФБ) або октафторбіфеніленовими (ОФБ) центральними фрагментами та двома типами реакційних центрів (нуклеофільного та електрофільного характеру).

Вперше отримано ізомерні азо-азометинвмісні модельні хромофори фенольного типу. З використанням отриманих мономерів розроблено способи синтезу розчинних, плівкотвірних, термостійких Азо-ПАМ, в яких варіюється природа перфторароматичних фрагментів разом зі зміною ізомерії полімерного ланцюга.

Встановлено характер впливу природи фторованої компоненти (ТФБ і ОФБ) та ізомерних фрагментів на особливості структурної організації, теплофізичні та оптичні властивості отриманих в роботі сполук.

Виявлено особливості фотоіндукованого двопроменезаломлення в плівках Азо-ПАМ та їх здатності до орієнтації рідких кристалів.

Практичне значення одержаних результатів роботи полягає у тому, що синтезовано нові фторовані в ядро азо- та азо-азометинвмісні мономери, які перспективні для отримання широкого спектру фтор- і хромофорвмісних полімерів (поліетерів, поліуретанів, поліазометинів та ін.). Отримані стимул-чутливі (stimuli-responsive) хромофорвмісні сполуки перспективні для конструювання хімічних датчиків, сенсорів, молекулярних перемикачів лазерів та фотомеханічних гаджетів. Полімерні плівки представляють інтерес як поляризаційно чутливі матеріали в голографічних методах запису, зберігання і відображення оптичної інформації, а також фотоорієнтуючих матриць при виготовленні рідкокристалічних дисплеїв.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі літературних даних, виборі об'єктів дослідження, проведенні синтезів, приготуванні зразків, дослідженні одержаних матеріалів, опрацюванні та інтерпретації експериментальних даних, узагальненні результатів, підготовці статей, патентів і тез доповідей. Планування етапів проведення роботи та обговорення результатів проводилось спільно з член-кор. НАН України, д.х.н., проф. Шевченком В.В., к.х.н., с.н.с. Шекерою О.В., к.х.н. Ткаченком І.М. та к.х.н. Кобзарем Я.Л.

У проведенні експериментальних досліджень та інтерпретації експериментальних даних брали участь к.х.н. Ткаченко І. М. (^1H , ^{13}C і ^{19}F ЯМР, УФ спектроскопія), к.х.н. Кобзар Я. Л. (^1H , ^{13}C , ^{19}F , УФ спектроскопія, ДСК), к.х.н. Сидоренко О. В. (^1H ЯМР спектроскопія), к.х.н., с.н.с. Толстов О.Л. (УФ спектроскопія), д.х.н., с.н.с. Штомпель В. І. (методи ШКР) (ІХВС НАН України), д.ф.-м.н., проф. Назаренко В. Г та к.ф.-м.н., с.н.с. Курйоз Ю.І. (фотооптичні властивості) (Інститут фізики НАН України).

Апробація результатів дисертації. Результати дисертаційної роботи були представлені на VIII Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів “Хімічні Каразінські читання“ (Україна, Харків, 2016), XII

Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії (Україна, Харків, 2016), XIV Українська конференція з органічної хімії (Україна, Полтава, 2016), VIII Відкрита українська конференція молодих вчених з високомолекулярних сполук (Україна, Київ, 2016), Десята українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю “Хімічні проблеми сьогодення” (Україна, Вінниця, 2017), XI International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-11) (Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2018), XIV Українська конференція з високомолекулярних сполук (Україна, Київ, 2018).

Публікації. Основний зміст дисертаційної роботи викладено у 15 наукових працях (5 статтях, 2 патентах, 8 тезах доповідей).

Обсяг і структура роботи. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, списку використаних джерел та додатку; викладена на 138 сторінках машинописного тексту, містить 84 рисунків і 8 таблиць. Список використаних джерел складається зі 122 найменувань вітчизняних та зарубіжних авторів.

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання досліджень.

У першому розділі (огляд літератури) узагальнено та систематизовано підходи щодо синтезу азо-азометинвмісних полімерів. Опираючись на аналіз літературних джерел обґрунтовано мету і завдання власних досліджень.

У другому розділі подано опис використаних реагентів, умови проведення синтезів, методики і методи експериментальних досліджень.

У третьому розділі подано синтез фторованих в ядро азометинвмісних мономерів.

У четвертому розділі розглянуто синтез ізомерних фторованих в ядро Азо-ПАМ.

У п'ятому розділі подано дослідження фотооптичних властивостей синтезованих Азо-ПАМ.

РОЗДІЛ 1

СИНТЕЗ, ВЛАСТИВОСТІ ТА ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІМЕРІВ, ЩО ПОЄДНУЮТЬ АЗО- І АЗОМЕТИНОВІ ГРУПИ В СВОЄМУ СКЛАДІ (огляд літератури)

1.1. Загальні підходи отримання ААП

На даний час можна виділити два підходи введення до складу полімерів азо- і азометинових блоків. Перший з них ґрунтується на використанні безпосередньо реакції утворення хромофорних груп, як правило, азометинових груп в реакціях формування полімерного ланцюга ААП або полімераналогічних перетворень [7, 8, 10, 11, 22-24]. В основі його лежить реакція азодіарілвмісних амінів з альдегідною групою. Цей метод синтезу ААП дозволяє розглядати його як азометиновий підхід. Формування ж азогрупи при синтезі ААП застосовується тільки для поверхневої модифікації аміновмісних полістиролів азометинвмісними сполуками за рахунок реакції азосполучення [25-27].

Другий підхід до синтезу ААП базується на застосуванні мономерів, що поєднують у своєму складі азо- і азометинові групи одночасно [6, 28-32]. Він використаний для синтезу як лінійних, так і сітчастих, а також координаційних ААП [6, 28, 29]. У зв'язку з цим слід зазначити, що на даний час відомо велика кількість реакційно здатних азо-азометинвмісних сполук (ААС) [28, 30-41]. Найбільший інтерес серед них викликають функціоналізовані сполуки, представлені на рис. 1.1.

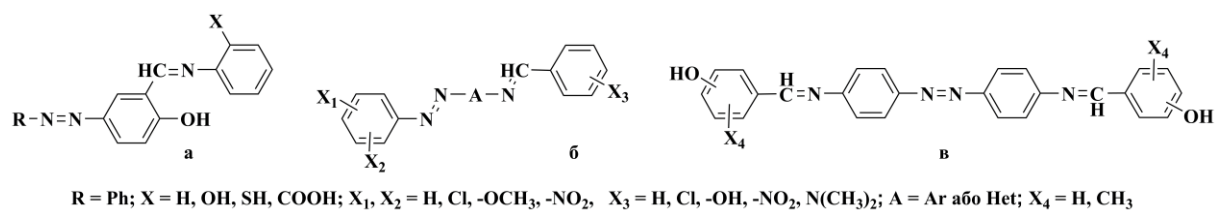


Рис 1.1. Структури найбільш розповсюджених функціоналізованих ААС.

Синтез таких сполук мав на меті створення хромогенних чутливих до зовнішніх впливів систем (stimuli-responsive systems) [42]. Вони здатні проявляти термо- і фоторегульовані РК властивості, таутомерні переходи (під дією тепла, світла, розчинника і рН середовища) в поєднанні зі здатністю до комплексоутворення з різними іонами [30-41]. Азо- і азометинові групи в представлених сполуках можуть перебувати в одній системі спряження або виходити з неї у випадку *мета*-ізомерів при введенні до складу аліфатичних розв'язок. Використання деяких ААС для синтезу ААП наведено у відповідному розділі даного огляду.

Необхідно вказати, що більшість ААП, описаних в літературі і представлені у цьому огляді, мають досить низькі значення молекулярних мас (ММ) (величина M_n знаходиться в діапазоні 1600 – 10200). У деяких випадках для синтезованих ААП взагалі не наводяться величини ММ.

1.2 Азометиновий підхід отримання ААП

Особливість азометинового підходу полягає в тому, що азометинова група вводиться до складу лінійного полімерного ланцюга безпосередньо під час її утворення, тоді як азогрупа знаходиться в складі вихідного мономеру. Зазначений підхід реалізується за рахунок взаємодії азовмісних діамінів з діальдегідами, а отримані таким чином полімери, по суті, являють собою азовмісні поліазометіни. В рамках азометинових підходу, в залежності від будови вихідних азовмісних діамінів, синтезовані поліазометіни (ПАМ) з азогрупами в основному або бічному ланцюзі. Азометиновий підхід із залученням полімераналогічних перетворень використаний і для синтезу ААП, що містять азо- і азометинові групи в бічному ланцюзі.

Таким чином, полімери, отримані в рамках азометинових підходу, можуть містити азо- і азометинові групи як в складі основного, так і в складі бічного полімерного ланцюга. За допомогою реалізації даного

підходу на сьогоднішній день отримано більшість ААП, які представлені Азо-ПАМ, азо-азометинвмісними полісіланами (АА-ПСН) та азо-азометинвмісними поліфосфазенами (АА-ПФ).

1.2.1 Синтез Азо-ПАМ з азогрупами в основному ланцюзі

Синтез полімерів даного типу ґрунтується на взаємодії азовмісних діамінів з діальдегідами (рис. 1.2., табл. 1.1.).

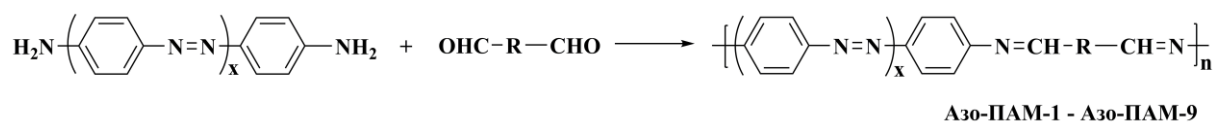


Рис 1.2. Синтез Азо-ПАМ с азогрупами в основному ланцюзі

Сполуки Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-4, отримані взаємодією 4'-(E)-діазен-1,2-ділдіаніліну з терефталевим, 2,5-диметил- і 2,5-диметокситерефталевим, а також 4,6-диметилізофталевим альдегідами відповідно (табл. 1.1.) [10]. Такі полімери (окрім Азо-ПАМ-4) отримані з достатньо високими виходами, а їх величина $[\eta]$ досягають значення 0,17 дл/г (табл. 1.1.), що практично не відрізняється від аналогічних ПАМ без азогруп в своєму складі [43]. Синтезовані Азо-ПАМ мають високу термостабільність і розчинні в мурашиній, трифторооцтовій, а також сірчаній кислотах та не розчинні в органічних розчинниках. Всі вони характеризуються здатністю проводити електричний струм, при цьому величина їх σ залежить від характеру замісників в ланцюзі спряження і його електронно-конформаційної будови. Так, включення до складу терефталевого альдегіду електроннодонорних метильних або метоксильних груп дозволило отримати Азо-ПАМ-2 і Азо-ПАМ-3 з підвищеними значеннями σ , в порівняння з Азо-ПАМ-1. При цьому Азо-ПАМ-3 характеризується і батохромним зсувом максимуму УФ поглинання. Зміна підходу до дизайну Азо-ПАМ шляхом використання 4,6-диметилізофталевого альдегіду (Азо-ПАМ-4) привело, з одного боку,

до підвищення його термічної стабільності і в'язкості, а з іншого – до зниження виходу і питомої електропровідності (табл. 1.1.).

Для поліпшення розчинності та надання РК властивостей був синтезований Азо-ПАМ-5, що містить гнучкі аліфатичні фрагменти [11]. Цей полімер розчинний в більшості органічних розчинників (хлороформі, N,N-диметилформаміді (ДМФА), диметилсульфоксиді (ДМСО) і ін.). Однак використання при синтезі Азо-ПАМ-5 в якості альдегідної компоненти 4,4'-[гексан-1,6-діілбіс(окси)]дібензальдегіду веде до зниження його термічної стабільності в порівнянні з ароматичними Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-4 (табл. 1.1.).

Слід зазначити, що регулювання довжини ланцюга спряження Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-5 дозволяє змінювати їх максимум поглинання. Так розрив ланцюга спряження в Азо-ПАМ-4, за рахунок використання ізомерних *мета* фрагментів, веде до гіпсохромного зсуву, в порівнянні з Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-3, який ще більше зростає в Азо-ПАМ-5 при включенні аліфатичних спейсерів в його склад. У той же час, в розчині ДМСО Азо-ПАМ-5 характеризується синім світінням з довжиною хвилі максимуму флуоресценції 459 нм, а його Стоксів зсув становить 52 нм. Слід зауважити, що для всіх розглянутих Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-5 спостерігається батохромний зсув в порівнянні з аналогічними за будовою Азо-ПАМ, в котрих відсутні азогрупи [43]. При цьому Азо-ПАМ-5 формує РК фазу близьку до нематичного типу [11]. Точно визначити тип мезофази і температурну область її існування не вдалося, оскільки температура переходу полімеру в мезоморфний стан збігається з його температурою розкладання.

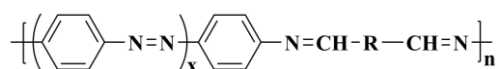
Для покращення оптичних і електрооптичних властивостей, а також електронної провідності Азо-ПАМ, був запропонований підхід, котрий пов'язаний з підвищенням відносної концентрації азогруп по відношенню до азометинових. Даний підхід був реалізований діазотуванням 1,4-фенілендіаміну та його азопохідних з подальшим азосполученням

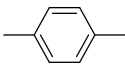
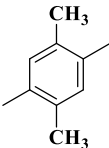
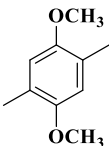
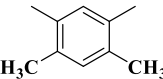
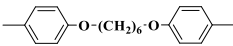
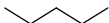
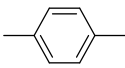
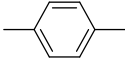
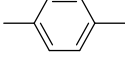
отриманих діазонієвих солей з аніліном. В такий спосіб були отримані азозмісні діаміни з двома, чотирма і шістьма азогрупами в своєму складі, на основі яких і були синтезовані полімери Азо-ПАМ-6 – Азо-ПАМ-9 відповідно (табл. 1.1.) [22]. Такі полімери мають хорошу розчинність в ДМФА, з розчинів якого були сформовані плівки на склі методом «spin-coating». Азо-ПАМ-6, отриманий конденсацією 4,4'-{1,4-феніленбіс[(Е) Діазен-2,1-дііл]}діаніліну з глутаровим альдегідом, характеризується значенням T_g 75 °С, а значення його T_0 становить 198 °С.

Підвищення ароматичності в Азо-ПАМ-7 шляхом заміни глутарового альдегіду (Азо-ПАМ-6) на терефталевий альдегід дозволило підвищити значення T_g (186 °С) і σ для зазначеного полімеру. Однак подальше підвищення концентрації азогруп по відношенню до азометинових (Азо-ПАМ-8 і Азо-ПАМ-9), навпаки, призвело до зниження значень σ . На думку авторів це пов'язано зі зниженням сегментальної рухливості ланцюгів таких полімерів, оскільки енергія активації сегментальної рухливості (ΔE) для Азо-ПАМ-7 – Азо-ПАМ-9 корелює з їх значеннями σ (табл. 1.1.). При цьому з підвищенням температури спостерігається значне збільшення електропровідності для Азо-ПАМ-8 і Азо-ПАМ-9. Останнє є наслідком зниження ширини забороненої зони (до 1,5 eV), а також збільшення сегментальної рухливості полімерних ланцюгів для таких Азо-ПАМ з ростом температури (табл. 1.1.) [22, 44, 45].

Дослідження фотоізомеризаційних властивостей для полімерів Азо-ПАМ-6 – Азо-ПАМ-9 показало, що час досягнення фотостаціонарного стану для них настає від 11 до 38 хв. Найменшим часом переходу з *транс*- в *цис*-форму характеризується Азо-ПАМ-6, що пов'язано з наявністю гнучких фрагментів в його складі [22]. Зворотна термічна *цис-транс* ізомеризації для Азо-ПАМ-6 – Азо-ПАМ-9 відбувається в інтервалі від 16 до 68 хв. При цьому зі збільшенням кількості азобензольних фрагментів в елементарній ланці для цієї серії знижується час, необхідний для зворотного *цис-транс* переходу [22].

Властивості Азо-ПАМ з азогрупами в основному ланцюзі



Азо- ПАМ	x	R	Вихід, %	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$[\eta]$, дл/г	$T_{10\%}$, °C	σ , Ом ⁻¹ см ⁻¹	ΔE , еВ*
Азо- ПАМ-1	1		88	420	0,091	490	$>1,91 \times 10^{-13}$	-
Азо- ПАМ-2	1		71	420	0,17	435	$2,81 \times 10^{-13}$	-
Азо- ПАМ-3	1		81	435	0,088	385	$3,43 \times 10^{-13}$	-
Азо- ПАМ-4	1		54	408	0,11	510	$< 10^{-15}$	-
Азо- ПАМ-5	1		89	263, 402	-	310**	-	-
Азо- ПАМ-6	2		-	-	-	-	$6,27 \times 10^{-10}$	0,536
Азо- ПАМ-7	2		-	-	-	-	$3,46 \times 10^{-7}$	0,504
Азо- ПАМ-8	4		-	-	-	-	$7,57 \times 10^{-8}$	0,630
Азо- ПАМ-9	6		-	-	-	-	$3,05 \times 10^{-9}$	0,78

*Значення енергії активації розраховані по відношенню $\log \sigma$ до абсолютної температури [22]; **Для Азо-ПАМ-5 вказана T_0 . $\lambda_{\text{макс}}$ – для Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-4 не вказаний розчинник, для Азо-ПАМ-5 в ДМСО; $[\eta]$ – знайдена в мурашиній кислоті 30 °C; $T_{10\%}$ – визначена в інертній атмосфері; σ – знайдена за кімнатної температури, напруга 1000 В.

1.2.2 Синтез Азо-ПАМ з азогрупами в бічному ланцюзі

Введення азогруп в бічний ланцюг полімеру здійснено реакцією азовмісних дімінів з діальдегідами відповідно до схеми, представленій на рис. 1.3.

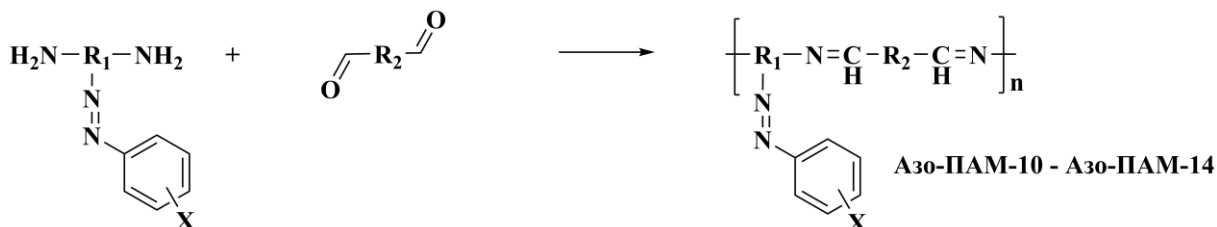


Рис 1.3. Синтез Азо-ПАМ з азогрупами в бічному ланцюзі

Як видно з наведеної формули, азо- і азометинові групи виведені з ланцюга спряження. Взаємодією похідних 4-[Е-фенілдіазеніл]бензол-1,3-діаміну з *para*-дибензальдегідами, що містять оксиаліфатичні фрагменти різної довжини, отримана серія полімерів Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 (табл. 1.2.) [7]. Вони характеризуються хорошою розчинністю в органічних розчинниках (ДМСО, ДМФА, N-метилпірролідон (N-МП), діоксан (ДО), дихлорметан, ацетон, толуол і ін.). Очевидно, що хороша розчинність полімерів пов'язана як з наявністю в їх основному ланцюзі аліфатичних фрагментів, так і є наслідком їх невисоких ММ (табл. 1.2.). У порівнянні з Азо-ПАМ, які містять азогрупи в основному ланцюзі, отримані Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 характеризуються відносно невисокою термічною стабільністю (табл. 1.2.). Синтезовані полімери Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 мають високий ступінь кристалічності, при цьому їх значення T_g знаходиться в діапазоні 30 – 75 °С (табл. 1.2.).

Введення азогрупи в бічний ланцюг лінійних Азо-ПАМ при збереженні ланцюга спряження є ефективним інструментом для регулювання їх РК і НЛЮ властивостей [7, 8] (табл. 1.2.). Показано, що в інтервалі температур 106 – 215 °С Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 формують термотропні мезофази нематичного типу. При цьому найширшим температурним інтервалом (109 °С) існування мезофази володіє Азо-ПАМ-

12, який містить атоми хлору в *пара*-положенні відносно азо зв'язку. Поряд з цим, вказаний хлорвмісний Азо-ПАМ характеризується і найнижчими значеннями ММ і T_g (пор. Азо-ПАМ-10, Азо-ПАМ-11 і Азо-ПАМ-13 в табл. 1.2.). Заміна 1,6-гексаметиленового фрагменту в Азо-ПАМ-12 на 1,8-октаметиленовий спейсер приводить до зростання як температури початку утворення мезоморфного стану в Азо-ПАМ-13, так і термостабільності. Однак при цьому звужується температурний інтервал існування мезоморфного стану (пор. Азо-ПАМ-12 і Азо-ПАМ-13 в табл. 1.2.). Введення ж електронодонорної метильної групи в *пара*-положення по відношенню до азогруп замість електроноакцепторного атома хлору (Азо-ПАМ-10) привело до найбільш високої величини $T_{10\%}$. З найменшими значеннями ММ серед полімерів Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 отримано Азо-ПАМ-11, який містить CH_3 групу в *орто*-положенні відносно азо-зв'язку.

Вивчення оптичних властивостей Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 показало, що спектри поглинання в УФ області для таких полімерів містять два максимуми поглинання. Перший відповідає $\pi-\pi^*$ електронним переходам азо-азометинової хромофорної системи, а другий проявляється в більш довгохвильовій області, що вказує на $n-\pi^*$ перехід (табл. 1.2.). Однак у порівнянні з вихідними азовмісними діамінами в УФ спектрах Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 спостерігається батохромний зсув на 20 нм. На думку авторів, це є наслідком розширення ланцюгу спряження між азо-феніл-азометиновими мезогенами [7, 46].

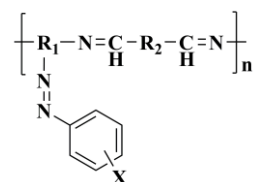
Азо-ПАМ з азогрупами в бічному ланцюзі, крім застосування в якості РК матеріалів, можуть бути використані і для створення систем з НЛО властивостями. З цією метою отримано Азо-ПАМ-14 на основі 9-ізофеніл-9Н-карбазол-3,6-дикарбальдегіду і амінозаміщеного барвника дисперсного червоного 19 (DR 19) [8]. Цей полімер характеризується хорошою розчинністю в (ДМАА), ДМФА, N-МП, тетрагідрофуран (ТГФ) і ДХ, і має високі значення величин T_0 і T_g , а також ММ в порівнянні з Азо-

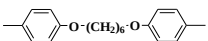
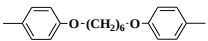
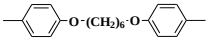
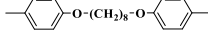
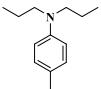
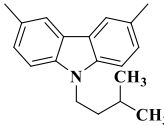
ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13 (табл. 1.2.). Використання в складі діальдегідної компоненти об'ємних карбазольних блоків обумовлено, перш за все, їх здатністю мінімізувати диполь-дипольні взаємодії між хромофорами, що веде до підвищення активної концентрації хромофорів, їх ступеня впорядкування при полінг процесі і дає можливість отримати полімери з високим значенням d_{33} [47]. Дослідження НЛО властивостей другого порядку для Азо-ПАМ-14 показало, що коефіцієнт генерації другої гармоніки для нього становить 82 пм/В [8].

Слід зауважити, що для згаданих ААП характерна густа сітка міжмолекулярних взаємодій, викликана взаємодією азометинових груп і феніленофих фрагментів енергія таких зв'язків становить 39,0 кДж/моль [12]. Наслідком цього є підвищення величини T_g і зменшення диполь-дипольних взаємодій хромофорів, що збільшує час експлуатації матеріалів на основі таких полімерів, зокрема, в НЛО області [47]. З іншого боку, наявність густої сітки водневих зв'язків веде до зниження розчинності (Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-4). У цьому випадку підвищення розчинності ААП досягається включенням до їх складу об'ємних замісників (Азо-ПАМ-14), аліфатичних розв'язок (Азо-ПАМ-5, Азо-ПАМ-6, Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-14), а також виведенням хромофорних фрагментів в бічне відгалуження ланцюга (Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-14). Однак включення аліфатичних фрагментів в полімерний ланцюг Азо-ПАМ призводить до зменшення довжини спряження і зниження їх термічної стабільності [22], а наявність об'ємних замісників погіршує їх механічні характеристики [48]. Наявність же азогруп в бічному ланцюзі полімерів, внаслідок сильних диполь-дипольних взаємодій, може призводити до антипаралельної направленості хромофорних фрагментів, що знижує НЛО ефект [49], а також негативно позначається на їх термічній стабільності (пор. Азо-ПАМ-5 і Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-14) [7, 8, 11].

Таблиця 1.2.

Властивості Азо-ПАМ з азогрупами в бічному ланцюзі



Азо- ПАМ	R ₁	X	R ₂	Ви- хід, %	λ _{макс} (π-π*), (п- π*), нм*	M _n	M _w	M _w /M _n	T _g , °C	T ₀ , °C	T _{10%} , °C	Температурні переходи РК стану, °C**
Азо- ПАМ-10		CH ₃ - (p)		69	360 – 365; 450 – 463	2500	9600	3.8	53	180	350	111 К, 138 Н, 205 І
Азо- ПАМ-11		CH ₃ - (o)		99	363; 453	1800	2000	1.1	75	160	340	130 К, 158 Н, 206 І
Азо- ПАМ-12		Cl -(p)		97	360 – 365; 450 – 463	1600	1900	1.2	30	220	330	94 К, 106 Н, 215 І
Азо- ПАМ-13		Cl-(p)		82	360 – 365; 450 – 463	4300	4600	1.1	59	230	295	120 К, 133 Н, 212 І
Азо- ПАМ-14		NO ₂ - (p)		82	-	5000	10000	2	158	270	-	-

*λ_{макс} – в розчині ДМФА; **згідно ДСК і ПОМ; К – кристалічний стан, Н – нематична мезофаза, І – ізотропна фаза.

1.2.3 Синтез ААП з азо- і азометиновими групами в бічному ланцюзі

Поєднання азо- і азометинових фрагментів в бічному ланцюзі полімеру також здійснювалося за рахунок утворення азометинової групи в реакціях полімераналогічних перетворень. Цей напрямок реалізований реакцією аміновмісного азобензолу з лінійними елементоорганічними полімерами – полісиланами (рис. 1.4.) і поліфосфазенами (рис. 1.5.), що містять альдегідні групи.

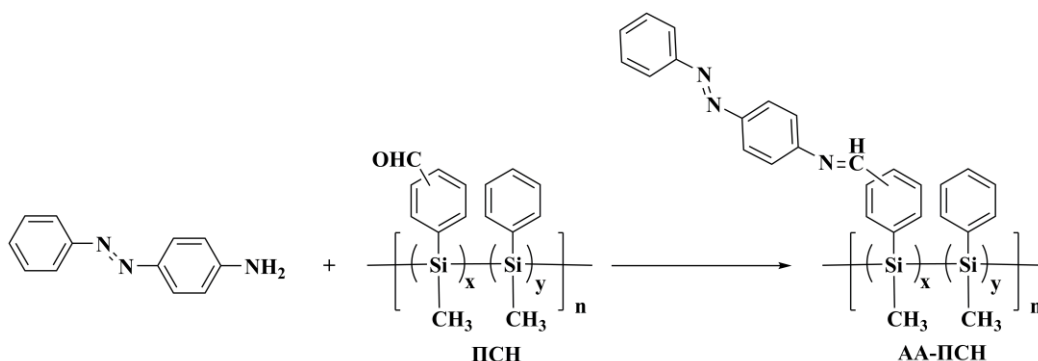


Рис. 1.4. Синтез полісиланів, що містять азо- і азометинову групу в бічному ланцюзі.

У разі ПСН попередньо були отримані альдегідвмісні полісилани ПСН, з 6 (ПСН-1) і 12 (ПСН-2) мольних % альдегідних груп в бічному ланцюзі. Подальшою конденсацією ПСН-1 і ПСН-2 з 4-аміноазобензолом отримані відповідні полімери АА-ПСН-1 і АА-ПСН-2 [23]. Вони розчиняються в ТГФ і толуолі, а їх характеристики представлені в табл. 1.3. В електронних спектрах АА-ПСН-1 і АА-ПСН-2 присутні два максимуми поглинання. Перший, більш інтенсивний, при 335 нм, свідчить про $\sigma\text{-}\sigma^*$ переходах кремнієвого скелету, а другий, менш інтенсивний, при 360 нм, вказує на $\pi\text{-}\pi^*$ і $n\text{-}\pi^*$ переходи азо-азометинової хромофорної системи (табл. 1.3.). Показано, що величина мольного поглинання залежить від кількості азо-азометинових хромофорних фрагментів в бічному ланцюзі полімеру (пор. АА-ПСН-1 і АА-ПСН-2, табл. 1.3.). Варто відзначити, що включення азо- і азометинових груп до складу АА-ПСН-1 і

АА-ПСН-2 веде до підвищення їх фотостабільності, проте в той же час призводить до погашення фото- і електролюмінесценції [23].

Таблиця 1.3.

ММ і оптичні властивості ПСН з азо- і азометиновими групами в бічному ланцюзі

ПСН	M_n	M_w	$\epsilon(\sigma\text{-}\sigma^*),$ моль ⁻¹ см ⁻¹	$\epsilon(\pi\text{-}\pi^*, n\text{-}\pi^*),$ моль ⁻¹ см ⁻¹	Вихід, %
ПСН-1	8200	33000	7300	-	-
ПСН-2	7500	21000	6500	-	-
АА-ПСН-1	8500	34000	7800	1500	59
АА-ПСН-2	7800	22500	7800	3000	66

$\lambda_{\text{макс}}$ – в ТГФ.

Взаємодією полі[біс(*n*-формілфенокси)фосфазену] з надлишком 4-аміноазобензолу був отриманий АА-ПФ (рис. 1.5.).

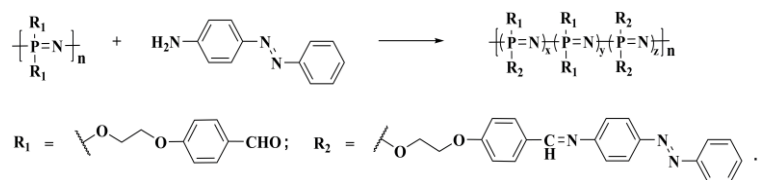


Рис. 1.5. Синтез поліфосфазенів, що містять азо- і азометинові групи в бічному ланцюзі.

Цей полімер не розчиняється в більшості органічних розчинників. Внаслідок стеричних перешкод ступінь функціоналізації поліфосфазену азобензольними фрагментами досить низька і становить 34,3 % (згідно ¹H ЯМР спектроскопії) [24]. За даними ДСК, значення T_g для АА-ПФ становить близько 88 °С, що істотно вище (на 32 °С) нефункціоналізованого поліфосфазену і є наслідком підвищення мікрокристалічності в бічному ланцюзі полімеру, а також збільшенням полярних взаємодій азометинових груп. Синтезований полімер представляє інтерес для створення різних РК матеріалів з можливістю

регулювання їх мезоморфної поведінки за допомогою фотоіндукованих *транс-цис* переходів [24].

Єдиний приклад введення фрагмента, що поєднує азо- і азометинові групи в своєму складі, за рахунок реакції утворення азо-зв'язку описаний в [25-27]. Він пов'язаний з модифікацією поверхні поліаміностиролу шляхом його діазотування з наступним азосполученням діазонієвої солі з азометинвмісною компонентою (похідні саліцилового альдегіду) (рис. 1.6.).

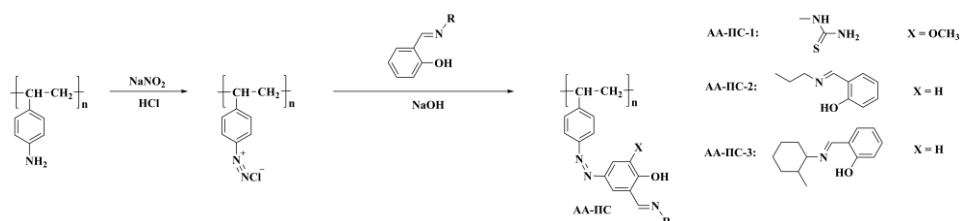


Рис 1.6. Введення фрагментів, що поєднують азо- і азометинові групи, за рахунок реакції утворення азозв'язку

Для зазначених полімераналогічних перетворень були обрані комерційно доступні ПС (у вигляді гранул) марок XAD[®]-2 (АА-П-1) і XAD[®]-4 (АА-ПС-2 і АА-ПС-3), які характеризуються мезопористою структурою з середнім діаметром пор ~5 нм для XAD-2 і ~9 нм для XAD-4. Вибір вищевказаних марок ПС обумовлений головним чином їх високою сорбційною здатністю. Отримані полімери є ефективними комплексоутворювачами, що дозволило використовувати їх для створення сорбційних колонок і аналітичного визначення (дозволяють визначити до 7,5 мкг) катіонів таких металів як Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺ і Bi³⁺ [25-27].

1.3 Синтез ААП на основі мономерів, що поєднують азо- і азометинові групи у своєму складі

Другий підхід до синтезу ААП базується на застосуванні мономерів, що поєднують у своєму складі азо- і азометинвмісні фрагменти [6, 28-32].

Використання реакційноздатних ААС, дозволила отримати лінійні, сітчасті і координаційні ААП [6, 28-32]. У цьому випадку формування полімерного ланцюга і зшивання здійснюється за рахунок утворення амідних, простих етерних, амінних або координаційних зв'язків. В рамках даного підходу ААС були застосовані також і для модифікації поверхні целюлозного волокна.

1.3.1 Синтез лінійних ААП з азо- і азометиновими групами в основному ланцюзі

З метою отримання полімерних матеріалів для очищення води від іонів різних металів поліконденсацією азо-азометинвмісної дибензойної кислоти з ароматичним ДА був отриманий азо-азометинвмісний поліамід (АА-ПА) (рис. 1.7.) [6]. Синтезований з високим виходом (95%) полімер добре розчинний в високополярних апротонних розчинниках (ДМАА, ДМФА, ДМСО, N-МП), а значення його $[\eta]$, M_n і M_w відповідно становлять 0.72 дл/г (ДМФА, 25 °С), 10200 і 25500 (в ДМАА, гель-проникна хроматографія (ГПХ)). За даними рентгенографічного аналізу АА-ПА характеризується аморфною структурою. Наявність в складі полімеру феніленових фрагментів, азометинового і амідного зв'язку дозволило надати йому досить високу термічну стабільність ($T_0 = 283$ °С) [6].

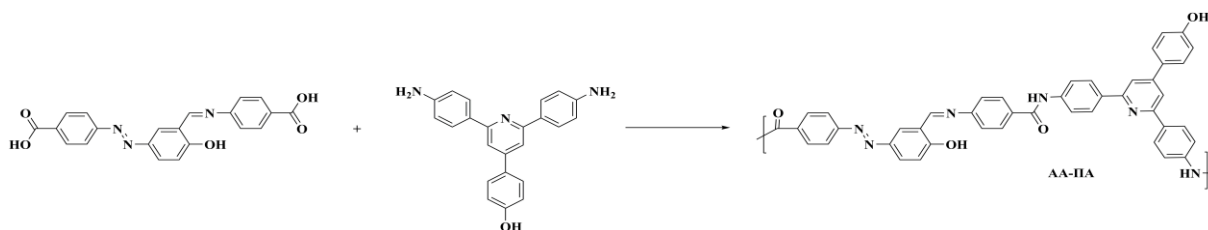


Рис 1.7. Синтез лінійного ААП з застосуванням азо-азометинового підходу

В УФ-спектрах синтезованого полімеру присутній максимуми поглинання при 316 і 376 нм, які відповідають π - π^* і n - π^* переходам азо-азометинової хромофорної системи. При цьому УФ (320 нм) опромінення

розчину АА-ПА веде до його фотолюмінесценції, максимум емісії якої спостерігається при 467 нм.

Завдяки наявності в складі АА-ПА азометинових і по відношенню до неї в *орто*-положенні гідроксильної групи, останній є ефективним сорбентом важких металів і може бути застосовний для створення матеріалів для очищення води від катіонів Pb^{2+} [31].

1.3.2 Синтез сітчастих ААП

З метою отримання РК АПП, мезоморфний стан яких можна зберегти на тривалий період часу шляхом «заморожування» в полімерній сітці, були отримані дві серії азо-азометинвмісних епоксидних полімерів (АА-ЕП) сітчастої будови [28]. В якості вихідного мономеру були використані α , ω -діепоксидні сполуки, що містять жорсткий азо-азометинових блок в поєднанні з метиленовими і гнучкими оксиалкіленовими розв'язками різної довжини (рис. 1.8.). Формування сітчастої структури проводилося за механізмами полімеризації і поліконденсації.

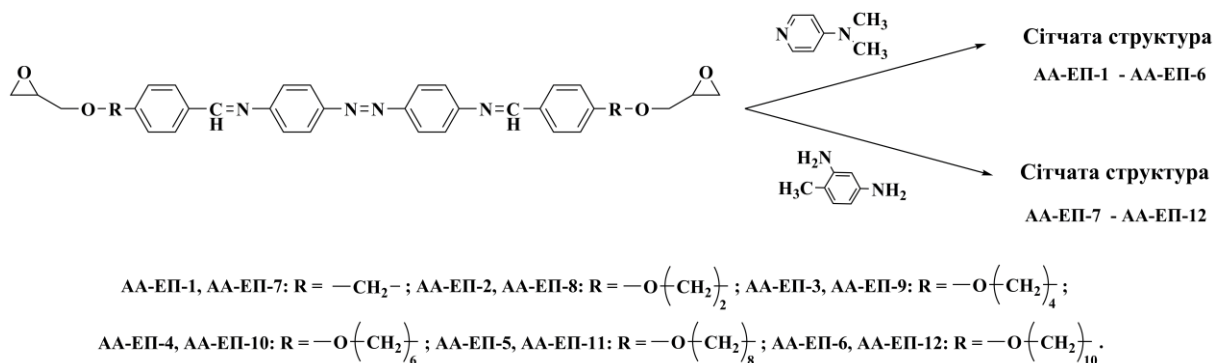


Рис 1.8. Синтез ААП сітчастої структури

Перша серія АА-ЕП-1 – АА-ЕП-6 отримана шляхом затвердіння в присутності 4- (N,N-диметиламіно)піридину. Друга серія АА-ЕП-7 – АА-ЕП-12 отримана із застосуванням 2,4-діамінотолуолу в стехіометричному співвідношенні з вихідними мономерами [28, 50]. Спосіб затвердіння АА-ЕП визначає хімічну природу сітчастої структури і відповідно обумовлює

її властивості. Так, сітчаста структура для АА-ЕП-1 – АА-ЕП-6 формуються за рахунок утворення простого етерного зв'язку, тоді як зшивання полімерних ланцюгів в АА-ЕП-7 – АА-ЕП-12 забезпечується за допомогою амінного зв'язку [28].

Під час реакції зшивання перші два представника першої серії полімерів (АА-ЕП-1 – АА-ЕП-2) утворювали термотропні мезофазы нематичного типу, які в підсумку були «заморожені» в результаті утворення сітчастої структури. У той же час кінцеві матеріали, отримані на основі інших представників даної серії полімерів (АА-ЕП-3–АА-ЕП-6), що містять від 4 до 10 алкільних фрагментів, характеризувалися більш впорядкованими мезофазами смектичного типу (табл. 1.4.).

Отвердіння за механізмом поліконденсації дозволило отримати АА-ЕП при більш низьких температурах і менших часових затратах в порівнянні з полімерами першої серії. Полімерні сітки АА-ЕП-7 – АА-ЕП-12 незалежно від довжини спейсерів характеризуються мезофазами нематичного типу (табл. 1.4.). Автори [28] вважають, що це пов'язано з відносно швидким процесом формування сітчастих структур, а також з включенням отверджувача в структуру сітки. Температурні діапазони існування мезофаз для отриманих АА-ЕП-1 – АА-ЕП-12 не вказані [28]. Слід зазначити, що для сітчастих азометивмісних поліепоксидів подібної хімічної будови, але без наявності азогруп в їх складі, спостерігаються аналогічні типи термотропних мезофаз [51]. Включення азогруп до складу АА-ЕП відкриває можливість додаткового регулювання їх термотропного мезоморфного стану за допомогою фотоіндукованих *транс-цис*-переходів [52].

Синтезовані АА-ЕП мають досить високу термостабільність ($T_{10} > 312\text{ }^{\circ}\text{C}$), яка трохи вище для полімерів другої серії. Відзначено, що для отриманих полімерів в межах кожної з серій не спостерігається залежності між довжиною спейсера і їх термостабільністю [28].

Таблиця 1.4.

Термічні і РК-властивості АА-ЕП

АА-ЕП	R	$T_{10\%}$, °C	K, %	Тип мезофази*
АА-ЕП-1	-CH ₂ -	328	60	H
АА-ЕП-2	-O-(CH ₂) ₂ -	312	48	H
АА-ЕП-3	-O-(CH ₂) ₄ -	313	36	C
АА-ЕП-4	-O-(CH ₂) ₆ -	318	30	C
АА-ЕП-5	-O-(CH ₂) ₈ -	297	33	C
АА-ЕП-6	-O-(CH ₂) ₁₀ -	331	24	C
АА-ЕП-7	-CH ₂ -	336	66	H
АА-ЕП-8	-O-(CH ₂) ₂ -	390	46	H
АА-ЕП-9	-O-(CH ₂) ₄ -	328	37	H
АА-ЕП-10	-O-(CH ₂) ₆ -	317	32	H
АА-ЕП-11	-O-(CH ₂) ₈ -	313	24	H
АА-ЕП-12	-O-(CH ₂) ₁₀ -	341	27	H

K – коксовий залишок полімеру; *Тип мезофази (згідно ДСК, ПОМ і ШКР): H – нематичний, C – смектичний.

1.3.3 Синтез координаційних ААП

Наявність азометинової групи і щодо неї в *орто*-положенні гідроксильної групи є ефективним інструментом для побудови полімерного ланцюга за допомогою координаційних зв'язків. Функціональні характеристики таких полімерів регулюються типом катіону металу, що входить в координаційну сферу [29].

З метою надання магнітних властивостей ААП була отримана серія лінійних метал-органічних координаційних полімерів (МОП) МОП-1 – МОП-5 на основі (1E,1'E)-5,5'-((1E,1'E)-[1,1'-біфеніл]-4,4'-діілбіс(діазен-2,1-дііл))біс(2-гідроксибензальдегід)діоксиму і хлоридів двовалентних металів Cu, Ni, Co, Mn і Zn відповідно (рис. 1.9., табл. 1.5.) [29].

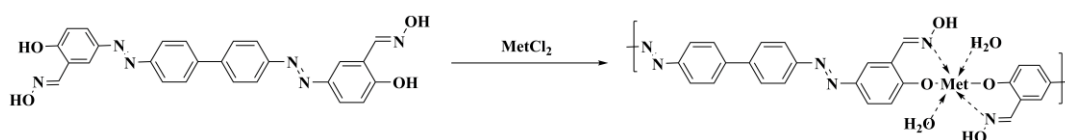


Рис. 1.9. Схема синтезу координаційних ААП (МОП-1 – МОП-5)

Отримані МОП характеризуються наявністю кристалогідратної складової. Завдяки хорошій стабілізації низького окиснювального стану катіонів металів азо-азометиновою системою спряження, а також наявності фенольних груп, що дозволяють формувати ковалентний зв'язок з іонами металів, отримані полімери характеризуються хорошою стабільністю [29, 33, 53].

Таблиця 1.5.

Фізичні та термічні властивості координаційних ААП

МОП	Met	Магнітний момент, μ_B
МОП-1	Cu	1,83
МОП-2	Ni	2,81
МОП-3	Co	5,20
МОП-4	Mn	5,58
МОП-5	Zn	-

Полімери з серії МОП-1 – МОП-5 характеризуються октаедричною будовою (за даними емпіричних розрахунків на основі відбивної спектроскопії у видимій області); вони не розчиняються в більшості органічних розчинників. Температура розкладання для МОП-1 – МОП-5 знаходиться в межах 270 – 430 °С, найбільшою термічною стабільністю володіє Zn вмісний МОП-5, а найменшим Cu вмісний МОП-1. Всі синтезовані полімери проявляють магнітні властивості, за винятком Zn-вмісного МОП-5, який є діамagnetиком. При цьому максимальним значенням магнітного моменту характеризується Mn вмісний МОП-4. Таким чином, змінюючи хімічну природу катіона металу, що входить до

складу полімеру, можна регулювати його магнітні властивості. Показано, що дані координаційні полімери являють інтерес в якості каталізаторів [29].

1.3.4 Модифікація целюлозного волокна ААС

ААС, що містять симетрично розташовані два азо-азометинових фрагмента і кінцеві сульфатні групи, були використані для надання нових властивостей целюлозним волокнам (зразків бавовняної тканини) шляхом їх поверхневої обробки [30-32]. Серед таких були обрані ААС N,N-біс{p-[(2-сульфатоетіл)сульфонілфенілазо]саліциліден}-1,2-етилендіамін (ААС-1) і 3,5-біс{2-гідрокіфеніл-5-[(2-сульфат-4-сульфоетиленсульфоніл-азобензол)метіленаміно]}бензойна кислота (ААС-2). З їх використанням в присутності бікарбонату натрію отримані дві серії модифікованих зразків АА-Ц-1 і АА-Ц-2 з вмістом ААС в межах $1,52 \times 10^{-2} - 5,08 \times 10^{-2}$ ммоль/г (ступінь модифікації визначена за даними УФ спектрів ААС) (рис. 1.10.). Метою модифікації було надання здатності до комплексоутворення целюлозному волокну, а також створення на його основі тканин з високим ступенем захисту від УФ випромінювання і бактерицидними властивостями.

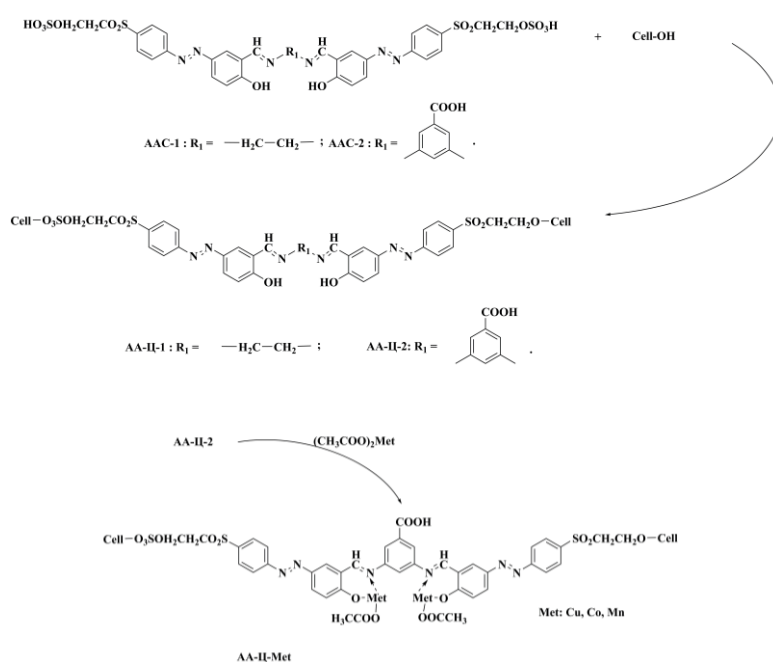


Рис 1.10. Модифікація целюлозного волокна ААС і синтез на його основі метал-комплексів.

Проведена модифікація практично не позначається на міцності волокна. Всі отримані зразки модифікованої целюлози характеризуються високим ступенем захисту від УФ випромінювання. Варто відзначити, що збільшення кількості, ААС, як в першій, так і в другій серії веде до покращеної здатності поглинати УФ випромінювання. При цьому найкращим ступенем захисту характеризується серія модифікованої целюлози ААС-2, що містить максимальну кількість ААС ($5,08 \times 10^{-2}$ ммоль/г) [30-32]. Було встановлено, що зразки целюлози АА-Ц-2 мають бактерицидні властивості по відношенню до штаму бактерій *S. aureus*, які посилюються в міру збільшення ступеня модифікації хромофором зразків [31].

Модифіковані за допомогою ААС целюлозні волокна були використані для утворення на їх поверхні хелатних сполук. З цією метою волокна АА-Ц-2 ($5,08 \times 10^{-2}$ ммоль/г – ААС-2) витримувалися при кип'ятінні в спиртовому розчині ацетатів (II) Cu, Co і Mn (рис. 1.10.) [31]. Синтезовані метал-комплекси характеризуються наявністю води у внутрішній координаційній сфері, а температура початку їх деструкції перевищує 285 °С. Однак не модифікований зразок целюлози характеризується більш високою термічною стійкістю ($T_0 = 344$ °С). Відзначено, що цей тип модифікації поверхні целюлозного волокна також майже не впливає на механічні властивості зразків [31, 32]. Модифіковані таким чином целюлозні волокна виявляють високу каталітичну ефективність при розкладанні пероксиду водню, яка максимальна у Mn вмісного комплексу [31].

1.4 Практичне застосування ААП

ААП володіючи комплексом унікальних фізико-хімічних властивостей, привертають все більшу увагу сучасного матеріалознавства. Азо-ПАМ з азогрупами в основному ланцюзі (Азо-ПАМ-1 – Азо-ПАМ-9)

перспективні в якості сенсорів, оптичних перемикачів [11, 22]. Вони характеризуються напівпровідниковими, фотолюмінісцентними властивостями, здатністю піддаватися фотоіндукованим *транс-цис-транс*-переходам, а також володіють високою термічною стабільністю [10, 11, 22].

Велику увагу привертають поліазометини з азогрупами в бічному ланцюзі (Азо-ПАМ-10 – Азо-ПАМ-13), азо-азометинвмісний поліфосфазен (АА-ПФ), а також азо-азометинвмісні поліепоксиди (АА-ЕП-1 – АА-ЕП 12) в якості РК-середовищ, мезоморфну поведінку яких можна регулювати за допомогою ізомеризації фотохромних груп, а також полімерних РК матриць для допування різних наночастинок (фуллерен, графен, нанотрубки) [7, 24, 28, 46]. Азо-ПАМ-14 може знайти застосування для створення матеріалів з НЛО властивостями ($d_{33} = 82$ пм/В) [8]. Метал-органічні координаційні полімери (МОП-1 – МОП-5) перспективні для отримання каталізаторів, матеріалів з регульованими магнітними властивостями [29]. Завдяки хорошій сорбційній здатності азо-азометинвмісний поліамід (АА-ПА), перспективний в якості активної компоненти для очищення води від катіонів важких металів [6].

Окремий інтерес представляють азо-азометинвмісні поверхнево-модифіковані полімери. Азо-азометинвмісні полістироли (АА-ПС-1 – АА-ПС-3) використовують як активні компоненти для сорбційних колонок при аналітичному визначенні катіонів металів [25-27]. Модифікована за допомогою ААС целюлоза (АА-Ц-1 і АА-Ц-2) перспективна для виготовлення тканин з високим ступенем захисту від УФ випромінювання, а також каталізаторів [30-32].

Таким чином, розглянуті вище дані показують, що існує два підходи до отримання ААП. Перший підхід, так званий азометиновий, пов'язаний з ростом полімерного ланцюга або введенням хромофорного фрагмента за рахунок утворення азометинових зв'язків, є найбільш поширеним. Другий підхід базується на застосуванні мономерів, що містять азо-азометинові

фрагменти в своєму складі, для синтезу лінійних, сітчастих, а також координаційних полімерів. Полімерний ланцюг при цьому формується за рахунок утворення амідних, простих етерних, амінних або координаційних зв'язків. В рамках обох підходів здійснено поверхневу обробку полімерних матеріалів.

Синтезовані полімери характеризуються такими особливостями. Наявність азо- і азометинових груп в одній системі спряження знижує енергію активації π - π^* переходу вказаної хромофорної системи і приводить до батохромного зсуву, збільшує стабільність *цис*-форми азогрупи і фотостабільність, а також низький окислювальний стан іонів металів. Останнє активно використовується для створення різних поліхелатів на основі ААП, властивості яких в значній мірі можуть бути змінені типом введеного катіону металу. Відзначимо, що для досягнення комплексоутворюючих властивостей ААП переважно отримують на основі різних азовмісних похідних саліцилового альдегіду.

Наявність такої системи спряження впливає і на РК властивості, що проявляється в збільшенні діапазону мезофази і можливості регулювати мезоморфну поведінку під впливом світла, а також у підвищенні термічної стабільності ААП. У свою чергу вивід з системи спряження азо- і азометинових груп веде до підвищення температурно-часової стабільності НЛО характеристик полімерів внаслідок збільшення їх температури склування.

Подальший розвиток цього напрямку в синтетичному плані, очевидно, завдяки своїй простоті, буде пов'язано із застосуванням азометинового підходу. Однак при цьому потрібні нові підходи до регулювання електронної конфігурації ААП, надання здатності до самоорганізації та підвищення розчинності.

Слід очікувати також розширення спектру ААП за рахунок використання нових ААС, здатних як до реакцій поліконденсації, до яких відносяться більшість описаних до теперішнього часу ААС, так і до

реакцій полімеризації. Крім того, в рамках азометинового підходу перспективним є пошук нових типів азовмісних діальдегідів з додатковими функціональними можливостями, які сприяють реалізації властивостей при поєднанні азо- і азометинових хромофорів.

РОЗДІЛ 2

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Вихідні речовини і розчинники

Перфторароматичні діаміни (ДА): 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс(окси)]діанілін (ДА-I), 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс(окси)]діанілін (ДА-II), 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторобіфеніл-4,4'-диіл)біс(окси)]діанілін (ДА-III), 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторобіфеніл-4,4'-диіл)біс(окси)]діанілін (ДА-IV) та [4-(пентафторофенокси)феніл]амін (МА) отримували згідно методик описаних в літературі [15, 54]. Температури плавлення отриманих сполук відповідали літературним даним.

Гексаметилендіамін (Acros Organics, 95 %), 1-аміногексан (Sigma-Aldrich, 99%), 4,4'-[1,4-феніленбіс(окси)]діанілін (Arc Pharm, Inc, 98%), саліциловий альдегід (Merck, 99%), нітрит натрію (Acros Organics, 99%), соляна кислота (Acros Organics, 25%), натрій гідроксид (Acros Organics, 98%) використовували без додаткової очистки.

ДМФА очищували сумішню толуолу з водою, потім, після азеотропної відгонки води, вакуумною перегонкою збирали чисту фракцію. ДМСО відстоювали над молекулярними ситами (4Å) в продовж однієї доби, після чого переганяли в вакуумі (10-15 мм.рт.ст.). ДМАА очищували вакуумною перегонкою. Хлороформ, гексан та метанол використовувались марки «ч.д.а.». ТГФ і ДО очищали перегонкою [55, 56].

2.2 Синтез азовмісних гідроксибензальдегідів

2.2.1 Синтез 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-4,1-фенілендіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-I)

На першому етапі до *пара*-заміщеного діаміну з фрагментом ТФБ (2,20 г, 6,04 ммоль) додавали розчин соляної кислоти (18%-вий, 7,34 г).

Одержану суміш перемішували та охолоджували до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. В продовж 1,5 - 2 год при інтенсивному перемішуванні додавали розчин нітриту натрію (2,5 М, 4,83 мл). Завершення реакції діазотування визначали пробою на нітритну кислоту використовуючи калій йодистий крохмальний папірець. На другій стадії одержану діазонієву сіль (ДС-I) при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину саліцилового альдегіду (1,47 г, 12,08 ммоль) в NaOH (2н, 12,07 мл), слідкуючи за тим, щоб рН розчину залишався >7 , а температура не перевищувала $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Після завершення реакції азосполучення рН розчину доводили до нейтрального. Одержаний продукт фільтрували, промивали водою, сушили, очищали кип'ятінням у хлороформі та сушили під вакуумом (1 мм.рт.ст) при температурі $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вихід 91 % (3,47 г). Т. пл. $>250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц, δ , м.ч.): 11.57 (с, 2H, OH), 10.36 (с, 2H, CHO), 8.17 (с, 2H, Ph), 8.09 (д, 2H, $J=9.3$ Гц, Ph), 7.93 (д, 4H, $J=7.5$ Гц, Ph), 7.45 (д, 4H, $J=7.5$ Гц, Ph), 7.22 (д, 2H, $J=8.4$ Гц, Ph).

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 126 МГц, δ , м.ч.): 190.60 (CHO), 169.80 (COH), 157.78 (Ph-C(O)), 148.65, 142.03 (Ph-C(N)), 141.97 (Ph-CF, $J_{\text{CF}}=266.29$ Гц), 129.70 (PhC(O)), 128.45, 125.98, 123.85, 122.94, 121.25, 116.03 (Ph-C).

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 376 МГц, δ , м.ч.): -154.89 (с, 4F, Ph).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3100 (OH), 1662 (CHO), 1508-1492 (Ph), 1211 (Ph-O-Ph), 1006-993 (Ph-F).

УФ спектр (ДМАА): $\lambda_{1\text{макс.}} = 356\text{ нм}$, $\lambda_{2\text{макс.}} = 464\text{ нм}$.

2.2.2 Синтез 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-3,1-фенілендіазен-2,1-диіл]} біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-II)

На першому етапі до *мета*-заміщеного діаміну з фрагментом ТФБ (2,20 г, 6,04 ммоль) додавали розчин соляної кислоти (18%-вий, 7,34 г). Одержану суміш перемішували та охолоджували до $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. В продовж 1,5 - 2 год при інтенсивному перемішуванні додавали розчин нітриту натрію (2,5 М, 4,83 мл). Завершення реакції діазотування визначали пробою на

нітритну кислоту використовуючи калій йодистий крохмальний папірець. На другій стадії одержану діазонієву сіль (ДС-II) при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину саліцилового альдегіду (1,47 г, 12,08 ммоль) в NaOH (2н, 12,07 мл), слідкуючи за тим, щоб рН розчину залишався >7 , а температура не перевищувала 5°C . Після завершення реакції азо-сполучення рН розчину доводили до нейтрального. Одержаний продукт фільтрували, промивали водою, сушили, очищали кип'ятінням у хлороформі та сушили під вакуумом (1 мм. рт. ст.) при температурі 80°C . Вихід 89 % (3,41 г). Т. пл. $242-245^{\circ}\text{C}$.

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц, δ , м.ч.): 11.58 (с, 2Н, OH), 10.35 (с, 2Н, CHO), 8.19 (с, 2Н, Ph), 8.10 (д, 2Н, $J=9.3$ Гц, Ph), 7.70-7.61 (м, 6Н, Ph), 7.43 (д, 2Н, $J=7.5$ Гц, Ph), 7.19 (д, 2Н, $J=8.4$ Гц, Ph).

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 126 МГц, δ , м.ч.): 190.39 (CHO), 163.65 (COH), 157.48 (Ph-C(O)), 153.36, 144.60 (Ph-C(N)), 142.08 (Ph-CF, $J_{\text{CF}}=253.32$ Hz), 130.96, 129.87 (Ph-C), 129.58 (Ph-C(O)), 124.04, 122.63, 118.39, 118.14, 117.61, 108.86 (Ph-C).

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 188 МГц, δ , м.ч.): -155.14 (с, 4F, Ph).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3100 (OH), 1668 (CHO), 1508 (Ph), 1224 (Ph-O-Ph), 1024-989 (C-F).

УФ спектр (ДМАА): $\lambda_{1\text{макс.}} = 347$ нм, $\lambda_{2\text{макс.}} = 467$ нм.

2.2.3 Синтез 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторобіфеніл-4,4'-диіл)біс[окси-4,1-фенілдіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-III)

На першому етапі до *пара*-заміщеного діаміну з фрагментом ОФБ (3 г, 5,85 ммоль) додавали розчин соляної кислоти (18%-вий, 7,12 г). Одержану суміш перемішували та охолоджували до -5°C . В продовж 1,5 - 2 год при інтенсивному перемішуванні додавали розчин нітриту натрію (2,5 М, 4,68 мл). Завершення реакції діазотування визначали пробою на нітритну кислоту використовуючи калій йодистий крохмальний папірець.

На другій стадії одержану діазонієву сіль (ДС-III) при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину саліцилового альдегіду (1,42 г, 11,63 ммоль) в NaOH (2н, 11,71 мл), слідкуючи за тим, щоб рН розчину залишався >7 , а температура не перевищувала 5°C . Після завершення реакції азо-сполучення рН розчину доводили до нейтрального. Одержаний продукт фільтрували, промивали водою, сушили, очищали кип'ятінням у метанолі та сушили під вакуумом (1 мм.рт.ст.) при температурі 80°C . Вихід 91 % (4,15 г). Т. пл. 240°C (ДСК).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 300 МГц, δ , м.ч.): 11.56 (с, 2H, -OH), 10.36 (с, 2H, -CHO), 8.16 (с, 2H, Ph), 8.09 (д, 2H, $J=8.4$ Гц, Ph), 7.95 (д, 4H, $J=8.7$ Гц, Ph), 7.5 (д, 4H, $J=8.7$ Гц, Ph), 7.21 (д, 2H, $J=8.7$ Гц, Ph).

^{13}C ЯМР (ДМСО- d_6 , 126 МГц, δ , м.ч.): 190.54, 163.32, 158.06, 148.40, 145.45, 144.71, 143.57, 142.34, 140.70, 134.12, 129.63, 124.42, 123.64, 122.57, 118.35, 116.52, 102.89.

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 282 МГц, δ , м.ч.): -140.74 (д, 4F, $J=21.4$ Гц, Ph), -156.24 (д, 4F, $J=21.4$ Гц, Ph).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3057 (-OH), 1666 (-CHO), 1488 (-C=C-), 1209 (Ph-O-Ph), 1002-979 (C-F).

УФ спектр (ДМАА): $\lambda_{1\text{макс.}} = 350$ нм, $\lambda_{2\text{макс.}} = 464$ нм.

2.2.4 Синтез 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторобіфеніл-4,4'-диіл)біс[окси-3,1-фенілдіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (АБА-IV)

На першому етапі до *мета*-заміщеного діаміну з фрагментом ОФБ (3 г, 5,85 ммоль) додавали розчин соляної кислоти (18%-вий, 7,12 г). Одержану суміш перемішували та охолоджували до -5°C . В продовж 1,5 - 2 год при інтенсивному перемішуванні додавали розчин нітриту натрію (2,5 М, 4,68 мл). Завершення реакції діазотування визначали пробою на нітритну кислоту використовуючи калій йодистий крохмальний папірець. На другій стадії одержану діазонієву сіль (ДС-IV) при інтенсивному

перемішуванні додавали до розчину саліцилового альдегіду (1,42 г, 11,63 ммоль) в NaOH (2н, 11,71 мл), слідкуючи за тим, щоб рН розчину залишався >7 , а температура не перевищувала 5°C . Після завершення реакції азо-сполучення рН розчину доводили до нейтрального. Одержану жовту суміш фільтрували, промивали водою, сушили, очищали кип'ятінням у метанолі та сушили під вакуумом (1 мм.рт.ст.) при температурі 80°C . Вихід 92 % (4,2 г). Т. пл. 160°C (ДСК).

^1H ЯМР (CDCl_3 , 300 МГц, δ , м.ч.): 11.36 (с, 2Н, -ОН), 10.02 (с, 2Н, -CHO), 8.21 (с, 2Н, Ph), 8.17 (д, 2Н, $J=8.7$ Гц, Ph), 7.74 (д, 2Н, $J=7.8$ Гц, Ph), 7.56–7.52 (м, 4Н, Ph), 7.21 (д, 2Н, $J=7.8$ Гц, Ph), 7.12 (д, 2Н, $J=8.7$ Гц, Ph).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , 100 МГц, δ , м.ч.): 196.44, 194.10, 157.51, 153.60, 146.06, 145.56, 143.56, 143.01, 140.41, 135.12, 130.62, 130.44, 129.79, 120.25, 119.64, 118.67, 118.34, 108.92, 102.90.

^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 376 МГц, δ , м.ч.): -137.57 (д, 4F, $J=20.1$ Гц, Ph), -152.59 (д, 4F, $J=17.0$ Гц, Ph).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3070 (-ОН), 1664 (-CHO), 1488-1477 (-C=C-), 1220 (Ph-O-Ph), 1001-979 (C-F).

УФ спектр (ДМАА): $\lambda_{1\text{макс.}} = 347$ нм, $\lambda_{2\text{макс.}} = 467$ нм.

2.2.5 Синтез 2-гідрокси-5-{[4-(пентафторофенокси)феніл]діазеніл} бензальдегіду (М-ГА)

На першому етапі до [4-(пентафторфенокси)феніл]аміну (1 г, 3,63 ммоль) додавали розчин соляної кислоти (18%-вий, 2,21 г). Одержану суміш перемішували та охолоджували до -5°C . В продовж 1,5 - 2 год при інтенсивному перемішуванні додавали розчин нітриту натрію (2,5 М, 1,45 мл). Завершення реакції діазотування визначали пробою на нітритну кислоту використовуючи калій йодистий крохмальний папірець. На другій стадії одержану діазонієву сіль при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину саліцилового альдегіду (0,44 г, 3,63 ммоль) в NaOH (2н, 3,63 мл), слідкуючи за тим, щоб рН розчину залишався >7 , а температура не

перевищувала 5 °С. Після завершення реакції азо-сполучення рН розчину доводили нейтрального. Одержаний продукт промивали водою, сушили, перекристалізовували з метанолу та сушили під вакуумом (1 мм.рт.ст.) при температурі 80 °С. Вихід 74 % (1,5 г). Т. пл. 152-153 °С.

^1H ЯМР (CDCl_3 , 400 МГц, δ , м.ч.): 11.32 (с, 1H, -OH), 10.02 (с, 1H, -CHO), 8.18 (с, 1H, Ph), 8.15 (д, 1H, $J=9.5$ Гц, Ph), 7.91 (д, 2H, $J=9.0$ Гц, Ph), 7.11 (д, 1H, $J=9.5$ Гц, Ph), 7.07 (д, 2H, $J=9.0$ Гц, Ph).

^{19}F ЯМР (CDCl_3 , 376 МГц, δ , м.ч.): -137.58 (д, 2F, $J=23.3$ Гц, Ph), -158.90 (т, 1F, $J=23.3$ Гц, Ph), -161.46 (т, 2F, $J_1=20.1$ Гц, $J_2=23.3$ Гц, Ph).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3000 (-OH), 1674 (-CHO), 1514 (-C=C-), 1215 (Ph-O-Ph), 1026-993 (C-F).

УФ спектр (ДМАА): $\lambda_{1\text{макс.}} = 374$ нм, $\lambda_{2\text{макс.}} = 455$ нм.

2.2.6 Синтез 3,3'-{1,4-феніленбіс[окси-4,1-фенілендіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (Н-АБА)

На першому етапі до 4,4'-(1,4-феніленбіс(окси))діаніліну (2,2 г, 7,53 ммоль) додавали розчин соляної кислоти (18%-вий, 9,16 г). Одержану суміш перемішували та охолоджували до -5 °С. В продовж 1,5 - 2 год при інтенсивному перемішуванні додавали розчин нітриту натрію (2,5 М, 6,02 мл). Завершення реакції діазотування визначали пробою на нітритну кислоту використовуючи калій йодистий крохмальний папірець. На другій стадії одержану діазонієву сіль при інтенсивному перемішуванні додавали до розчину саліцилового альдегіду (1,83 г, 15,06 ммоль) в NaOH (2н, 15,06 мл), слідкуючи за тим, щоб рН розчину залишався >7 , а температура не перевищувала 5 °С. Після завершення реакції азо-сполучення рН розчину доводили нейтрального. Одержаний продукт фільтрували, промивали водою, сушили, очищали кпятінням в хлороформі сушили під вакуумом (1 мм.рт.ст.) при температурі 80 °С. Вихід 89 % (3,75 г). Т. пл. >210 °С.

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3700-3000 (ОН), 1666 (CHO), 1488 (Ph), 1226 (Ph-O-Ph).

2.3 Синтез модельних азо-азометинвмісних сполук

2.3.1 Синтез 4,4'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-4,1-фенілендіазен-2,1-диіл]}біс{2-[(гексиліміно)метил]фенолу} (М-АА-I)

Розчин 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-4,1-фенілендіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (0,5 г, 0,793 ммоль) та 1-амінгексану (0,16 г, 1,586 ммоль) в 3,8 мл ДМАА помістили в реактор і перемішували впродовж 4 год при температурі 90 °С. Після охолодження реакційну суміш осаджували в метанол, а продукт який випав відфільтровували, промивали гарячим метанолом, а потім гексаном, сушили в вакуумі (1 мм.рт.ст.) в продовж 6 год при температурі 40 °С. Вихід 88 % (0,56 г). Т. пл. = 189 °С (ДСК).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц, δ , м.ч.): 14.37 (с, 2Н, ОН), 8,71 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$), 8.01 (с, 2Н, Ph), 7.91-7.85 (м, 6Н, Ph), 7.41 (д, 4Н, $J=8.4$ Гц, Ph), 6.84 (д, 2Н, $J=9.3$ Гц, Ph), 3.63 (с, 4Н, CH_2), 1.86 (с, 4Н, CH_2), 1.30 (с, 12Н, CH_2), 0.86 (с, 6Н, CH_3).

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 376 МГц, δ , м.ч.): -154.93 (с, 4F, Ph).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3200 (-ОН), 3000-2850 (CH), 1637 ($\text{CH}=\text{N}$), 1508, 1492 (Ph), 1218 (Ph-O-Ph), 1014, 985 (C-F).

УФ спектр (ТГФ): $\lambda_{\text{макс}}=365$ нм.

2.3.2 Синтез 4,4'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-3,1-фенілдiazен-2,1-диіл]}біс{2-[(гексиліміно)метил]фенолу} (М-АА-II)

Розчин 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-3,1-фенілендіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (0,5 г; 0,793 ммоль) та 1-амінгексану (0,16 г; 1,586 ммоль) в 3,8 мл ДМАА помістили в реактор і перемішували впродовж 4 год при температурі 90 °С. Після охолодження реакційну суміш осаджували в метанол, а продукт який випав відфільтровували, промивали гарячим метанолом, а потім гексаном,

сушили в вакуумі (1 мм.рт.ст.) в продовж 6 год при температурі 40 °С. Вихід 89 % (0,57 г). Т. пл. = 121 °С (ДСК).

^1H ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц, δ , м.ч.): 14.32 (с, 2Н, ОН), 8.67 (с, 2Н, $\text{CH}=\text{N}$), 8.01 (с, 2Н, Ph), 7.90 (д, 2Н, $J=9.32$ Гц, Ph), 7.62-7.56 (м, 6Н, Ph), 7.34 (д, 2Н, $J=6.53$ Гц, Ph), 6.78 (д, 2Н, $J=9.33$ Гц, Ph), 3.62 (т, 4Н, $J=6.52$ Гц), 1.65 (т, 4Н, $J_1=6.53$ Гц, $J_2=7.46$ Гц), 1.29 (с, 12Н), 0.85 (с, 6Н).

^{19}F ЯМР (ДМСО- d_6 , 400 МГц, δ , м.ч.): -154.93 (с, 4F, Ph).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3200 (ОН), 2927-2856 (CH_2), 1635 ($\text{CH}=\text{N}$), 1508-1500 (Ph), 1224 (Ph-O-Ph), 1029, 991 (C-F).

УФ спектр (ТГФ): $\lambda_{\text{макс.}}=368$ нм.

2.4 Синтез Азо-ПАМ

2.4.1 Синтез Азо-ПАМ-I

Розчин 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-4,1-фенілендіазен-2,1-диіл]} біс(6-гідроксибензальдегіду) (0.6 г; 0.9516 ммоль) та гексаметилендіаміну (0,9516 ммоль) в 3 мл ДМАА поміщали до реактору і перемішували в атмосфері аргону при температурі 120 °С впродовж 5 год. Після охолодження реакційну суміш осаджували в метанол, сушили в вакуумі (1 мм.рт.ст.) в продовж 8 год при температурі 40 °С. Вихід 86 % (0,58 г).

ІЧ спектр (KBr), ν , cm^{-1} : 3600-3000 (ОН), 3000-2850 (CH_2), 1622 ($\text{CH}=\text{N}$), 1496 (Ph), 1218 (Ph-O-Ph), 995 (Ph-F).

2.4.2 Синтез Азо-ПАМ-II

Розчин 3,3'-{(2,3,5,6-тетрафторо-1,4-фенілен)біс[окси-3,1-фенілендіазен-2,1-диіл]} біс(6-гідроксибензальдегіду) (0.6 г; 0.9516 ммоль) та гексаметилендіаміну (0,9516 ммоль) в 3 мл ДМАА поміщали до реактору і перемішували в атмосфері аргону при температурі 120 °С в

продовж 5 год. Після охолодження реакційну суміш осаджували в метанол, сушили в вакуумі (1 мм.рт.ст.) в продовж 8 год при температурі 40 °С. Вихід 82 % (0,55 г).

ІЧ спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3600-3000 (ОН), 2950-2850 (CH_2), 1633 ($\text{CH}=\text{N}$), 1504 (Ph), 1224 (Ph-O-Ph), 1114, 995 (Ph-F).

УФ спектр (ДМАА): $\lambda_{\text{макс.}} = 368 \text{ нм.}$

2.4.3 Синтез Азо-ПАМ-III

Розчин 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторобіфеніл-4,4'-диіл)біс[окси-4,1-фенілдіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (0.6 г; 0,771 ммоль) та гексаметилендіаміну (0,771 ммоль) в 5 мл ДМАА поміщали до реактору і перемішували в атмосфері аргону при температурі 120 °С в продовж 5 год. Після охолодження реакційну суміш осаджували в метанол, сушили в вакуумі (1 мм.рт.ст.) в продовж 8 год при температурі 40 °С. Вихід 90 % (0,59 г).

ІЧ спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3600-3000 (ОН), 2925-2854 (CH_2), 1635 ($\text{CH}=\text{N}$), 1485 (Ph), 1207-1191(Ph-O-Ph), 1002-997 (Ph-F).

2.4.4 Синтез Азо-ПАМ-IV

Розчин 3,3'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторобіфеніл-4,4'-диіл)біс[окси-3,1-фенілдіазен-2,1-диіл]}біс(6-гідроксибензальдегіду) (0.6 г; 0,771 ммоль) та гексаметилендіаміну (0,771 ммоль) в 5 мл ДМАА поміщали до реактору і перемішували в атмосфері аргону при температурі 120 °С в продовж 5 год. Після охолодження реакційну суміш осаджували в метанол, сушили в вакуумі в продовж 8 год при температурі 40 °С. Вихід 95 % (0,63 г).

ІЧ спектр (KBr), ν , см^{-1} : 3600-3066 (ОН), 2950-2850 (CH_2), 1635 ($\text{CH}=\text{N}$), 1487 (Ph), 1224 (Ph-O-Ph), 1002, 979 (Ph-F).

УФ спектр (ДМАА): $\lambda_{\text{макс.}} = 371 \text{ нм.}$

2.5 Методи дослідження

2.5.1 Спектроскопічні методи дослідження

ІЧ-спектри з Фур'є перетворенням знімали на спектрофотометрі “TENSOR 37” у спектральній області 600–4000 cm^{-1} у таблетках з KBr. ^1H , ^{13}C та ^{19}F ЯМР спектри знімали на приладах “Bruker Varian VXR-300 (300 MHz)”, “Bruker Avance-400 (400 MHz)” або “Varian Gemini 200 (200 MHz)” на частотах 100, 188, 126, 282, 300, 376 та 400 МГц в DMSO-d_6 чи CDCl_3 при 25 °C. Хімічні зсуви для ^1H ЯМР-спектроскопії наведено щодо сигналу тетраметилсилану ($\delta = 0$ м.ч.), DMSO ($\delta = 2,5$ м.ч.) або CHCl_3 ($\delta = 7,25$ м.ч.). Як внутрішній стандарт для ^{19}F ЯМР-спектроскопії були використані CFCl_3 ($\delta = 0$ м.ч.) або ГФБ ($\delta = -164,9$ м.ч.). Хімічні зсуви для ^{13}C ЯМР-спектроскопії наведено щодо сигналу тетраметилсилану ($\delta = 0$ м.ч.), DMSO ($\delta = 39,5$ м.ч.) або CHCl_3 ($\delta = 77,2$ м.ч.).

Дослідження ММ для синтезованих полімерів проводили методом матрично-активованої лазерної десорбційно/іонізаційної час-пролітної мас-спектрометрії (MALDI ToF MS) за допомогою приладу “Autoflex II LRF 20 Bruker Daltonics”, оснащеного імпульсним азотним лазером ($\lambda = 337$ нм; імпульс 3 нс). Зразки полімеру в розчині з матрицею наносили на стандартну сталеву мішень і сушили в умовах навколишнього середовища. Кожен представлений масовий спектр є сумою з 250 накладених спектрів. Аналізатор працював в лінійному позитивному і негативному режимі. Дослідження проводилися в діапазоні 0,02 – 8 кДа. Матриці для мас-спектрометричних досліджень MALDI-ToF готували за стандартною методикою: 12 мг синапієвої кислоти або α -ціано-4-гідроксикоричної кислоти або 2,4,6-тригідроксиацетофенону розчиняли в 1 мл суміші вода-ізопропанол у співвідношенні 1:1 до отриманого розчину додавали 1 $\mu\text{л}$ трифторооцтової кислоти.

УФ-спектри знімали на приладі “Shimadzu UV-2450”. Фотоізомеризаційні дослідження проводили опроміненням зразків

(розчинів або плівок) з дистанції 10 см УФ світлом (365 нм) за допомогою лампи: “DeLux EBT-01 mercury lamp (26 W)”. Сольватохромні дослідження проводили в розчинах ДМАА, ДМСО, CHCl_3 , ДО, ТГФ з концентрацією мономеру 0,025 мг/мл. Дослідження впливу рН на максимум поглинання УФ в розчині ДМАА проводили при концентрації зразку 0,025 мг/мл, шляхом додавання однієї краплі 1Н розчину соляної кислоти до розчину мономерів, або полімерів, для досягнення кислого середовища розчину, і додавання двох крапель 1Н розчину гідроксиду натрію до отриманого розчину (з одною краплею соляної кислоти) для нейтралізації кислоти і досягнення лужного середовища.

2.5.2 Механічний аналіз

Плівки Азо-ПАМ для механічного аналізу готували шляхом поливу з розчину ДМАА (0,25 мг/мл) на тефлонову підкладку. Отримані плівки сушили при кімнатній температурі (24 год) і потім сушили під вакуумом (1 мм.рт.ст.) (24 год при 40 ° С). Міцність на розрив і відносне подовження при розриві вимірювали на приладі “2166 P-5 tensile-testing machine” (товщина зразка 0,12 мм) з одноосьовим натягом зі швидкістю руху затиску 50 мм/хв.

2.5.3 Теплофізичні вимірювання

Питому теплоємність Азо-ПАМ визначали за допомогою ДСК на приладі “TA Instruments Q-2000 apparatus (USA)” при швидкості нагрівання зразків 10 град/хв.

2.5.4 Визначення стійкості полімерів до термоокиснювальної деструкції

Стійкість полімерів до термоокиснювальної деструкції здійснювали за допомогою ТГА на приладі “Du Pont Instruments model 951TGA (USA)”

при швидкості нагрівання 20 град/хв в області температур 25-1000 °С. Наважки полімерів становили 100 мг.

2.5.5 Рентгенографічні дослідження

Особливості структурної організації синтезованих Азо-ПАМ досліджували методом ширококутової рентгенівської дифракції за допомогою дифрактометру ДРОН-4-07, рентгенооптична схема якого виконана «на проходження» первинного пучка випромінювання через досліджуваний зразок полімеру. Рентгенографічні структурні дослідження проводили в CuK_α випромінюванні ($\lambda=0,154$ нм) монохроматизованому Ni-фільтром за $T = 22 \pm 2$ °С.

2.5.6 Квантово-хімічні розрахунки

Квантово-хімічні розрахунки фрагментів макромолекул Азо-ПАМ та модельних азо-азометинвмісних хромофорів здійснені в демо-версії програми HyperChem professional 6.03 з використанням напівемпіричного методу розрахунків PM3 (Parameter set model №3).

2.5.7 Дослідження фотоідукованного двопроменезаломлення

Дослідження дихроїзму в синтезованих полімерах Азо-ПАМ проводилось з використанням оптичної схеми [57], яку представлено на рис. 2.1.

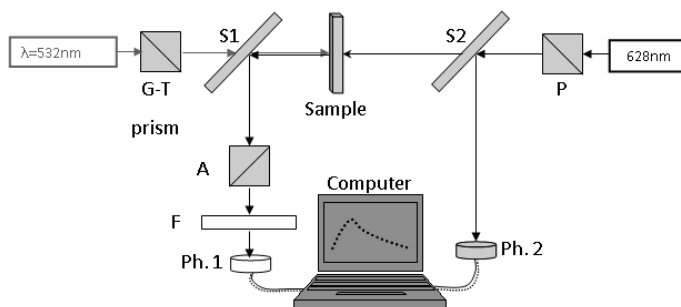


Рис 2.1. Схема експериментальної установки для спостереження динаміки двопроменезаломлення в плівках Азо-ПАМ: опромінюючий лазер з довжиною хвилі 532 нм, тестуючий гелій-неоновий лазер з довжиною хвилі 628 нм, яка не поглинається полімером; поляризаційна призма Глана-Томпсона (G-T prism), кварцева розділююча пластинка (S1),

скляна пластинка (S2), зразок (Sample), поляризатор (P), аналізатор (A), - нейтральний-сірий фільтр (F), фотодіод (Ph. 1), тестовий фотодіод (Ph. 2), комп'ютер (Computer).

Плівка відповідного Азо-ПАМ опромінювалась поляризованим світлом «зеленого» лазера ($\lambda = 532$ нм, 50 мВт/см²) і одночасно тестувалась світлом «червоного» лазера ($\lambda = 628$ нм). Напрямок поляризації опромінюючого світла був такий, що складав кут 45° до напрямку поляризатора і аналізатора тестового променя. Поляризатор і аналізатор були схрещені. Зміна двопронезаломлення в плівці полімера під час опромінення спостерігалась на екрані комп'ютера по зміні інтенсивності тестового пучка «червоного» лазера.

Дослідження інтенсивності «тестового» світла від кута обертання плівок Азо-ПАМ проводилось згідно алгоритму: зразок, за допомогою спеціального пристрою, обертася між схрещеними поляризаторами в 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, 50 мВт/см²) протягом 15 хв; після опромінення знову вимірювалась інтенсивність «тестового» світла при обертанні зразка за схемою представленою на рис. 2.2.

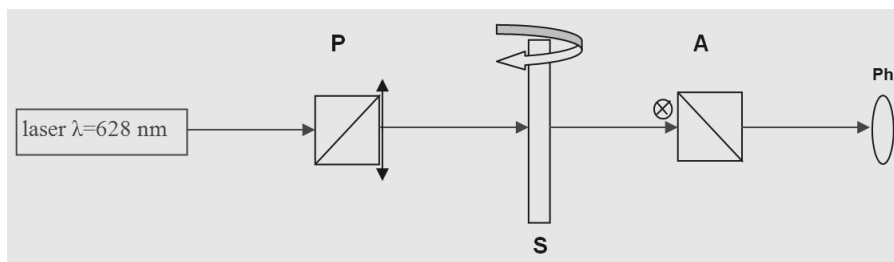


Рис. 2.2. Схема експериментальної установки для вимірів двопронезаломлення плівок Азо-ПАМ: He-Ne – лазер (червоний, $\lambda=628$ нм), P – поляризатор, S – зразок, A – аналізатор, Ph – фотодіод.

Аналогічні виміри було зроблено через 1 добу після опромінення. Запис поляризаційних ґраток проведений установкою, схема якої зображена на рис. 2.3. [58] .

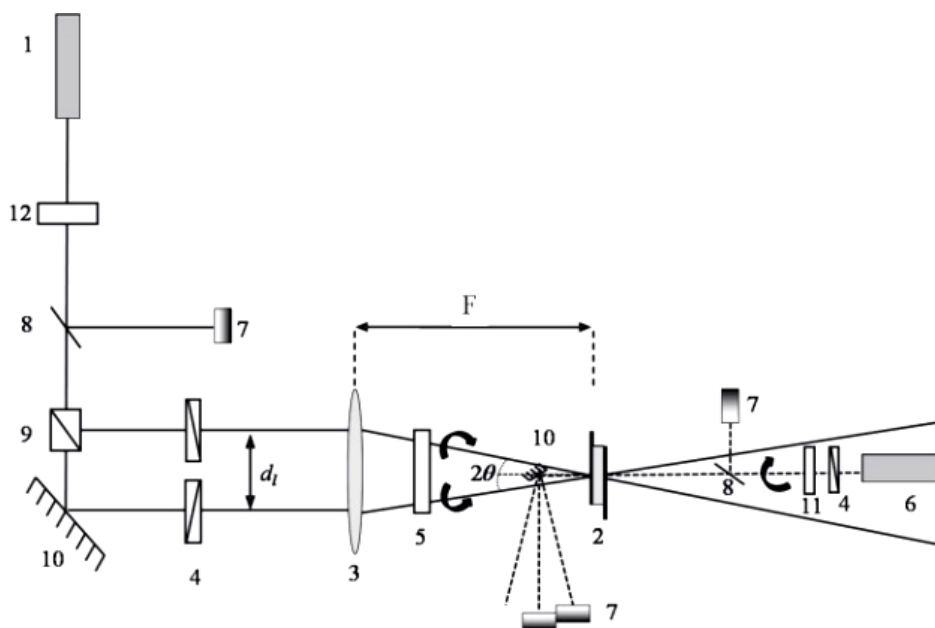


Рис. 2.3. Схема експериментальної установки для запису поляризаційних ґраток: 1 – твердотільний лазер з діодною накачкою ($\lambda = 532$ нм), 2 – плівка, 3 – лінза, 4 – поляризатор, 5 – пластинка $\lambda/4$, 6 – тестовий He-Ne лазер ($\lambda=630$ нм), 7 – опорний фотодіод, 8 – скляна пластинка, 9 – куб-розділювач пучка, 10 – дзеркало, 11 – пластинка $\lambda/4$, 12 – пластинка $\lambda/2$.

Для перевірки можливостей орієнтації рідкого кристалу полімером Азо-ПАМ-IV була виготовлена комбінована РК комірка. Вона представляла собою плоскопаралельний капіляр, одна поверхня якого була покрита плівкою Азо-ПАМ-IV, а інша – натертим поліімідом, властивості якого відомі з літератури [59]. Комірка була заповнена СВ5 в нематичній фазі. Товщина комірки складала ~ 50 μm . Дослідження орієнтації рідкого кристалу проводили з використанням поляризаційно-оптичного мікроскопу Olympus BX51.

Плівки для дослідження фоточутливих властивостей (фотоіндукований дихроїзм, запис поляризаційних ґраток і фотоорієнтаційних

властивостей) були приготовані шляхом поливу на скляну підкладку з розчину ДМАА (0,15 мг/мл), після цього сушилися на повітрі при 60 °С впродовж 8 год, а за цим у вакуумній шафі впродовж 24 год при 50 °С. Товщина отриманих плівок складала 16-20 μm .

РОЗДІЛ 3

СИНТЕЗ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО АЗОВМІСНИХ МОНОМЕРІВ

3.1. Синтез ізомерних фторованих в ядро біс-гідроксибензальдегідів (АБА-I – АБА-IV)

Одним з важливих етапів на шляху створення Азо-ПАМ є молекулярний дизайн та синтез вихідних мономерів. На відміну від представлених в літературі Азо-ПАМ, котрі отримують на основі азовмісних діамінів, пропонується введення азогрупи до складу таких полімерів за рахунок використання азовмісних діальдегідів.

Синтез азовмісних біс-біфункціональних (тобто тетрафункціональних) мономерів дозволить значно розширити спектр азовмісних полімерів, регулювання властивостей яких буде легко здійснити їх модифікацією за рахунок іншої функціональної групи. В цьому аспекті перспективним є синтез азомономерів, що мають в своєму складі альдегідні і в *орто*-положенні по відношенню до них гідроксильні групи. Таке поєднання функціональних груп в мономері перспективно і для покращення їх здатності до комплексоутворення з металами.

Розроблений спосіб синтезу ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів (АБА) з ТФБ фрагментами (АБА-I і АБА-II) та ОФБ фрагментами (АБА-III і АБА-IV) ґрунтується на реакції діазотування перфторароматичних діамінів ДА-I – ДА-IV з подальшим азосполученням отриманих діазонієвих солей ДС-I – ДС-IV з саліциловим альдегідом (СА) згідно схеми представленої на рис. 3.1. [60-67]. У зв'язку з тим, що фторовані діаміни ДА-I – ДА-IV обмежено розчинні в 18 %-вій соляній кислоті, в реакціях діазотування використовували суспензію їх солей. При цьому діазотування діамінів ДА-I та ДА-III

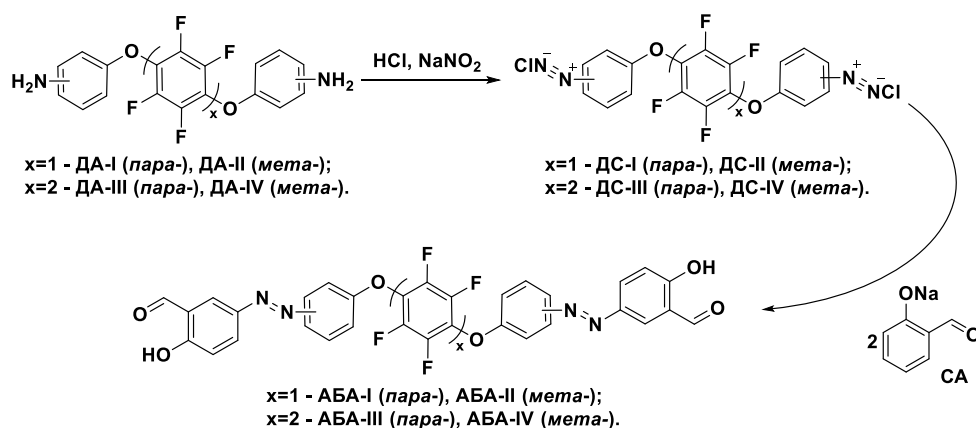


Рис. 3.1. Схема синтезу ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів

проходить складніше, ніж діамінів ДА-II та ДА-IV, що обумовлено їх кращою розчинністю в кислоті. Синтезовані ізомерні азовмісні біс-гідроксибензальдегіди (АБА-I – АБА-IV) являють собою жовті або помаранчеві порошки котрі добре розчинні в високополярних апротонних розчинниках, крім цього *мета*-заміщений АБА-IV характеризується хорошою розчинністю і в слабополярних розчинниках (таб. 3.1.).

Таблиця 3.1.

Розчинність мономерів АБА в органічних розчинниках

Моно- мер	Розчинник								
	ДМ ФА	ДМ АА	ДМ СО	ТГФ	ДО	CHCl ₃	Бен- зол	Гек- сан	Мета- нол
АБА-I	+	+	+	-	-	-	-	-	-
АБА-II	+	+	+	-	-	-	-	-	-
АБА-III	+	+	+	-	-	+-	+-	-	-
АБА-IV	+	+	+	+	+	+	+	-	-
Н-АБА	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ – Добре розчинний; +- – Частково розчинний; - – Не розчинний.

З метою дослідження особливостей синтезованих АБА, що привнесені фторованою компонентою, для порівняння був синтезований

нефторований азовмісний біс-гідроксibenзальдегід (Н-АБА). Його синтез базується на реакції діазотування нефторованого діаміну (Н-ДА) з подальшим азосполученням отриманої діазонієвої солі (Н-ДС) з СА згідно схеми представленої на рис. 3.2.

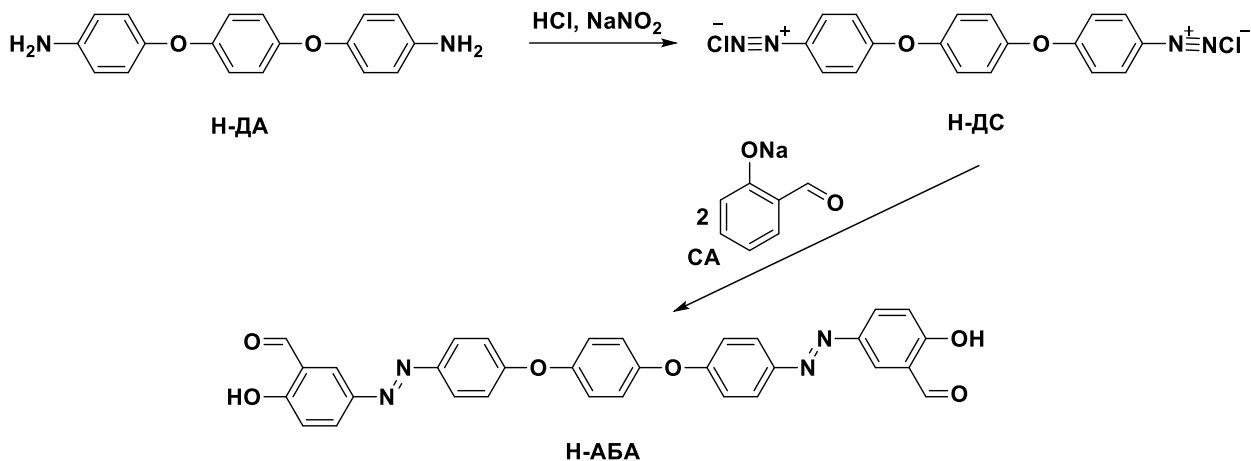


Рис. 3.2. Схема синтезу нефторованого азовмісного біс-гідроксibenзальдегіду

Синтезований Н-АБА представляє собою коричневий порошок не розчинний в більшості органічних розчинників (таб. 3.1.).

Будову синтезованих сполук АБА-I – АБА-IV доведено за допомогою методів ^1H , ^{19}F , ^{13}C ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії, а будову Н-АБА за допомогою ІЧ спектроскопії.

Згідно з даними ^1H ЯМР спектроскопії отриманих мономерів АБА-I – АБА-IV сигнали в слабому полі в області 11.36 – 15.58 м.ч. відповідають протонам гідроксильних груп (**a**) (рис. 3.3.). Сигнали в області 10.02 – 10.36 м.ч. свідчать про присутність альдегідних груп (**b**) в складі отриманих сполук. Решта хімічних зсувів у ^1H ЯМР спектрах азовмісних біс-гідроксibenзальдегідів вказують на присутність ароматичних протонів. При цьому для кожного з мономерів спостерігається різна картина розподілу сигналів, що пов'язано з ізомерним розташуванням азогруп, а також з різною кількістю перфторароматичних ядер у цих сполуках.

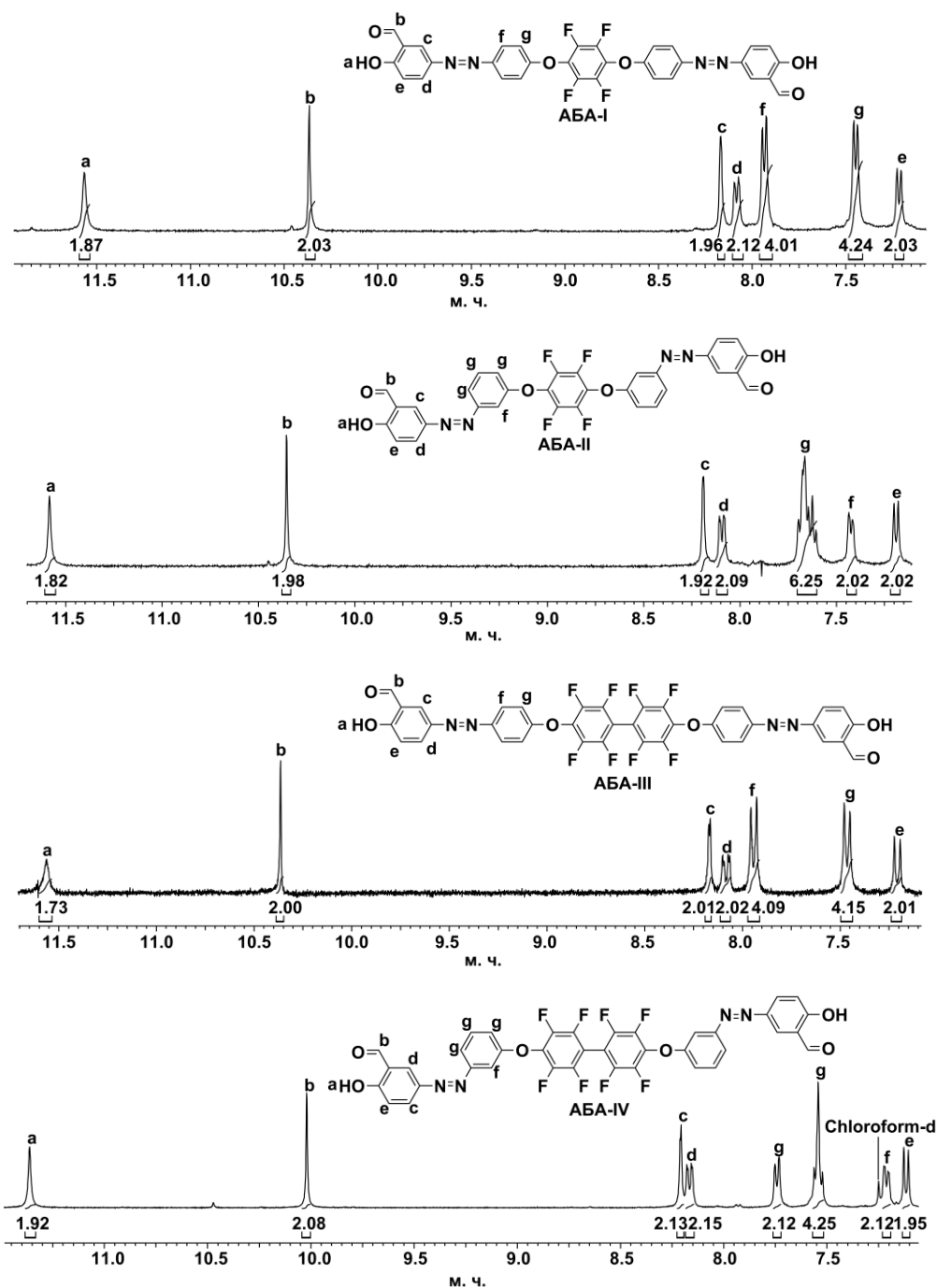


Рис. 3.3. ^1H ЯМР спектри мономерів АБА-I – АБА-IV

У ^{13}C ЯМР спектрах АБА-I – АБА-IV сигнали в діапазоні 190.39 – 196.44 м.ч. відносяться до атомів вуглецю альдегідних груп (рис. 3.4.). Хімічні зсуви в області 163.22 – 194.10 м.ч. відповідають атому вуглецю С-ОН зв'язку, а в діапазоні 140.41 – 146.06 м.ч. атомам вуглецю ТФБ і ОФБ фрагментів. Інші сигнали в спектрах ^{13}C ЯМР синтезованих сполук відповідають запропонованим структурам.

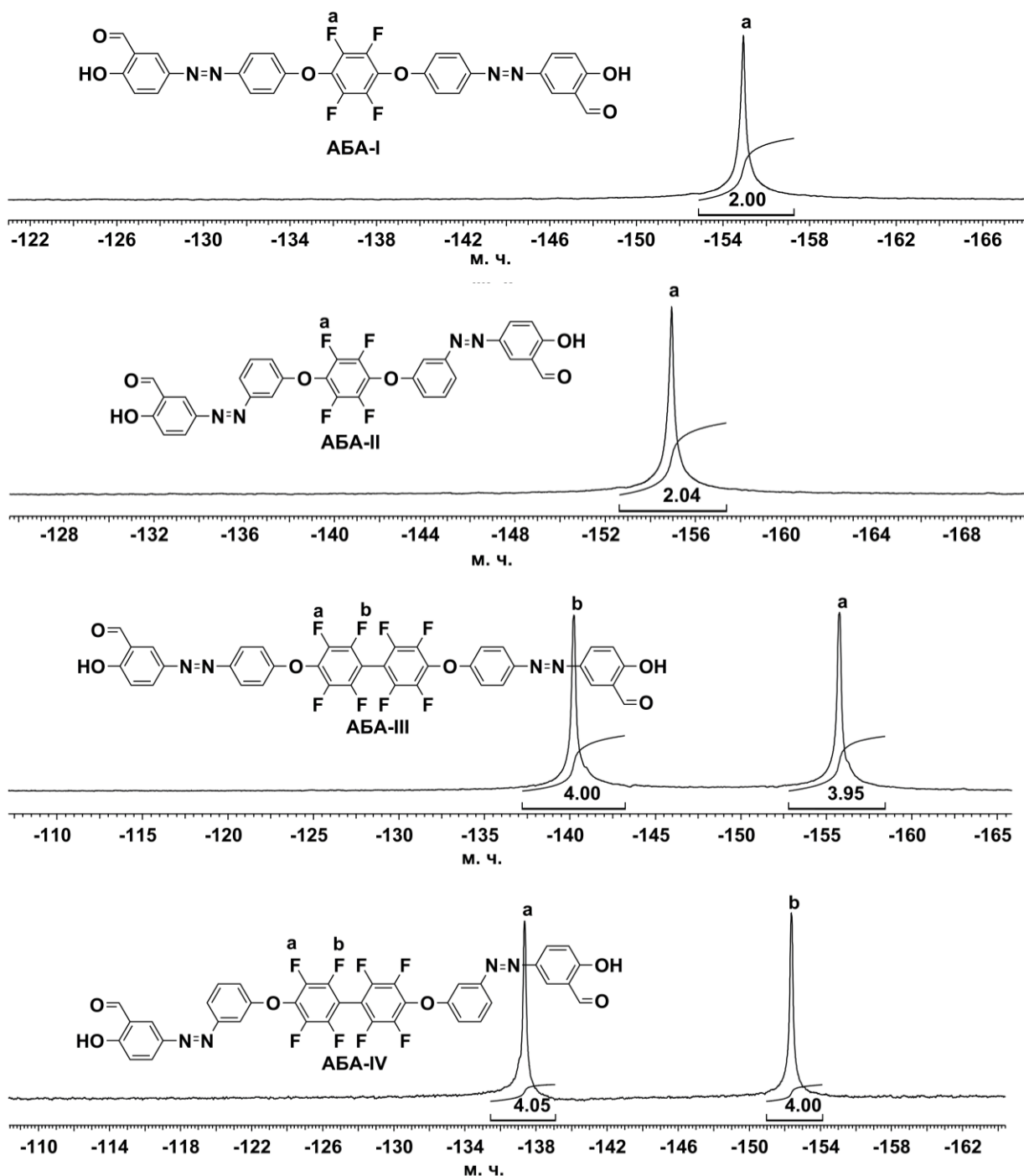


Рис. 3.5. ^{19}F ЯМР спектри мономерів АБА-I – АБА-IV

В ІЧ спектрах синтезованих сполук АБА-I – АБА-IV, а також Н-АБА валентні коливання в області $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ свідчать про наявність гідроксильних груп, а смуга в діапазоні $1668 - 1662 \text{ cm}^{-1}$ є характерною для альдегідної групи (рис. 3.6.). Присутність смуг поглинання в області $1508 - 1492 \text{ cm}^{-1}$ та $1209 - 1224 \text{ cm}^{-1}$ свідчать про наявність $-\text{C}=\text{C}-$ групи ароматичного кільця та простого етерного ароматичного зв'язку

відповідно Ph-O-Ph. Слід зазначити, що в ІЧ спектрах азосполук АБА-I – АБА-IV, на відміну від Н-АБА чітко виражені смуги поглинання групи C-F в інтервалі 1026 – 989 cm^{-1} [68].

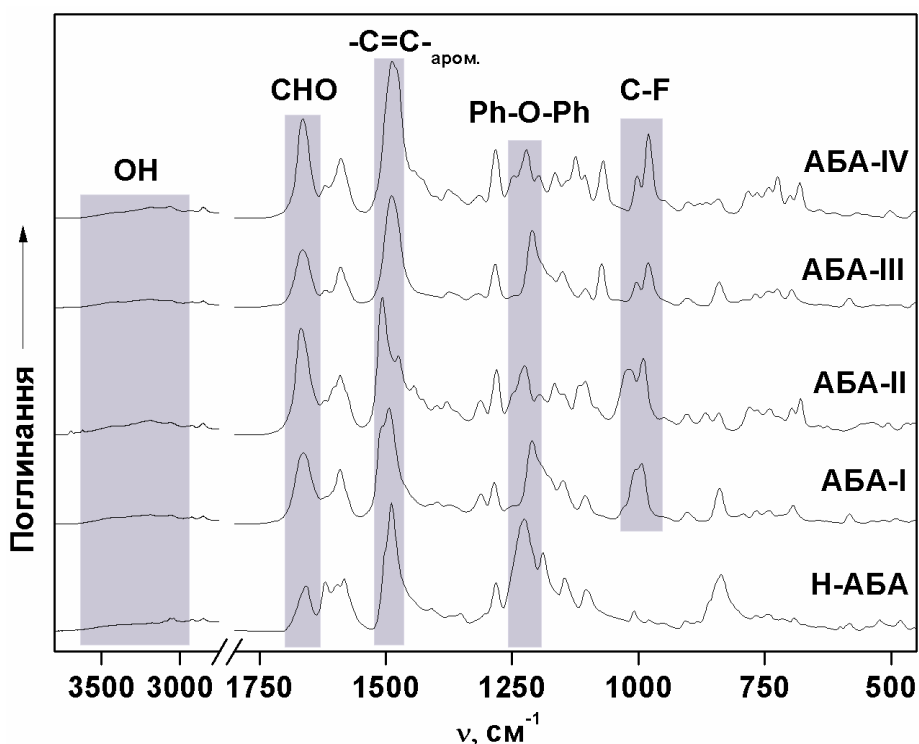


Рис. 3.6. ІЧ спектри мономерів АБА-I – АБА-IV та їх нефторованого аналога Н-АБА

На кривих ДСК азономерів АБА-II та АБА-III присутній один ендотермічний пік який відповідає їх температурам плавлення (242 та 240 $^{\circ}\text{C}$ відповідно) (рис. 3.7.). В свою чергу АБА-IV характеризується широким ендотермічним поглинанням при 130 – 170 $^{\circ}\text{C}$ з максимумом плавлення при 160 $^{\circ}\text{C}$, що вказує на твердофазні переходи в даному діапазоні температур [69]. Інша картина спостерігається на кривій ДСК мономеру АБА-I де не виявлено жодних ознак температури плавлення до 250 $^{\circ}\text{C}$.

Згідно з даними ТГА температура початку розкладу АБА-I – АБА-IV, котра відповідає 5% втраті маси знаходиться в межах 263 – 325 $^{\circ}\text{C}$, що відповідає розкладанню азогруп (рис. 3.8.). Швидка втрата маси фторованих мономерів настає при нагріванні вище 400 $^{\circ}\text{C}$. Таким чином,

завдяки високій термічній стійкості отримані сполуки перспективні в якості мономерів в реакціях високотемпературної поліконденсації [70].

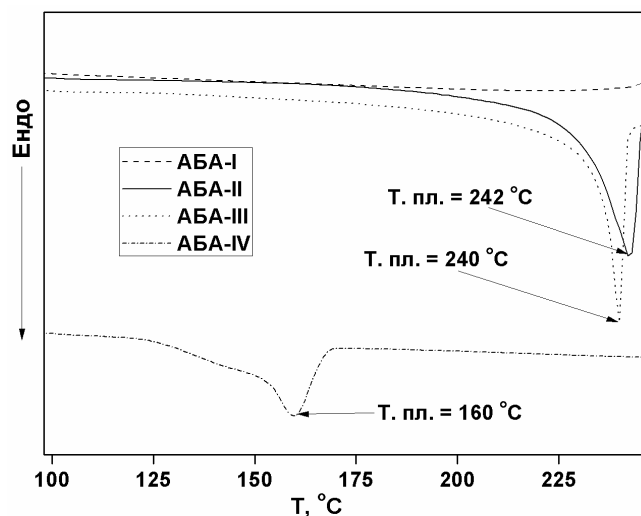


Рис. 3.7. Криві ДСК мономерів АБА-I – АБА-IV

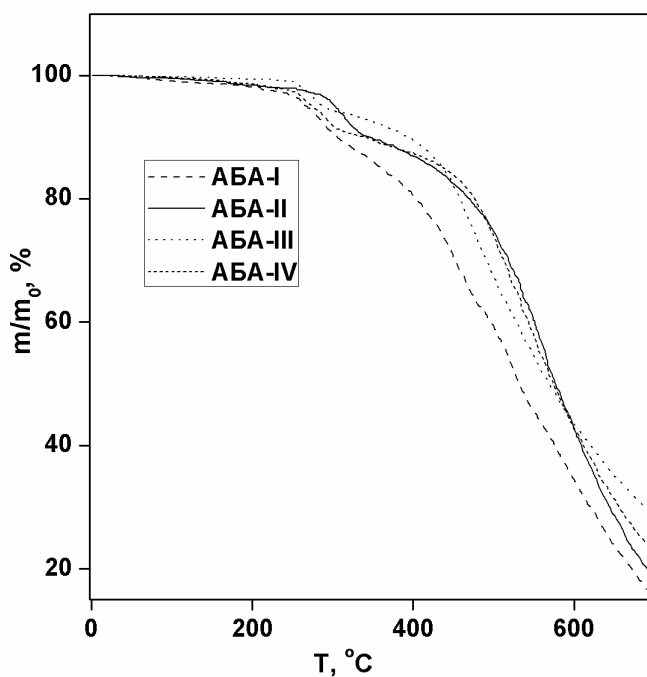


Рис. 3.8. Криві ТГА мономерів АБА-I – АБА-IV

3.2 Дослідження фотооптичних властивостей мономерів АБА-I – АБА-IV

Включення до складу азомономерів двох типів реакційноздатних груп (гідроксильної та альдегідної), відкриває можливість отримувати на їх

основі стимул-чутливі полімери з регульованими, під дією зовнішніх факторів (температура, УФ опромінення, електричне поле, рН середовища, тип розчинника і концентрація розчину), фізико-оптичними властивостями [71-73], а також приводить до підвищення їх здатності до комплексоутворення незалежно від того, використовуються вони індивідуально або в складі полімерної матриці [6, 33].

УФ-спектри АБА-I – АБА-IV в ДМАА характеризуються двома максимумами поглинання, в областях 347 – 356 нм та 464 – 467 нм (рис. 3.9.). Перший максимум вказує на π - π^* перехід азобензольних фрагментів. Другий, ймовірно, свідчить про наявність гідроген-зв'язуючих комплексів та таутомерних перетворень в середовищі сильнополярних розчинників [74, 75]. Слід зазначити, що інтенсивність поглинання УФ в області 464 – 467 нм більша для АБА, котрі містять *para*-заміщені фрагменти в своєму складі.

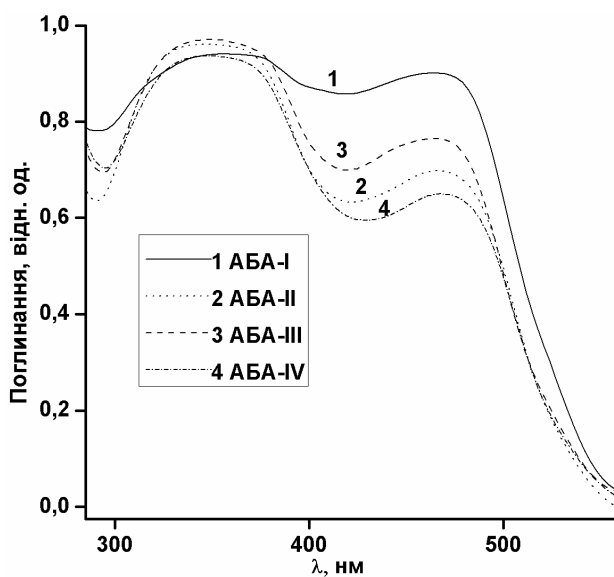


Рис. 3.9. УФ спектри мономерів АБА-I – АБА-IV ($C=0,025$ мг/мл).

Здатність АБА-IV розчинятися в широкому діапазоні різних розчинників від високополярних, таких як ДМАА, до неполярних, таких як ТГФ, дозволила додатково дослідити вплив полярності розчинника на його таутомерні переходи і процес утворення гідроген-зв'язуючих комплексів, а також на спектрально-оптичні властивості. Показано, що для УФ спектрів

АБА-IV в ДО, ТГФ, CHCl_3 спостерігається гіпсохромний зсув $\pi\text{-}\pi^*$ переходу і відсутність максимуму поглинання в діапазоні 450 – 480 нм характерного для таутомерних переходів і сольватній форм (рис. 3.10.). У той же час присутність слабковираженого максимуму поглинання при ~456 нм, вказує на $\pi\text{-}\pi^*$ перехід азобензольного фрагмента [76]. Полярність розчинника також впливає на інтенсивність забарвлення АБА-IV (рис. 3.11.). Так високополярні розчини є більш насичені в порівнянні з слабополярними розчинами.

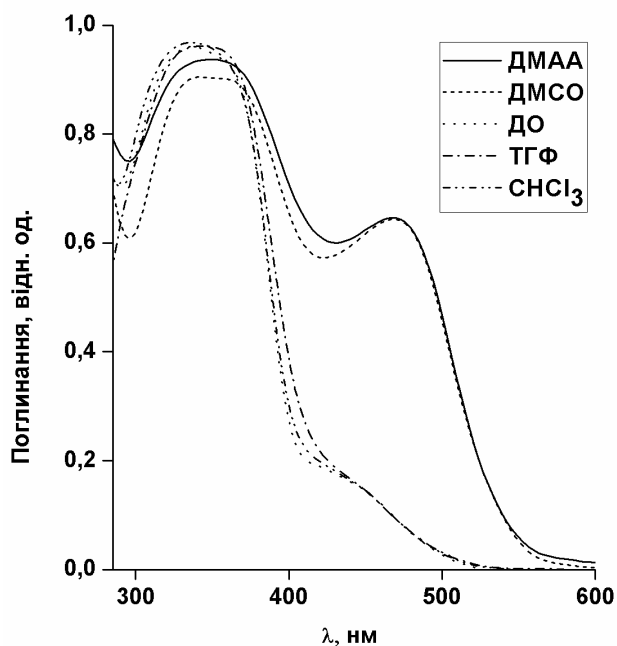


Рис. 3.10. УФ спектри мономеру АБА-IV в розчинах різної полярності ($C=0,025$ мг/мл).



Рис. 3.11. Фото розчинів мономеру АБА-IV ($C=0,025$ мг/мл), з ліва на право: ДО, ДМСО, ДМАА.

Таблиця 3.2.

**Значення максимумів поглинання УФ мономеру АБА-IV в
середовищах розчинників різної полярності**

Розчинник	Дипольний момент (D)	λ (нм)		
		π - π^*	n - π^*	Гідразонна форма і/або гідрогензв'язуючий комплекс
ДМАА	3,8	350	-	464
ДМСО	3,9	350	-	458
CHCl_3	1,15	338	449	-
ТГФ	1,7	344	449	-
ДО	0,4	338	449	-

Виявлено також, що спектрально-оптичні властивості АБА-IV в розчинні можуть бути цілеспрямовано змінені шляхом регулювання співвідношення його таутомерних форм гідроген-зв'язуючих комплексів за рахунок зміни полярності середовища. Таким чином, при зменшенні полярності розчину АБА-IV шляхом зменшення співвідношення високополярного розчинника до низькополярного можна спостерігати зменшення максимальної інтенсивності поглинання в його УФ-спектрах при 450 – 480 нм (рис. 3.12.).

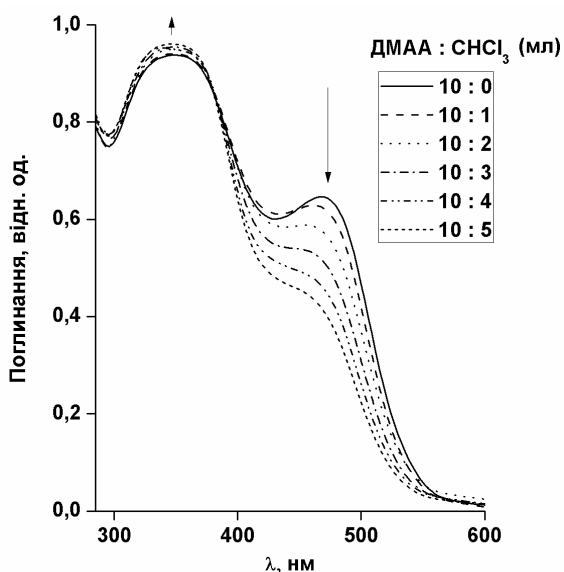


Рис. 3.12. УФ спектри мономеру АБА-IV в суміші слабкополярного (CHCl_3) та сильнополярного (ДМАА) розчинників ($C=0,025$ мг/мл)

Цей факт вказує на зсув рівноваги в бік формування азоформи АБА-IV. Виходячи з вищесказаного слідує, що в сильнополярних розчинниках азоформа АБА-IV знаходиться в динамічній рівновазі з гідразонною формою і гідрогензв'язуючим комплексом, тоді як в слабополярних розчинниках такі переходи не відбуваються (рис. 3.13.) [77]. Очевидно така ж картина буде спостерігатись і для решти мономерів АБА-I–АБА-III.

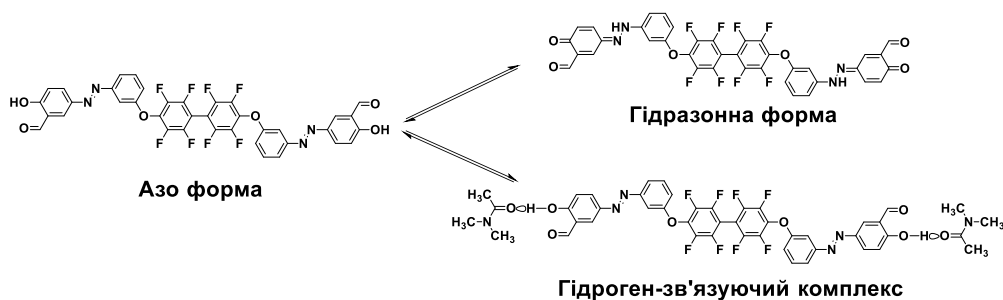


Рис. 3.13. Динамічна рівновага в розчині ДМАА мономеру АБА-IV

Методом УФ спектроскопії було вивчено вплив концентрації азомономерів АБА-I – АБА-IV в розчині ДМАА на рівновагу між їх азо- і гідразонною формою, а також між азоформою і сольватним комплексом. Показано, що в міру зменшення концентрації мономерів в розчині відбувається поступове зміщення максимуму поглинання УФ в червону область (батохромний зсув) (рис. 3.14. – рис. 3.17.). Така поведінка синтезованих сполук є наслідком збільшення їх сольватації і зміщення рівноваги в бік утворення гідразонної і сольватної форм (рис. 3.13.) [78].

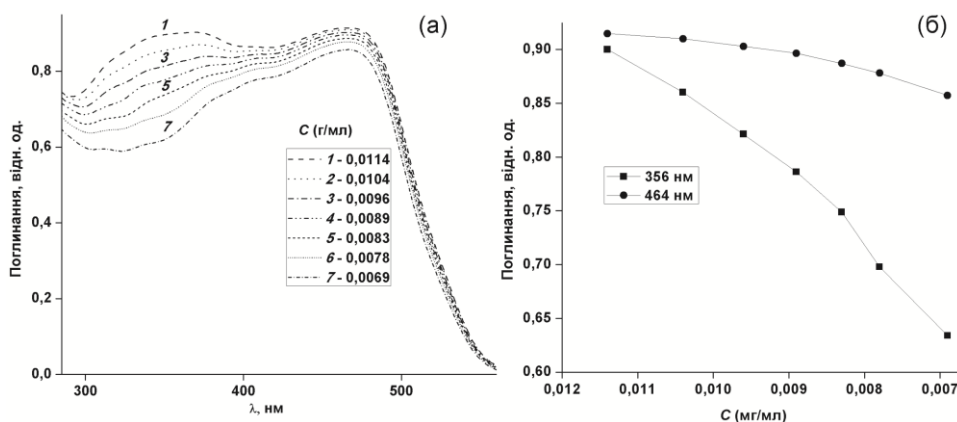


Рис. 3.14. (а) УФ спектри АБА-I при його різних концентраціях в розчині ДМАА, (б) залежність інтенсивності поглинання УФ при 356 і 464 нм від концентрації АБА-I в розчині ДМАА.

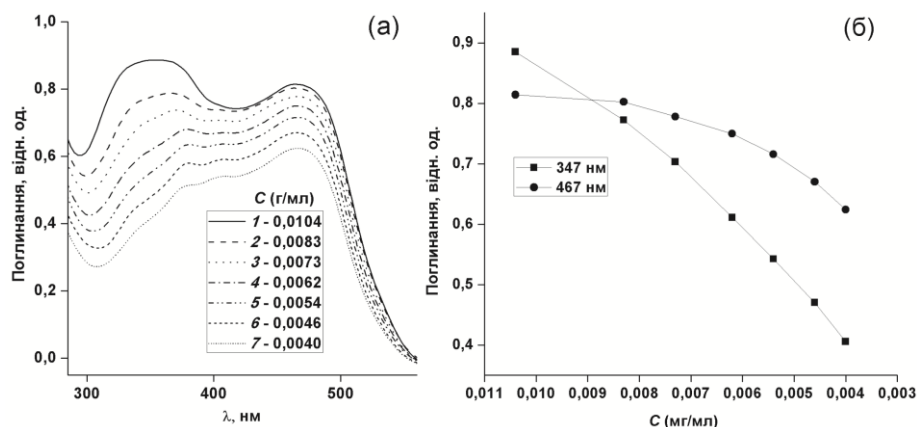


Рис. 3.15. (а) УФ спектри АБА-II при його різних концентраціях в розчині ДМАА, (б) залежність інтенсивності поглинання УФ при 347 і 467 нм від концентрації АБА-II в розчині ДМАА.

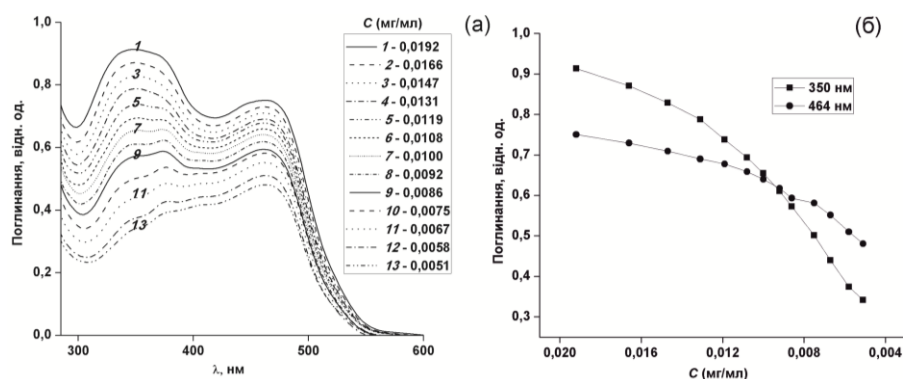


Рис. 3.16. (а) УФ спектри АБА-III при його різних концентраціях в розчині ДМАА, (б) залежність інтенсивності поглинання УФ при 350 і 464 нм від концентрації АБА-III в розчині ДМАА.

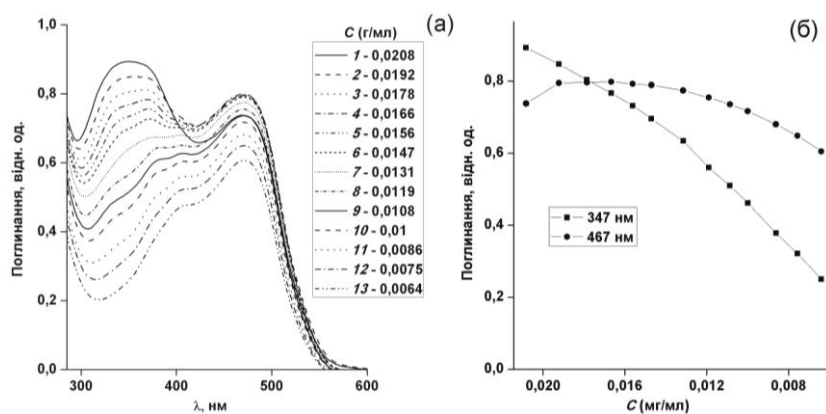


Рис. 3.17. (а) УФ спектри АБА-IV при його різних концентраціях в розчині ДМАА, (б) залежність інтенсивності поглинання УФ при 347 і 467 нм від концентрації АБА-IV в розчині ДМАА.

Дослідження впливу рН середовища розчинів АБА-I – АБА-IV в ДМАА показало, що в лужному середовищі максимуми поглинання УФ зміщуються в червону область і складають 470 – 476 нм, при цьому розчини мономерів набувають насиченого жовтого кольору (рис. 3.18. – рис. 3.22.). У кислому середовищі максимуми поглинання УФ, навпаки, зміщується в короткохвильову область і становлять 344 – 347 нм, що веде до знебарвлення розчинів (рис. 3.22.).

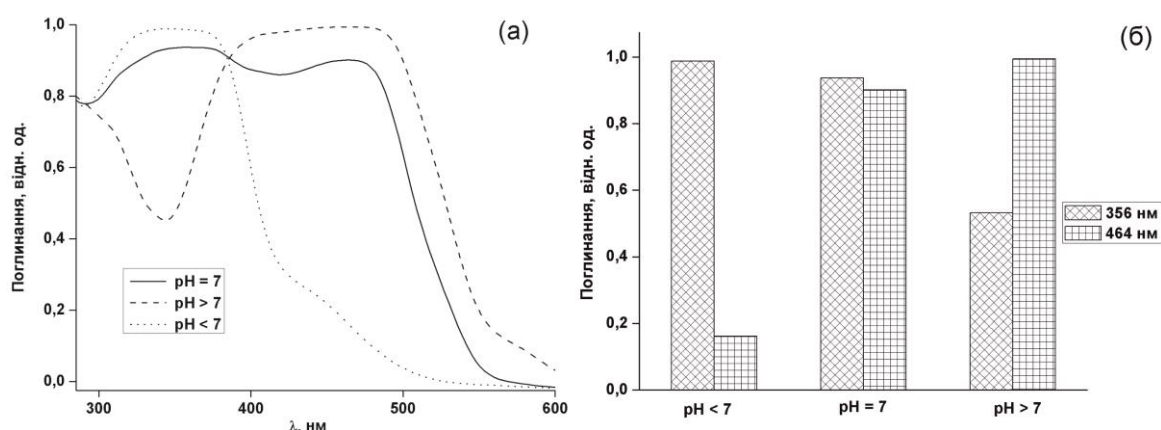


Рис. 3.18. (а) УФ спектри АБА-I в нейтральному кислому і лужному середовищі ДМАА, (б) Залежність інтенсивності поглинання УФ при 356 і 464 нм АБА-I від рН розчину ДМАА.

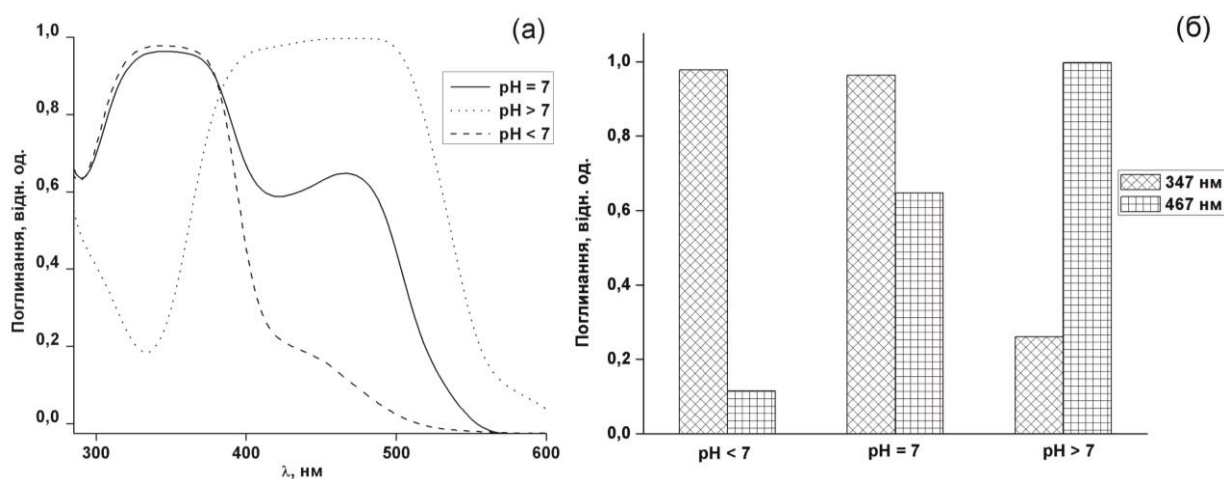


Рис. 3.19. (а) УФ спектри АБА-II в нейтральному кислому і лужному середовищі ДМАА, (б) Залежність інтенсивності поглинання УФ при 347 і 467 нм АБА-II від рН розчину ДМАА.

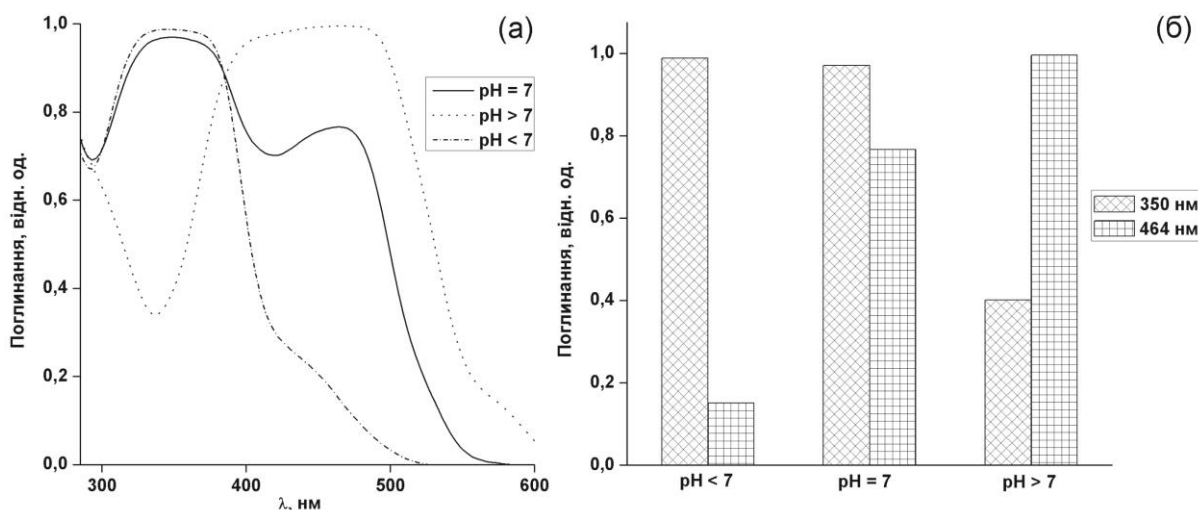


Рис. 3.20. (а) УФ спектри АБА-III в нейтральному кислому і лужному середовищі ДМАА, (б) Залежність інтенсивності поглинання УФ при 350 і 464 нм АБА-III від рН розчину ДМАА.

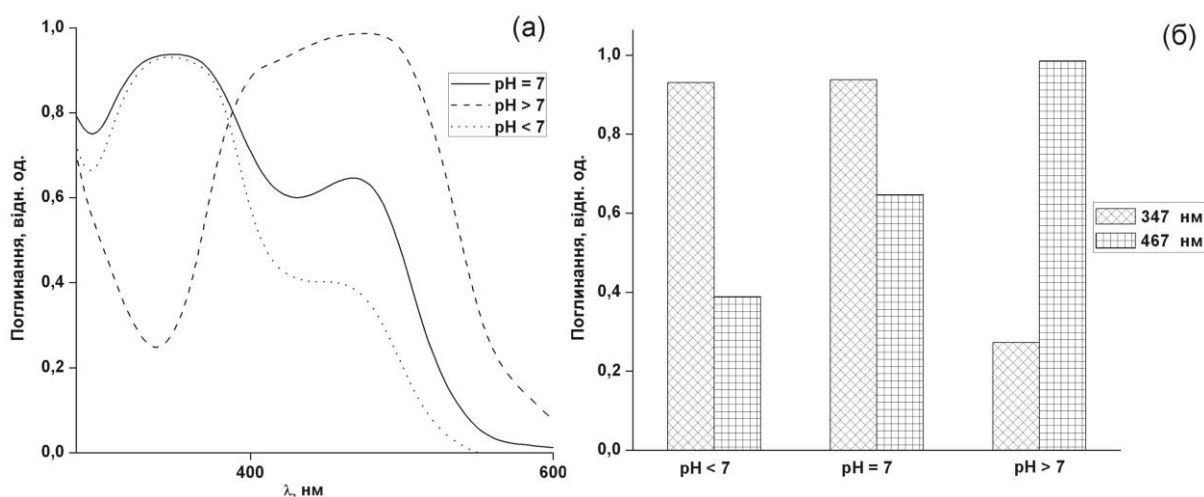


Рис. 3.21. (а) УФ спектри АБА-IV в нейтральному кислому і лужному середовищі ДМАА, (б) Залежність інтенсивності поглинання УФ при 347 і 467 нм АБА-IV від рН розчину ДМАА

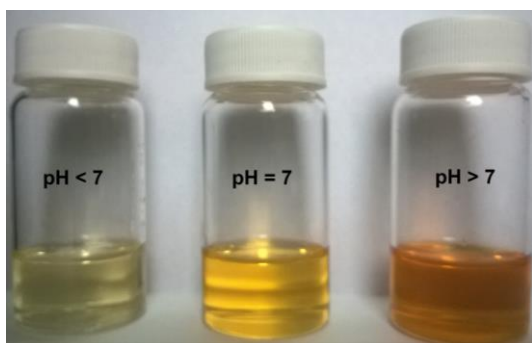


Рис. 3.22. Фото розчину АБА-ІІ в кислому, нейтральному і лужному середовищах (ДМАА, $C=0,025$ мг/мл)

Такий характер розподілу максимумів поглинання УФ пов'язаний з утворенням іонної форми в лужному середовищі і азоформи в кислому середовищі в розчині ДМАА (рис. 3.23.) [75-79].

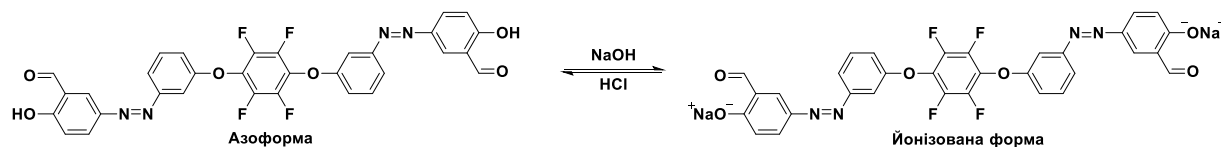


Рис. 3.23. Азо- і йонізована форми мономеру АБА-II

Слід зазначити, що дані ^1H ЯМР спектроскопії додатково підтверджують здатність АБА здійснювати таутомерні переходи. Так, в ^1H ЯМР спектрі в ДМСО- d_6 АБА-I в нейтральному середовищі відсутній сигнал в слабкій області, характерний для протона гідроксильної групи, що свідчить про формування сольватованої форми між АБА-I і розчинником. У той же час, в кислому середовищі, з'являється синглет при 11.57 м.ч., що вказує на зсув рівноваги в бік утворення азоформи (рис. 3.24.)

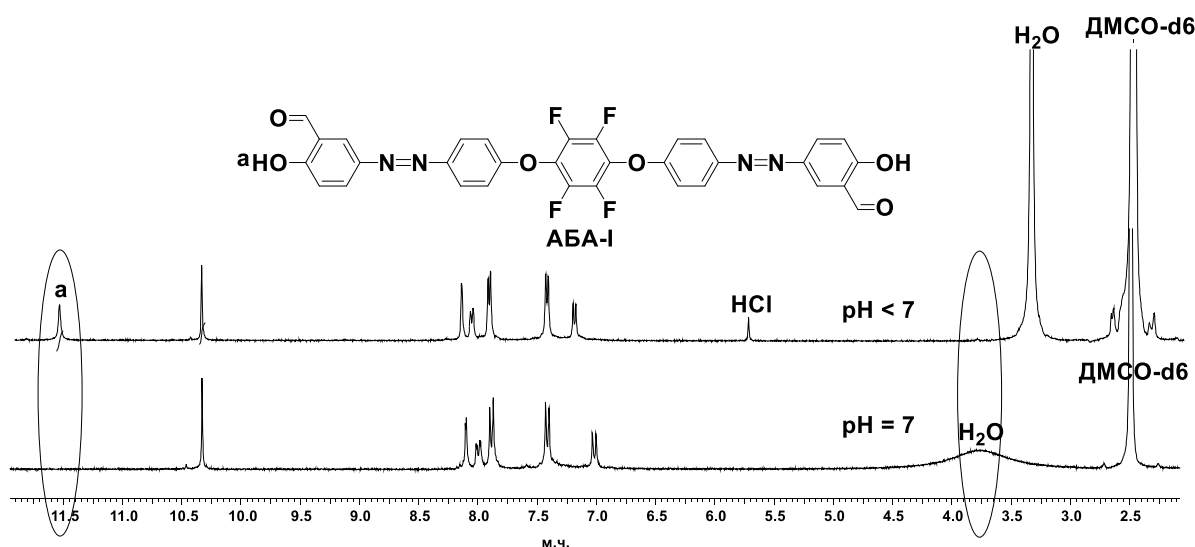


Рис. 3.24. ^1H ЯМР спектри АБА-I в нейтральному і кислому середовищах.

Таким чином, здатність синтезованих сполук змінювати максимуми поглинання в розчинах під впливом зовнішніх факторів (полярність розчинника та його концентрація, pH) дає можливість на їх основі отримати різні стимул-чутливі (stimuli-responsive) системи. Останні

можуть знайти застосування як хімічні сенсори, молекулярні перемикачі тощо [80, 81].

Здатність азохромофорів до фотоізомеризації є ефективним засобом регулювання їх властивостей. Як відомо, сполуки що містять одночасно два азобензольних фрагменти можуть знаходитись в *транс-транс*, *транс-цис* і *цис-цис* ізомерних станах [79]. Крім того, ізомеризація першого азобензольного фрагменту може перешкоджати ізомеризації другого. Однак, азохромофори котрі містять дві азогрупи, що знаходяться в *мета*-положенні відносно один одного, піддаються ізомеризації незалежно один від одного [82]. Слід зазначити, що біс-азосполуки є кращими кандидатами для створення фотоорієнтованих матеріалів у порівнянні з їх монофункціональними аналогами, зокрема для конструювання поверхнево-рельєфних ґраток. При цьому використання біс-азохромофорів, в яких дві азогрупи виконують фотоізомеризацію незалежно одна від одної, призводить до більш ефективного утворення поверхнево-рельєфної ґратки, ніж ті, в яких дві азогрупи функціонують як одне ціле [82].

Було запропоновано, що розділення двох азобензольних фрагментів 1,4-тетрафторобензол- або 4,4'-октафторобіфенілдіоксифеніленовими центральними фрагментами може зробити їх функціонально незалежними один від одного. Крім того, об'ємний фторований блок зменшує міжмолекулярну π - π стекову диполь-дипольну взаємодію хромофорних фрагментів зменшуючи таким чином їх агрегацію. Більше того, включення до складу азобензольних фрагментів об'ємних замісників приводить до більш ефективного утворення поверхнево-рельєфних ґраток в аморфних полімерах [82, 83].

3.2.1 Синтез моногідроксибензальдегіду

З метою доведення, що фотоізомеризація азобензольних фрагментів в біфункціональних АБА-I – АБА-IV відбувається незалежно, був

розроблений спосіб синтезу фторованого монофункціонального аналогу, котрий містить один 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегідний фрагмент і вивчена їх фотоізомеризаційна поведінка.

Синтез азовмісного моногідроксибензальдегіду (М-ГА) базується на реакції діазотування 4-(перфторофенокси)аніліну з подальшим азосполученням отриманої діазонієвої солі з СА, згідно схеми представленої на рис. 3.25.

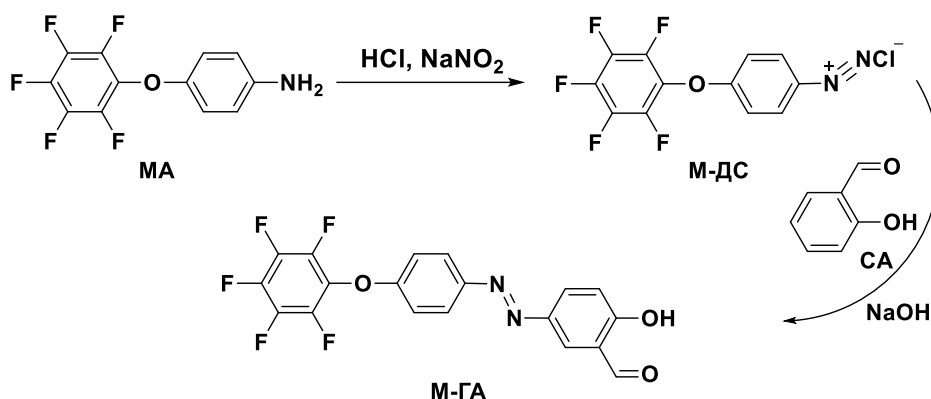


Рис. 3.25. Синтез азохромофору М-ГА

Отримана сполука М-ГА представляє собою порошок жовтого кольору, який добре розчинний в більшості органічних розчинників (ДМАА, СНСІ₃, метанол). Будову отриманого азохромофору доведено методами ¹Н, ¹⁹Ф ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії.

Згідно з даними ¹Н ЯМР спектроскопії азохромофору М-ГА сигнали в слабому полі при 11.32 та 10.02 м.ч. характерні для протонів гідроксильної (*a*) та альдегідної групи відповідно (рис. 3.26.). Решта хімічних зсувів у ¹Н ЯМР спектрі М-ГА вказують на присутність ароматичних протонів. Наявність фрагменту пентафторбензолу у складі М-ГА підтверджується ¹⁹Ф ЯМР спектроскопією, де представлені один дублет (*a*) та два триплети (*b* і *c*) від п'яти атомів фтору (рис. 3.27.). В ІЧ спектрі синтезованого азохромофору М-ГА валентні коливання в області 3600 – 3050 см⁻¹ свідчать про наявність гідроксильних груп, а смуга при 1674 см⁻¹ є

характерною для альдегідної групи. Інші смуги при 1514 і 1026 – 993 cm^{-1} характерні для $-\text{C}=\text{C}-$ груп ароматичного кільця і груп $\text{C}-\text{F}$ (рис. 3.28.) [68].

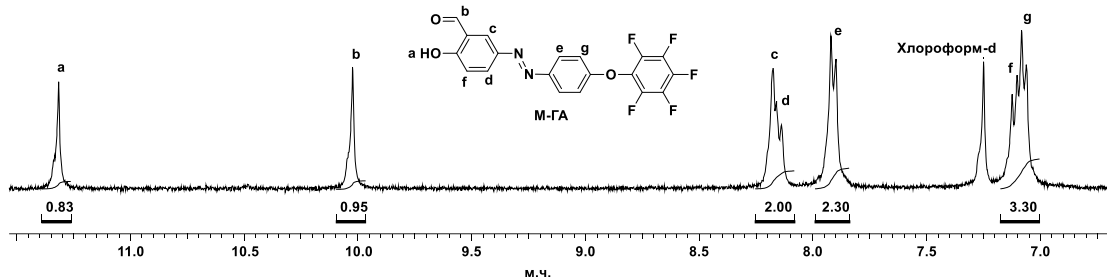


Рис. 3.26. ^1H ЯМР спектр азохромофу М-ГА

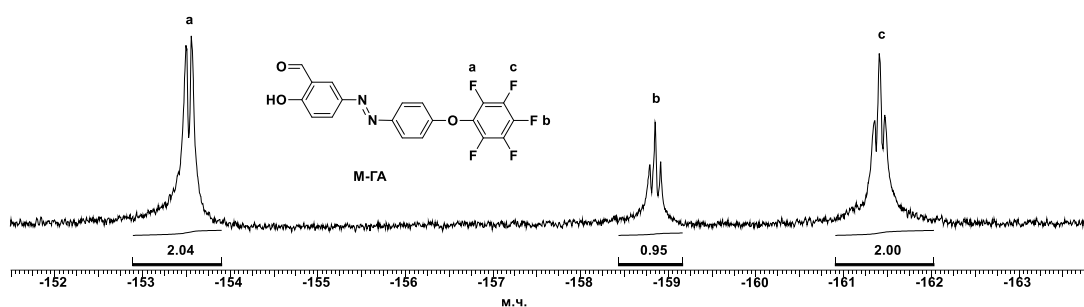


Рис. 3.27. ^{19}F ЯМР спектр азохромофу М-ГА

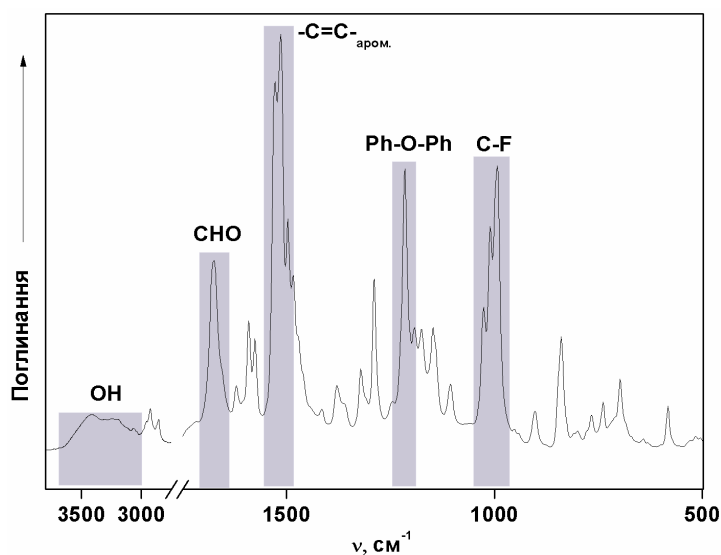


Рис. 3.28. ІЧ спектр азохромофу М-ГА

3.2.2 Дослідження фотоізомеризаційних властивостей

Дослідження фотоізомеризаційних властивостей показало, що опромінення УФ світлом (365 нм) АБА-I – АБА-IV та М-ГА у середовищі

сильнополярного розчинника ДМАА, незалежно від рН, приводить до незначних змін в їх УФ-спектрах. В свою чергу опромінення сполук АБА-IV та М-ГА в слабополярному CHCl_3 веде до *транс-цис* переходу азобензольних фрагментів в їх складі. На цей перехід вказує зменшення інтенсивності поглинання при 330 – 360 нм, що характерно для поглинання *транс* форми та збільшення інтенсивності поглинання при 420 – 460 нм, котре притаманно для поглинання *цис* форми (рис. 3.29. та рис. 3.30.). Крім того, фотостаціонарний стан для АБА-IV настає через 35 с ($C=0,016$ мг/мл), а для М-ГА – через 40 с ($C=0,010$ мг/мл). Константа швидкості першого порядку фотоізомеризації для АБА-IV та М-ГА згідно співвідношення рівняння $\ln[(A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty)]$ до часу (де A_0 , A_∞ і A_t поглинання перед опроміненням, після досягнення фотостаціонарного стану і в заданий час) [84], становить $0,128 \pm 0,002$ і $0,111 \pm 0,002$ с⁻¹ відповідно (рис. 3.31.).

Отримані дані підтверджують той факт, що 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)бензальдегідні фрагменти в АБА-IV і, очевидно, в АБА-I – АБА-III, функціонують незалежно один від одного в результаті розділення ТФБ або ОФБ фрагментами та простим етерним зв'язком в цих азохромофорах. Варто зазначити, що *транс-цис* перехід АБА-IV та М-ГА в кислому та лужному середовищі в розчині CHCl_3 не виявлений. Причина такої поведінки азохромофорів, як і в розчині ДМАА, можливо, пов'язана з швидкою оборотною ізомеризацією азобензольних фрагментів і не залежить від моно- або біфункціональності досліджуваних систем [85].

Відомо, що фотоізомеризація 4-(фенілдіазеніл)фенолу при кімнатній температурі супроводжується відносно швидкою оборотною ізомеризацією внаслідок внутрішньомолекулярної міграції атома гідрогену (гідроксильної групи), яку прискорюють сильнополярні розчинники і уповільнюють слабополярні [85]. При цьому, зміна рН також може сприяти прискоренню *цис-транс* переходу азобензольного фрагменту, що

в свою чергу і не дає можливості зафіксувати різні фотостаціонарні стани азохромофорів методом звичайної УФ спектроскопії [85].

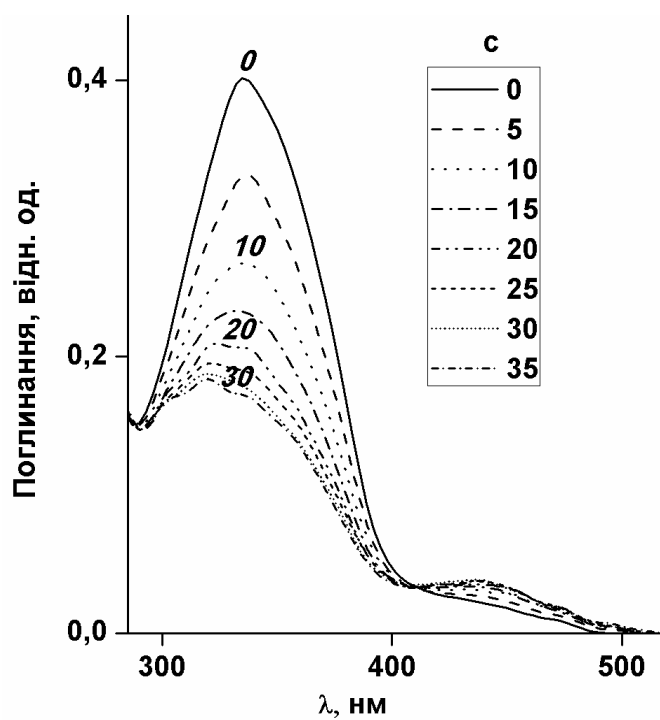


Рис. 3.29. Фотоізомеризація АБА-IV в CHCl_3

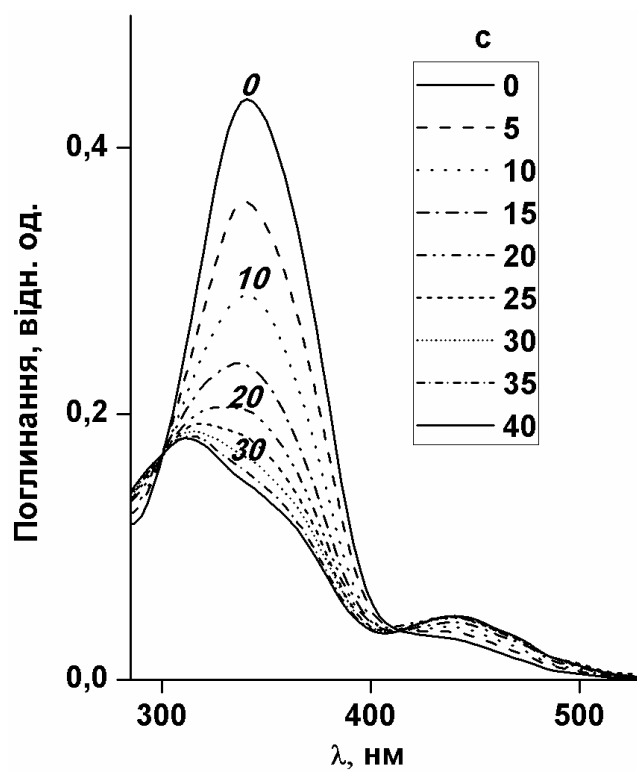


Рис. 3.30. Фотоізомеризація М-ГА в CHCl_3

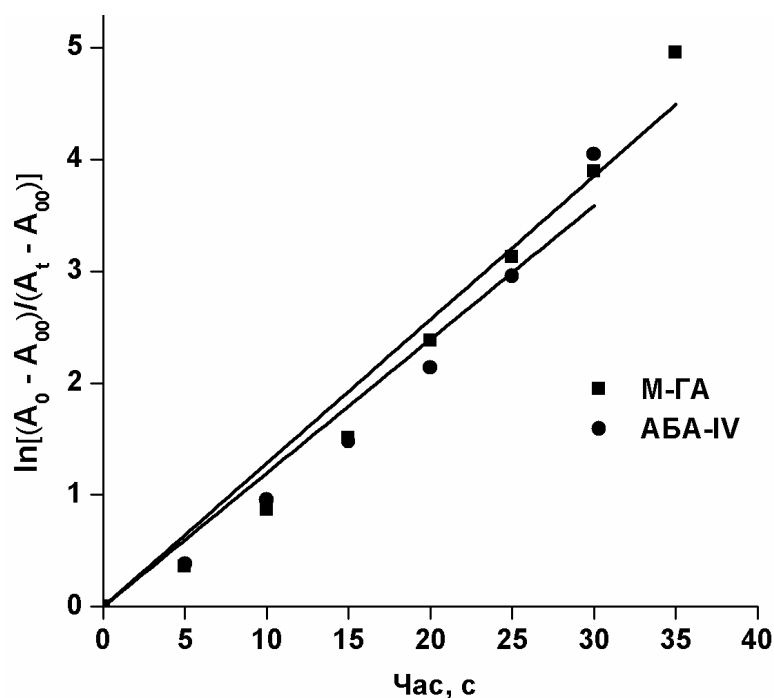


Рис. 3.31. Кінетика *транс-цис* переходу фотоізомеризації АБА-IV та М-ГА

Таким чином, розроблений метод синтезу нових ізомерних поліфункціональних азозмісних мономерів характерною рисою яких є одночасне поєднання в їх складі спряженого фрагмента електроноакцепторного ТФБ або ОФБ блоку і двох типів реакційно-здатних груп (гідроксильної і альдегідної). Завдяки включеному в склад АБА перфторароматичних біфеніленових і ізомерних фрагментів, отримані азосполуки демонструють хорошу розчинність в органічних розчинниках, а також високу термічну стабільність. Показано, що зміна електронно-конформаційної будови впливає на фотооптичні властивості, теплофізичні, термоокиснювальні характеристики, а також розчинність.

Наявність в азохромофорах біс-гідроксиазобензольних фрагментів сприяє реверсивній внутрішній молекулярній міграції протона гідроксильних груп, що дозволяє регулювати їх максимум поглинання в широкому діапазоні змінюючи концентрацію мономеру і рН середовища. Показана можливість АБА-IV здійснювати фотоіндукований *транс-цис* перехід, на який впливає на тип розчинника та рН середовища. Порівняння

кінетики фотоізомеризаційного процесу АБА-IV, з монофункціональним аналогом М-ГА, може свідчити про те, що 2-гідрокси-5-(фенілдіазеніл)-бензальдегідні фрагменти фотоізомеризуються незалежно від іншої. При цьому фотооптична поведінка, в розчині, АБА-IV майже не відрізняється від М-ГА.

Синтезовані азохромофори є перспективними як низькомолекулярні допанти для створення полімерних композитів, які можуть бути застосовані в стимул-чутливих системах (оптичні перемикачі, датчики, дисплеї, голографічні решітки, НЛО та РК системи), також для отримання широкого спектру поліконденсаційних полімерів в тому числі і Азо-ПАМ.

РОЗДІЛ 4

СИНТЕЗ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО ПОЛІАЗОМЕТИНІВ З АЗОГРУПАМИ
І АЛІФАТИЧНИМИ ФРАГМЕНТАМИ В ОСНОВНОМУ ЛАНЦЮЗІ

Азометиновий підхід є класичним підходом отримання ПАМ, він більш привабливий за рахунок своєї простоти, не передбачає функціоналізацію додатковими реакційноздатними групами вихідних мономерів, та зменшує кількість стадій, в порівнянні з азо-азометиновим підходом.

4.1 Синтез, властивості та структура ізомерних Азо-ПАМ з перфторованими моно- і біфеніленовими ядрами та аліфатичними фрагментами в основному ланцюзі

В літературі відсутні данні про Азо-ПАМ котрі містять фторовані фрагменти в своєму складі, а також про використання біс-гідроксибензальдегідів в якості азокомпоненти для їх отримання. Розроблений спосіб синтезу ізомерних Азо-ПАМ, які містять перфторароматичні і аліфатичні фрагменти в основному ланцюзі оснований на реакції ГМДА з біс-гідроксибензальдегідами АБА-I – АБА-IV, що містять фрагменти ТФБ або ОФБ (рис. 4.1.) [86, 87].

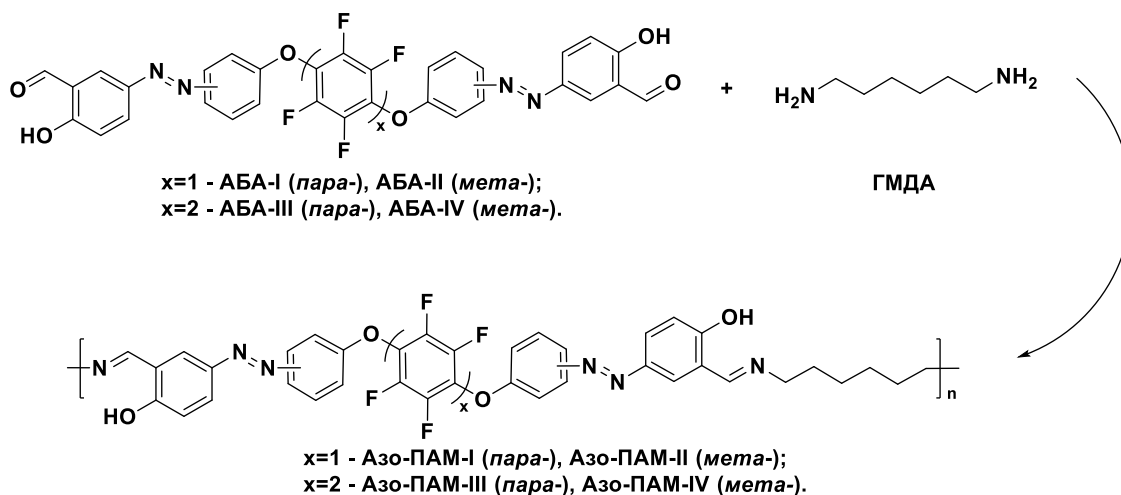


Рис. 4.1. Схема синтезу фторованих Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV

Синтез Азо-ПАМ проводили в середовищі ДМАА при температурі 120 °С протягом 5 год. За таких умов полімери були отримані з максимальними виходами. Як і в випадку відомих з літератури азометинвмісних полімерів, Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV випадають в процесі синтезу з реакційного середовища [10, 13, 24]. Синтезовані Азо-ПАМ розчинні в іонних рідинах на основі солей N,N-діалкілімідазолу (наприклад, 1-додецил-3-гексилімідазолію тетрафторборату), а Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV розчинні високополярних апротонних розчинниках, таких як ДМАА та N-метилпіролідон. Нерозчинність *пара*-ізомерних Азо-ПАМ в типових органічних розчинниках може бути пов'язана, як з високою щільністю упаковки їх макромолекул внаслідок сильних міжмолекулярних взаємодій полімерних ланцюгів, так і з можливо високими значеннями їх ММ [12].

Особливістю синтезованих Азо-ПАМ є поєднання в одному ланцюгу спряження азо- і азометинової хромофорної груп, котрі чергуються з гнучкими розв'язками і тетрафторо-1,4-оксифеніленовим або октафторо-4,4'-діокси-1,1'-біфеніленовим фрагментами. Такий молекулярний дизайн (дифільного типу) відкриває можливість надати Азо-ПАМ здатності до самоорганізації, а також досягнути незалежного функціонування хромофорних блоків в складі полімерних ланцюгів при одночасному збільшенні вільного об'єму полімерів (рис. 4.2.). Все це є важливими параметрами для створення фотоактивних реверсивних середовищ здатних до фотоіндукованого дихроїзму [83, 88].

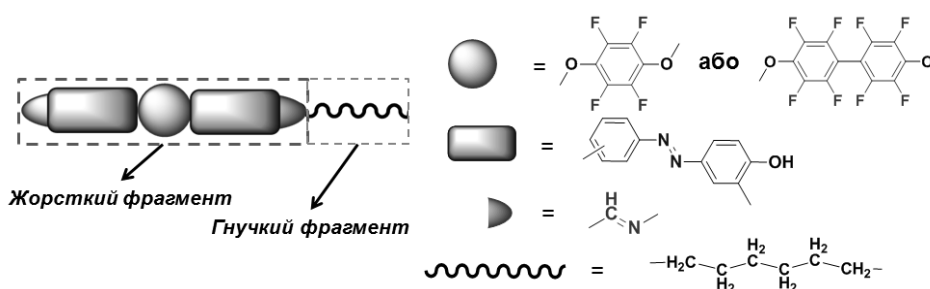


Рис. 4.2. Схематичне зображення елементарної ланки дифільних Азо-ПАМ

Через нерозчинність Азо-ПАМ в ТГФ (який є типовим в ГПХ), даний метод не може бути використаний для дослідження ММ синтезованих полімерів. Тому дослідження ММ були проведені методом MALDI-TOF на прикладі полімеру Азо-ПАМ-IV. Слід зазначити, що вибір відповідної матриці є лімітуючим для отримання хороших мас-спектрів [89, 90]. Дослідження проводились з використанням трьох матриць, а саме: синапієвої кислоти, α -ціано-4-гідроксикоричної кислоти та 2,4,6-тригідроксиацетофенону. Показано, що максимальне значення маси, при реєструванні позитивних іонів, з використанням в якості матриці синапієвої кислоти і 2,4,6-тригідроксиацетофенону становить 5789 і 3018 m/z відповідно. При реєструванні негативних іонів з використанням зазначених матриць, максимальні значення мас макроіонів які вдалося зафіксувати не перевищували 4543 m/z . В той же час застосування в якості матриці α -ціано-4-гідроксикоричної кислоти для Азо-ПАМ-IV дозволило зареєструвати значення мас для позитивних і негативних макроіонів 7049 і 5093 m/z . Виходячи з того, що теоретичне значення молекулярної маси для ступеня перетворення ($n=8$) Азо-ПАМ-IV становить 6870 г/моль, а знайдене максимальне значення для макрокатиона становить 7049 m/z можна стверджувати, що іонізація макроланцюгів в більшій мірі відбувається внаслідок розриву аліфатичних зв'язків з утворенням позитивно заряджених іонів (рис. 4.3.). Додатково це підтверджує характер розподілу сигналів від макрокатионів в межах 600 - 900 m/z , де присутні сигнали від іонів тримерів з різною кількістю метиленових груп. Отже, в процесі іонізації відбувається деструкція полімерних ланцюгів. Останнє не дає можливості коректно визначити ММ для Азо-ПАМ-IV, але отримані дані дають підстави стверджувати, що ступінь поліконденсації для Азо-ПАМ-IV складає що найменше 8.

Важливо вказати, що полімери котрі містять *мета*-заміщені фрагменти формують механічно стійкі плівки з розчинів високополярних розчинників (рис. 4.4.). Міцність на розрив і відносне подовження при

розриві плівок Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV становлять 23 МПа і 11% та 25 МПа і 14% відповідно.

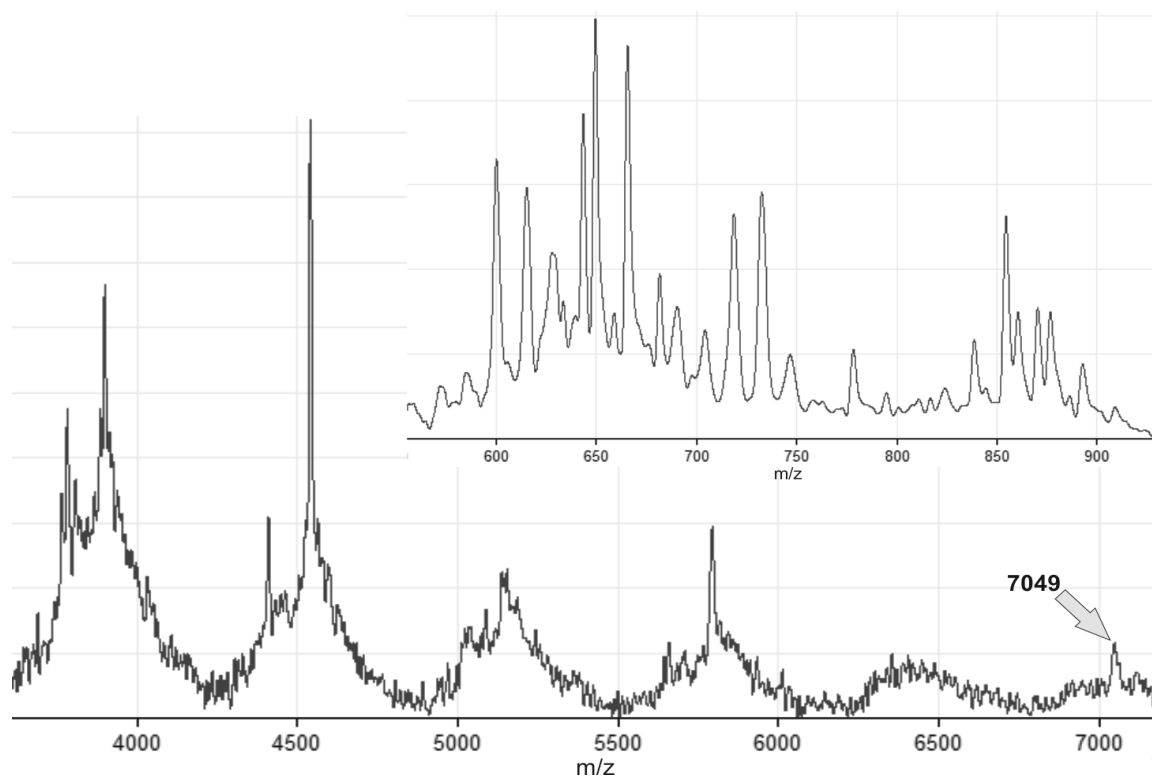


Рис. 4.3. MALDI-TOF спектр Азо-ПАМ-IV з використанням в якості матриці α -ціано-4-гідроксикоричної кислоти

(а)



(б)



Рис. 4.4. Фото полімерних плівок Азо-ПАМ-II (а) та Азо-ПАМ-IV (б)

Будову синтезованих полімерів охарактеризовано методом ІЧ спектроскопії (рис. 4.5.). В ІЧ спектрах синтезованих Азо-ПАМ з утворенням азометинового зв'язку $-\text{CH}=\text{N}-$ ($1623 - 1637 \text{ см}^{-1}$) зникають інтенсивні смуги поглинання в області $3200 - 3450 \text{ см}^{-1}$, які відносяться до валентних коливань NH_2 -груп, що свідчить про їхній вступ в реакцію. Наявність алкільних фрагментів у складі полімерів підтверджують смуги поглинання в області $2825 - 2933 \text{ см}^{-1}$. Смуги поглинання в інтервалі $1485 - 1502 \text{ см}^{-1}$ відносяться до валентних коливань ароматичних кілець. Присутність груп Ar-F в ланцюзі полімерів характеризують смуги поглинання в області $977 - 1014 \text{ см}^{-1}$ [68].

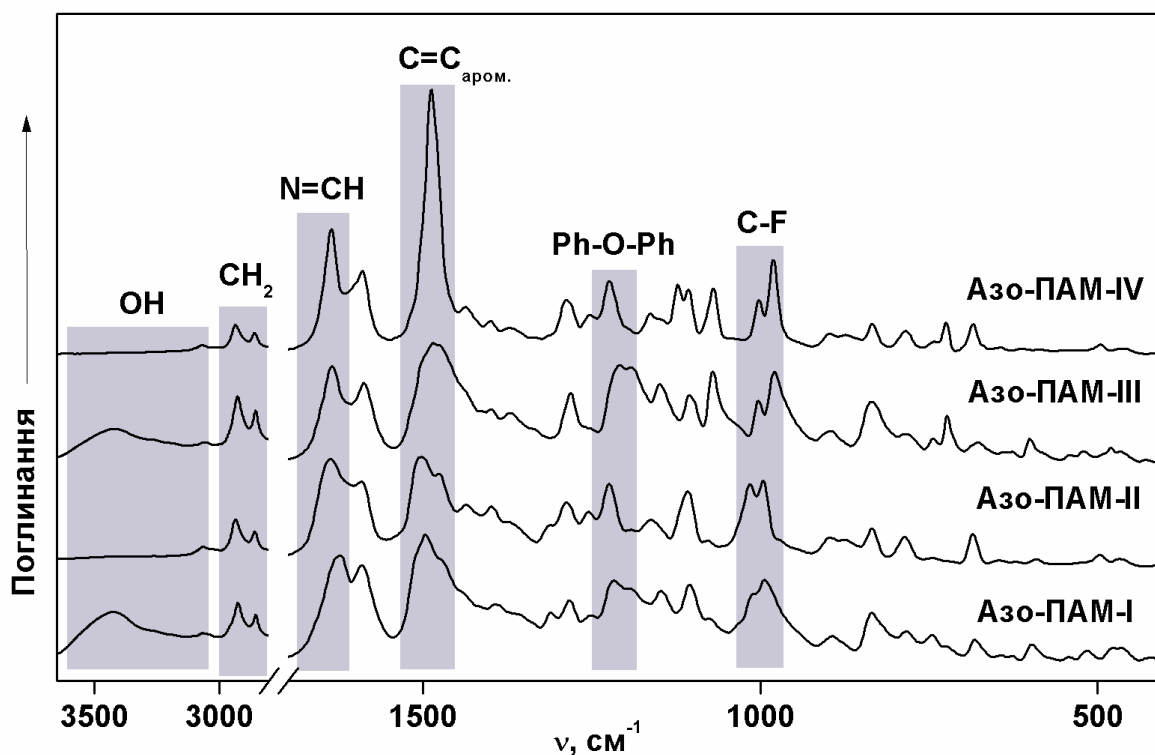


Рис. 4.5. ІЧ спектри полімерів Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV

4.1.1 Синтез модельних азо-азометинвмісних хромофорів

Синтезовані Азо-ПАМ не розчині в типових дейтерованих розчинниках, які використовуються в ЯМР спектроскопії. З метою доведення утворення азометинового зв'язку між біс-гідроксибензальдегідами і аліфатичними амінами були проведені модельні реакції. Так взаємодією ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів з

фрагментами ТФБ (АВА-I і АВА-II) та 1-амін-гексаном отримані азо-азометинвмісні сполуки (*пара*-ізомер – М-АА-I і *мета*-ізомер – М-АА-II) (рис. 4.6.).

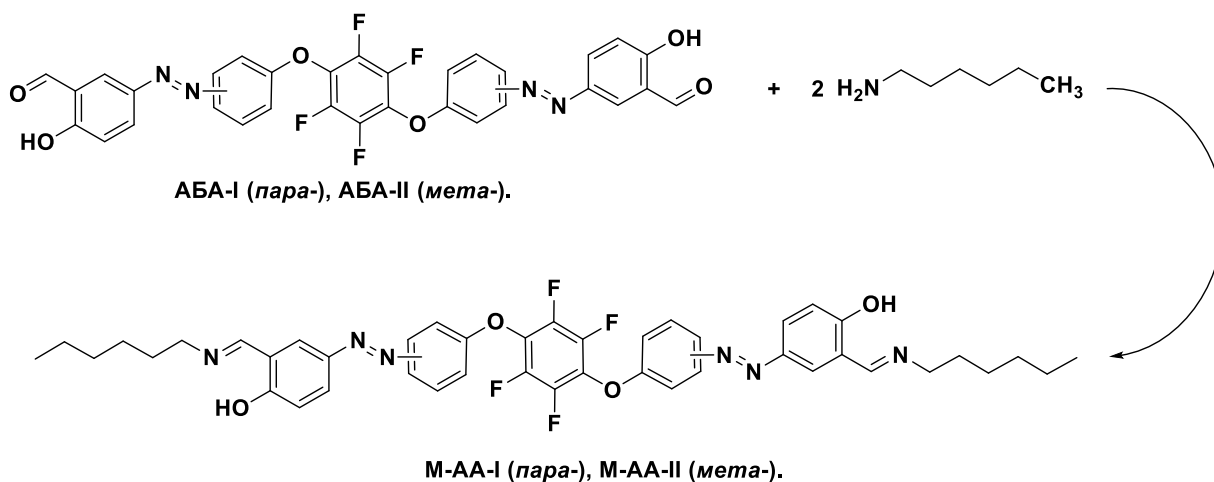


Рис. 4.6. Схема синтезу модельних сполук М-АА-I і М-АА-II

Синтезованні модельні сполуки представляють собою жовті порошки, які добре розчині в ДМАА, ДМСО, ТГФ, CHCl_3 . Їх будову доведено методами ^1H , ^{19}F ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії.

Про проходження реакції утворення азометинових груп свідчить поява в ^1H ЯМР спектрах отриманих М-АА-I і М-АА-II сигналу протонів азометинових групи при 8.71 і 8.61 м.ч. (**b**) відповідно та зникнення сигналів характерних для протонів NH_2 - і альдегідних груп вихідних аміну і діальдегіду відповідно (рис. 4.7.(a) та рис. 4.8.(a)). Також в спектрах ^1H ЯМР синтезованих сполук протони гідроксильних груп (**a**) проявляються при 14.37 та 14.32 м.ч. Решта сигналів в ^1H ЯМР спектрах отриманих М-АА-I і М-АА-II відповідають протонам аліфатичної та ароматичної природи. У ^{19}F ЯМР спектрах сполук М-АА міститься по одному синглету, що відповідає чотирьом еквівалентним атомів фтору фрагменту ТФБ в їх складі (рис. 4.7.(б) та рис. 4.8.(б)).

В ІЧ спектрі синтезованих ізомерних модельних азо-азометинвмісних хромофорів присутні смуги поглинання в інтервалі

частот 3600 – 3200, 3000 – 2850, 1508 – 1492, 1224 – 1218, 1029 – 985 cm^{-1} , котрі відповідають валентним коливанням зв'язків OH, CH_2 , $\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$, Ph-O-Ph, C-F відповідно.

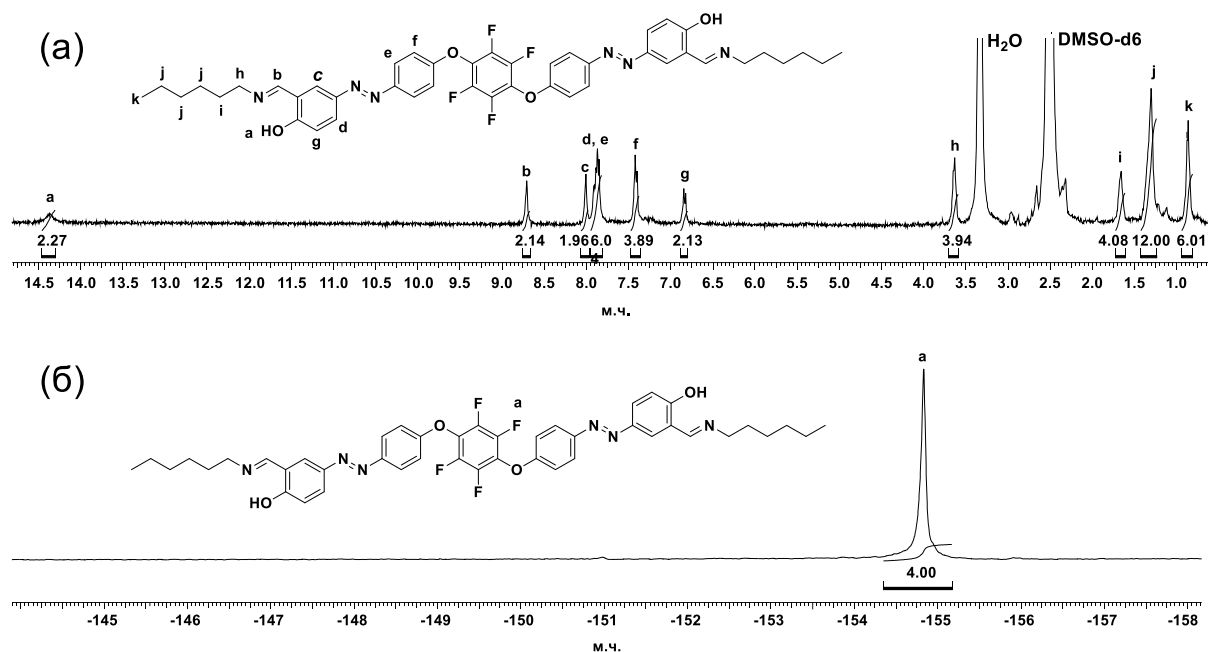


Рис. 4.7. (а) ^1H ЯМР та ^{19}F ЯМР спектри М-АА-I

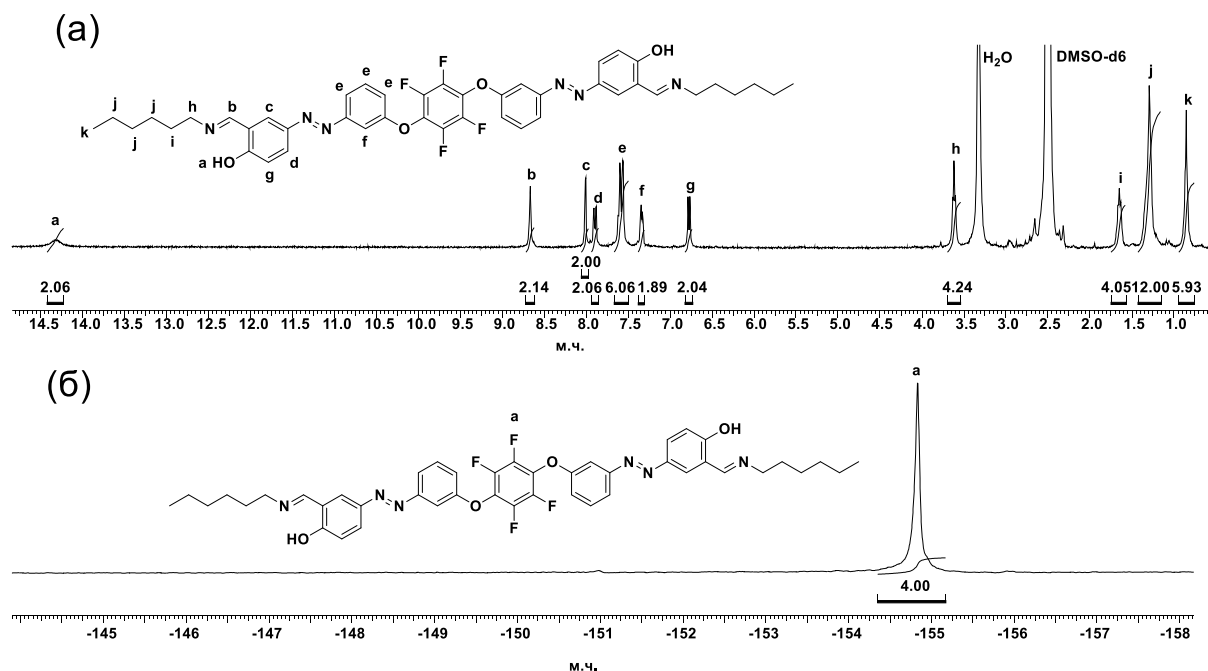


Рис. 4.8. (а) ^1H ЯМР та ^{19}F ЯМР спектри М-АА-II

Смуги поглинання в межах $1635 - 1637 \text{ cm}^{-1}$ вказують на присутність азометинових зв'язків в складі модельних сполук [68].

Решта смуг поглинання в ІЧ спектрах М-АА-I та М-АА-II відповідають запропонованим структурам і багато в чому подібні до ІЧ спектрів синтезованих Азо-ПАМ (рис. 4.9.).

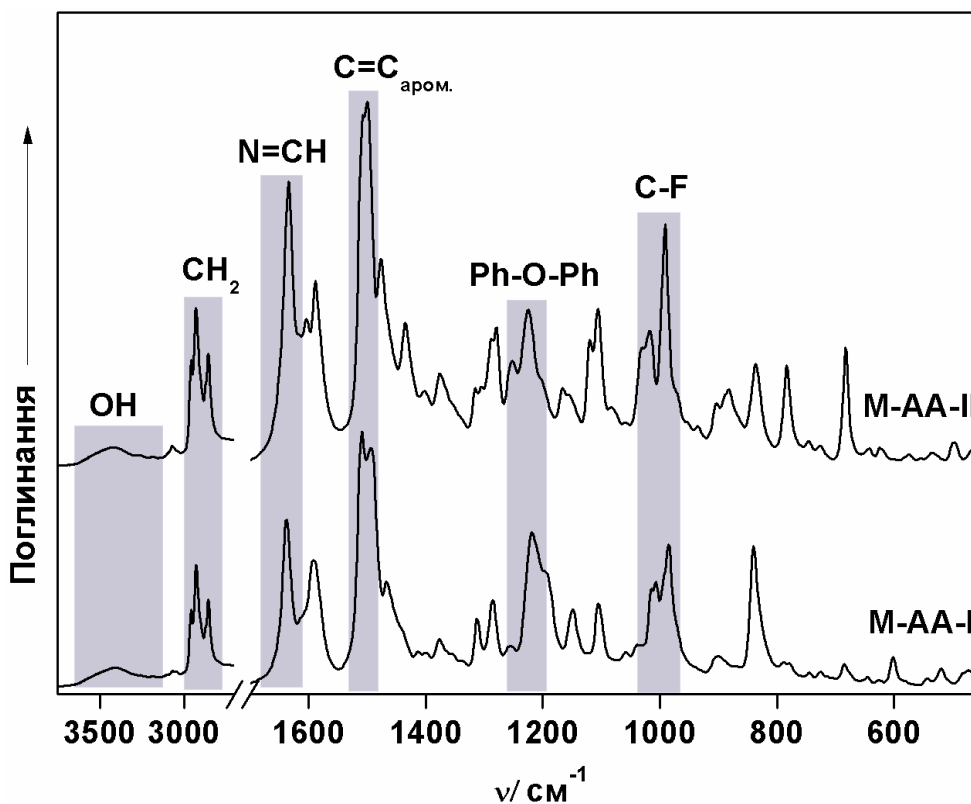


Рис. 4.9. ІЧ спектри модельних азо-азометинвмісних сполук М-АА-I і М-АА-II

Згідно даних ДСК для *para*-заміщеного М-АА-I спостерігається два ендотермічних максимуми (рис. 4.10 (а)). Перший – менш інтенсивний при 133 °С і другий більш інтенсивний при 189 °С. Відповідно перший ендотермічний максимум вказує на наявність твердофазних переходів, а другий співпадає з його температурою плавлення [91, 92]. В свою чергу *meta*-заміщений М-АА-II характеризується одним ендотермічним піком при 121 °С, який характерний для його температури плавлення. Синтезовані М-АА характеризуються високою термоокислювальною стійкістю (рис. 4.10 (б)). Температура 5 %-ної втрати маси для них, згідно з ТГА знаходиться в межах 276 – 296 °С.

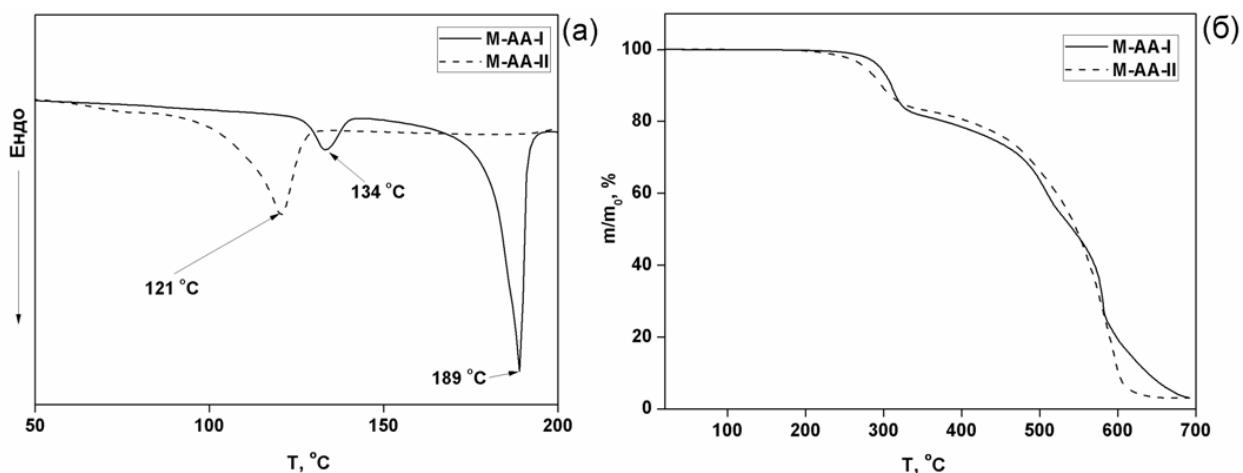


Рис. 4.10. Криві ДСК (а) та ТГА (б) модельних сполук М-АА

4.1.2 Дослідження структурної організації та теплофізичних властивостей полімерів Азо-ПАМ

При проведенні аналізу ширококутових рентгенівських дифрактограм отриманих Азо-ПАМ виявили, що ізомерія їх хімічної будови визначає структуру цих полімерів (рис. 4.11.).

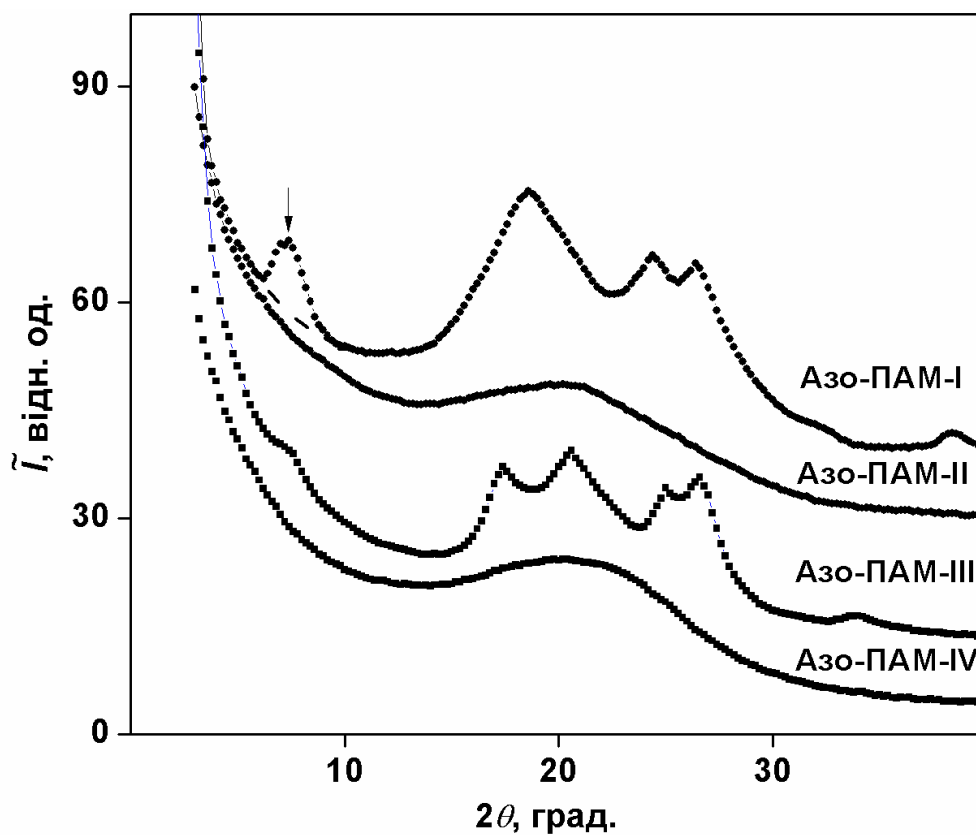


Рис. 4.11. Рентгенівські дифрактограми полімерів Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV

Зокрема, *пара*-ізомерні Азо-ПАМ мають шарувату аморфно-кристалічну структуру, а *мета*-ізомерні – аморфну структуру. Наявність шаруватої структури в об'ємі *пара*-ізомера з фрагментом ТФБ (Азо-ПАМ-I) свідчить про прояв чіткого дифракційного максимуму високої інтенсивності, кутове положення ($2\theta_m$) якого, становить $7,2^\circ$. Середня відстань d між шарами макромолекул з індексами Міллера (001) в об'ємі цього зразка Азо-ПАМ, згідно із рівнянням Брегга [93, 94] – $d = \lambda / (2 \sin \theta_m)$, становить 1,2 нм. На аморфно-кристалічну структуру зразка Азо-ПАМ-I вказує прояв (на фоні уявного аморфного гало при $2\theta_m \sim 20^\circ$) найбільш інтенсивних трьох дискретних дифракційних максимумів: мультиплетного (при $2\theta_m = 18,6^\circ$) і двох синглетних (при $2\theta_m = 24,4^\circ$ і $2\theta_m = 26,6^\circ$) [95]. Проведена за методом Метьюза [96] оцінка відносного рівня кристалічності ($X_{кр}$):

$$X_{кр} = Q_{кр} / (Q_{кр} + Q_{ам})^{-1} \times 100,$$

виявила, що зразок Азо-ПАМ-I має величину $X_{кр} \approx 50\%$ [95]. В наведеному рівнянні $Q_{кр}$ – площа дифракційних максимумів, які характеризують кристалічну структуру, а $(Q_{кр} + Q_{ам})$ – площа основної (за інтенсивністю) частини рентгенівської дифрактограми в інтервалі кутів (від $12,2^\circ$ до $34,4^\circ$), в якому має прояв аморфно-кристалічна структура зразка Азо-ПАМ-I.

У випадку *пара*-ізомерного Азо-ПАМ з фрагментом ОФБ має прояв також дифракційного максимуму меншої інтенсивності при $2\theta_m = 7,2^\circ$, ніж на дифрактограмі Азо-ПАМ-I, який вказує на наявність шаруватої структури з величиною $d = 1,2$ нм. На меншу інтенсивність дифракційного максимуму при $2\theta_m = 7,2^\circ$ на дифрактограмі Азо-ПАМ-III, порівняно з інтенсивністю даного максимуму на дифрактограмі Азо-ПАМ-I, вказує зміна інтенсивності (пунктирна лінія) на дифрактограмах цих двох зразків Азо-ПАМ, якби був відсутнім даний дифракційний максимум. Це свідчить про меншу кількість нанорозмірних областей з шаруватою структурою в об'ємі Азо-ПАМ-III, порівняно з Азо-ПАМ-I. Однак кристалічна структура Азо-ПАМ-III є, в цілому, аналогічною з кристалічною структурою зразка

Азо-ПАМ-I, з відмінністю лише в тому, що мультиплетний дифракційний максимум ($2\theta_m=18,6^\circ$) на рентгенівській дифрактограмі Азо-ПАМ-I, є розділеним на два дифракційні максимуми на дифрактограмі Азо-ПАМ-III: на синглетний ($2\theta_m=17,4^\circ$) і, судячи по кутовій напівширині, мультиплетний ($2\theta_m=20,6^\circ$).

При співставленні рентгенівських дифрактограм зразків *мета*-ізомерних Азо-ПАМ виявлено, що як Азо-ПАМ-II, так і Азо-ПАМ-IV мають ближній порядок при трансляції у просторі фрагментів їх макромолекул (тобто мають аморфну структуру, незалежно від кількості фторованих ароматичних ядер у повторювальних ланках макроланцюгів). На це вказує прояв одного дифракційного максимума дифузного типу (аморфного гало) на рентгенівських дифрактограмах зразків Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV. Незважаючи на те, що інтенсивність аморфного гало на дифрактограмі зразка Азо-ПАМ-IV є більш інтенсивною, ніж аморфне гало на дифрактограмі зразка Азо-ПАМ-II, положення вершини обох аморфних гало на їхніх рентгенівських дифрактограмах є однаковим ($2\theta_m \approx 20,6^\circ$). Це свідчить про однаковий (бреггівський) період d ближнього порядку при розміщенні фрагментів макромолекулярних ланцюгів в об'ємі зразків таких полімерів, який становить 0,33 нм.

Данні ДСК синтезованих полімерів підтверджують аморфну структуру *мета*-ізомерних Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV, на це вказує присутність на їх кривих області зниження теплоємності. При цьому на температуру склування Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV не впливає характер перфторованої компоненти в їх складі, значення T_g для яких складають 133 та 135 °C відповідно. У разі ж *пара*-заміщених Азо-ПАМ-I та Азо-ПАМ-III полімерів, температурні переходи на кривих ДСК які б вказували на перехід в склоподібний стан не виявлені до 300 °C (рис. 4.12.). З літературних даних відомо, що ПАМ володіють високими значеннями T_g , які часто перевищують температуру їх деструкції [12, 13].

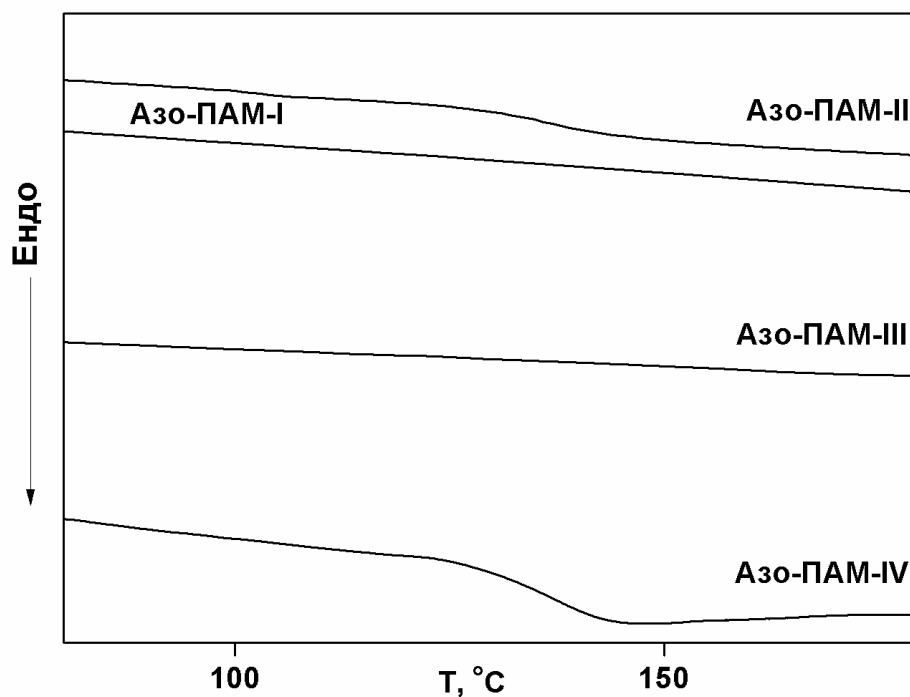


Рис. 4.12. Криві ДСК полімерів Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV

Згідно даних ТГА, температура початку розкладання для синтезованих полімерів, що співпадає з 5% втрати маси, знаходиться в межах 298 – 334 °С, що свідчить про їх високу термічну стабільність (рис. 4.13., таб. 4.1.).

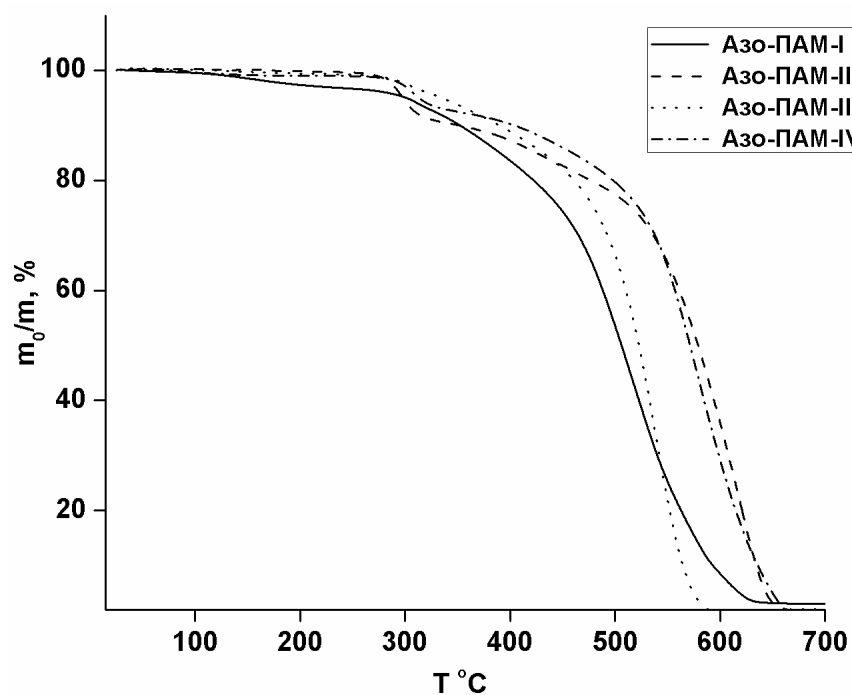


Рис. 4.13. Криві ТГА полімерів Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV

Втрата маси Азо-ПАМ здійснюється в три стадії. Перша знаходиться в інтервалі 265 – 316 °С, що відповідає розкладанню азогруп і аліфатичних фрагментів [7, 11]. Друга, в діапазоні 330 – 504 °С, пов'язана з розкладанням азометинових груп [12]. На третій стадії (від 522 до 648 °С), відбувається розкладання етерних зв'язків і ароматичних фрагментів [12]. Необхідно підкреслити, що при 500 °С отримані полімери зберігають більше 50% своєї маси. Зауважим, що хоча *мета*-заміщені Азо-ПАМ піддаються деструкції при нижчих температурах, чим *пара*-заміщені аналоги, проте зберігають свою масу в більш тривалішому температурному діапазоні.

Таблиця 4.1.

Температура 5, 10, 20 та 50 % втрати маси полімерів Азо-ПАМ-I - Азо-ПАМ-IV

Полімер	T _{5%} , °C	T _{10%} , °C	T _{20%} , °C	T _{50%} , °C
Азо-ПАМ-I	301	352	422	506
Азо-ПАМ-II	298	350	476	579
Азо-ПАМ-III	334	389	460	522
Азо-ПАМ-IV	313	403	498	571

4. 2. Квантово-хімічні розрахунки фрагментів макромолекул Азо-ПАМ та модельних хромофорів М-АА

Для полімерів Азо-ПАМ та модельних азо-азметинових хромофорів М-АА проведено оптимізацію їх геометрії напівемпіричним методом РМЗ в програмі HyperChem (рис. 4.14. – рис. 4.19.). З отриманих даних видно, що ізомерія та характер перфторованої компоненти є ключовими

факторами, які визначають організацію модельних хромофорних сполук та полімерів. Так, полімери Азо-ПАМ-I, Азо-ПАМ-III та Азо-ПАМ-IV мають розвинену спіральну організацію, та не закручуються в клубок. Тоді як макромолекула Азо-ПАМ-II характеризується щільною глобулярною організацією. Теоретичні розрахунки також підтверджують висунуте припущення, що наявність тетрафторо-1,4-оксифеніленових або октафторо-4,4'-діокси-1,1'-біфеніленових фрагментів до складу полімерних ланцюгів Азо-ПАМ збільшує їх вільний об'єм та приводить до розмежування хромофорних блоків.

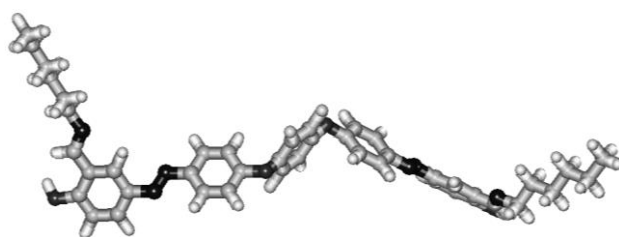


Рис. 4.14. Модель структури М-АА-I

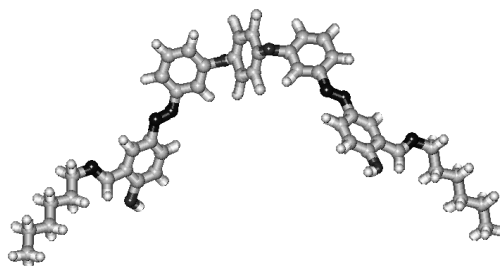


Рис. 4.15. Модель структури М-АА-II

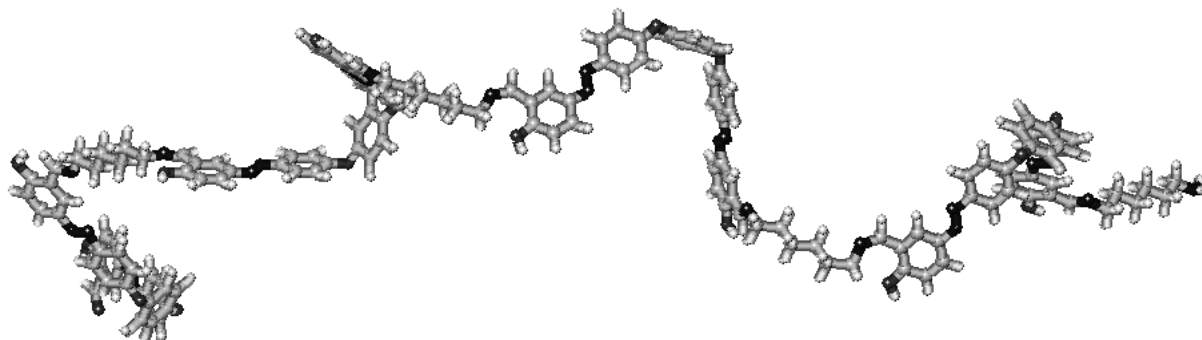


Рис. 4.16. Модель чотирьох елементарних ланок макромолекули Азо-ПАМ-I

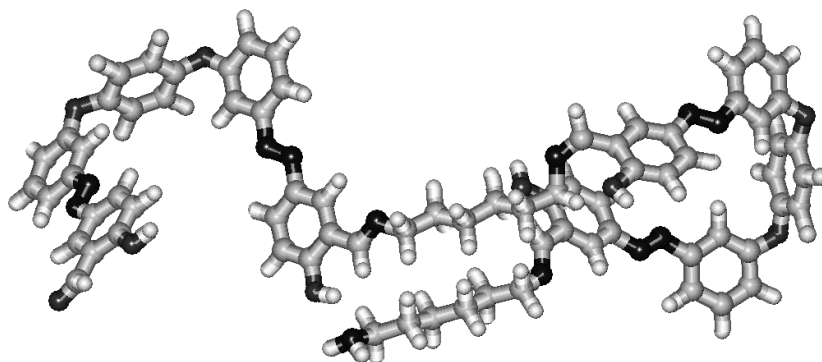


Рис. 4.17. Модель двох елементарних ланок макромолекули Азо-ПАМ-II

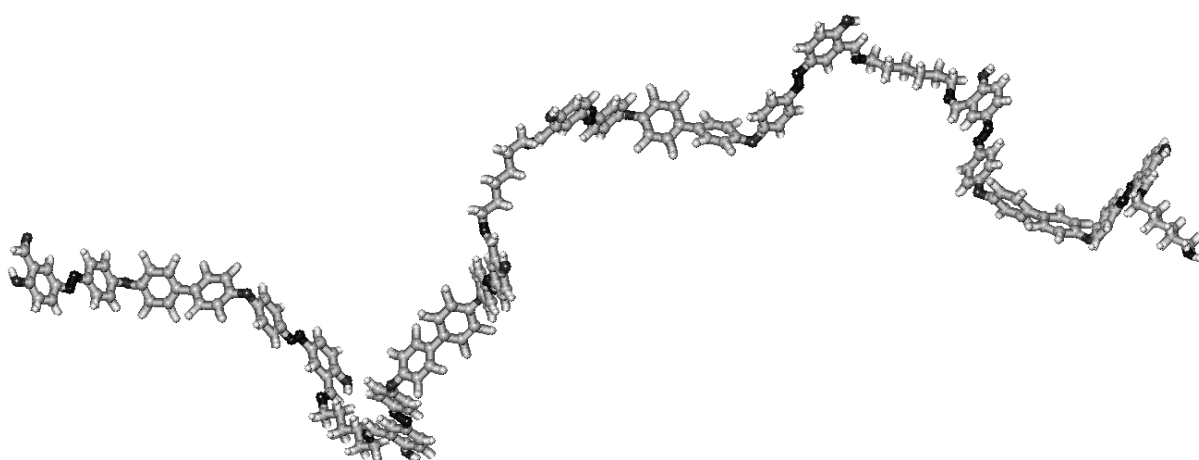


Рис. 4.18. Модель чотирьох елементарних ланок макромолекули Азо-ПАМ-III

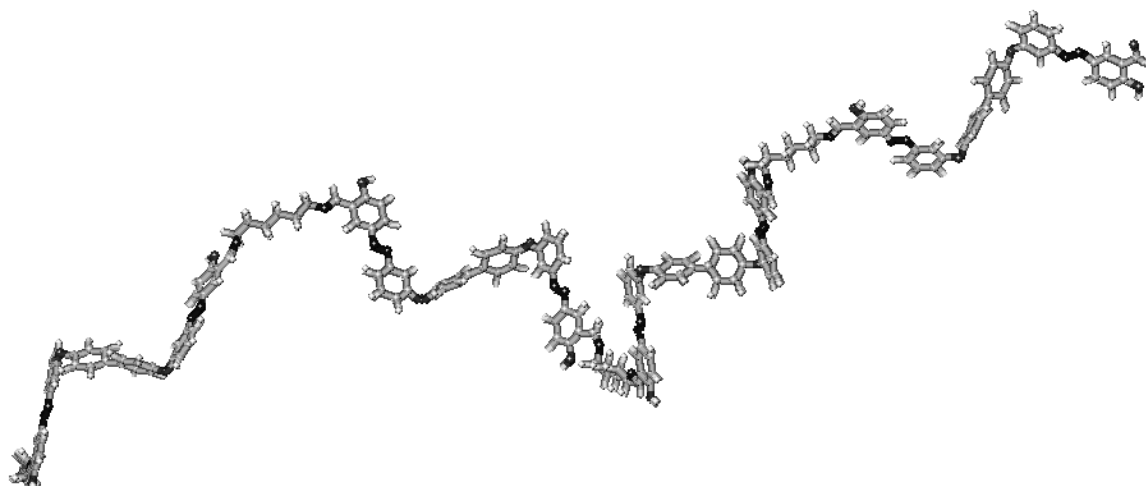


Рис. 4.19. Модель чотирьох елементарних ланок макромолекули Азо-ПАМ-IV

РОЗДІЛ 5

ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

5.1 Дослідження фотооптичних властивостей Азо-ПАМ в середовищі розчинників різної полярності

В УФ-спектрах *мета*-ізомерних Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV в ДМАА (0.025 мг/мл) присутній інтенсивний максимум поглинання при 368 і 371 нм відповідно (рис. 5.1.), який характерний для π - π^* переходу азо-азометинової хромофорної системи. Другий менш інтенсивний максимум при ~ 440 нм, вказує ймовірно на присутність азо-, гідразонних та/або -імінних таутомерних форм, котрі утворюються у розчинах сильно полярних апротонних розчинників [19, 97, 98].

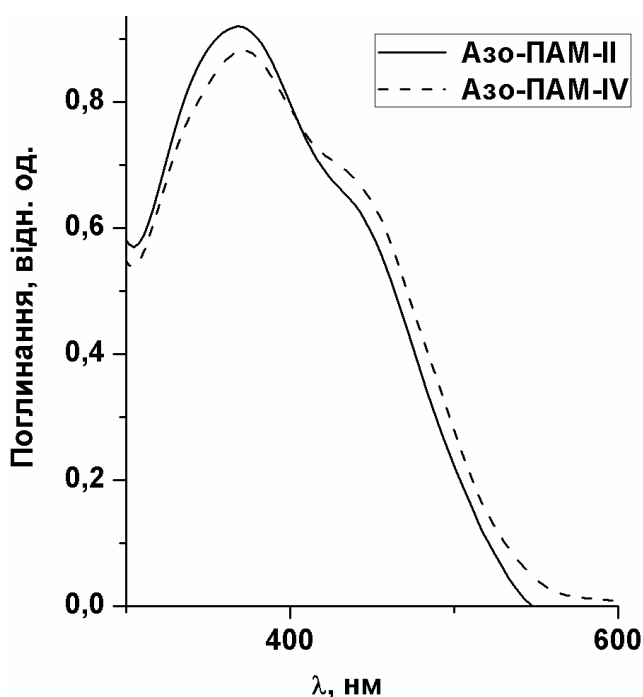


Рис. 5.1. УФ спектри Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV в ДМАА

При цьому, в порівнянні з вихідними мономерами АБА, для Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV спостерігається батохромний зсув на 21 – 24 нм, який є наслідком включення азометинових групи в одну систему спряження з азобензольною хромофорною системою [7].

Встановлено, що максимуми поглинання УФ синтезованих полімерів в розчині ДМАА можуть цілеспрямовано регулюватись під впливом зміни рН середовища (рис. 5.2. та рис. 5.3.). Так в лужному середовищі нейтралізація фенольних груп Азо-ПАМ NaOH приводить до батохромного зсуву, максимум поглинання становить 497 нм для Азо-ПАМ-IV (0,025 мг/мл) та 476 нм для Азо-ПАМ-II (0,015 мг/мл). Тоді як з підвищенням концентрації протонів в розчині, навпаки спостерігається гіпсохромний зсув. Такий розподіл максимумів поглинання (різниця складає більше 126 нм) є наслідком утворення сольової (іонізованої) форми в лужному середовищі (рН~12) і утворення азоформи в кислому середовищі (рН~2) (рис. 5.4.) [79, 99]. Слід зазначити, що зміна рН середовища розчину Азо-ПАМ впливає на його колір. Так в кислому середовищі розчини майже прозорі тоді, як в лужному середовищі набувають насиченого жовтого кольору (рис. 5.5.).

Вивчення фотоізомериційних властивостей Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV в середовищі ДМАА показало, що опромінення їх УФ світлом (365 нм), незалежно від рН, не веде до змін в їх УФ спектрах, які б вказували на *транс-цис* переходи. Схожі фотооптичні властивості спостерігаються для вихідних мономерів і є наслідком швидкої зворотної ізомеризації азобензольних фрагментів [85].

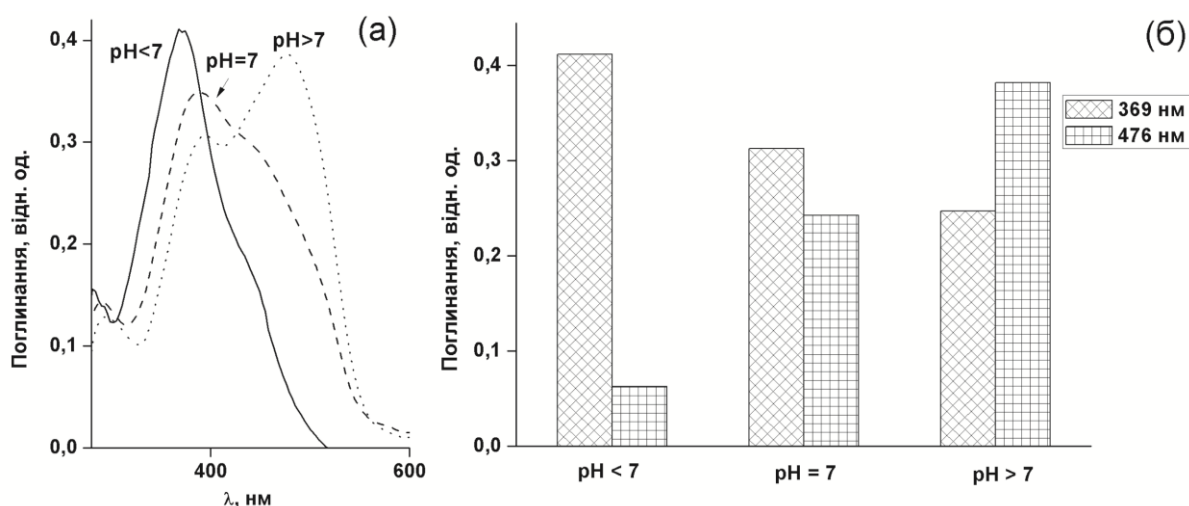


Рис. 5.2. УФ спектри Азо-ПАМ-II в ДМАА при різних значеннях рН

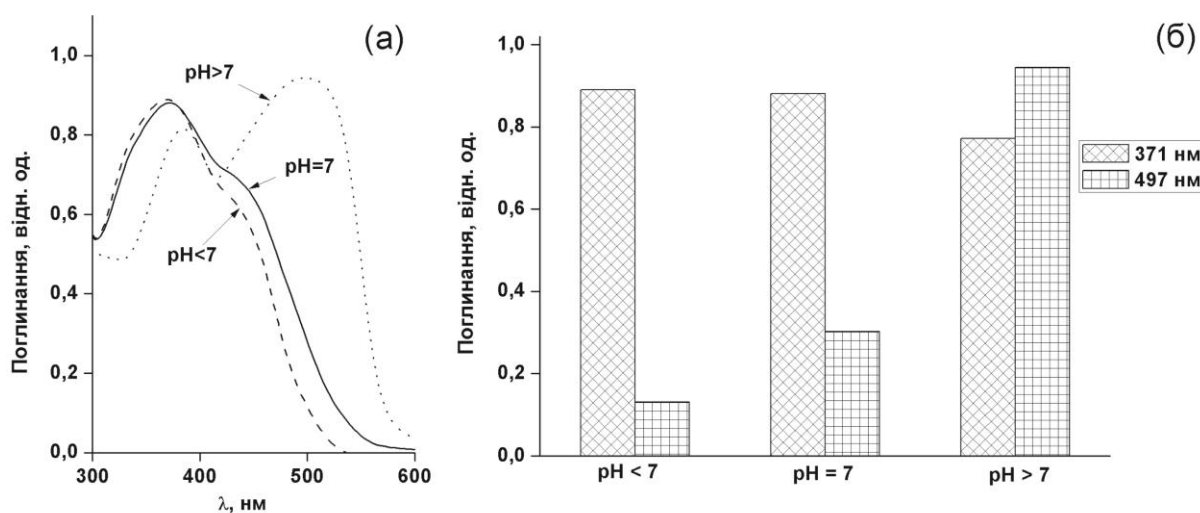


Рис. 5.3. УФ спектри Азо-ПАМ-IV в ДМАА при різних значеннях рН

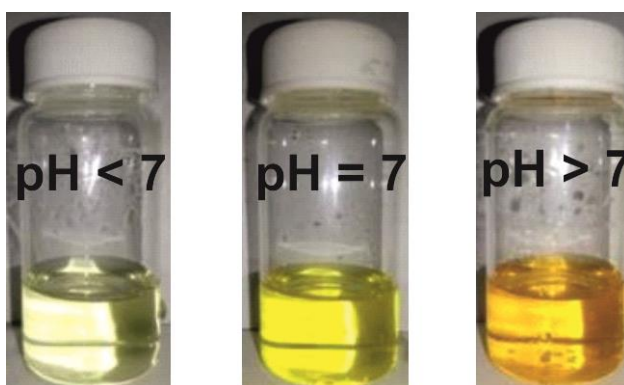


Рис. 5.4. Фото розчину Азо-ПАМ-IV в кислому, нейтральному і лужному середовищах (ДМАА, $C=0,025$ мг/мл)

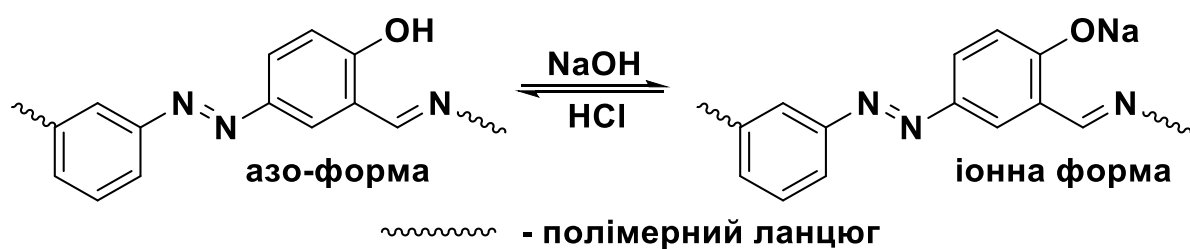


Рис. 5.5. Азо- та іонна форма Азо-ПАМ

Синтезовані полімери Азо-ПАМ не розчинні в слабополярних розчинниках. Саме тому дослідження особливостей фото-оптичної поведінки наявних в складі Азо-ПАМ дифільних азо-азометинових хромофорних фрагментів у середовищі слабо полярних розчинників були

проведені на прикладі модельних *пара*- і *мета*-заміщених М-АА. Сполуки М-АА-I та М-АА-II містять жорстколанцюгові азо-азометинові блоки в поєднанні з гнучкими алкільними фрагментами. Такі структури повністю відображають особливості будови повторюваних ланок в Азо-ПАМ.

Дані УФ спектроскопії показали, що М-АА-I і М-АА-II в розчині ТГФ демонструють один максимум поглинання при 365 нм, який вказує на π - π^* перехід азо-азометинової хромофорної системи і менш інтенсивне плече з максимумами в межах 428 – 452 нм, яке є наслідком n - π^* переходу даної хромофорної системи [100]. При цьому опромінення УФ світлом (365 нм) модельних сполук в розчині ТГФ приводить до *транс-цис* переходу, на що вказує зниження інтенсивності максимуму поглинання *транс*-форми (330 – 380 нм) і поява більш чіткого максимуму поглинання *цис*-форми (426 – 428 нм) [101]. Фотостаціонарний стан для М-АА-I і М-АА-II в розчині ТГФ настає через 30 і 70 с відповідно. (рис. 5.6. та рис. 5.7.). Натомість, опромінення модельних сполук в розчині ДМАА, як і випадку Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV, не веде до змін в їх УФ спектрах, які б вказували на *транс-цис* перехід (рис. 5.8.). Враховуючи останнє можна припустити, що фотооптичні властивості синтезованих полімерів в середовищі слабо полярних розчинників будуть аналогічними модельним хромофорам.

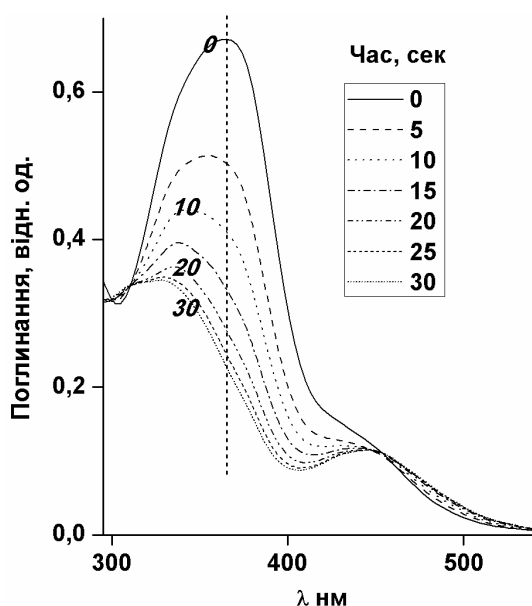


Рис. 5.6. Фотоізомеризація М-АА-I в ТГФ ($C = 0,015$ мг/мл)

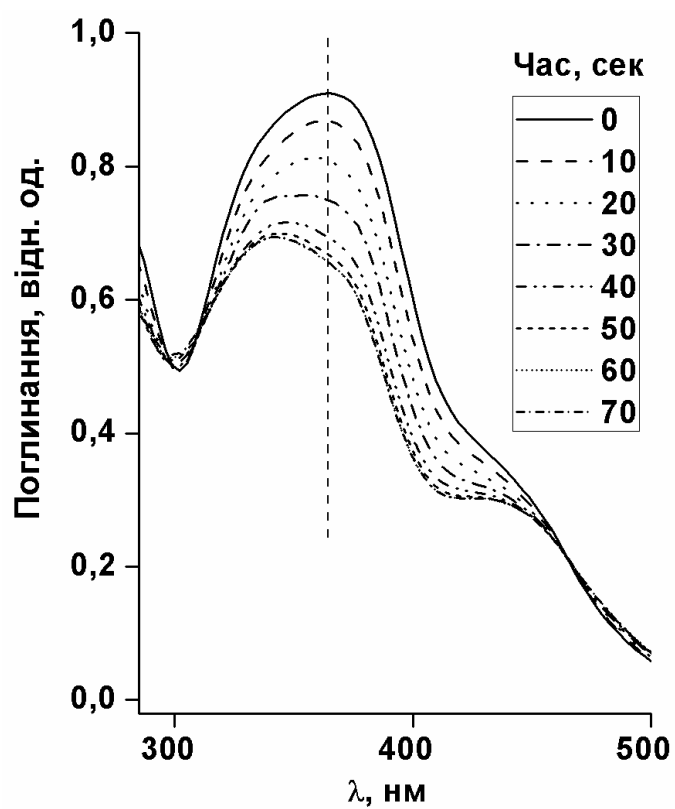


Рис. 5.7. Фотоізомеризація М-АА-ІІ в ТГФ ($C = 0,025$ мг/мл)

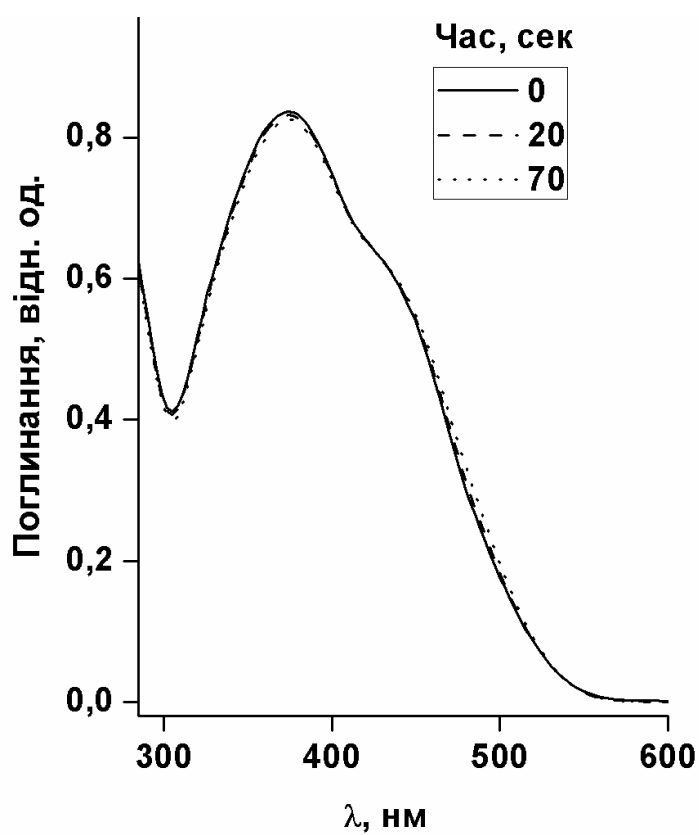


Рис. 5.8. Фотоізомеризація М-АА-ІІ в ДМАА ($C = 0,025$ мг/мл)

Важливо, що опромінення УФ світлом (365 нм) покриттів Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV, отриманих методом спіноутингу (spin-coating) на склі, веде до їх фотоізомеризації (рис. 5.9.). Слід відмітити, що синтезовані ізомерні М-АА можуть бути використані як допанти для створення полімерних композиційних матеріалів. Зокрема для різного застосування в чутливих до зовнішніх впливів (stimuli-responsive) системах (оптичні перемикачі, сенсори, дисплеї, голографічні решітки, НЛО і РК системи) [82, 83].

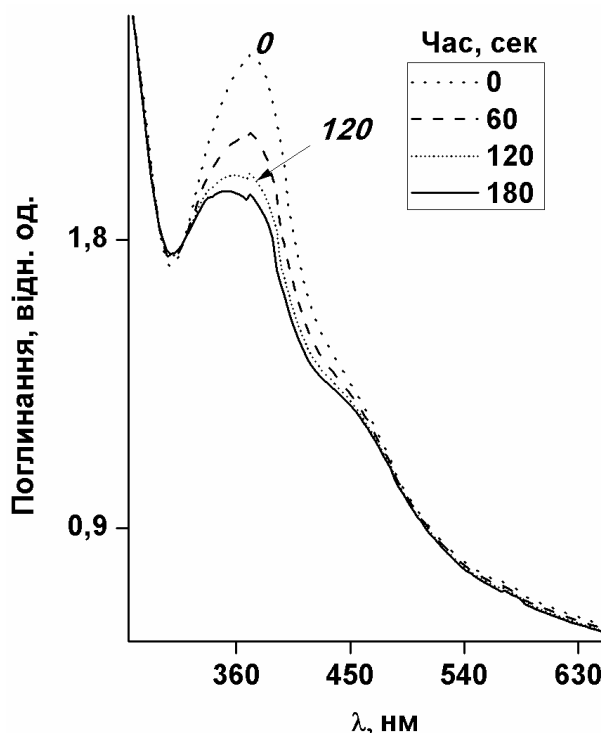


Рис. 5.9. Фотоізомеризація тонкої плівки Азо-ПАМ-IV

Таким чином, фотооптичні властивості азо-азометинових хромофорних фрагментів у складі М-АА і Азо-ПАМ принципово нічим не відрізняються. В той час включення ковалентно зв'язаних фотохромних фрагментів до складу полімеру має значні переваги перед використанням індивідуальних хромофорів. Наприклад, дає можливість значно збільшити відносну концентрацію хромофорних фрагментів в складі полімерного ланцюга, на відміну від допущання, коли концентрація допованого

хромофору в полімерну матрицю обмежується його агрегацією, або розділенням фаз [102].

5.2 Дослідження фотоіндукованого двопроменезаломлення в плівках Азо-ПАМ та їх здатності до орієнтації рідких кристалів

Дослідження пропускання світла через полімерні плівки Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV показало, що вказані полімери активно поглинають світло ультрафіолетового діапазону і максимально починають пропускати світло видимої частини спектру починаючи з 530 нм (рис. 5.10.). Слід відмітити, не дивлячись на те, що в цілому УФ спектри вище вказаних полімерів в розчинах багато в чому подібні, пропускна здатність плівки Азо-ПАМ-IV має більше значення в порівнянні з Азо-ПАМ-II.

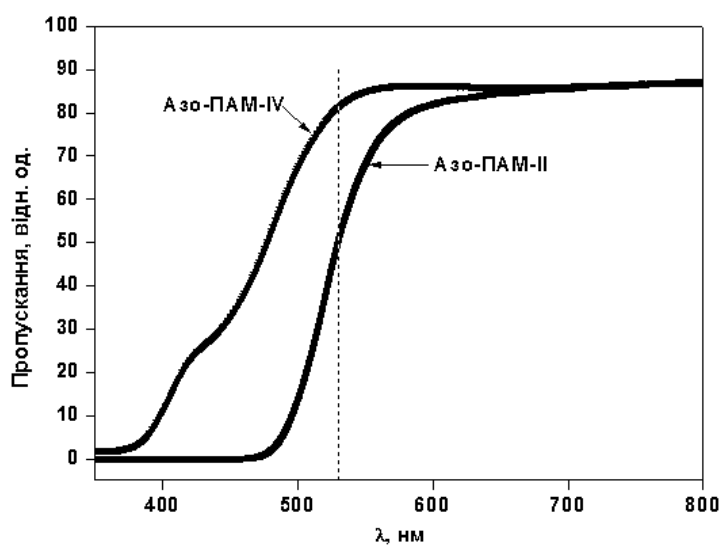


Рис. 5.10. Спектри пропускання світла плівками Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV

Використовуючи експериментальну установку (рис. 2.1.) показано, що опромінення полімерів Азо-ПАМ веде до появи двопроменезаломлення в їх плівках. Типова поведінка фотоіндукованого двопроменезаломлення в полімерах Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV представлена на рис. 5.11. [103-105].

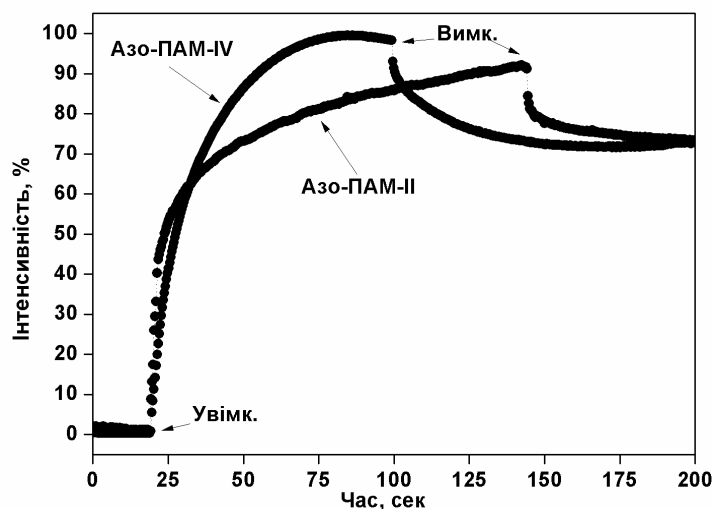


Рис. 5.11. Залежність інтенсивності «тестового» світла при зміні двопротинезаломлення від часу опромінення

В певний час (коли інтенсивність пропускання світла виходила на насичення) опромінення вимикалось та був вимірюваний дихроїзм поглинання для Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV. Показано, що фоточутливі властивості досліджуваних полімерів принципово нічим не відрізняються. В той же час, інтенсивність світла тестового пучка має більше значення для ОФБ вмісного Азо-ПАМ-IV, ніж Азо-ПАМ-II для з фрагментами ТФБ [103-105].

За отриманими результатами, з кривих рис. 5.11. для Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV, за відомою формулою $I = I_0 \times \sin^2(2\pi d \Delta n / \lambda)$ [106] (Де: I – пройдена інтенсивність, I_0 – пройдена інтенсивність паралельних поляризаторів перед початком процесу запису, d – товщина зразка плівки, λ – довжина хвилі лазерного променя, Δn – двопротинезаломлення.) та використовуючи методику описану в [57], була обрахована зміна величини Δn в залежності від часу опромінення, графік якої представлено на рис. 5.12.

З отриманих даних встановлено, що зміна двопротинезаломлення плівки Азо-ПАМ-II складає величину $\sim 3 \times 10^{-3}$, тоді як для Азо-ПАМ-IV це значення складає $\sim 4 \times 10^{-3}$. Відносно більше значення Δn для Азо-ПАМ-IV

можна пояснити тим, що наявність у складі полімерного ланцюгу некопланарних ОФБ фрагментів приводить до збільшення вільного об'єму, за рахунок відштовхування атомів фтору і покращення гнучкості полімерного ланцюга в порівнянні з Азо-ПАМ-II [107]. Це підтверджується також і квантово-хімічними розрахунками фрагментів макромолекул Азо-ПАМ. Саме тому хромофорні фрагменти у складі Азо-ПАМ-IV більш мобільні та краще ізомеризуються під впливом опромінення.

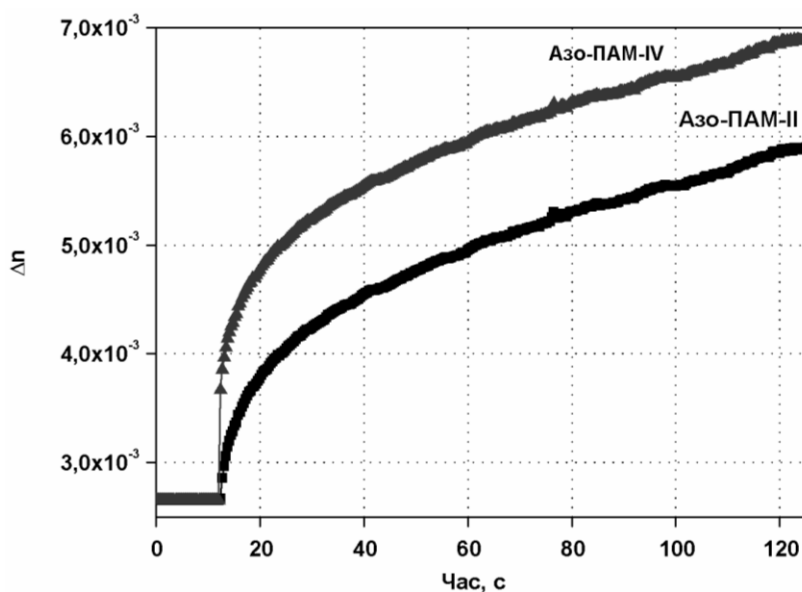


Рис. 5.12. Залежність значення Δn від часу опромінення

Відповідно неоднакова гнучкість полімерних ланцюгів Азо-ПАМ також впливає на релаксацію після вимкнення опромінення. Так крива релаксації для плівки Азо-ПАМ-II фітується за допомогою однієї експоненти, час релаксації складає $t_1=18,7$ сек (рис. 5.13.). Цей час є типовим для процесів *цис-транс*-перетворень в полімерах та зумовлений, головним чином, термічною переорієнтацією азобензольних фрагментів [108, 109]. В свою чергу крива релаксації для плівки Азо-ПАМ-IV фітується (рис. 5.14.) двома експонентами, відповідно часи релаксації складають $t_1=0,5$ та $t_2=21,8$ сек. Існування двох часів релаксації також можна пояснити наявністю двох компонент (складових) полімеру «швидкої» - пов'язаною з наявністю гнучких спейсерів та «повільної» -

пов'язаною, як і випадку Азо-ПАМ-II, з реорганізацією азобензольних хромофорів [110].

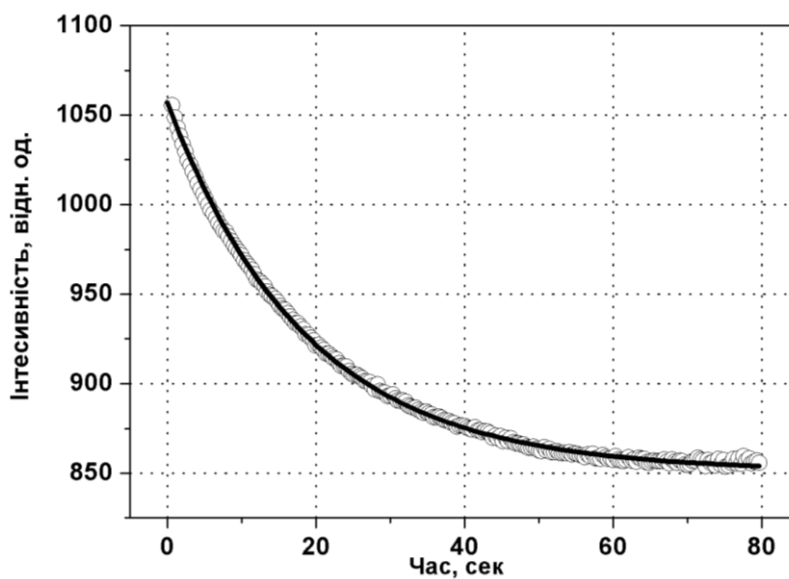


Рис. 5.13. Кінетика релаксаційного процесу в плівці Азо-ПАМ-II після опромінення

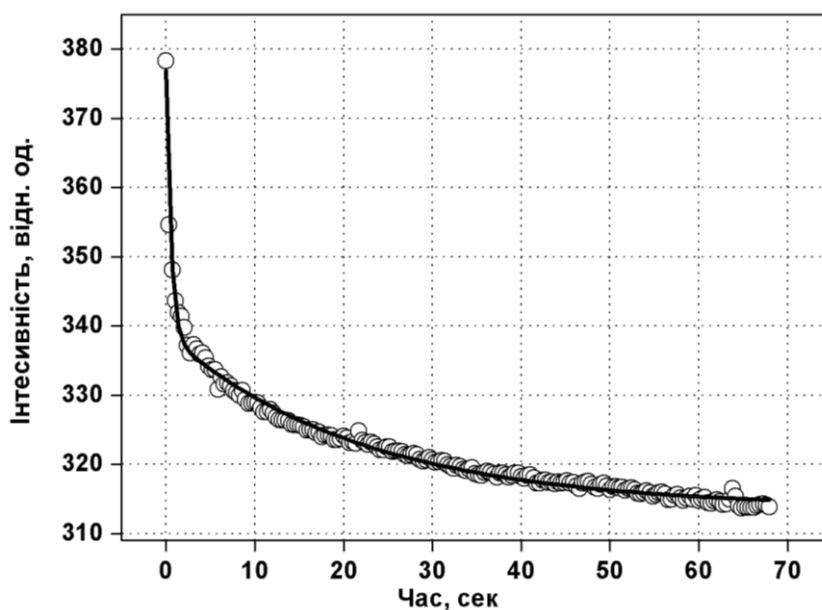


Рис. 5.14. Кінетика релаксаційного процесу в плівці Азо-ПАМ-IV після опромінення

При цьому показано, що інтенсивність «тестового» світла залежить від кута обертання зразків плівок Азо-ПАМ (рис. 5.15. та рис. 5.16). Так, перед опроміненням полімерні плівки ізотропні внаслідок відсутності

орієнтації хромофорних фрагментів. Під впливом опромінення плівки досліджуваних полімерів стають анізотропними і максимально поглинають світло тільки коли напрямок поляризації збігається з напрямком анізотропії. Через добу, за рахунок релаксації, внаслідок термічної *цис-транс* ізомеризації азобензольних фрагментів, поглинання тестового світла зменшується.

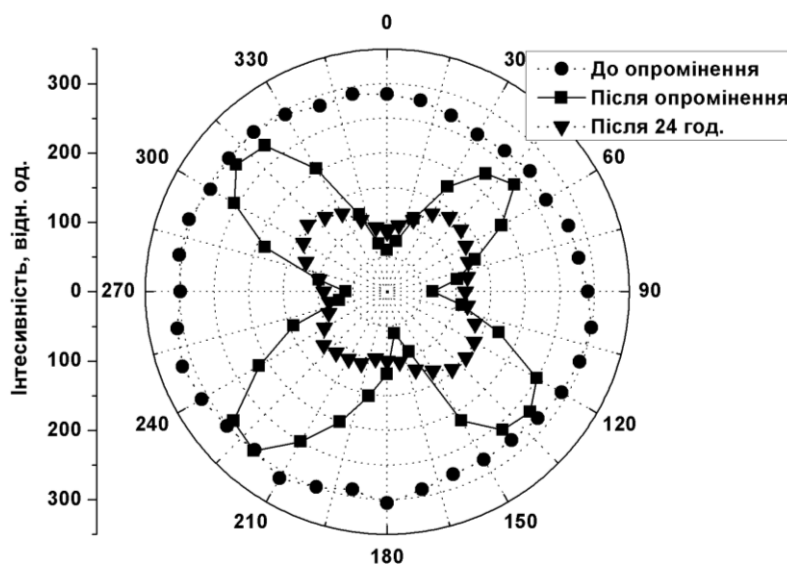


Рис. 5.15. Залежність інтенсивності пропускання «тестового» світла від кута обертання плівок Азо-ПАМ-II

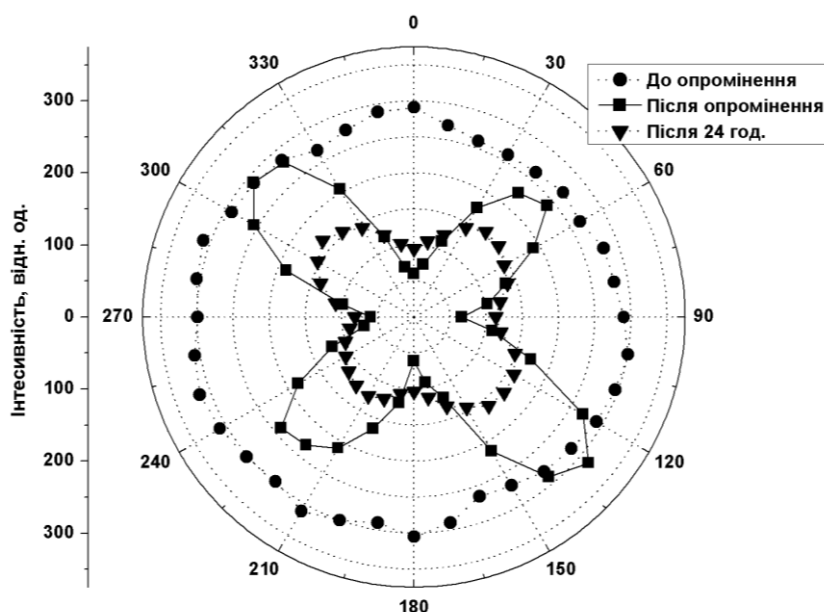


Рис. 5.16. Залежність інтенсивності пропускання «тестового» світла від кута обертання плівок Азо-ПАМ-IV

5.2.1 Запис дифракційної решітки в полімерних плівках Азо-ПАМ

Унікальною особливістю азополімерів є те, що інтенсивність поляризації може бути записана за допомогою фотоіндукованої молекулярної орієнтації та ефектів фотоіндукованої анізотропії. Голограми створюються шляхом запису інтерференційної картини між пучком об'єкта і опорним пучком. Поляризаційна голографія використовує два пучки з різними поляризаціями для запису інформації. У цьому випадку як інтенсивність, так і стан поляризації накладених пучків, реєструють на відповідному азо-полімерному середовищі [110].

Оскільки значення двопротенезаломлення більше для плівки ОФБ вмісного Азо-ПАМ-IV, він був вибраний для запису поляризаційних дифракційних ґраток. Оптична схема для запису поляризаційних дифракційних ґраток зображена на рис. 2.3. [58]. Запис поляризаційної ґратки проводиться двома круговими протилежно поляризованими гауссовими пучками Ar-лазером (довжина хвилі $\lambda = 532$ нм, потужність $P \leq 100$ мВт). Запис голограм перевіряється циркулярно поляризованим світлом від слабкого пробного пучка He-Ne лазера ($\lambda = 0,63$ мкм, $P \leq 1$ мВт) при нормальному падінні. Спостережувані дифрактограми, що демонструють рівні інтенсивності в кожному порядку дифракції (+1; -1), які контролюються як функція часу запису (рис. 5.17.). Після запису (інтенсивність пробного пучка досягає максимуму), один з пучків блокується, і плівка опромінюється круговим поляризованим світлом з однаковою довжиною хвилі. Це призводить до видалення записаної інформації. Однак, коли другий промінь включений, запис швидко відновлюється. Коли обидва пучки відключені, залишкова анізотропія залишається майже постійною після початкового зменшення. Фотографія записаної дифракційної решітки (роздільна здатність зображення ~ 30 рядків на 1 мм) з поляризованим мікроскопом представлена на рис. 5.18.

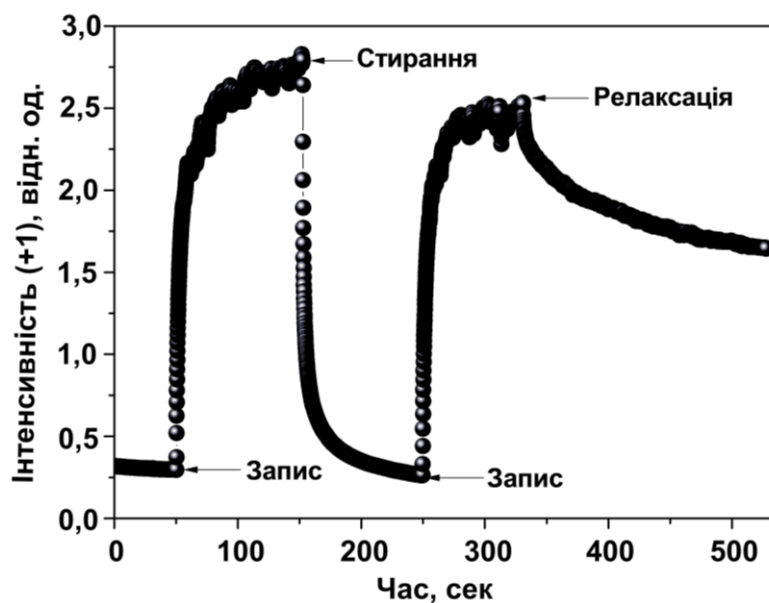


Рис. 5.17. Динаміка запису, стирання, перезапису та релаксації поляризаційної дифракційної ґратки в плівці Азо-ПАМ-IV

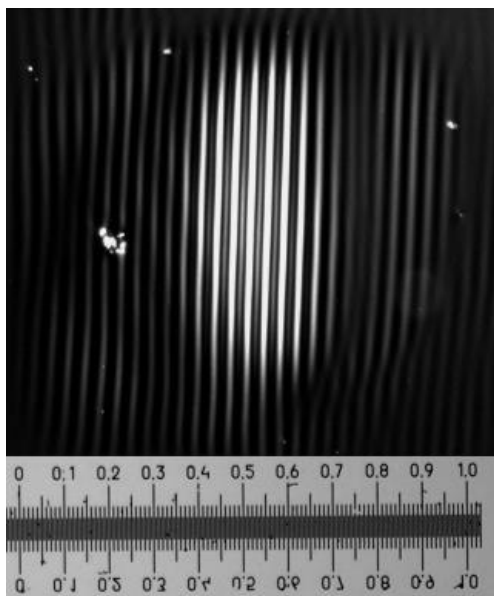


Рис. 5.18. Дифракційна ґратка в поляризаційному мікроскопі (шкала 1 мм)

Існування саме поляризаційної ґратки підтверджує той факт, що коли з оптичної схеми поляризаційного мікроскопа виводиться аналізатор - ґратка не спостерігається. Це також підтверджується і фотографіями дифракційних порядків (0 та +1; -1) записаної ґратки при опроміненні тестовим світлом представленими на рис. 5.19.

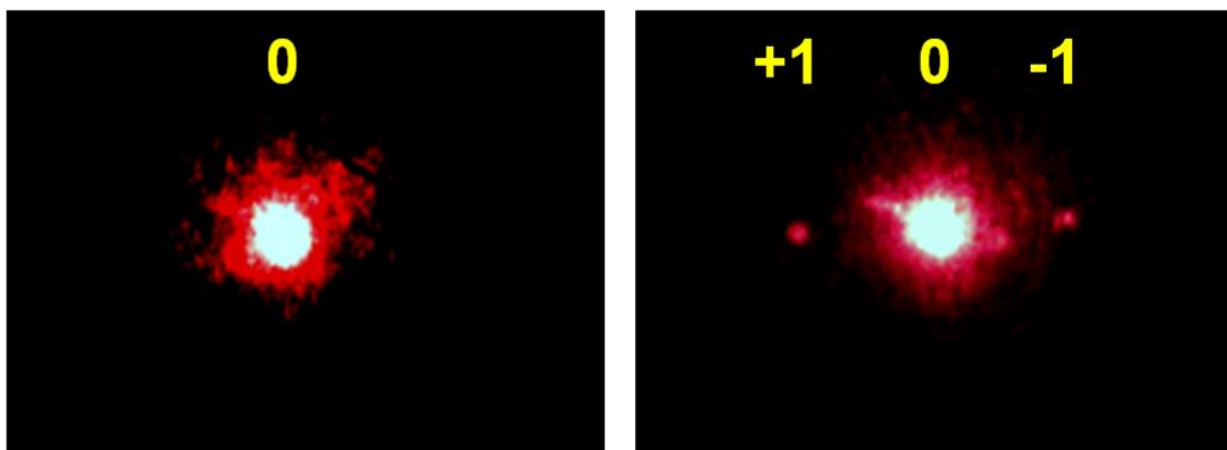


Рис. 5.19. Фото (0)-, (-1)- та (+1) - порядків дифракції на екрані при різних положеннях поляризації тестового світла

Вимірюючи фотодіодом інтенсивність сигналу пучка тестового світла, була обрахована дифракційна ефективність ґратки, яка дорівнювала ~1%. Дифракційна ефективність визначалась як:

$$\eta_{+1} = \frac{I_{+1}}{I_0} * 100\%$$

Було також встановлено, що змінюючи напрямок лінійної поляризації тестового променя можна «погасити» перший порядок дифракції ґратки. Це дуже важливий результат, що дозволяє припустити можливість керувати дифракційною ефективністю, за допомогою зміни напрямку поляризації світла.

5.2.2 Фотоорієнтаційні властивості полімерів Азо-ПАМ

Розширені світлочутливі полімерні матеріали є базою для ряду сучасних електронних систем, таких як робототехніка, сенсори, рідкокристалічні дисплеї [111]. Однією з найбільших переваг для світлочутливих полімерів є їхня здатність набувати анізотропних властивостей при опроміненні поляризованим світлом. Індукована анізотропія може сприяти рівномірній орієнтації молекул РК. З часу свого першого дебюту в 1990-му, фотоорієнтація РК продовжує демонструвати

наукові та промислові перспективи [112]. Експерименти та демонстрації орієнтованої світлом РК орієнтації показали, що промислові виробники надають перевагу цій технології, яка не вимагає механічного вирівнювання. Безконтактне вирівнювання РК, викликане опроміненням світлом, має, очевидно, менш пошкоджені ділянки порівняно з механічним розтиранням. Крім того, вона дозволяє виготовляти поверхні з вирівнюванням, яке просторово змінюється в РК комірці [113, 114].

Серед різних світлочувливих матеріалів, доступних для орієнтації РК, особливу увагу звертають на матеріали, що мають азогрупи. Показано, що освітлення поверхневого моношару азобензолу з неполяризованим світлом змінює вирівнювання РК від перпендикулярного до паралельного, у цьому полі продовжують домінувати дослідження азовмісних матеріалів [113-116]. Поляризоване світло було використано для індукції орієнтації РК директора в азимутальній площині вирівнювальної підкладки. Фотооптимізуюча дія поляризованого світла полягає в переорієнтації деяких ступенів свободи, доступних завдяки селективної *транс-цис* ізомеризації молекул азобензолу, тим самим індукуючи анізотропний порядок, який взаємодіє з молекулами РК і сам проявляє себе в бажаній орієнтації директора. Незважаючи на великий потенціал запропонованих технологій вирівнювання, окремі молекули, що містять азобензол, зберігають певні обмеження, пов'язані зі стабільністю отриманої анізотропії через *цис-транс* термічну ізомеризацію та переорієнтацію *транс*-азобензолів. Іншим елементом обмеження довготривалої стабільності таких шарів є розчинність молекул азобензолу рідкими кристалами. Були отримані досить стійкі фотомодифіковані стани низькомолекулярних нематичних РК на полімерах з азобензольними бічними/основними ланцюгами. Фотоіндукований тривимірний орієнтаційний порядок в бічних ланцюгах рідкокристалічних азополімерів, синтез нових азовмісних полімерів з підвищеною функціональністю

залишається проблемою для РК технології вирівнювання, а також для ряду нових оптичних програм, таких як голографічні решітки [117].

Для орієнтації рідких кристалів в рідкокристалічних комірках в основному застосовують класичний метод механічного натирання тонкого поліімідного шару, напилення металів, а також нанесення поверхнево-активних речовин, на які розміщують тонкий шар РК матеріалу [118]. Цей простий метод широко використовують в дисплейній технології, незважаючи на його очевидні недоліки, такі як поява електростатичного заряду на поверхні підкладки і її забруднення матеріалом, застосовуваним для натирання, утворення дефектів на покритті та ін. В останні роки найбільш перспективним методом отримання орієнтованих шарів для РК дисплеїв є створення фотоорієнтованих поверхонь на основі різних полімерних матеріалів і барвників [117, 119].

Для плівок Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV проведено виміри значення параметра якості орієнтації α . Визначення вказаного параметра, в тому числі для оцінки якості орієнтації тонких плівок полімерних рідких кристалів (реактивних мезогенів), проводилось по методиці, яку було застосовано в роботах [119, 120]. Суть методу полягає в тому, що анізотропна плівка розміщується в схрещених поляризаторах, таким чином, що досягається мінімальна інтенсивність пропускання тестового променя. Це значення фіксується як I_{min} . Потім аналізатор повертається на кут 90^0 і це значення інтенсивності тестуючого променя фіксується як I_{max} . Параметр якості орієнтації (α) визначається за формулою:

$$\alpha = (I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min})$$

В результаті розрахунків було отримано значення $\alpha = 0,91$ для плівки Азо-ПАМ-II та $\alpha = 0,92$ для Азо-ПАМ-IV. Це хороший результат, оскільки максимальне значення, яке може досягати параметр якості α це 1. Отже, синтезовані полімери є перспективними як орієтанти для РК за рахунок наведеної анізотропії.

З метою підтвердження здатності отриманих полімерів орієнтувати рідкі кристали на основі Азо-ПАМ-IV та комерційного рідкого кристалу CB5, проведено дослідження фотоорієнтаційних властивостей була використана схема двохпучкового та однопучкового запису дифракційних поляризаційних ґраток, детальний опис яких дано в роботах рис. 5.20. [121, 122].

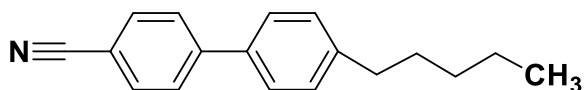


Рис. 5.20. Хімічна структура нематичного рідкого кристалу CB5

Фотографії в поляризаційному мікроскопі записаних дифракційних ґраток для двох та однопучкової взаємодії представлені на рис. 5.21. Аналізуючи отримані результати можна стверджувати, що плівки Азо-ПАМ-IV, за рахунок наведеної в них анізотропії, можуть орієнтувати РК, а значить бути перспективним середовищем для запису і збереження оптичної інформації.

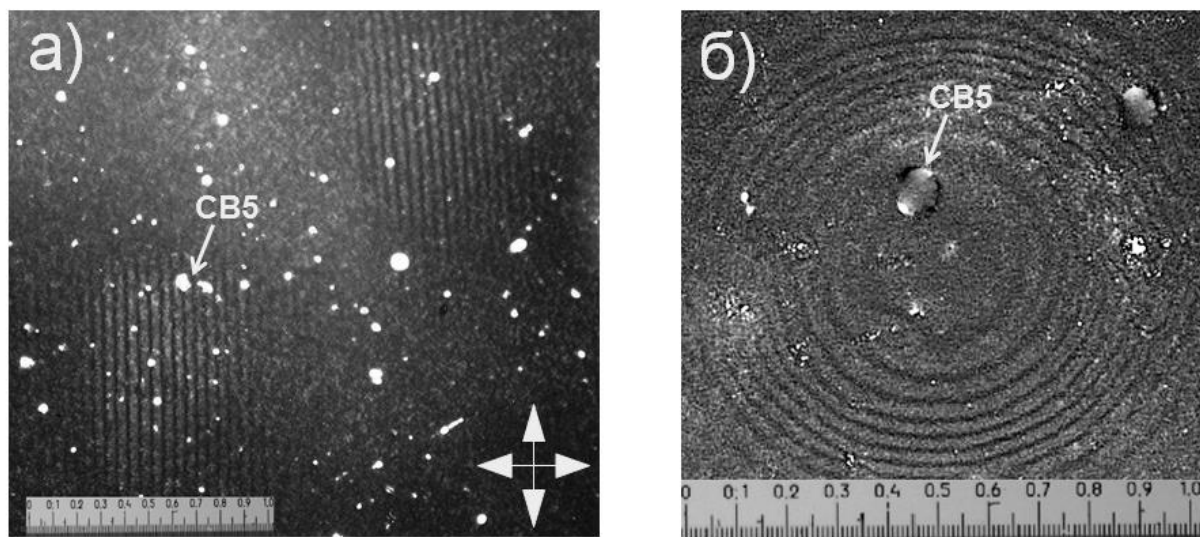


Рис. 5.21. Фото в поляризаційному мікроскопі дифракційних ґраток для двох-(а) та однопучкової(б) взаємодії. Масштабна лінійка дорівнює 1 мм.

ВИСНОВКИ

Аналіз літературних даних показав необхідність розвитку напрямку створення полімерів, що одночасно поєднують у своєму складі азо- та азометинові групи, з покращеним комплексом фізико-хімічних та фізичних властивостей, в тому числі оптичних. Одним із перспективних шляхів в цьому плані є синтез ізомерних перфторароматичних азовмісних поліазометинів дифільного типу.

1. Розроблено спосіб синтезу ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів, який базується на реакції діазотування відповідних ізомерних перфторароматичних діамінів з подальшим їх азосполученням з саліциловим альдегідом. Синтезовані мономери містять у своєму складі фрагменти ТФБ і ОФБ як електроніоакцепторні складові, а також два типи реакційноздатних груп – гідроксильні і альдегідні. Стимул-чутливі азовмісні біс-гідроксибензальдегіди здатні під дією зміни рН середовища, типу розчинника та концентрації (мономеру в розчині) здійснювати таутомерні переходи, формувати водень-зв'язуючі комплекси та йонізованні (сольові) форми відповідно.

2. Встановлено, що фоточутлива поведінка синтезованих азохромофорів залежить від типу розчинника і не залежить від кількості азогруп у складі досліджуваних систем. З використанням моноазовмісного аналога синтезованих мономерів показано, що розділення двох фотохромних фрагментів у складі отриманих сполук перфтороксифеніленовими блоками дозволяє зробити їх функціонально автономними, в результаті чого вони ізомеризуються незалежно.

3. Розроблено спосіб синтезу ізомерних ТФБ-вмісних мономерів фенольного типу з одночасним поєднанням азо- та азометинових груп шляхом конденсації відповідних біс-гідроксибензальдегідів з 1-аміногексаном. Синтезовані хромофори здатні до фотоіндукованої

ізомеризації в розчинах (ТГФ та CHCl_3), а також проявляють позитивний сольватохромізм в середовищі сильнополярних розчинників (ДМАА, ДМСО) внаслідок формування таутомерних форм та гідроген-зв'язних комплексів.

4. Розроблено спосіб синтезу перфторароматичних Азо-ПАМ дифільного типу, шляхом взаємодії ізомерних ТФБ- або ОФБ-вмісних біс-гідроксибензальдегідів з гексаметилендіаміном. Одночасне поєднання ТФБ або некопланарних ароматичних кілець ОФБ та *мета*-феніленових і гнучких фрагментів в полімерному ланцюзі Азо-ПАМ дозволяє покращити їхню розчинність та плівкоутворювальні властивості.

5. В залежності від ізомерії полімерного ланцюга та природи перфторароматичної складової (фрагменти ТФБ або ОФБ) отримані Азо-ПАМ характеризуються різною структурною організацією (від аморфно-кристалічної до аморфної). *Мета*-ізомерні Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV характеризуються аморфною структурою, в той час як *пара*-полімери Азо-ПАМ-I та Азо-ПАМ-III мають шарувату аморфно-кристалічну структуру.

6. Температури склування для Азо-ПАМ на основі АБА з азогрупами в *мета*-положенні Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV становлять 133 і 135 °C відповідно, тоді як температури склування Азо-ПАМ на основі АБА з азогрупами в *пара*-положенні, а саме Азо-ПАМ-I та Азо-ПАМ-III знаходяться вище 300 °C. Всі отримані полімери термостабільні до 350 °C.

7. Оптичні характеристики як синтезованих модельних азо-азометинових хромофорів, так і отриманих полімерів, залежать від типу розчинника і його рН середовища. Вказані параметри впливають на динамічну рівновагу між таутомерними формами, а також визначають баланс між основною (азоформою) і іонізованою (сольовою) формою в розчині та дозволяють цілеспрямовано регулювати максимуми поглинання Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV в діапазоні від 368 до 497 нм.

8. Синтезовані *мета*-ізомерні Азо-ПАМ, а саме ТФБ-вмісний Азо-ПАМ-II і ОФБ-вмісний Азо-ПАМ-IV при опроміненні поляризованим

світлом набувають анізотропних властивостей, які є стабільними в часі (зберігаються понад 3 місяці). Зміна двопроменезаломлення плівки Азо-ПАМ-II складає величину $\sim 3 \times 10^{-3}$, тоді як для Азо-ПАМ-IV це значення складає $\sim 4 \times 10^{-3}$. Отримані сполуки є перспективними як стимул-чутливі середовища для орієнтації РК, значення параметра якості орієнтації РК (α) для Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV становить 0,91 і 0,92 відповідно. Продемонстрована можливість запису поляризаційних ґраток в полімерних плівках Азо-ПАМ-IV, а також, за рахунок наведеної анізотропії, здатність орієнтувати нематичний рідкий кристал.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Moliton A., Hiorns R. C. Review of electronic and optical properties of semiconducting π -conjugated polymers: applications in optoelectronics. *Polymer International*. 2004. Vol. 53. №. 10. P. 1397-1412.
2. Beaujuge P. M., Reynolds J. R. Color control in π -conjugated organic polymers for use in electrochromic devices. *Chemical reviews*. 2010. Vol. 110. №. 1. P. 268-320.
3. Cheng Y. J., Yang S. H., Hsu C. S. Synthesis of conjugated polymers for organic solar cell applications. *Chemical reviews*. 2009. Vol. 109. №. 11. P. 5868-5923.
4. Liu C. L., Tsai F. C., Chang C. C., Hsieh K. H., Lin J. L., Chen W. C. Theoretical analysis on the geometries and electronic structures of coplanar conjugated poly(azomethine)s. *Polymer*. 2005. Vol. 46. №. 13. P. 4950-4957.
5. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shevchenko V. V. Polymers containing azo and azomethine groups: synthesis, properties, and application. *Polymer Science, Series B*. 2019. Vol. 61, № 2. P. 109-123.
6. Hajibeygi M., Shafiei-Navid S., Shabanian M., Vahabi H. Novel poly(amide-azomethine) nanocomposites reinforced with polyacrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid modified LDH: Synthesis and properties. *Applied Clay Science*. 2018. Vol. 157. P. 165-176.
7. Cozan V., Iftime M., Sava I., Bronnikov S. Synthesis and thermotropic properties of polyazomethines—containing side chain azobenzene moieties. *High Performance Polymers*. 2015. Vol. 27. №. 5. P. 661-668.
8. Suh S. C., Shim S. C. Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*. 2000. Vol. 114. №. 1. P. 91-95.

9. Jeevadason A. W., Murugavel K. K., Neelakantan M. A. Review on Schiff bases and their metal complexes as organic photovoltaic materials. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 36. P. 220-227.
10. Gopal J., Srinivasan M. Preparation and properties of polyazo Schiff-bases. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 1986. Vol. 24. №. 11. P. 2789-2796.
11. Zabulica A., Perju E., Bruma M., Marin L. Novel luminescent liquid crystalline polyazomethines. Synthesis and study of thermotropic and photoluminescent properties. *Liquid Crystals*. 2014. Vol. 41. №. 2. P. 252-262.
12. Iwan A., Sek D. Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science*. 2008. Vol. 33. №. 3. P. 289-345.
13. Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Bliznyuk V. N., Shekera O. V., Turiv T. M., Soroka P. V., Nazarenko V. G., Shevchenko V.V. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethineether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. *Designed Monomers and Polymers*. 2016. Vol. 19. №. 1. P. 1-11.
14. Kim J. P., Lee W. Y., Kang J. W., Kwon S. K., Kim J. J., Lee, J. S. Fluorinated poly(aryleneethersulfide) for polymeric optical waveguide devices. *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. №. 22. P. 7817-7821.
15. Shevchenko V. V., Sidorenko A. V., Bliznyuk V. N., Tkachenko I. M., Shekera O. V., Smirnov N. N., Maslyanitsyn I. A., Shigorin V. D., Yakimansky A. V., Tsukruk V. V. Synthesis and properties of hydroxylated core-fluorinated diamines and polyurethanes based on them with azobenzene nonlinear optical chromophores in the backbone. *Polymer*. 2013. Vol. 54. №. 24. P. 6516-6525.
16. Tkachenko I., Kononevich Yu., Kobzar Ya., Purikova O., Yakovlev Yu., Khalakhan I., Muzafarov A., Shevchenko V., Low dielectric constant silica-containing cross-linked organic-inorganic materials based on fluorinated poly(arylene ether)s. *Polymer*. 2018. Vol. 157. P. 131-138.

17. Kobzar Y., Tkachenko I., Bliznyuk V.N., Shevchenko V. Fluorinated polybenzoxazines as advanced phenolic resins for leading-edge applications. *Reactive and Functional Polymers*. 2018. Vol. 133. P. 71-92.
18. Khanmohammadi H., Erfantalab M., Bayat A., Babaei A., Sohrabi M. New 1, 2, 4-triazole-based azo–azomethine dyes. Part II: Synthesis, characterization, electrochemical properties and computational studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 97. P. 876-884.
19. Khanmohammadi H., Pass M., Rezaeian K., Talei G. Solvatochromism, spectral properties and antimicrobial activities of new azo–azomethine dyes with N₂S₂O₂ donor set of atoms. *Journal of Molecular Structure*. 2014. Vol. 1072. P. 232-237.
20. Khanmohammadi H., Rezaeian K. Thermally stable water insoluble azo-azomethine dyes: Synthesis, characterization and solvatochromic properties. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012. Vol. 97. P. 652-658.
21. Thaker B. T., Tandel P. K. Naphthalene core-based mesogens with terminal halogen substituents: Synthesis and mesomorphic behavior. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2006. Vol. 451. №. 1. P. 127-138.
22. Khattab A. F., Abbas M. F. Studies on storing and Releasing the Optical Energy via Azo Polymers and its Relation with the Electrical Conductivity. *IJERSTE*. 2015. Vol. 4. P. 1-10.
23. Výprachtický D., Cimrová V. New synthesis, electroluminescence, and photophysical properties of poly[(formylphenyl)methylsilanediyl] and its derivatives. *Macromolecules*. 2002. Vol. 35. №. 9. P. 3463-3473.
24. Lee K. H., Lee D. C. Synthesis and characterization of poly (organophosphazenes) bearing Schiff's base linkages. *Polymer Bulletin*. 1999. Vol. 42. №. 5. P. 543-550.
25. Jain V. K., Sait S. S., Shrivastav P., Agrawal Y. K. Application of chelate forming resin Amberlite XAD-2-o-vanillinthiosemicarbazone to the

separation and preconcentration of copper (II), zinc (II) and lead (II). *Talanta*. 1997. Vol. 45. №. 2. P. 397-404.

26. Kim Y.-S., In G., Han C.-W., Choi J.-M. Studies on synthesis and application of XAD-4-salen chelate resin for separation and determination of trace elements by solid phase extraction. *Microchemical journal*. 2005. Vol. 80. №. 2. P. 151-157.

27. Topuz B., Macit M. Solid phase extraction and preconcentration of Cu (II), Pb (II), and Ni (II) in environmental samples on chemically modified Amberlite XAD-4 with a proper Schiff base. *Environmental monitoring and assessment*. 2011. Vol. 173. №. 1-4. P. 709-722.

28. Castell P., Galià M., Serra A. Synthesis of New Epoxy Liquid-Crystalline Monomers with Azo Groups in the Central Mesogenic Core. Crosslinking with Amines. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001. Vol. 202. №. 9. P. 1649-1657.

29. Rana A. K., Shah N. R., Patil M. S., Karampurwala A. M., Shah J. R. Polychelates derived from 4, 4'-(4, 4'-biphenylenebisazo) di (salicylaldehyde oxime). *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*. 1981. Vol. 182. №. 12. P. 3387-3395.

30. Hou A., Zhang C., Wang Y. Preparation and UV-protective properties of functional cellulose fabrics based on reactive azobenzene Schiff base derivative. *Carbohydrate polymers*. 2012. Vol. 87. №. 1. P. 284-288.

31. Gao A., Zhang C., Song K., Hou A. Preparation of multi-functional cellulose containing huge conjugated system and its UV-protective and antibacterial property. *Carbohydrate polymers*. 2014. Vol. 114. P. 392-398.

32. Zhang K., Gao A., Zhang C., Xie K. Assembly of transition metal ion on cellulose surface anchored with azo-Schiff base and its catalytic activity for H₂O₂ decomposition. *Desalination and Water Treatment*. 2016. Vol. 57. №. 41. P. 19190-19198.

33. Ikiz M., Ispir E., Aytar E., Ulusoy M., Karabuğa Ş., Aslantaş M., Çelik Ö. Chemical fixation of CO₂ into cyclic carbonates by azo-containing

Schiff base metal complexes. *New Journal of Chemistry*. 2015. Vol. 39. №. 10. P. 7786-7796.

34. Kurtoglu N. Synthesis, characterization, chelation with transition metalions, and antibacterial and antifungal studies of the 4-[(E)-phenyldiazenyl]-2-[(E)-(phenylimino)methyl] phenol dye. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2009. Vol. 74. № 8-9. P. 917-926.

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

36. Mobinikhaledi A., Zendehtdel M., Safari P., Hamta A., Shariatzadeh S. M. Synthesis and biological activity evaluation of some binuclear metal complexes of Cu (II) and Zn (II) with tridentate Schiff base ligands. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*. 2012. Vol. 42. №. 2. P. 165-170.

37. Ghasemian M., Kakanejadifard A., Azarbani F., Zabardasti A., Shirali S., Saki Z., Kakanejadifard S. The triazine-based azo-azomethine dyes; synthesis, characterization, spectroscopy, solvatochromism and biological properties of 2, 2'-(((6-methoxy-1,3,5-triazine-2,4-diyl)bis(sulfanediyl)bis(2,1-phenylene))bis (azanylylidene)bis(methanylylidene))bis(4-(phenyldiazenyl)phenol). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 138. P. 643-647.

38. Refat M. S., El-Deen I. M., Ibrahim H. K., El-Ghool S. Synthesis and spectroscopic studies of some transition metal complexes of a novel Schiff base ligands derived from 5-phenylazo-salicyladehyde and o-amino benzoic acid *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2006. Vol. 65. №. 5. P. 1208-1220.

39. Yen M. S. Synthesis and solvatochromism of heterocyclic bichromophoric dyes derived from 2-aminothiazole. *Pigment & Resin Technology*. 2012. Vol. 41. №. 4. P. 216-222.
40. Karaer H., Gümrükçüoğlu I. E. Synthesis and spectral characterisation of novel azo-azomethine dyes. *Turkish Journal of Chemistry*. 1999. Vol. 23. №. 1. P. 67-72.
41. Naeimi H., Safari J., Heidarneshad A. Synthesis of Schiff base ligands derived from condensation of salicylaldehyde derivatives and synthetic diamine. *Dyes and Pigments*. 2007. Vol. 73. №. 2. P. 251-253.
42. Rezaeian K., Khanmohammadi H., Arab V. Rational design of a novel azoimine appended maleonitrile-based Salen chemosensor for rapid naked-eye detection of copper (II) ion in aqueous media. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2015. Vol. 151. P. 848-853.
43. Yang C. J., Jenekhe S. A. Conjugated aromatic polyimines. Synthesis, structure, and properties of new aromatic polyazomethines *Macromolecules*. 1995. Vol. 28. №. 4. P. 1180-1196.
44. Amundson K., Helfand E., Quan X., Smith S. D. Alignment of lamellar block copolymer microstructure in an electric field. Alignment kinetics. *Macromolecules*. 1993. Vol. 26. №. 11. P. 2698-2703.
45. Serina M., Sakarb D., Cankurtaranb O., Yilmazb F. K. Determination of glass transition temperature of a polyarylate by using both inverse gas chromatography and electrical conductivity measurements. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2004. Vol. 6. №. 1. P. 283-288.
46. Bronnikov S., Kostromin S., Musteața V., Cozan V. Polyazomethine with m-tolylazo side groups: thermal, dielectric and conductive behaviour. *Liquid Crystals*. 2015. Vol. 42. №. 8. P. 1102-1110.
47. Shevchenko V. V., Sidorenko A. V., Bliznyuk V. N., Tkachenko I. M., Shekera O. V. Azo-containing polyurethanes with nonlinear-optical properties. *Polymer Science Series A*. 2013. Vol. 55. №. 1. P. 1-31.

48. Sethuraman S., Nair L.S., El-Amin S., Nguyen M.-T., Singh A., Krogman N., Greish Y. E., Allcock H. R., Brown P. W., Laurencin C. T. Mechanical properties and osteocompatibility of novel biodegradable alanine based polyphosphazenes: Side group effects. *Acta biomaterialia*. 2010. Vol. 6. №. 6. P. 1931-1937.
49. Liang T., Cui Y., Yu J., Lin W., Yang Y., Qian G., Large nonlinear optical activity from hybrid inorganic–organic films with fluorinated benzene as isolation group. *Thin Solid Films*. 2013. Vol. 544. P. 407-411.
50. Mormann W., Bröcher M. “Liquid crystalline” thermosets from 4, 4'-bis(2,3-epoxypropoxy) biphenyl and aromatic diamines. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1996. Vol. 197. №. 6. P. 1841-1851.
51. Castell P., Serra A., Galià M. Liquid-crystalline thermosets from liquid-crystalline epoxy resins containing bisazomethinebiphenylene mesogens in the central core: Copolymerization with a nonmesomorphic epoxy resin. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2004. Vol. 42. №. 14. P. 3631-3643.
52. Nardele C. G., Asha S. K. Photoresponsive smectic liquid crystalline multipods and hyperbranched azo polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2014. Vol. 118. №. 6. P. 1670-1684.
53. Govindaswamy P., Sinha C., Kollipara M. R. Syntheses and characterization of η^5 -cyclopentadienyl and η^5 -indenyl ruthenium (II) complexes of arylazoimidazoles: The molecular structure of the complex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NN-C}_3\text{H}_3\text{N}_2)]^+$. *Journal of organometallic chemistry*. – 2005. Vol. 690. №. 14. P. 3465-3473.
54. Gerasimova T. N., Kolchina E. F., Kargapolova I. Y. Reaction of polyfluoroaromatics with o-and p-aminophenols in DMF. *Russian Chemical Bulletin*. 1987. Vol. 36. №. 12. P. 2611-2615.
55. Органикум. В 2 т. пер. с нем. Беликова Н. А., Гришина Г. В.. 4-е изд. М.: Мир, 2008. Т. 2. 488 с.

56. Практикум по органической химии. Органический синтез. Гитис С.С., Глаз А.И., Иванов А.В. изд. М.: Высшая школа, 1991. 303 с.
57. Kurioz Y. I. Phototransformations in Cellulose Cinnamate Films at Illumination with Polarized UV Light. *Ukrainian Journal of Physics*. 2013. Vol. 58. №. 12. P. 1138-1142.
58. Sheremet N., Kurioz Y., Slyusarenko K., Trunov M., Reznikov Y. Recording of polarization holograms in a liquid crystal cell with a photosensitive chalcogenide orientation layer. *Applied optics*. 2013. Vol. 52. №. 22. P. E40-E46.
59. Andrienko D., Kurioz Y., Nishikawa M., Reznikov Y., West J. L. Control of the anchoring energy of rubbed polyimide layers by irradiation with depolarized UV-light. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2000. Vol. 39. №. 3A. P. 1217-1220.
60. Kovalchuk A. I., Kobzar Y. L., Tkachenko I. M., Tolstov A. L., Shekera O. V., Shevchenko V. V. Synthesis and optical properties of new isomeric azo-containing bis(2-hydroxybenzaldehyde)s with tetrafluorobenzene units. *Mendeleev Communications*. 2017. Vol. 27. № 6. P. 599-601.
61. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и оптические свойства фторированого в ядро азосодержащего бис-гидроксибензальдегида. *Украинский химический журнал*. 2018. Т. 84. № 2. С. 120-129.
62. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Tolstov A. L., Shekera O. V., Shevchenko V. V. Synthesis and optical properties of new isomeric core-fluorinated azocontaining bis(2-hydroxybenzaldehyde)s. *Journal of Molecular Structure*. 2018. Vol. 1173. P. 671 – 678.
63. Ковальчук А. И., Кобзар Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгидроксибензальдегіди з фрагментами 1,4-тетрафторбензолу як мономери для азовмісних полімерів: пат. 111988 Україна: МПК⁵¹ C07C 251/02; опубліковано 25.11.2016, Бюл. № 22.

64. Ковальчук А. І., Кобзар Я. Л., Ткаченко І. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгідроксibenзальдегіди з фрагментами 4,4'-октафторбіфенілену як мономери для азовмісних полімерів: пат. 115632 Україна, МПК⁵¹ C07C 251/02; опубліковано 25.04.2017, Бюл. № 8.

65. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В. Синтез изомерных азосодержащих бис-гидроксibenзальдегидов с фрагментами тетрафторбензола. «Хімічні Каразінські читання – 2016»: матеріали VIII всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів., 18-20 квіт. 2016 р. Харків: 2016. С. 104.

66. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М. Синтез изомерных азосодержащих бис-гидроксibenзальдегидов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами. Матеріали XII всеукр. конф. молодых ученых та студентів з актуальных питань хімії., 11-13 трав. 2016 р. Харків: 2016. С. 12.

67. Ковальчук А. І., Кобзар Я. Л., Ткаченко І. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез ізомерних азовмісних біс-гідроксibenзальдегідів с перфторованими моно і біфеніленовими фрагментами. Матеріали XIV укр. конф. з органічної хімії., 19-23 вер. 2016 р. Полтава: 2016. С. 126.

68. Инфракрасные спектры сложных молекул: пер. с англ. Беллами Л. под ред. Ю.А. Пентина. М.: Изд-во иностранной лит. 1963. 592 с.

69. Rezvani Z., Nejati K., Seyedahmadian M., Divba B. Investigation of liquid crystalline behavior of copper (II) complexes derived from Azo-containing salicylaldehyde ligands with lateral hydroxyl group. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008. Vol. 493. №. 1. P. 71-81.

70. Sava I., Resmerita A. M., Lisa G., Damian V., Hurduc N. Synthesis and photochromic behavior of new polyimides containing azobenzene side groups. *Polymer*. 2008. Vol. 49. №. 6. P. 1475-1482.

71. Wu Y., Natansohn A., Rochon P. Photoinduced birefringence and surface relief gratings in novel polyurethanes with azobenzene groups in the main chain. *Macromolecules*. 2001. Vol. 34. №. 22. P. 7822-7828.
72. Mikulich V. S., Muravsky A. A., Murauski A. A., Kukhta I. N., Agabekov V. E., Altamimi R. Photoalignment dynamics of azo dyes series with different coordination metals. *Journal of the Society for Information Display*. 2014. Vol. 22. №. 1. P. 29-34.
73. Ghasemian M., Kakanejadifard A., Karami T. Synthesis, structural characterization, antimicrobial activities and theoretical investigations of some 4-(4-aminophenylsulfonyl) phenylimino)methyl)-4-(aryldiazenyl)phenol. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2016. Vol. 168. P. 190-198.
74. Tkachenko I. M., Kobzar Y. L., Purikova O. G., Tolstov A. L., Shekera O. V., Shevchenko V. V. Design, synthesis and photoisomerization behavior of novel azobenzene-based dyes containing different alkyl chains and isolation groups. *Tetrahedron Letters*. 2016. Vol. 57. №. 49. P. 5505-5510.
75. Albayrak Ç., Gümrükçüoğlu İ. E., Odabaşoğlu M., İskeleli N. O., Açar E. Synthesis, spectroscopic, and molecular structure characterizations of some azo derivatives of 2-hydroxyacetophenone. *Journal of Molecular Structure*. 2009. Vol. 932. №. 1-3. P. 43-54.
76. Baul T. S. B., Das P., Chandra A. K., Mitra S., Pyke S. M. The synthesis, characterization and structures of some 4-[(E)-1-{2-hydroxy-5-[(E)-2-(aryl)-1-diazenyl]phenyl}methylidene)amino]benzoic acid. *Dyes and Pigments*. 2009. Vol. 82. №. 3. P. 379-386.
77. Rageh N. M. Low-Energy Electronic Spectra of 2-[(4-Sulfanylphenyl)azo]-4,5-diphenylimidazole. *Chem. Pap.* 2005. Vol. 59. №. 4. P. 2-5.
78. Rauf M. A., Hisaindee S., Saleh N. Spectroscopic studies of keto-enol tautomeric equilibrium of azo dyes. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5. №. 23. P. 18097-18110.

79. Homocianu M., Serbezeanu D., Carja I. D., Macsim A. M., Vlad-Bubulac T., Airinei A. Synthesis and characterization of new dual stimuli-responsive bisazobenzene derivatives. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6. №. 55. P. 49980-49987.
80. Xin Y., Yuan J. Schiff's base as a stimuli-responsive linker in polymer chemistry. *Polymer Chemistry*. 2012. Vol. 3. №. 11. P. 3045-3055.
81. Antonov L., Deneva V., Kurteva V., Nedeltcheva D., Crochet A., Fromm K. M. Controlled tautomerism-switching caused by an “underground” anionic effect. *RSC Advances*. 2013. Vol. 3. №. 47. P. 25410-25416.
82. Vapaavuori J., Goulet-Hanssens A., Heikkinen I. T., Barrett C. J., Priimagi A. Are two azo groups better than one? Investigating the photoresponse of polymer-bisazobenzene complexes. *Chemistry of Materials*. 2014. Vol. 26. №. 17. P. 5089-5096.
83. Robertus J., Reker S. F., Pijper T. C., Deuzeman A., Browne W. R., Feringa B. L. Kinetic analysis of the thermal isomerisation pathways in an asymmetric double azobenzene switch. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2012. Vol. 14. №. 13. P. 4374-4382.
84. Ledin P. A., Tkachenko I. M., Xu W., Choi I., Shevchenko V. V., Tsukruk V. V. Star-shaped molecules with polyhedral oligomeric silsesquioxane core and azobenzene dye arms. *Langmuir*. 2014. Vol. 30. №. 29. P. 8856-8865.
85. Kojima M., Nebashi S., Ogawa K., Kurita N. Effect of solvent on cis-to-trans isomerization of 4-hydroxyazobenzene aggregated through intermolecular hydrogen bonds. *Journal of physical organic chemistry*. 2005. Vol. 18. №. 10. P. 994-1000.
86. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В. Синтез перфторароматического полиазометинового эфира содержащего азогруппы и алифатические фрагменты в основной цепи. Матеріали VIII відкр. укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук., 20 жовт. 2016 р.: Київ: 2016. С. 91-93.

87. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Сидоренко О. В., Шевченко В. В. Синтез азосодержащих полиазометинов з перфторароматическими и алифатическими фрагментами в основной цепи. Матеріали десятої укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 27-29 бер. 2017 р. Вінниця: 2017. С. 264.

88. Bléger D., Liebig T., Thiermann R., Maskos M., Rabe J. P., Hecht S. Light-orchestrated macromolecular “accordions”: reversible photoinduced shrinking of rigid-rod polymers. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011. Vol. 50. №. 52. P. 12559-12563.

89. Marie A., Fournier F., Tabet J. C. Characterization of synthetic polymers by MALDI-TOF/MS: Investigation into new methods of sample target preparation and consequence on mass spectrum finger print. *Analytical chemistry*. 2000. Vol. 72. №. 20. P. 5106-5114.

90. Nielen M. W. F. MALDI time-of-flight mass spectrometry of synthetic polymers. *Mass Spectrometry Reviews*. 1999. Vol. 18. №. 5. P. 309-344.

91. Khandar A. A., Rezvani Z. Preparation and thermal properties of the bis[5-((4-heptyloxyphenyl)azo)-N-(4-alkoxyphenyl)-salicylaldiminato] copper (II) complex homologues. *Polyhedron*. 1998. Vol. 18. №. 1-2. P. 129-133.

92. Rezvani Z., Nejati K., Seyedahmadian M., Divband B. Investigation of liquid crystalline behavior of copper (II) complexes derived from Azo-containing salicylaldimine ligands with lateral hydroxyl group. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008. Vol. 493. №. 1. P. 71-81.

93. Guinier André. Théorie et Technique de la Radiocristallographie Guinier A. Paris: Dunod. 1956. 736 p.

94. Рентгенография кристаллов. Теория и практика: пер. с фр. Гинье А. под ред. академика Н. В. Белова. М.: Наука. 1961. 604 с.

95. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и свойства азо-азометинсодержащего

фторированного в ядро полимера. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40. № 3. С. 263-269.

96. Matthews J., Peiser H., Richards R. The x-ray measurement of the amorphous content of polythene samples. *Acta Crystallographica*. 1949. Vol. 2. № 2. P. 85-90.

97. Gözel A., Kose M., Karakaş D., Atabey H., McKee V., Kurtoglu M. Spectral, structural and quantum chemical computational and dissociation constant studies of a novel azo-enamine tautomer. *Journal of Molecular Structure*. 2014. Vol. 1074. P. 449-456.

98. Dinçalp H., Toker F., Durucasu I., Avcıbaşı N., Icli S. New thiophene-based azo ligands containing azo methine group in the main chain for the determination of copper (II) ions. *Dyes and pigments*. 2007. Vol. 75. №. 1. P. 11-24.

99. Kantar C., Mavi V., Baltaş N., İslamoğlu F., Şaşmaz S. Novel zinc (II) phthalocyanines bearing azo-containing schiff base: Determination of pKa values, absorption, emission, enzyme inhibition and photochemical. *Journal of Molecular Structure*. 2016. – Vol. 1122. P. 88-99.

100. Menati S., Azadbakht A., Azadbakht R., Taeb A., Kakanejadifard A. Synthesis, characterization, and electrochemical study of some novel, azo-containing Schiff bases and their Ni(II) complexes *Dyes and Pigments*. 2013. Vol. 98. №. 3. P. 499-506.

101. Tkachenko I. M., Kobzar Y. L., Korolovych V. F., Stryutsky A. V., Matkovska L. K., Shevchenko V. V., Tsukruk V. V. Novel branched nanostructures based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and azobenzene dyes containing different spacers and isolation groups. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. Vol. 6. №. 15. P. 4065-4076.

102. Priimagi A., Kaivola M., Virkki M., Rodriguez F. J., Kauranen M. Suppression of chromophore aggregation in amorphous polymeric materials: towards more efficient photoresponsive behavior. *Journal of Nonlinear Optical Physics & Materials*. 2010. Vol. 19. №. 1. P. 57-73.

103. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shekera O.V., Kurioz Yu. I., Nazarenko V. G., Shevchenko V.V. Optical properties of new core-fluorinated azo-containing poly(azomethine)s with ether linkages and aliphatic moieties in the main chain. *"Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials" (ICEPOM-11): Materials XI int. conf., 21 -25 May 2018.: Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2018. P. 120.*

104. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез новых фторированных в ядро азосодержащих полиазометинов с алифатическими фрагментами в основной цепи. Матеріали XIV укр. конф. з високомолекулярних сполук., 15-18 жов. 2018 р.: Київ, 2018. С. 143-145.

105. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shekera O.V., Kurioz Yu. I., Nazarenko V. G., Shevchenko V.V. Optical properties of new core-fluorinated azo-containing poly(azomethine)s with ether linkages and aliphatic moieties in the main chain. Materials XIV ukr. conf. on macromolecules., 15-18 Octr. 2018. Kyiv, Ukraine, 2018. P. 146.

106. Kawamoto M., Sassa T., Wada T. Photoinduced control over the self-organized orientation of amorphous molecular materials using polarized light. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2009. Vol. 114. №. 3. P. 1227-1232.

107. Tkachenko I. M., Belov N. A., Kobzar Y. L., Dorokhin A. V., Shekera O. V., Shantarovich V. P., Bekeshevd V. G., Shevchenko V. V. Synthesis of fluorinated poly(aryleneether)s with dibenzodioxin and spirobisindane units from new bis (pentafluorophenyl)-and bis (nonafluorobiphenyl)-containing monomers. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2017. Vol. 195. P. 1-12.

108. Yajima T., Souma H. Study of ultra-fast relaxation processes by resonant Rayleigh-type optical mixing. I. Theory. *Physical Review A*. 1978. Vol. 17. №. 1. P. 309-323.

109. Chen X., Zhang Y., Liu B., Zhang J., Wang H., Zhang W., Jiang Z. Novel photoactive hyperbranched poly (aryl ether)s containing azobenzene

chromophores for optical storage. *Journal of Materials Chemistry*. 2008. Vol. 18. №. 41. P. 5019-5026.

110. Wang X. Azo polymers: synthesis, functions and applications. Springer, 2016.

111. Yu H., Ikeda T. Photocontrollable liquid-crystalline actuators *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23. №. 19. P. 2149-2180.

112. Ichimura K., Suzuki Y., Seki T., Hosoki A., Aoki K. Reversible change in alignment mode of nematic liquid crystals regulated photochemically by command surfaces modified with an azobenzene monolayer. *Langmuir*. 1988. Vol. 4. №. 5. P. 1214-1216.

113. Peng C., Guo Y., Turiv T., Jiang M., Wei Q. H., Lavrentovich O. D. Patterning of Lyotropic Chromonic Liquid Crystals by Photoalignment with Photonic Metamasks. *Advanced Materials*. 2017. Vol. 29. №. 21. P. 1606112.

114. Ma L. L., Tang M. J., Hu W., Cui Z. Q., Ge S. J., Chen P., Chen Lu-Jian, Qian H., Chi L., Lu Q. Y. Smectic layer origami via preprogrammed photoalignment. *Advanced Materials*. 2017. Vol. 29. №. 15. P. 1606671.

115. Kasyanyuk D., Davidenko N., Kurioz Y., Savchenko I., Reznikov Y. Electro and photosensitive azopolymer for alignment of liquid crystals. *Optics express*. –2015. Vol. 23. №. 20. P. 26660-26669.

116. Savchenko I., Davidenko N., Krupka O., Syromyatnikov V. Temperature Influence on Properties of Side-Chain Polymethacrylates with Azobenzene Mesogenic Groups and Their Polycomplexes with Cobalt (II). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2011. Vol. 536. №. 1. P. 107/[339]-114/[346].

117. Shibaev V. P., Bobrovsky A. Y. Liquid crystalline polymers: development trends and photocontrollable materials. *Russian Chemical Reviews*. 2017. Vol. 86. №. 11. P. 1024-1072.

118. Kurioz Y., Klebanov M., Lyubin V., Eisenberg N., Manevich M., Reznikov Y. Photoalignment of liquid crystals on chalcogenide glassy films.

Molecular Crystals and Liquid Crystals. 2008. Vol. 489. №. 1. P. 94/[420]-104/[430].

119. Yaroshchuk O., Reznikov Y. Photoalignment of liquid crystals: basics and current trends. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22. №. 2. P. 286-300.

120. Kurioz Y., Reznikov Y., Tereshchenko O., Gerus I., Buluy O., Ha K. R., Park S. K. Highly sensitive photoaligning materials on a base of cellulose-cinnamates. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2008. Vol. 480. №. 1. P. 81-90.

121. Ouskova E., Aryasova N., Boichuk V., Fedorenko D., Slyusarenko K., Reznikov Y. Asymmetry peculiarities of surface-mediated liquid crystals gratings recorded due to light-induced anchoring. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2010. Vol. 527. №. 1. P. 43/[199]-52/[208].

122. De Sio L., Roberts D. E., Liao Z., Nersisyan S., Uskova O., Wickboldt L., Tabiryan N., Steevens D. M., Kimball B. R. Digital polarization holography advancing geometrical phase optics. *Optics express*. 2016. Vol. 24. №. 16. P. 18297-18306.

ДОДАТОК

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shevchenko V. V. Polymers containing azo and azomethine groups: synthesis, properties, and application. *Polymer Science, Series B*. 2019. Vol. 61, № 2. P. 109-123.
2. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Tolstov A. L., Shekera O. V., Shevchenko V. V. Synthesis and optical properties of new isomeric core-fluorinated azocontaining bis(2-hydroxybenzaldehyde)s. *Journal of Molecular Structure*. 2018. Vol. 1173. P. 671 – 678.
3. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и оптические свойства фторированного в ядро азосодержащего бис-гидроксибензальдегида. *Украинский химический журнал*. 2018. Т. 84. № 2. С. 120-129.
4. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и свойства азо-азометинсодержащего фторированного в ядро полимера. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40. № 3. С. 263-269.
5. Kovalchuk A. I., Kobzar Y. L., Tkachenko I. M., Tolstov A. L., Shekera O. V., Shevchenko V. V. Synthesis and optical properties of new isomeric azo-containing bis(2-hydroxybenzaldehyde)s with tetrafluorobenzene units. *Mendeleev Communications*. 2017. Vol. 27. № 6. P. 599-601.
6. Ковальчук А. И., Кобзар Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгидроксибензальдегіди з фрагментами 1,4-тетрафторбензолу як мономери для азовмісних полімерів: пат. 111988 Україна: МПК⁵¹ C07C 251/02; опубліковано 25.11.2016, Бюл. № 22.
7. Ковальчук А. И., Кобзар Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгидроксибензальдегіди з

фрагментами 4,4'-октафторбіфенілену як мономері для азовмісних полімерів: пат. 115632 Україна, МПК⁵¹ C07C 251/02; опубліковано 25.04.2017, Бюл. № 8.

8. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В. Синтез изомерных азосодержащих бис-гидроксибензальдегидов с фрагментами тетрафторбензола. *«Хімічні Каразінські читання – 2016»*: матеріали VIII всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів., 18-20 квіт. 2016 р. Харків: 2016. С. 104.

9. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М. Синтез изомерных азосодержащих бис-гидроксибензальдегидов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами. Матеріали XII всеукр. конф. молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії., 11-13 трав. 2016 р. Харків: 2016. С. 12.

10. Ковальчук А. И., Кобзар Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез ізомерних азовмісних біс-гидроксибензальдегідів з перфторованими моно і біфеніленовими фрагментами. Матеріали XIV укр. конф. з органічної хімії., 19-23 вер. 2016 р. Полтава: 2016. С. 126.

11. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В. Синтез перфторароматического полиазометинового эфира содержащего азогруппы и алифатические фрагменты в основной цепи. Матеріали VIII відкр. укр. конф. молодих вчених з високомолекулярних сполук., 20 жовт. 2016 р.: Київ: 2016. С. 91-93.

12. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Сидоренко О. В., Шевченко В. В. Синтез азосодержащих полиазометинов с перфторароматическими и алифатическими фрагментами в основной цепи. Матеріали десятої укр. наук. конф. студентів, аспірантів і молодих учених з міжнар. уч., 27-29 бер. 2017 р. Вінниця: 2017. С. 264.

13. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shekera O.V., Kurioz Yu. I., Nazarenko V. G., Shevchenko V.V. Optical properties of new core-fluorinated azo-containing poly(azomethine)s with ether linkages and

aliphatic moieties in the main chain. *"Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials"* (ICEPOM-11): Materials XI int. conf., 21 -25 May 2018.: Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2018. P. 120.

14. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез новых фторированных в ядро азосодержащих полиазометинов с алифатическими фрагментами в основной цепи. Матеріали XIV укр. конф. з високомолекулярних сполук., 15-18 жов. 2018 р.: Київ, 2018. С. 143-145.

15. Kovalchuk A. I., Kobzar Ya. L., Tkachenko I. M., Shekera O.V., Kurioz Yu. I., Nazarenko V. G., Shevchenko V.V. Optical properties of new core-fluorinated azo-containing poly(azomethine)s with ether linkages and aliphatic moieties in the main chain. Materials XIV ukr. conf. on macromolecules., 15-18 Octr. 2018. Kyiv, Ukraine, 2018. P. 146.