

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ВИСОКОМОЛЕКУЛЯРНИХ СПОЛУК



Ковальчук Андрій Іванович

УДК 678.746:547.556.3:66.095.34:547.63:547.539.1

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

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2019

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті хімії високомолекулярних сполук НАН України

Науковий керівник

член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор

Шевченко Валерій Васильович,

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
завідувач відділу хімії олігомерів та сітчастих полімерів

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор

Савченко Ірина Олександрівна,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри хімії високомолекулярних сполук

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник

Петко Кирило Ігорович,

Інститут органічної хімії НАН України,
старший науковий співробітник відділу хімії фторорганічних сполук

Захист відбудеться “ 10 ” липня 2019 р. о 14 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.179.01 Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України. 02160, м. Київ, Харківське шосе, 48; тел. (044) 559-13-94, факс (044) 292-40-64.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії високомолекулярних сполук НАН України (м. Київ, Харківське шосе, 48).

Автореферат розіслано “ _____ ” _____ 2019 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



І.М. Бей

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

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 [Kobzar Y. L. et al. *Des. Monomers Polym.* 2016. Vol. 19. №. 1. P. 1-11; Kim J. P. et al. *Macromolecules.* 2001. Vol. 34. №. 22. P. 7817-7821; Shevchenko V. V. et al. *Polymer.* 2013. Vol. 54. №. 24. P. 6516-6525.]. Також введення перфторароматичних та ізомерних фрагментів дозволяє регулювати електронно-конформаційну будову полімерів [Tkachenko I. et al. *Polymer.* 2018. Vol. 157. P. 131-138; Kobzar Y. L. et al. *React. Funct. Polym.* 2018. Vol. 133. P. 71-92.]. Включення до складу полімерних ланцюгів гнучколанцюгових фрагментів різної природи надає полімерам дифільності та, відповідно, здатності до самоорганізації [Kobzar Y. L. et al. *Des. Monomers Polym.* 2016. Vol. 19. №. 1. P. 1-11]. 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 [Khanmohammadi H. et al. *Spectrochimica Acta, Part A.* 2012. Vol. 97.

P. 876-884; Khanmohammadi H. et al. *J. Mol. Struct.* 2014. Vol. 1072. P. 232-237; Khanmohammadi H. et al. *Spectrochimica Acta, Part A.* 2012. Vol. 97. P. 652-658; Thaker B. T. et al. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. Vol. 451. №. 1. P. 127-138.].

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 мономери 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 мономерні з тетрафторбензолними (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 двопронезаломлення 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 мономерні, 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 членкор. 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” (ICEROM-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.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ

Дана робота присвячена розробці методів синтезу фторованих в ядро азовмісних мономерів та дифільних Азо-ПАМ на їхній основі, дослідженню впливу природи фторованої компоненти та ізомерних фрагментів, на структуру і властивості отриманих сполук. У роботі запропоновано методи синтезу азономерів, а саме азовмісних біс-гідроксибензальдегідів з центральними перфторароматичними фрагментами. На основі отриманих азовмісних мономерів представлено синтез фторованих в ядро Азо-ПАМ з гнучколанцюговими фрагментами різної природи та контрольованою ізомерією полімерного ланцюга. Проведено дослідження комплексу фізико-хімічних та фізичних властивостей, вивчено особливості структурної організації отриманих полімерів. Представлені результати досліджень фотофізичних властивостей синтезованих Азо-ПАМ.

СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ АЗОВМІСНИХ МОНОМЕРІВ З ФРАГМЕНТАМИ ТФБ І ОФБ

Одним з важливих етапів на шляху створення Азо-ПАМ є молекулярний дизайн та синтез вихідних мономерів. На відміну від представлених в літературі Азо-ПАМ, які отримують на основі азовмісних діамінів, пропонується введення

азогрупи до складу таких полімерів за рахунок використання азовмісних діальдегідів. 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 зі схемою представленої на рис 1.

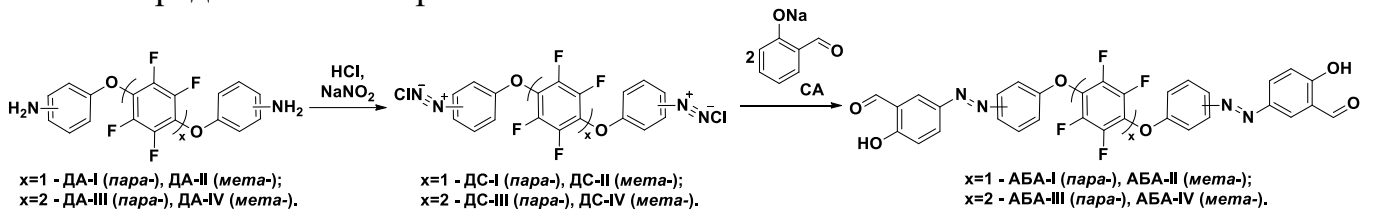


Рис. 1. Схема синтезу ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів

Синтезовані мономери АБА-I – АБА-IV є жовтими або помаранчевими порошками, які добре розчинні в *N,N*-диметилформаміді (ДМФА), *N,N*-диметилацетаміді (ДМАА), диметилсульфоксиді (ДМСО). При цьому АБА-IV характеризується хорошою розчинністю в CHCl_3 , тетрагідрофурані (ТГФ), а також 1,4-діоксані (ДО).

З метою дослідження особливостей синтезованих АБА, привнесених фторованою компонентою, для порівняння був вперше синтезований нефторований азовмісний біс-гідроксибензальдегід (Н-АБА), хімічна структура якого аналогічна структурі АБА-I (рис. 2). Однак в зв'язку з тим, що Н-АБА не розчиняється в органічних розчинниках, його властивості не були вивчені в даній роботі.

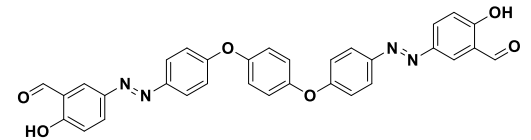


Рис. 2. Хімічна структура Н-АБА

Будова отриманих азовмісних мономерів АБА-I – АБА-IV доведена за допомогою методів ^1H , ^{13}C , ^{19}F ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії. Характер розподілу та інтегральні інтенсивності сигналів в спектрах ЯМР відповідають запропонованим структурам. У ^1H ЯМР спектрах всіх синтезованих сполук в області 11.36 – 11.58 м.ч. присутній сигнал протонів -ОН групи (рис. 3). Для синтезованих фторованих мономерів синглети в області 10.02 – 10.36 м.ч. відповідають протонам альдегідних груп. Решта хімічних зсувів в ^1H ЯМР спектрах АБА вказують на присутність ароматичних протонів, при цьому для кожного азовмісного мономеру спостерігається різна картина розподілу сигналів, що пов'язано з ізомерією та впливом фрагментів ТФБ і ОФБ. Для прикладу, на рис. 3 приведені ^1H ЯМР спектри мономерів АБА-I та АБА-IV.

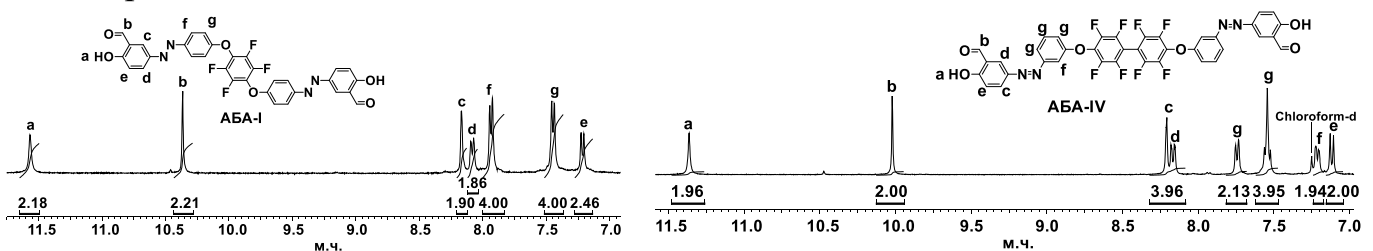


Рис. 3. ^1H ЯМР спектри азовмісних мономерів

У ^{13}C ЯМР спектрах синтезованих азовмісних сполук хімічні зсуви в області 190.39 – 196.44 м.ч., відповідають атому вуглецю альдегідних груп. Також у ^{13}C ЯМР спектрах АБА присутній пік, що відповідає атому вуглецю С–ОН зв'язку. Для прикладу, на рис. 4 приведені ^{13}C ЯМР спектри азохромофорів АБА-I та АБА-IV.

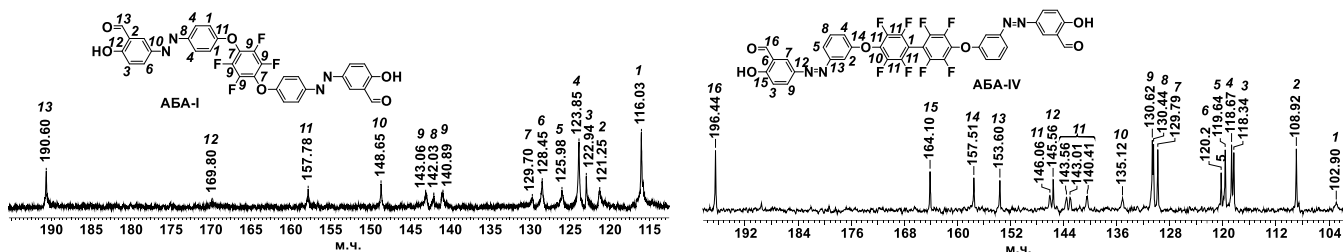


Рис. 4. ^{13}C ЯМР спектри азохромофорів

Присутність ТФБ і ОФБ фрагментів у складі синтезованих мономерів підтверджується ^{19}F ЯМР спектроскопією (рис. 5). Так спектри АБА-I та АБА-II містять один синглет від чотирьох еквівалентних атомів фтору (*a*). В свою чергу ^{19}F ЯМР спектри АБА-III та АБА-IV містять два дублети з чотирма еквівалентними атомами фтору в *орто*- (*a*) і *мета*-положеннях (*b*). Для прикладу на рис. 5 наведені ^{19}F ЯМР спектри АБА-I та АБА-IV.

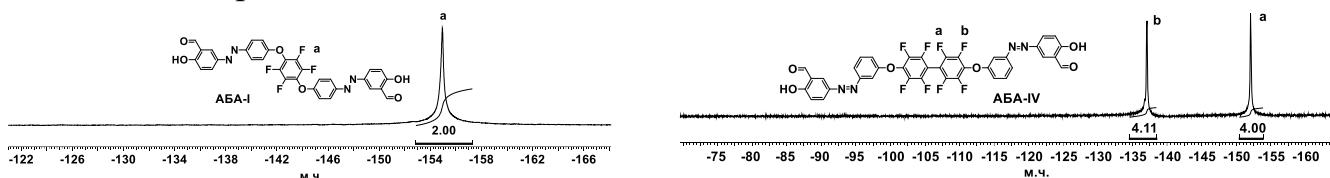


Рис. 5 ^{19}F ЯМР спектри азовмісних сполук

В ІЧ спектрах синтезованих азомономерів присутні смуги поглинання в інтервалі частот 979 – 1024, 1209 – 1224, 1477 – 1508 та 1662 – 1668 cm^{-1} , які відповідають валентним коливанням зв'язків С–F, Ph–O–Ph, $-\text{C}=\text{C}$ -аром., $\text{CH}=\text{O}$ відповідно. Широкі смуги поглинання в області 3057–3600 cm^{-1} для спектрів свідчать про наявність у їх складі гідроксильних груп (рис. 6).

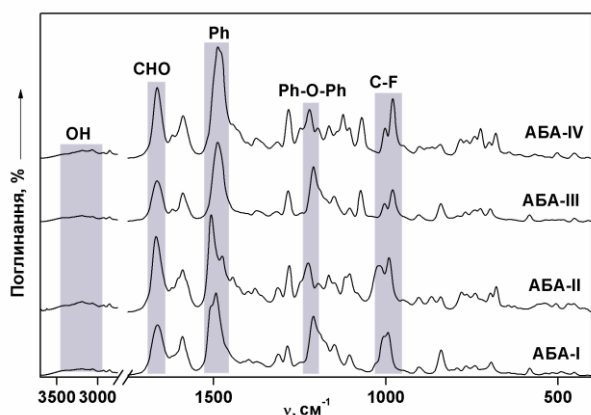


Рис. 6. ІЧ спектри азомономерів

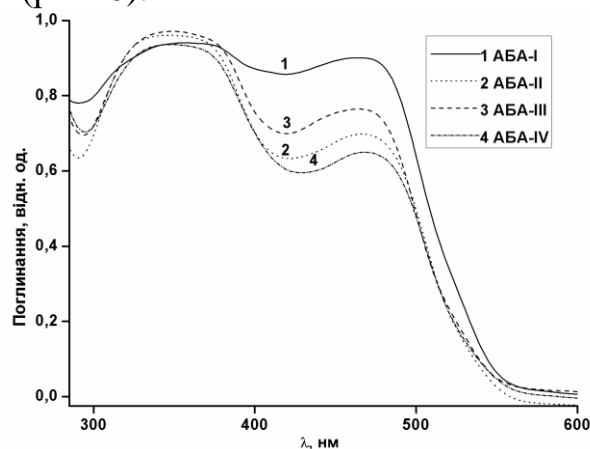


Рис. 7. УФ спектри азомономерів

В УФ спектрах отриманих мономерів АБА спостерігається два чіткі максимуми поглинання (рис. 7). Перший знаходиться в інтервалі значень 347 – 356

нм, що відповідає π - π^* електронним переходам азобензольних фрагментів та другий в межах 464 – 467 нм, який вказує, ймовірно, на присутність азо-гідразонних таутомерних форм та гідроген-зв'язуючих комплексів, які утворюються у розчинах сильнополярних розчинників. При цьому, співвідношення таутомерних форм і гідроген-зв'язуючих комплексів сильно залежить від концентрації азономерів в розчині ДМАА. Це дозволяє цілеспрямовано регулювати максимуми поглинання отриманих АБА в широкому діапазоні (350 – 510 нм). Важливо, що значення рН середовища розчину є також ключовим параметром, який визначає положення максимумів поглинання синтезованих мономерів в їх УФ спектрах. Так, в лужному середовищі максимуми поглинання УФ АБА-I – АБА-IV зміщуються в червону область і складають 470 – 476 нм, тоді як в кислому середовищі вони навпаки, зміщуються в короткохвильову область і становлять 344 – 347 нм. Такий характер розподілу максимумів поглинання УФ світла в розчині ДМАА пов'язаний з утворенням іонної форми в лужному середовищі і азоформи в кислому середовищі.

Дослідження фоточутливої поведінки АБА-I – АБА-IV були проведені в розчинниках різної полярності та рН. Встановлено, що опромінення АБА-I – АБА-IV УФ світлом (365 нм) у сильно полярних розчинниках незалежно від рН середовища не приводить до суттєвих змін в їх УФ спектрах. Водночас опромінення (УФ 365 нм) АБА-IV у CHCl_3 приводить до *транс-цис* переходу азобензольних фрагментів в його складі. На цей перехід вказує поступове зниження інтенсивності поглинання в УФ спектрах при 330 – 360 нм, що притаманно *транс* формам та збільшенням інтенсивності максимуму поглинання при 420 – 460 нм, що характерно для *цис* форм. Показано, що фотостаціонарний стан АБА-IV настає через 35 сек опромінення. Константа швидкості фотоізомеризації першого порядку для АБА-IV обчислена співвідношенням $\ln[(A_0 - A_\infty)/(A_t - A_\infty)]$ до часу (де A_0 , A_∞ і A_t є поглинання перед опроміненням, після досягнення фотостаціонарного стану і в певний час відповідно) і становить $0,128 \pm 0,002 \text{ сек}^{-1}$ (рис. 8).

З метою детального вивчення фотоізомеризаційної поведінки отриманих азономерів було розроблено метод синтезу модельної сполуки – моногідроксибензальдегіду (М-ГА) (рис. 9). Вона синтезована азосполученням діазонієвої солі перфторароматичного моноаміну з СА, а її будову доведено методами ^1H , ^{19}F ЯМР, ІЧ та УФ спектроскопії. Порівняння фотоізомеризаційної поведінки

М-ГА та АБА показало, що у сильно полярних розчинниках незалежно від рН середовища фотоізомеризаційний процес для М-ГА не вдається зафіксувати. В свою чергу в слабополярному середовищі, як і у випадку АБА-IV фотоізомеризація фіксується, фотостаціонарний стан настає після 40 сек опромінення. Константа

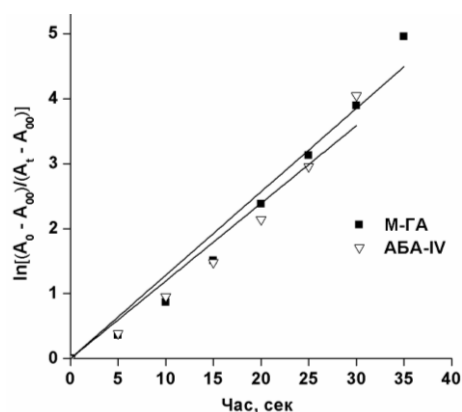


Рис. 8. Кінетика *транс-цис* фотоізомеризації АБА-IV та М-ГА у CHCl_3

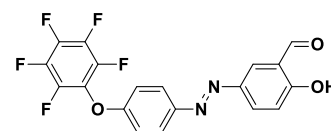


Рис. 9. Хімічна структура М-ГА

швидкості ізомеризації першого порядку для розчину М-ГА в хлороформі становить $0,119 \pm 0,002 \text{ сек}^{-1}$ (рис. 8).

Таким чином, на прикладі М-ГА показано, що fotocутлива поведінка азохромофорів, залежить від типу розчинника і не залежить від кількості азогруп у складі досліджуваних систем. Аналіз кінетики фотоізомеризаційного процесу АБА-IV та М-ГА у CHCl_3 дає підстави стверджувати, що ізоляція двох азобензольних фрагментів октафтор-4,4'-діокси-1,1'-біфеніленовим блоком дозволяє реалізувати їх незалежну функціональність. Очевидно, що аналогічна картина буде спостерігатися і для решти синтезованих мономерів. Останнє є важливою умовою при створенні на основі таких мономерів фотоактивних матеріалів здатних до фотоіндукованого дихроїзму.

СИНТЕЗ ІЗОМЕРНИХ ФТОРОВАНИХ В ЯДРО АЗО-ПАМ

На сьогоднішній день можна виділити два підходи одночасного введення до складу полімерів азо- і азометинових блоків. Перший з них – азометиновий, найбільш розповсюджений, ґрунтується на використанні безпосередньо реакції утворення хромофорних груп, як правило, азометинової групи, в реакціях формування полімерного ланцюга ААП або процесів полімераналогічних перетворень. Другий – азо-азометиновий підхід до синтезу ААП базується на застосуванні мономерів, що поєднують у своєму складі одночасно азо- і азометинові групи. Азометиновий підхід є класичним підходом отримання поліазометинів, він більш привабливий за рахунок своєї простоти і був використаний для синтезу Азо-ПАМ в даній роботі.

В рамках азометинового підходу розроблено методи синтезу нових дифільних Азо-ПАМ з ТФБ і ОФБ фрагментами, який ґрунтується на реакції фторованих в ядро ізомерних АБА з гексаметилендіаміном (ГМДА). В такий спосіб було отримано ТФБ-вмісні Азо-ПАМ-I і Азо-ПАМ-II на основі АБА-I (*пара*-ізомер) і АБА-II (*мета*-ізомер) відповідно, а також ОФБ-вмісні Азо-ПАМ-III і Азо-ПАМ-IV на основі АБА-III (*пара*-ізомер) і АБА-IV (*мета*-ізомер) відповідно (рис. 10).

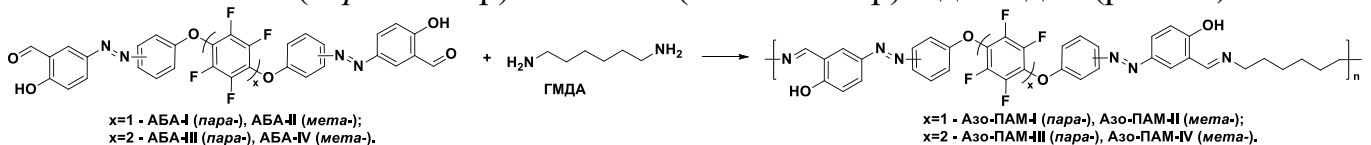


Рис. 10. Схема синтезу фторованих в ядро Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV

Синтез Азо-ПАМ проводили в середовищі ДМАА за температури $120 \text{ }^\circ\text{C}$ протягом 5 год. За таких умов полімери були отримані з максимальними виходами. Як і у випадку відомих з літератури азометинвмісних полімерів, Азо-ПАМ осаджуються з реакційного середовища в процесі синтезу. Синтезовані Азо-ПАМ розчинні в іонних рідинах на основі солей N,N-діалкілімідазолу (наприклад, 1-додecil-3-гексилімідазолію тетрафторборату). Водночас *мета*-заміщені полімери Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV розчинні при нагріванні в ДМАА та N-метилпірролідоні (N-МП) з розчинів яких формують плівки, міцність на розрив таких плівок складає 23 і 25 МПа відповідно. Розчинність Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV в ДМАА та N-МП пов'язана з присутністю -N=N- груп в *мета*-положенні.

В ІЧ спектрах синтезованих Азо-ПАМ про утворення азометинових зв'язків свідчать смуги при $1623 - 1637 \text{ cm}^{-1}$. Наявність алкільних фрагментів у складі полімерів підтверджують смуги поглинання в області $2825 - 2933 \text{ cm}^{-1}$. Смуги поглинання в інтервалі $1485 - 1502 \text{ cm}^{-1}$ відносяться до валентних коливань ароматичних кілець. Присутність груп С-Ф в ланцюзі полімерів характеризують смуги поглинання в області $977 - 1014 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 11).

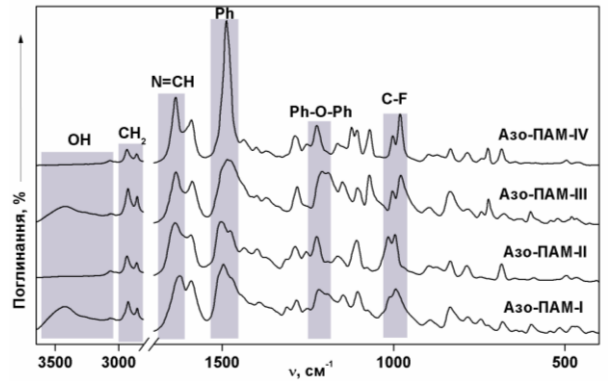


Рис. 11. ІЧ спектри Азо-ПАМ

Слід зазначити, що максимальне знайдене значення молекулярної маси для фрагментованого іону у мас-спектрі (MALDI ToF MS метод) Азо-ПАМ-IV складає 7049 m/z . Отже ступінь поліконденсації n для вказаного полімеру дорівнює щонайменше 8.

Синтезовані Азо-ПАМ не розчинні в типових дейтерованих розчинниках, які використовуються в ЯМР спектроскопії. З метою доведення утворення азометинового зв'язку між біс-гідроксibenзальдегідами і аліфатичними амінами були проведені модельні реакції між АБА-I і АБА-II та 1-амін-гексаном (рис. 12).

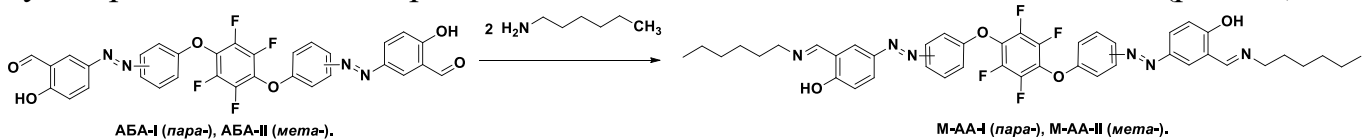


Рис. 12. Схема синтезу модельних сполук

Синтезовані модельні азо-азометинвмісні сполуки (М-АА) розчинні в ДМФА, етилацетаті, ТГФ. Характер розподілу сигналів та інтегральні інтенсивності в ^1H ЯМР спектрах відповідають представленим структурам М-АА-I та М-АА-II і доводять утворення азометинової групи. Це дає підстави вважати, що синтезовані Азо-ПАМ відповідають запропонованим структурам.

Температура склування за даними ДСК визначена тільки для полімерів, синтезованих на основі АБА з азогрупами в *мета*-положенні, відповідно для Азо-ПАМ-II вона склала $133 \text{ }^\circ\text{C}$, а для Азо-ПАМ-IV $135 \text{ }^\circ\text{C}$. У разі ж Азо-ПАМ-I і Азо-ПАМ-III, отриманих на основі аналогічних *пара*-заміщених мономерів, температури склування не знайдена до $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Дані ШКР показали, що головну роль в процесах структуроутворення грає ізомерія полімерного ланцюга Азо-ПАМ (рис. 13). Зокрема, *пара*-ізомерні Азо-ПАМ (Азо-ПАМ-I та Азо-ПАМ-III) мають шарувату аморфно-кристалічну структуру, а *мета*-ізомерні (Азо-ПАМ-II та

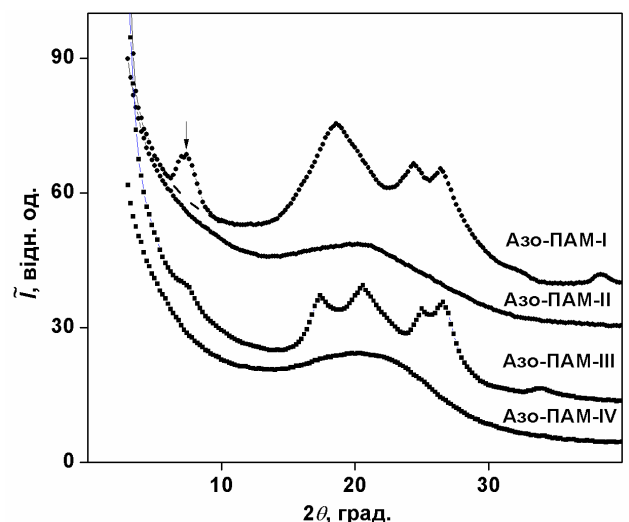


Рис. 13. Рентгенівські дифрактограми полімерів Азо-ПАМ

Азо-ПАМ-IV) – аморфну структуру. Про наявність шаруватої структури в об'ємах Азо-ПАМ-I та Азо-ПАМ-III свідчать прояви чітких дифракційних максимумів високої інтенсивності в їх дифрактограмах, кутове положення ($2\theta_m$) яких становить $7,2^\circ$ для обох полімерів. На аморфну структуру *мета*-ізомерних Азо-ПАМ вказує прояв на рентгенівських дифрактограмах одного дифракційного максимуму дифузного типу (аморфного гало). При цьому положення вершини обох аморфних гало на рентгенівських дифрактограмах Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV є однаковим ($2\theta_m \approx 20,6^\circ$).

Дослідження стійкості до термоокиснювальної деструкції синтезованих полімерів показало, що 10% втрата маси для Азо-ПАМ настає при їх нагріванні вище 350°C . Необхідно підкреслити, що при 500°C синтезовані Азо-ПАМ зберігають більше 50 % своєї маси. Втрата маси Азо-ПАМ здійснюється в три стадії. Перша ($170 - 290^\circ\text{C}$) відповідає розкладанню азогруп і аліфатичних фрагментів. Друга, в інтервалі $305 - 470^\circ\text{C}$, пов'язана з розкладанням азометинових груп. На третій стадії (від 470 до 640°C) відбувається руйнування етерних зв'язків і ароматичних фрагментів. Слід зазначити, що хоча *мета*-заміщені Азо-ПАМ піддаються деструкції при нижчих температурах, ніж *пара*-заміщені аналоги, проте зберігають свою масу в більш тривалішому температурному діапазоні.

Отже, як видно із наведених даних, властивості та особливості структурної організації дифільних Азо-ПАМ-I – Азо-ПАМ-IV залежать як від варіації фторованих блоків (фрагменти ТФБ і ОФБ), так і від ізомерного положення азогруп відносно нефторованих феніленоксидних фрагментів.

ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИНТЕЗОВАНИХ ПОЛІМЕРІВ

Дослідження фотооптичних властивостей Азо-ПАМ в середовищі розчинників різної полярності

В УФ спектрах *мета*-заміщених Азо-ПАМ наявні два максимуми поглинання. Перший, більш інтенсивний максимум поглинання при 368 і 371 нм для Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV відповідно, який характерний для $\pi-\pi^*$ переходу азо-азометинової хромофорної системи та другий менш інтенсивний максимум при ~ 440 нм вказує, ймовірно, на присутність таутомерних форм, які утворюються у розчинах сильно полярних апротонних розчинників.

Встановлено, що максимуми поглинання УФ світла синтезованих полімерів, як і випадку вихідних мономерів, в розчині ДМАА можуть цілеспрямовано регулюватись під впливом зміни рН середовища (рис. 14). Так, в лужному середовищі нейтралізація фенольних груп Азо-ПАМ-II NaOH приводить до батохромного зсуву, максимум поглинання становить 476 нм. Тоді як з підвищенням концентрації протонів в розчині Азо-ПАМ-II навпаки, спостерігається

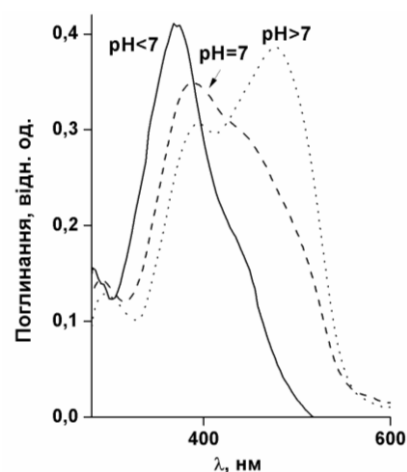


Рис. 14. УФ спектри Азо-ПАМ-II при різних значеннях рН

гіпсохромний зсув. Такий розподіл максимумів поглинання (різниця складає більше 108 нм) є наслідком утворення сольової (іонізованої) форми в лужному середовищі (рН~12) і утворення азоформи в кислому середовищі (рН~2) (рис. 15). Аналогічна картина спостерігається і для Азо-ПАМ-IV. Вивчення фотоізомеризаційних 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.

Оскільки синтезовані Азо-ПАМ обмежено розчинні в типових органічних розчинниках, дослідження особливостей їх фотооптичної поведінки проведені на

прикладі модельних *пара*- і *мета*-заміщених М-АА. Сполуки М-АА-I і М-АА-II містять жорстколанцюгові азо-азометинові блоки в поєднанні з гнучкими алкільними фрагментами. Такі структури повністю відображають особливості будови повторюваної ланки в отриманих дифільних Азо-ПАМ.

Дані УФ спектроскопії показали, що М-АА-I і М-АА-II в розчині ТГФ

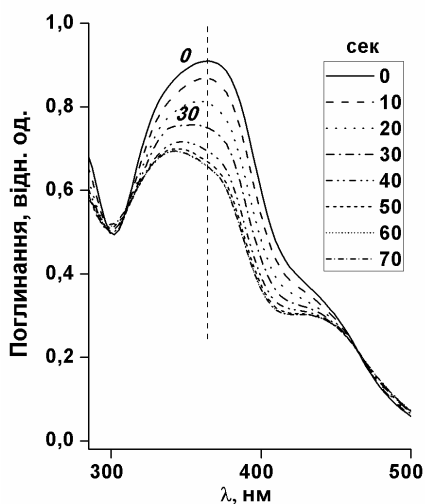


Рис. 16. Фотоізомеризація М-АА-II в розчині ТГФ

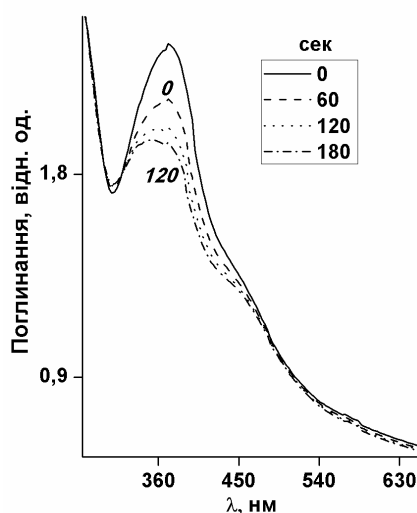


Рис. 17. Фотоізомеризація тонкої плівки Азо-ПАМ-IV

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 (428 – 426 нм). Фотостаціонарний стан для М-АА-I і М-АА-II в розчині ТГФ настає через 30 і 70 сек відповідно. Для прикладу приведений УФ спектр М-АА-II (рис. 16). Натомість опромінення модельних сполук в розчині ДМАА, як і у випадку Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV, не веде до змін в їх УФ спектрах, які б вказували на *транс-цис* перехід. Враховуючи останнє можна припустити, що фотооптичні властивості синтезованих полімерів в середовищі слабо полярних розчинників будуть аналогічними модельним

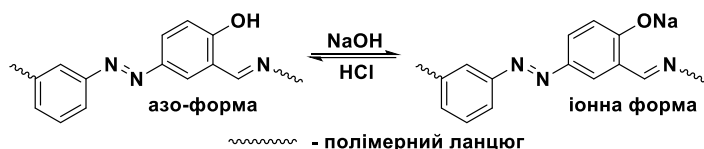


Рис. 15. Азо- та іонна форма Азо-ПАМ

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. При цьому опромінення УФ світлом (365 нм) модельних сполук в

хромофорам. Важливо, що опромінення УФ світлом (365 нм) покриттів Азо-ПАМ-II і Азо-ПАМ-IV, отриманих методом спіну-коутингу (spin-coating) на склі, веде до їх фотоізомеризації. Для прикладу приведений УФ спектр Азо-ПАМ-IV (рис. 17).

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

Типова поведінка фотоіндукованого дихроїзму синтезованих полімерів представлена на рис. 18. Показано, що fotocутливі властивості досліджуваних полімерів принципово нічим не відрізняються. В той же час, інтенсивність світла тестового пучка, який пропускають через плівку, має більше значення для Азо-ПАМ-IV, ніж для Азо-ПАМ-II. Встановлено, що пропускна здатність плівок Азо-ПАМ для «тестового світла» залежить від кута її обертання в схрещених поляризаторах, що вказує на наявність анізотропії в цих плівках.

Виходячи з рис. 18, було обраховано зміну двопронезаломлення плівок (Δn), яка для Азо-ПАМ-II складає $\sim 3 \times 10^{-3}$, а для Азо-ПАМ-IV – $\sim 4 \times 10^{-3}$. Відносно більше значення Δn для Азо-ПАМ-IV можна пояснити тим, що він має більш гнучкі полімерні ланцюги, а тому його хромофорні фрагменти більш мобільні і краще піддаються ізомеризації під впливом опромінення. Останнє пов'язано з наявністю в складі Азо-ПАМ-IV некопланарних ОФБ фрагментів які перешкоджають більш щільній упаковці полімерних ланцюгів. Дослідження релаксаційного процесу після вимкнення

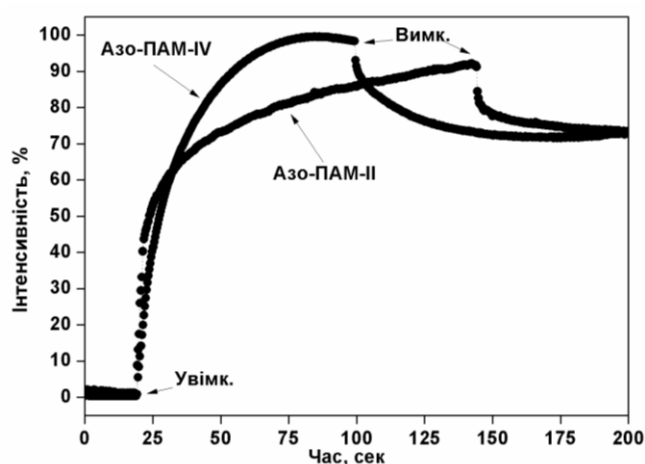


Рис. 18. Залежність інтенсивності «тестового» світла при зміні двопронезаломлення від часу опромінення

опромінення показало, що крива релаксації для плівки Азо-ПАМ-II фітується за допомогою однієї експоненти, час релаксації складає $t_1=18,7$ сек. Цей час є типовим для процесів *цис-транс* фотоізомеризації в полімерах. В свою чергу крива релаксації для плівки Азо-ПАМ-IV фітується двома експонентами, відповідно часи релаксації складають $t_1=0,5$ та $t_2=21,8$ сек. Існування двох часів релаксації можна пояснити наявністю двох компонент (складових) полімеру «швидкої» – пов'язаної з наявністю гнучких спейсерів та «повільної» – пов'язаної, як і у випадку Азо-ПАМ-II, з реорганізацією азобензольних хромофорів. Оскільки значення двопронезаломлення більше для плівки полімеру Азо-ПАМ-IV, він був обраний для запису поляризаційних дифракційних ґраток. Запис та стирання дифракційної ґратки в полімерній плівці було здійснено шляхом її опромінення твердотільним «записуючим» лазером ($\lambda=532$ нм) та циркулярною поляризацією світла відповідно, використовуючи відому схему для запису поляризаційних ґраток [Sheremet N. et al. *Appl. Opt.* 2013. Vol. 52. №. 22. P. E40-E46.] (рис. 19). Швидкість запису становила ~ 100 сек. Фотографія в

поляризаційному мікроскопі записаної дифракційної ґратки (роздільна здатність ~ 30 ліній на 1мм) представлена на рис. 20.

Дифракційна ефективність (η_{+1}) ґратки складає $\sim 1\%$ і обрахована за формулою:

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

де I_{+1} і I_0 інтенсивність сигналу пучка тестового світла $+1$ і 0 порядків дифракції ґратки відповідно. Встановлено, що змінюючи напрямок лінійної поляризації тестового променя можна цілеспрямовано «погасити» перший порядок дифракції ґратки. Останнє відкриває можливість керувати дифракційною ефективністю, за допомогою зміни напрямку поляризації світла.

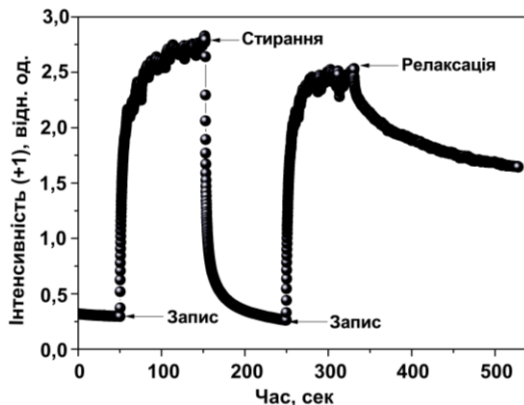


Рис. 19. Динаміка запису, стирання, перезапису та релаксації поляризаційної дифракційної ґратки в плівці Азо-ПАМ-IV.

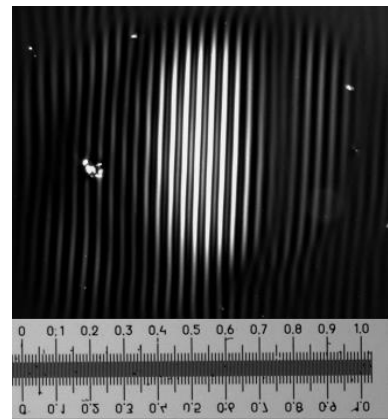


Рис. 20. Фотографія дифракційної ґратки Азо-ПАМ-IV (~ 30 ліній в 1мм). Шкала 1 мм

Для плівок Азо-ПАМ-II та Азо-ПАМ-IV проведено обрахунки значення параметра якості орієнтації α , який в роботі [Yaroshchuk O. at all. *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. №. 2. P. 286-300.] був застосований для оцінки якості орієнтації рідких кристалів:

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

де I_{\min} і I_{\max} мінімальна інтенсивність пропускання тестового променя і значення інтенсивності тестуючого променя при повороті поляризатора на кут 90° відповідно.

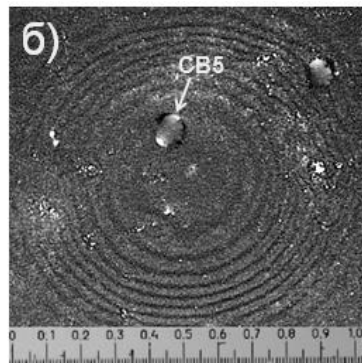
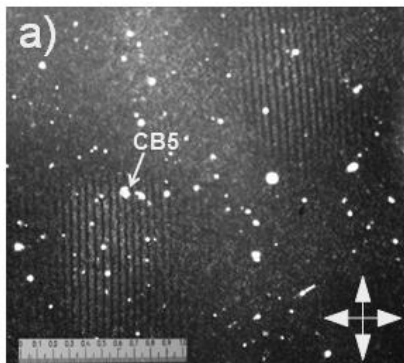


Рис. 21. Фото в поляризаційному мікроскопі дифракційних ґраток для двох- (а) та однопучкової (б) взаємодії. Масштабна лінійка 1 мм.

В результаті розрахунків було отримано значення $\alpha=0,91$ для плівки Азо-ПАМ-II та $\alpha=0,92$ для Азо-ПАМ-IV. Враховуючи останнє, синтезовані полімери є перспективними як фотохромні плівки для орієнтації рідких кристалів за рахунок наведеної анізотропії.

З метою підтвердження

здатності отриманих полімерів орієнтувати рідкі кристали, з використанням схеми двохпучкового та однопучкового запису дифракційних поляризаційних ґраток, проведено дослідження фотоорієнтаційних властивостей на прикладі плівки Азо-ПАМ-IV та комерційного рідкого кристалу 5CB. Фото в поляризаційному мікроскопі записаних дифракційних ґраток з нанесеним рідким кристалом для двох та однопучкової взаємодії представлені на рис. 21. З отриманих знімків видно, що плівка Азо-ПАМ-IV здатна орієнтувати рідкий кристал. Таким чином Азо-ПАМ-IV є перспективним в якості командних (орієнтуючих) поверхонь для фотоорієнтації рідких кристалів та може бути ефективним середовищем для запису і збереження оптичної інформації.

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 мономерні містять у своєму складі фрагменти ТФБ і ОФБ як електроноакцепторні 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 гідроген-зв'язуючі комплекси та йонізованні (сольові) форми відповідно.

2. Встановлено, що fotocутлива 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 °С 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 °С. Всі отримані полімери термостабільні до 350 °С.

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 двопронезаломлення 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 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. *Дисертант здійснивав аналіз літератури, брав участь у написанні статті.*

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. *Дисертант брав участь у плануванні експерименту, синтезі фторованих біс-гідроксибензальдегідів, характеризації отриманих сполук, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

3. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и оптические свойства фторированого в ядро

азосодержащего бис-гидроксibenзальдегида. *Украинский химический журнал*. 2018. Т. 84. № 2. С. 120-129. *Дисертант брав участь у плануванні експерименту, синтезі фторованих мономерів та азовмісних поліазометинів на їх основі, характеризації отриманих сполук, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

4. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез и свойства азо-азометинсодержащего фторированного ядро полимера. *Полімерний журнал*. 2018. Т. 40. № 3. С. 263-269. *Дисертант брав участь у плануванні експерименту, отриманні азомономерів, дослідження їх властивостей, аналізі експериментальних даних та написанні статті.*

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. *Особистий внесок дисертанта полягає в синтезі сполук, аналізі отриманих результатів та написанні статті.*

6. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгидроксibenзальдегіди з фрагментами 1,4-тетрафторбензолу як мономері для азовмісних полімерів: пат. 111988 Україна: МПК⁵¹ C07C 251/02; опубліковано 25.11.2016, Бюл. № 22.

7. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Ізомерні азовмісні бісгидроксibenзальдегіди 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-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.

9. Ковальчук А. И., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М. Синтез изомерных азосодержащих бис-гидроксibenзальдегидов 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., Кобзарь Я. Л., Ткаченко И. М., Шекера О. В., Шевченко В. В. Синтез ізомерних азовмісних біс-гидроксibenзальдегідів 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 Oct. 2018. Kyiv, Ukraine, 2018. P. 146.

АНОТАЦІЯ

Ковальчук А. І. Синтез, структура та властивості фторованих в ядро ізомерних поліазометинів з азогрупами в своєму складі. – Кваліфікаційна наукова праця 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 з азогрупами і аліфатичними фрагментами в основному ланцюзі (Азо-ПАМ), дослідженню фізико-хімічних властивостей отриманих сполук, фотоіндукованого дихроїзму та здатності до орієнтації рідких кристалів синтезованими полімерами.

З метою отримання Азо-ПАМ з азогрупами в головному ланцюзі розроблено спосіб синтезу тетрафункціональних реакційноздатних ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів, які містять у своєму складі перфторовані моно- або біфеніленові фрагменти. Синтезовані мономерні є стимул-чутливими і змінюють свої оптичні властивості в широких межах внаслідок дії зовнішніх факторів (УФ опромінення, зміна концентрації, рН та полярності розчинника).

Шляхом взаємодії фторованих в ядро ізомерних азовмісних біс-гідроксибензальдегідів з 1-амінгексаном та гексаметилендіаміном були отримані модельні азо-азометинвмісні хромофори та Азо-ПАМ дифільного типу відповідно. Згідно з даними ШКР та ДСК *пара*-ізомерні Азо-ПАМ характеризуються шаруватою аморфно-кристалічною структурою, їх значення T_g становить >300 °С, тоді як *мета*-ізомерні Азо-ПАМ мають аморфну структуру з $T_g \sim 134$ °С. Всі отримані полімери термостабільні до 350 °С.

Виявлено, що опромінення полімерних плівок (УФ 365 нм) *мета*-заміщених Азо-ПАМ веде до появи в них анізотропних властивостей за рахунок *тран-цис* ізомерії азогруп. На основі плівки *мета*-ізомерного Азо-ПАМ з фрагментами ОФБ

була показана можливість запису дифракційних ґраток та орієнтації нею нематичного рідкого кристалу.

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.

SAMMARY

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 with azo groups and aliphatic units in the main chain (Azo-Pam), investigation of physical-chemical properties of the obtained compounds, photoinduced dichroism and the liquid crystal orientation ability of the synthesised polymers.

To obtain Azo-Pam with the azo groups in the main chain there was developed a method of synthesis of tetrafunctional reactive isomeric azo-containing bis-hydroxybenzaldehydes, containing perfluorinated mono- or biphenylene units. The synthesised monomers are stimuli-responsive and change their optical properties within a wide range due to the external factor influence (UV-irradiation, a concentration, pH or solvent polarity change).

By means of the interaction between core-fluorinated azo-containing bis-hydroxybenzaldehydes with 1-aminohexane and hexamethylenediamine there were the model azo-azomethine containing chromophores and Azo-Pam of diphilic type obtained. According to WAX and DSC *para*-isomeric Azo-Pam are characterised by stratified amorphous-crystal structure, their T_g makes up >300 °C, whereas *meta*-isomeric Azo-Pam have an amorphous structure with $T_g \sim 134$ °C. All obtained polymers are thermostable till 350 °C.

It was found out that the irradiation of meta-substituted Azo-Pam polymer films lead to the emergence of anisotropic properties due to *trans-cis* isomerization of the azo groups. On the basis of the *meta*-isomeric Azo-Pam film with octafluorobiphenyl units the ability to record diffractive gratings and orientate a nematic liquid crystal by it was demonstrated.

Polymer systems, based upon core-fluorinated Azo-Pam, are promising as polarization susceptible materials used in holographic methods for recording, storage and reproduction of optical information and nematic liquid crystal orientation.

Key words: Azo-containing polyazomethines, stimuli-responsive systems, photo-induced anisotropy, birefringence, orientants of liquid crystals.

АННОТАЦИЯ

Ковальчук А. И. Синтез, структура и свойства фторированных в ядро изомерных полиазометиннов с азогруппами в своем составе. – Квалификационная научная работа на правах рукописи.

Диссертация на получение ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев, 2019.

Диссертационная работа посвящена разработке способов синтеза новых фторированных в ядро азосодержащих мономеров и получению на их основе полиазометиннов с азогруппами (Азо-ПАМ) и алифатическими фрагментами в основной цепи, исследованию физико-химических свойств полученных соединений, фотоиндуцированного дихроизма и способности к ориентации жидких кристаллов синтезированными полимерами.

С целью получения Азо-ПАМ с азогруппами в основной цепи разработан способ синтеза тетрафункциональных реакционноспособных изомерных азосодержащих бис-гидроксибензальдегидов с перфторированными моно- или бифениленовыми фрагментами. Синтезированные мономеры являются стимул-чувствительными и изменяют свои оптические свойства в широких пределах в результате действия внешних факторов (УФ облучение, изменение концентрации, рН и полярности растворителя).

Взаимодействием фторированных в ядро изомерных азосодержащих бис-гидроксибензальдегидов с 1-амингексаном или гексаметилендиамином были получены модельные азо-азометинсодержащие хромофоры и Азо-ПАМ дифильного типа соответственно. Согласно данным методов ШУР и ДСК *пара*-изомерные Азо-ПАМ характеризуются слоистой аморфно-кристаллической структурой, а их значение температуры стеклования составляет ~ 300 °С, тогда как *мета*-изомерные Азо-ПАМ имеют аморфную структуру с $T_g \sim 134$ °С. Все полученные полимеры термостабильны вплоть до 350 °С.

Методом УФ спектроскопии установлено, что оптические свойства синтезированных полимеров в растворе во многом подобны таковым исходных мономеров. Обнаружено, что облучение полимерных пленок *мета*-замещенных Азо-ПАМ ведет к появлению в них анизотропных свойств за счет *транс-цис* изомерии азобензольных фрагментов. На основе пленки *мета*-изомерного Азо-ПАМ с фрагментами ОФБ была показана возможность записи дифракционных решеток и ориентации нематического жидкого кристалла.

Полимерные системы на основе фторированных Азо-ПАМ перспективны для создания поляризационно-чувствительных материалов в голографических методах записи, хранения и отображения оптической информации, ориентации нематических жидких кристаллов, а также командных поверхностей при изготовлении жидкокристаллических дисплеев.

Ключевые слова: Азосодержащие полиазометины, стимул-чувствительные системы, фотоиндуцированная анизотропия, двулучепреломление, ориентанты жидких кристаллов.