

СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ АЗОХІНОЛІНВІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

В. О. Смокал*, Д. М. Хоменко, Р. О. Дорошук, О. Г. Харченко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

* e-mail vitaliismokal@gmail.com

Розроблено методики синтезу нових метакрилових азохінолінвісних мономерів. Вільнорадикальною термоініційованою полімеризацією одержаних мономерів із метилметакрилатом синтезовано нові метакрилові кополімери. Будову мономерів та полімерів доведено методом ПМР-спектроскопії. Досліджено фотохімічні властивості одержаних полімерів, а саме: здатність сполук з азохіноліновим фрагментом до фотоізомеризації під дією УФ-опромінення. Показано, що нові полімери здатні до фотоіндукованої транс-цис-ізомеризації та зворотного процесу цис-транс-ізомеризації, що відбувається без опромінення.

Ключові слова: полімери хінолінових азобарвників, радикальна полімеризація, арил(мет)акрилати, фотохімічні властивості; полімери, що містять азофрагмент.

ВСТУП. Розвиток сучасних технологій вимагає пошуку нових недорогих, ефективних матеріалів і створення нових високотехнологічних методів застосування цих матеріалів. Синтез полімерів із прогнозованими та очікуваними властивостями, з одного боку, та фотохімічні перетворення, що відбуваються внаслідок взаємодії світла з фотоактивними фрагментами в полімерному ланцюгу, з іншого боку, відкривають нові перспективи застосування як для цих полімерів, так і для матеріалів на їхній основі.

Метакрилові полімери з різними фотоактивними функціональними групами в

бічному ланцюзі було добре вивчено, їх широко застосовують у багатьох галузях, серед яких: оптоелектроніка, нелінійна оптика, оптичні матеріали для зберігання даних, біохімічні речовини та медицина. Крім цього на основі полімерів з фотоактивними групами створено матеріали, які також застосовують у багатьох областях, серед яких ключовими є нелінійно оптичні матеріали, матеріали для серцевини оптичних хвильоводів, матеріали для фоторезистів, польові транзистори, фотоперемикачі, матеріали для оптичної пам'яті, сонячні елементи тощо [1–7].

Саме тому полімери з фотохромними

фрагментами займають особливе місце серед полімерів із прогнозованими властивостями. Головною особливістю цих полімерів, крім унікальних спектроскопічних властивостей [8, 9], є можливість фотоіндукованої ізомеризації. Перебіг фотохімічних процесів у фотохромних полімерах можуть супроводжувати різні фотохімічні та фізичні процеси, оскільки наявність у структурі специфічних хромофорних груп призводить до зміни дипольних моментів, показника заломлення або структурних властивостей [10–13]. Переважну частину досліджень фотохімічних властивостей в полімерних матеріалах сфокусовано на дослідженні матеріалів, що містять азобензольні, діарилотеленові, кумарини або фульгідні фрагменти, саме завдяки здатності цих матеріалів до фотоіндукованих змін в їхніх характеристиках [8, 14–19].

Цю роботу присвячено синтезу нових азохінолінвмісних метакрилових мономерів і кополімерів на їхній основі з метилметакрилатом (ММА). Як показали попередні дослідження, метакрилові кополімери з фотохромним стирилхіноліновим фрагментом виявили НЛО (нелінійні оптичні) властивості, які було досліджено методами генерації другої та третьої гармонік, що свідчить про можливість створення на їхній основі матеріалів для потенційного застосування в області фотоніки [20]. Було показано, що присутність сильної електроноакцепторної групи NO_2 у структурі стирилхінолінової одиниці посилює НЛО-відгук всього кополімеру завдяки більш ефективному переносу заряду та, як наслідок, призводить до кращої делокалізації електронів. Базуючись на попередніх дослідженнях [21, 22], по-

точна робота описує особливості синтезу та дослідження нових типів полімерів із фотохромним азохінолінвмісними фрагментами в бічному ланцюзі та їхні фотохімічні властивості. На основі проведених нами попередніх досліджень можна припустити, що синтезовані вперше полімери розширюють діапазон нових матеріалів з НЛО властивостями. Крім того, є очікуваним, що одержані результати нададуть корисну інформацію про зв'язок між хімічною структурою та властивостями досліджуваних полімерів для оцінки їхнього практичного потенціалу для застосування в нелінійній оптиці [23–25].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ПМР-спектри (400 Мгц) усіх сполук записано на спектрометрі Mercury(Varian) 400 у диметилсульфоксиді (DMCO-d_6) та CDCl_3 відносно тетраметилсилану. Реєстрацію спектрів поглинання одержаних сполук виконували на спектрометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 за кімнатної температури.

Розчинники очищували за стандартними процедурами. Сполука 1 і всі вихідні матеріали було отримано від Enamine Ltd. і UORSY. Методики синтезу похідних 2 і 3 було описано раніше [26]. Метилметакрилат (ММА) промивають водним NaOH для видалення інгібіторів і сушать над CaCl_2 в атмосфері азоту. 2,2'-Азобіс(ізобутиронітрил) (AIBN) було перекристалізовано двічі з абсолютного метанолу. Усі інші реагенти та розчинники були комерційно доступними і їх використовували без попереднього очищення.

Загальну схему синтезу хінолінвмісних амінів представлено на рисунку 1:

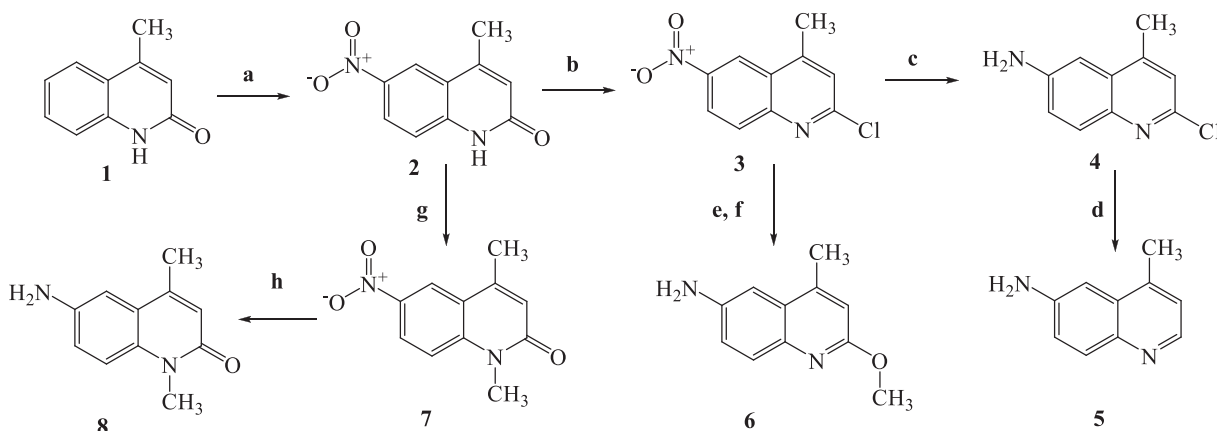


Рис 1. Загальна схема синтезу хінолінвмісних амінів. Реагенти та умови: (a) HNO_3 , H_2SO_4 , $0-5^\circ\text{C}$. (b) POCl_3 , reflux, 8 h. (c) SnCl_2 , HCl (conc.), кімн. темп., 12 г; NaOH (40%). (d) H_2 , Pd/C , TEA, CH_3OH , кімн. темп., 24 г. (e) CH_3ONa , CH_3OH , 50°C , 24 г; (f) H_2 , Pd/C , CH_3OH , кімн. темп., 24 г. (g) CH_3I , K_2CO_3 , ДМФА, 40°C , 12 г. (h) N_2H_4 , Pd/C , CH_3OH , перемішування

Fig. 1. Chemical structure and synthesis route of quinoline containing amines. Reagents and conditions: (a) HNO_3 , H_2SO_4 , $0-5^\circ\text{C}$. (b) POCl_3 , reflux, 8 h. (c) SnCl_2 , HCl (conc.), amb. temp., 12 h; NaOH (40%). (d) H_2 , Pd/C , TEA, CH_3OH , amb. temp., 24 h. (e) CH_3ONa , CH_3OH , 50°C , 24 h; (f) H_2 , Pd/C , CH_3OH , amb. temp., 24 h. (g) CH_3I , K_2CO_3 , DMF, 40°C , 12 h. (h) N_2H_4 , Pd/C , CH_3OH , reflux.

Синтез хінолінвмісних похідних

6-аміно-2-хлор-4-метилхінолін (4)

До розчину $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (113 г, 0,5 моль) у концентрованій HCl (250 мл) порціями додавали 3 (22,3 г, 0,1 моль), підтримуючи температуру нижче 40°C . Отриману суспензію додатково перемішували упродовж ночі за температури навколишнього середовища. При охолодженні додавали гідроксид натрію, до досягнення $\text{pH} \sim 10$. Жовтий осад відфільтровували і сушили на повітрі. Вихід: 15,8 г, 82%. ПМР (400 МГц, DMSO-d_6): 7,62 (д, 1H), 7,23 (с, 1H), 7,18 (д, 1H), 5,77 (с, 2H), 2,5* м. д.

* Сигнал групи CH_3 перекривається із залишковими протонами розчинника (DMSO-d_6 – 2,50 ppm)

6-аміно-4-метилхінолін (5)

4 (8,1 г, 0,05 моль) додавали до розчину

TEA (7,6 г, 0,075) у CH_3OH (250 мл). CH_3OH . Після цього до реакційної суміші додають 10 % Pd/C (1 г), гідрування проводять за атмосферного тиску та помірного нагрівання. Після завершення поглинання водню Pd/C відфільтровували з подальшим упарюванням реакційної суміші під вакуумом. Залишок розбавляли водою і перемішували до утворення гомогенного кристалічного продукту, який потім відфільтровували і сушили на повітрі. Вихід: 6,7 г, 85 %. ПМР (400 МГц, DMSO-d_6): 8,34 (с, 1H), 7,68 (д, 1H), 7,12 (м, 1H), 6,89 (с, 1H), 5,63 (с, 2H), 2,5* м. д.

6-аміно-2-метокси-4-метилхінолін (6)
До розчину CH_3ONa (27 г, 0,5 моль) у CH_3OH 500 мл при перемішуванні додавали 3 (22,3 г, 0,1 моль). Отриману суспензію піддавали додатковому нагріванню за 50°C упродовж 24 год, охолоджували

до кімнатної температури і додавали 1 л води. Утворений осад відфільтровували і використовували на наступній стадії без очищення. Неочищений продукт, отриманий на попередній стадії, суспендували в CH_3OH . До реакційної суміші додають 10 % Pd/C (2 г), гідрування проводять за атмосферного тиску та помірного нагрівання. Після завершення поглинання водню Pd/C відфільтровували з подальшим упарюванням реакційної суміші під вакуумом. Залишок розбавляли водою і перемішували до гомогенізації кристалічного продукту, який потім відфільтровували і сушили на повітрі. Вихід: 12,2 г, 65 %. ПМР (400 МГц, DMSO-d_6): 7,48 (д, 1H), 7,03 (д, 1H), 6,90 (с, 1H), 6,71 (с, 1H), 5,27 (с, 2H), 3,86 (с, 3H), 2,45 (с, 3H) ppm.

6-нітро-1,4-диметилхінолін-2(1H)-он (7)

2 (20,4 г, 0,1 моль), K_2CO_3 (20,7 г, 0,15 моль) і CH_3I (17,8 г, 0,125 моль) перемішували в DMF. Суспензію витримували за кімнатної температури або 40 °С, доки вихідний матеріал 2 повністю не прореагував. Потім суміш розбавляли водою. Отриманий осад відфільтровували і перекристалізовували з CH_3CN . Вихід: 17,4 г, 80%. ПМР (400 МГц, DMSO-d_6): 8,52 (с, 1H), 8,41 (д, 1H), 7,71 (д, 1H), 6,70 (с, 1H), 3,64 (с, 3H), 2,50*.

6-аміно-1,4-диметилхінолін-2(1H)-он (8)

(10,9 г, 0,05 моль) 7 додавали порціями до суміші $\text{N}_2\text{H}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ (7,8 мл, 0,15 моль) і CH_3OH 250 (мл) за присутності 10 % Pd/C (1 г), підтримуючи внутрішню температуру нижче 40 °С. Потім одержану реакційну суміш додатково нагрівали зі зворотним холодильником упродовж 12 год. Pd/C відфільтровували з подальшим упарюванням реакційної суміші під вакуумом. Залишок розбавляли водою і перемішували до гомо-

генізації кристалічного продукту, який потім відфільтровували і сушили на повітрі. Вихід: 7,2 г, 77 %. ПМР (400 МГц, DMSO-d_6): 7,26 (д, 1H), 6,94 (д, 1H), 6,89 (с, 1H), 6,41 (с, 1H), 5,10 (с, 2H), 3,52 (с, 3H), 2,32 (с, 3H).

Методика синтезу 6-азо-фенілхінолінових барвників подібна до загальної методики синтезу 5-азо-8-гідроксихінолінових барвників [27, 28]. Ароматичний амін (6) (35 ммоль) розчиняли в концентрованій HCl (10 мл). Деякі аміни перед розчиненням необхідно було нагріти, а потім витримувати за 0–5 °С. Нітрит натрію (35 ммоль) розчиняли у 30 мл води. Розчин нітриту натрію додавали по краплях до гідрохлоридів. Сіль діазонію перемішували упродовж 1 год на крижаній бані. Відповідну кількість фенолу (35 ммоль) розчиняли в 10 мл 10% NaOH (водн.). Під час перемішування розчин підтримували за 0–5 °С. Потім до розчину фенолу повільно по краплях додавали розчин діазонієвої солі. Перемішування продовжували до 1 год і контролювали рН (10–11) одночасним додаванням 5% водного розчину гідроксиду натрію. Наприкінці процедури рН реакційної суміші регулювали на рівні 4–5. Осад, що випадав, відфільтровували на лійці Бюхнера. Очищення продукту проводили перекристалізацією з EtOH . Загальні формули синтезованих азопохідних наведено в таблиці 1.

4-((2-метокси-4-метилхінолін-6іл)діазеніл)фенол (A1)

Вихід 60%. ПМР (DMSO-d_6 ; 400 МГц), м. д.: 2,6 (с, 3H, CH_3), 3,9 (с, 3H, OCH_3), 6,8 (с, 1H, ArH), 6,88–6,9 (д, 2H, PhH), 7,77–7,8 (м, 3H, ArH, PhH), 8,06–8,08 (д, 2H, ArH), 8,32 (с, 1H, ArH), 10,04 (с, 1H, -OH)

4-((4-метилхінолін-6іл)діазеніл)фенол (A2)

Вихід 68%. ПМР (DMSO-d_6 ; 400 МГц),

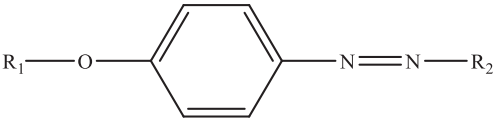
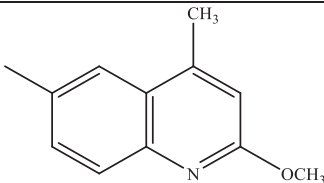
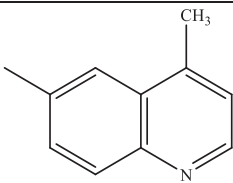
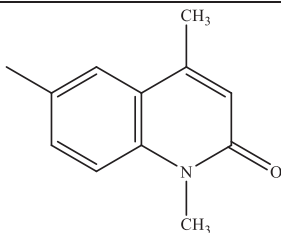
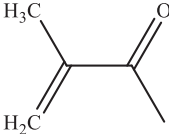
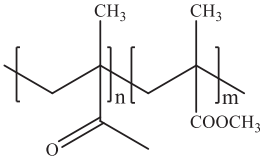
м. д.: 2,7 (с, 3H, CH₃), 6,89–6,91 (д, 2H, PhH), 7,35 (с, 1H, ArH), 7,81–7,83 (д, 2H, PhH), 8,02–8,04 (д, 1H, ArH), 8,14–8,16 (д, 1H, ArH), 8,4 (с, 1H, ArH), 8,71 (с, 1H, ArH), 10,17 (с, 1H, -OH)

6-((4-гідроксифеніл)діазеніл)-1,4-диметил-хінолін-2(1H)-он (A3)

Вихід 60%. ПМР (DMSO-d₆; 400 МГц), м. д.: 2,53 (с, 3H, CH₃), 3,6 (с, 3H, CH₃), 6,5 (с, 1H, ArH), 6,86–6,88 (д, 2H, PhH), 7,56–7,58 (д, 1H, ArH), 7,75–7,77 (д, 2H, PhH), 8,02–8,04 (д, 1H, ArH), 8,14 (с, 1H, ArH), 10,01 (с, 1H, -OH)

Таблиця 1.

Загальні формули синтезованих азопохідних

			
R1\R2			
-H	A1	A2	A3
	M1	M2	M3
	COP1	COP2	COP3

4-[(2-метокси-4-метилхінолін-6-іл)діазеніл]феніл 2-метилакрилат (M1)

Сполуку A1 (2 г, 7,2 ммоль) розчиняли в ТГФ (5 мл) і до отриманої суміші додавали триетиламін (2 мл). Реакційну суміш витримували на крижаній бані протягом 10 хв. Після цього до реакційної суміші повіль-

но додавали розчин метакрилоїлхлориду (0,74 мл, 7,2 ммоль) у ТГФ (5 мл). Реакційну суміш із метакрилоїлхлоридом перемішували протягом 4 годин на крижаній бані і висаджували у воду. Червоно-помаранчеву тверду речовину збирали фільтрацією, кілька разів промивали водою та сушили.

Очищення проводили перекристалізацією з толуолу з виходом 60% ПМР (CDCl_3 ; 400 МГц), м. д.: 2,08 (с, 3H, CH_3), 2,7 (с, 3H, CH_3), 4,0 (с, 3H, OCH_3), 5,8 (с, 1H, $=\text{CH}_2$), 6,4 (с, 1H, $=\text{CH}_2$), 6,8 (с, 1H, ArH), 7,29–7,31 (д, 2H, PhH), 7,79–7,92 (д, 1H, ArH), 7,99–8,0 (д, 2H, PhH), 8,18–8,2 (д, 1H, ArH), 8,4 (с, 1H, ArH)

4-[(4-метилхінолін-6-іл)діазеніл]феніл 2-метилакрилат (M2)

Отримали червону тверду речовину з виходом 75 % ПМР (CDCl_3 ; 400 МГц), м. д.: 6,4 (с, 1H, $=\text{CH}_2$), 7,31–7,33 (м, 3H, ArH, PhH), 8,03–8,05 (д, 2H, PhH), 8,16–8,18 (д, 1H, ArH), 8,26–8,28 (д, 1H, ArH), 8,6 (с, 1H, ArH), 8,81–8,82 (д, 1H, ArH)

4-[(1,4-диметил-2-оксо-1,2-дигідрохінолін-6-іл)діазеніл]феніл 2-метилакрилат (M3)

Червону тверду речовину було отримано з виходом 68 % ПМР (CDCl_3 ; 400 МГц), м. д.: (с, 1H, $=\text{CH}_2$), 6,4 (с, 1H, $=\text{CH}_2$), 6,66 (с, 1H, ArH), 7,29–7,31 (д, 2H, PhH), 7,46–7,48 (д, 1H, ArH), 7,98–8,0 (д, 2H, PhH), 8,14–8,16 (д, 1H, ArH), 8,3 (с, 1H, ArH)

Полімеризація

Методом вільнорадикальної полімеризації отримано азохінолінвісні кополімери COP1, COP2, COP3. Синтез кополімерів (COP1-COP3) на основі метакрилових мономерів (M) і метилметакрилату (MMA) проводили в 10% розчині безводного N,N-диметилформаміду з початковим мольним співвідношенням мономерів 1:3, як ініціатор радикальної полімеризації використовували AIBN (1% від маси мономеру), реакцію проводили за 80 °C (атмосфера аргону).

Загальний час полімеризації становив 24 години. Суміш мономерів попередньо дегазували методом кількох циклів вакуумування – заповнення аргонном – вакууму-

вання. Після завершення полімеризації реакційну суміш висаджували в метанол. Використана техніка дозволила видалити сполуки, які не прореагували. Очищення здійснювали шляхом кількаретового переосадження з ДМФА в метанол. Полімери висушували у вакуумі за температури 30 °C упродовж 10 год. За даними ПМР-спектроскопії в одержаному кополімері визначено відповідне співвідношення (n/m). Це співвідношення знаходиться в прийнятній відповідності з початковим мольним співвідношенням мономерів.

У попередніх роботах детально досліджено фотохімічні та спектральні властивості похідних стирилхіноліну; встановлено, що для стирилхінолінвісних похідних при опроміненні УФ-світлом відбувається процес транс-цис-фотоізомеризації. Дослідження фотохімічних властивостей азохінолінвісних сполук, порівняння і оцінка з попередньо одержаними результатами для стирилхінолінвісних похідних є необхідним етапом для вибору найбільш перспективних полімерів з метою подальшого дослідження їхніх нелінійно-оптичних характеристик.

Відомо, що фотоізомеризація азосполук проходить з високими квантовими виходами. На рис. 2 наведено спектри поглинання розчинів азохінолінвісних полімерів у ТГФ. Для усіх досліджених полімерів спостерігали інтенсивну смугу поглинання в діапазоні 300–375 нм, що є результатом електронного переходу $\pi-\pi^*$, і слабку за інтенсивністю смугу поглинання в діапазоні 400–490 нм, що стосуються переходів $n-\pi^*$. Таким чином, використовуючи класифікацію, введену Рау, досліджені полімери можна віднести до категорії азобензолів,

оскільки їхні спектри поглинання подібні до спектрів поглинання незаміщеного азобензолу (тобто спектри поглинання характеризуються відносно слабким перекриттям смуг $\pi-\pi^*$ і $n-\pi^*$) [16, 22].

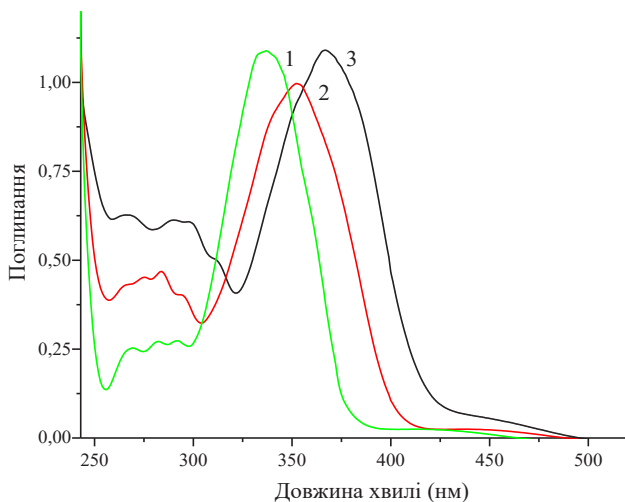


Рис. 2. Спектри поглинання розчинів кополімерів: 1 – COP2, 2 – COP1, 3 – COP3 в ТГФ

Fig. 2. Normalized absorbance spectra of polymers solutions in THF: 1 – COP2, 2 – COP1, 3 – COP3.

Зі спектрів поглинання розчинів хінолінвмісних полімерів видно, що електронодонорні замісники в хіноліновому фрагменті призводять до батохромного зсуву $\pi-\pi^*$ смуги поглинання, що добре узгоджується з результатом роботи [22]. Встановлено, що батохромний зсув збільшується з електронодонорністю замісника.

Зміни в спектрах поглинання внаслідок проходження транс-цис-ізомеризації протягом УФ-опромінення для COP1 наведено на рисунку 2. Під час опромінення спостерігали зменшення інтенсивності поглинання в діапазоні 300–400 нм. Також було показано повільне зростання інтенсивності поглинання при 405–500 нм з ізобестичною точ-

кою на 419 нм для COP1. Ізобестичні точки в одержаних спектрах свідчать про те, що фотоізомеризація була єдиною реакцією, яка відбувалася у зразках під час опромінення. Ми виявили, що після транс-цис-перетворення в результаті УФ-опромінення інтенсивність смуги поглинання, що відповідає $\pi-\pi^*$ переходу, зменшується, та спостерігаємо гіпсохромний зсув, тоді як інтенсивність смуги, що відповідає $n-\pi^*$, збільшується. Слід зазначити, що за змінами інтенсивності смуг поглинання (внаслідок світлового опромінення) можна визначити кінетичні характеристики процесу транс-цис- та цис-транс-ізомеризації. Зміни спектрів поглинання досліджували в розчинах полімерів з азохіноліновим фрагментом при опроміненні УФ-лампою з довжиною хвилі 365 нм в ТГФ за 20 °С.

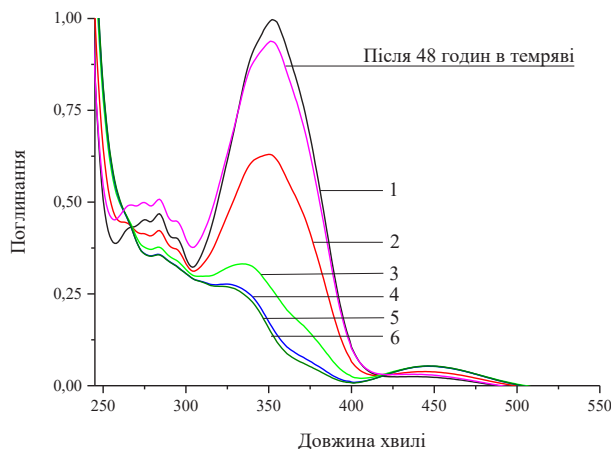


Рис. 3. Зміни поглинання в розчині кополімеру COP1 у ТГФ при опроміненні УФ-світлом із довжиною хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2 – 5 с, 3 – 10 с, 4 – 15 с, 5 – 20 с, 6 – 25 с

Fig. 3. Changes in the absorption spectra of COP1 in THF: 1 – 0 s, 2 – 5 s, 3 – 10 s, 4 – 15 s, 5 – 20 s, 6 – 25 s upon irradiation at $\lambda=365$ nm revealing the trans-cis transformation. And after 48 h in darkness.

Після одержання спектрів поглинання, що не змінювалися за подальшого опромінення, зразки помістили в темряву на 48 годин. Після цього знову досліджували спектри поглинання для розчинів азохінолінових полімерів. На рис. 3 показано одержаний для COP1 результат. Форма спектра поглинання для зразка, який залишили після УФ-опромінення на 48 годин у темряві, практично повторює спектр поглинання неопроміненого зразка. Ми припускаємо, що незначне збільшення поглинання в діапазоні

довжин хвиль 261–303 нм після 48 годин витримки розчину COP1, без УФ-опромінення, яке спостерігаємо порівняно зі спектром поглинання неопроміненого зразка, можна пояснити різною орієнтацією хромофорів після зворотного процесу цис-транс-ізомеризації порівняно з початковою орієнтацією азофрагментів. Вплив орієнтації азофрагментів на спектри поглинання азовмісних сполук було показано в роботі [29]. На рис. 4 наведено транс-цис-фотоперетворення в синтезованих кополімерах.

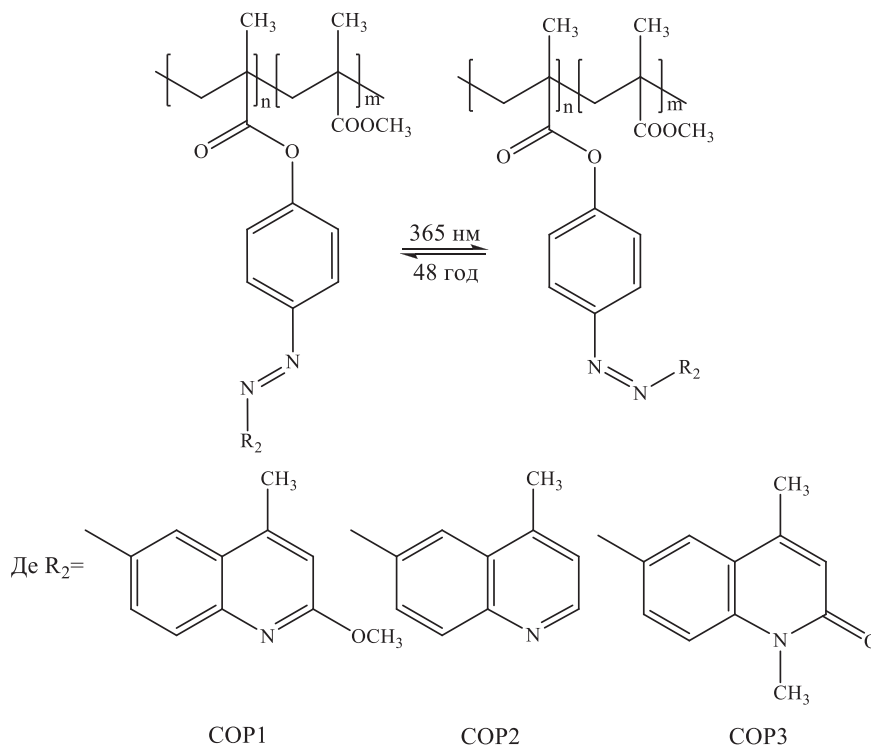


Рис. 4. Транс-цис-фотоперетворення для синтезованих азохінолінвмісних кополімерів

Fig. 4. Schematic of the photoinduced trans-cis isomerization for obtained azoquinoline containing copolymers.

ВИСНОВКИ. Синтезовано та комплексно охарактеризовано низку нових хінолінових полімерів з азофрагментом. Вперше синтезовано нові 6-азофенілхінолінвмісні

метакрилові мономери та полімери на їхній основі та досліджено їхні фотохімічні властивості. Фотохімічні властивості нових полімерів хіноліну з азофрагментом до-

сліджено за допомогою УФ видимої спектрофотометрії в розчинах ТГФ. На основі одержаних результатів можна зробити припущення, що опромінення нових азополімерів призводить до фотоіндукованої транс-цис- ізомеризації. Встановлено, що введення електронодонорних груп у хінолінове ядро призводить до батохромного зсуву в спектрах поглинання. З одержаних результатів можна зробити висновок, що нові хінолінові полімери з азофрагментом

можна розглядати як перспективні полімери для створення нових матеріалів для застосувань, що вимагають фоточутливості в певному діапазоні довжин хвиль.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Гібридні наносистеми на основі “smart”-полімерів для біотехнологій та медицини», державний реєстраційний номер: 0122U001818.

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NOVEL AZOQUINOLINE CONTAINING POLYMERS

**V.O. Smokal*, D.M. Khomenko,
R.O. Doroshchuk, O.H. Kharchenko**

*Taras Shevchenko National University of Kyiv,
64/13 Volodymyrska Str., 01601 Kyiv
e-mail: vitaliismokal@gmail.com

The development of modern technologies are constantly requires seeking new low-cost, efficient materials and establish new technical methods for application these materials. Synthesis of polymers with predicted and expected properties on the one hand and using specific features of interaction light with photoactive fragments in polymers, on the other hand, opens new prospects of application for new materials based on these polymers. The side chain methacrylic polymers with different active functional group have been well studied and widely applied in many fields, such as optoelectronics, nonlinear optics, optical storage materials, biochemicals, and medicine.

The present work focused on synthesis new azostyrylcontaining methacrylic monomers and copolymers with methylmetacrylate (MMA) based on these monomers. The present study is a first reported notice of the synthesis and photochemical properties of methacrylic polymers with 6-azo-phenylquinoline fragments in side chain. Moreover in this work the features of syntheses have been described in detail for monomers and polymers based on new azocompounds. Absorption spectroscopic properties for new quinoline polymers with azo fragment were investigated with UV-Visible spectrophotometry in THF solutions. All studied polymers show a strong absorption band in the range of 300–375 nm resulting from π - π^* electronic transition and a weak absorption band in the range of 400–490 nm assigned to n - π^* transitions. Electron donating and electron withdrawing substituents at quinoline moiety of azo-quinoline polymer solutions lead to bathochromic shift of the π - π^* absorption band which agrees well with the result of work. We found that this red-shift increases with an increase of electron donating strength of the substituent as well as with an increase of electron withdrawing strength of the substituent.

Based on of the result achieved we can suppose that irradiation of polymers with azo fragment lead to photoinduced trans-cis-isomerization.

From the obtained and presented results one can conclude that novel quinoline polymers with azo fragment can be considered as promising materials for applications requiring photosensitivity in certain of range of wavelength.

Keywords: quinoline azo-dye polymers; radical polymerization; aryl(meth)acrylates; photochemical property; styrylquinoline containing polymers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Prasad P.N., Williams D.J. Introduction to Non-linear Optical Effects in Molecules and Polymers. Wiley. New York, NY 1991. P. 106–130.
2. Min-Cheol O., Woo-Sung C., Jin-Soo S., Jun-Whee K., Kyung-Jo K., Jun-Kyu S., Hak-Kyu L., Young-Ouk N., Hyung-Jong L. Polymeric optical waveguide devices exploiting special properties of polymer materials. *Optics Communications*. 2016. 362. P. 3–12. doi: 10.1016/j.optcom.2015.07.079
3. Jung Y. S., Woo C.J., Harry L. T., Ross C. A. Nanowire Conductive Polymer Gas Sensor Patterned Using Self-Assembled Block Copolymer Lithography. *Nano Lett.* 2008. 8. P. 3776–3780. doi: 10.1021/nl802099k
4. Garvin M. P., Garvin M. P. Pendant Photochromic Conjugated Polymers Incorporating a Highly Functionalizable Thieno [3,4-b] thiophene Switching Motif. *J. Am. Chem. Soc.* 2019. 141. 3146–3152. doi: 10.1021/jacs.8b12617
5. Hagen R., Bieringer T. Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage. *Adv. Mater.* 2001. 13. P. 1805–1810. doi:10.1002/1521-4095(200112)13:233.0.CO;2-V
6. Garnier F., Hajlaoui R., Yassar A., Srivastava P. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. *Science*. 1994. 265. P. 1684–1686. doi:10.1126/science.265.5179.16840
7. Gang L., Rui Zhu Y. Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics*. 2012. 6. P. 153–161. doi:10.1038/nphoton.2012.11
8. Skowronski L., Krupka O., Smokal V., Grabowski A., Naparty M., Derkowska-Zielinska B. Optical properties of coumarins containing copolymers. *Opt. Mater.* 2015. 47. P. 18–23. doi:10.1016/j.optmat.2015.06.047
9. Marder S.R., Kippelen B. J., Alex K.Y., Peyghambarian N. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature*. 1997. 388. P. 845–851. doi:10.1038/42190
10. Gindre D., Iliopoulos K., Krupka O., Evrard M., Champigny E., Sallé M. Coumarin-Containing Polymers for High Density Non-Linear Optical Data Storage. *Molecules*. 2016. 21. P. 147–160. doi:10.3390/molecules21020147
11. Natansohn A., Rochon P. A. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chem. Rev.* 2002. 102. P. 4139–4176. doi:10.1021/cr970155y
12. Haifeng Y., Takaomi K. Photoresponsive Block Copolymers Containing Azobenzenes and Other Chromophores. *Molecules*. 2010. 15. P. 570–630. doi:10.3390/molecules15010570
13. Priimagi A., Shevchenko A. Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2014. 52. P. 163–182. doi:10.1002/polb.23390
14. Koynov K., Bahtiar A., Bubeck C., Mühling B., Meier H. Effect of Donor-Acceptor Substitution on the Nonlinear Optical Properties of Oligo(1,4-phenyleneethynylene)s Studied by Third Harmonic Generation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. 2005. 109. P. 10184–10188. doi:10.1021/jp0508913
15. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Kozłowski T., Smokal V., Kysil A., Biitseva A.,

- Krupka O. Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes, *Opt. Mater.* 2015. 49. P. 325–329. doi:10.1016/j.optmat.2015.10.001
16. Sekkat Z., Knoll W. Photoreactive Organic Thin Films. Academic Press. San Diego. CA. 2002. P. 553–560.
17. Kajzar F., Krupka O., Pawlik G., Mitus A. Concentration Variation of Quadratic NLO Susceptibility in PMMA-DR1 Side Chain Polymer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. 522. P. 180–190. doi:10.1080/15421401003720017
18. Kobatake S., Yamada T., Uchida T., Kato N., Irie M. Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluoro-cyclopentene in a Single Crystalline Phase. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. 121. P. 2380–2386. doi:10.1021/ja983717j
19. Kohno Y., Tamura Y., Matsushima R. Simple full-color rewritable film with photochromic fulgide derivatives, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2009. 201. P. 98–101. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.10.006
20. Derkowska-Zielinska B., Krupka O., Smokal V., Grabowski A., Naparty M., Skowronski L. Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2016. 639. P. 87–93. doi:10.1080/15421406.2016.1254585
21. Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolenko A. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline -containing polymers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2016. 640. P. 71–77. doi:10.1080/15421406.2016.1255516
22. Chomicki D., Kharchenko O., Skowronski L., Kowalonek J., Kozanecka-Szmigiel A., Szmigiel D., Smokal V., Krupka O., Derkowska-Zielinska B. Physico-Chemical and Light-Induced Properties of Quinoline Azo-dyes Polymers. *International Journal of Molecular Sciences.* 2020. 21. P. 5755–5777. doi:10.3390/ijms21165755
23. Warren N. H., Michael Hayden L. Maker fringes revisited: Second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials. *J. Opt. Soc. Am. B* 1995. 12. P. 416–427. doi:10.1364/JOSAB.12.000416
24. Jerphagnon J., Kurtz S. K. Maker Fringes: Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals. *J. Appl. Phys.* 1970. 41. P. 1667–1681. doi:10.1063/1.1659090
25. Sahraoui B., Luc J., Meghea A., Czaplicki R., Fillaut J-L., Migalska-Zalas A. Nonlinear optics and surface relief gratings in alkynyl-ruthenium complexes. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* 2009. 11. P. 024005. doi:10.1088/1464-4258/11/2/024005
26. Jiang F., Guo A., Xu J., Wang H., Mo X., You Q., Xu X. Identification and optimization of novel 6-acylamino-2-aminoquinolines as potent Hsp 90 C-terminal inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* 2017. 141. P. 1–14. doi:10.1016/j.ejmech.2017.07.080
27. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Sypniewska M., Chomicki D., Smokal V., Kharchenko O., Naparty M., Krupka O. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application. *Opt. Mater.* 2018. 85. P. 391–398. doi:10.1016/j.optmat.2018.09.008
28. Derkowska-Zielinska B., Matczyszyn K., Dudek M., Samoc M., Czaplicki R., Kaczmarek-Kedziera A., Smokal V., Biitseva A., Krupka O. All-Optical Poling and Two-Photon Absorption in Heterocyclic Azo Dyes with Different Side Groups. *J. Phys. Chem. C* 2019. 123. P. 725–734. doi:10.1021/acs.jpcc.8b10621
29. Kajzar F. Organic Thin Films for Waveguiding Nonlinear Optics. ed by J.D. Swalen. CRC Press. Boca Raton. 1996. FL. USA.

REFERENCES

1. Prasad P.N., Williams D.J. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. Wiley. New York, NY 1991. 106–130.
2. Min-Cheol O., Woo-Sung C., Jin-Soo S., Jun-Whee K., Kyung-Jo K., Jun-Kyu S., Hak-Kyu

- L., Young-Ouk N., Hyung-Jong L. Polymeric optical waveguide devices exploiting special properties of polymer materials. *Optics Communications*. 2016. **362**: 3–12. doi: 10.1016/j.optcom.2015.07.079
3. Jung Y. S., Woo C.J., Harry L. T., Ross C. A. Nanowire Conductive Polymer Gas Sensor Patterned Using Self-Assembled Block Copolymer Lithography. *Nano Lett.* 2008. **8**: 3776–3780. doi: 10.1021/nl802099k
 4. Garvin M. P., Garvin M. P. Pendant Photochromic Conjugated Polymers Incorporating a Highly Functionalizable Thieno [3,4-b] thiophene Switching Motif. *J. Am. Chem. Soc.* 2019. **141**: 3146–3152. doi: 10.1021/jacs.8b12617
 5. Hagen R., Bieringer T. Photoaddressable Polymers for Optical Data Storage. *Adv. Mater.* 2001. **13**: 1805–1810. doi:10.1002/1521-4095(200112)13:233.O.CO;2-V
 6. Garnier F., Hajlaoui R., Yassar A., Srivastava P. All-Polymer Field-Effect Transistor Realized by Printing Techniques. *Science*. 1994. **265**: 1684–1686. doi:10.1126/science.265.5179.16840
 7. Gang L., Rui Zhu Y. Y. Polymer solar cells. *Nat. Photonics*. 2012. **6**: 153–161. doi:10.1038/nphoton.2012.11
 8. Skowronski L., Krupka O., Smokal V., Grabowski A., Naparty M., Derkowska-Zielinska B. Optical properties of coumarins containing copolymers. *Opt. Mater.* 2015. **47**: 18–23. doi:10.1016/j.optmat.2015.06.047
 9. Marder S.R., Kippelen B. J., Alex K.Y., Peyghambarian N. Design and synthesis of chromophores and polymers for electro-optic and photorefractive applications. *Nature*. 1997. **388**: 845–851. doi:10.1038/42190
 10. Gindre D., Iliopoulos K., Krupka O., Evrard M., Champigny E., Sallé M. Coumarin-Containing Polymers for High Density Non-Linear Optical Data Storage. *Molecules*. 2016. **21**: 147–160. doi:10.3390/molecules21020147
 11. Natansohn A., Rochon P. A. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chem. Rev.* 2002. **102**: 4139–4176. doi:10.1021/cr970155y
 12. Haifeng Y., Takaomi K. Photoresponsive Block Copolymers Containing Azobenzenes and Other Chromophores. *Molecules*. 2010. **15**: 570–630. doi:10.3390/molecules15010570
 13. Priimagi A., Shevchenko A. Azopolymer-based micro- and nanopatterning for photonic applications. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 2014. **52**: 163–182. doi:10.1002/polb.23390
 14. Koynov K., Bahtiar A., Bubeck C., Mühling B., Meier H. Effect of Donor-Acceptor Substitution on the Nonlinear Optical Properties of Oligo(1,4-phenyleneethynylene)s Studied by Third Harmonic Generation Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*. 2005. **109**: 10184–10188. doi:10.1021/jp0508913
 15. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Kozlowski T., Smokal V., Kysil A., Biitseva A., Krupka O. Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes, *Opt. Mater.* 2015. **49**: 325–329. doi:10.1016/j.optmat.2015.10.001
 16. Sekkat Z., Knoll W. Photoreactive Organic Thin Films. Academic Press. San Diego. CA. 2002. 553–560.
 17. Kajzar F., Krupka O., Pawlik G., Mitus A. Concentration Variation of Quadratic NLO Susceptibility in PMMA-DR1 Side Chain Polymer. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2010. **522**: 180–190. doi:10.1080/15421401003720017
 18. Kobatake S., Yamada T., Uchida T., Kato N., Irie M. Photochromism of 1,2-Bis(2,5-dimethyl-3-thienyl)perfluoro- cyclopentene in a Single Crystalline Phase. *J. Am. Chem. Soc.* 1999. **121**: 2380–2386. doi:10.1021/ja983717j
 19. Kohno Y., Tamura Y., Matsushima R. Simple full-color rewritable film with photochromic fulgide derivatives, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2009. **201**: 98–101. doi:10.1016/j.jphotochem.2008.10.006
 20. Derkowska-Zielinska B., Krupka O., Smokal V., Grabowski A., Naparty M., Skowronski L. Optical properties of disperse dyes

- doped poly(methyl methacrylate). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2016. 639: 87–93.
doi:10.1080/15421406.2016.1254585
21. Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolen-do A. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline -containing polymers, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2016. **640**: 71–77.
doi: :10.1080/15421406.2016.1255516
22. Chomicki D., Kharchenko O., Skowronski L., Kowalonek J., Kozanecka-Szmigiel A., Szmi-giel D., Smokal V., Krupka O., Derkowska-Zie-linska B. Physico-Chemical and Light-Induced Properties of Quinoline Azo-dyes Polymers. *International Journal of Molecular Sciences.* 2020. **21**: 5755–5777.
doi: 10.3390/ijms21165755
23. Warren N. H., Michael Hayden L. Maker fringes revisited: Second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials. *J. Opt. Soc. Am. B* 1995. **12**: 416–427.
doi: 10.1364/JOSAB.12.000416
24. Jerphagnon J., Kurtz S. K. Maker Fringes: De-tailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals. *J. Appl. Phys.* 1970. **41**: 1667–1681.
doi: 10.1063/1.1659090
25. Sahraoui B., Luc J., Meghea A., Czaplicki R., Fillaut J-L., Migalska-Zalas A. Nonlinear op-tics and surface relief gratings in alkynyl-ru-thenium complexes. *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* 2009. **11**: 024005.
doi: 10.1088/1464-4258/11/2/024005
26. Jiang F., Guo A., Xu J., Wang H., Mo X., You Q, Xu X. Identification and optimization of no-vel 6-acylamino-2-aminoquinolines as potent Hsp 90 C-terminal inhibitors. *Eur. J. Med. Chem.* 2017. **141**: 1–14.
doi: 10.1016/j.ejmech.2017.07.080
27. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Syp-niewska M., Chomicki D., Smokal V., Khar-chenko O., Naparty M., Krupka O. Function-alized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical appli-cation. *Opt. Mater.* 2018. **85**: 391–398.
doi: 10.1016/j.optmat.2018.09.008
28. Derkowska-Zielinska B., Matczyszyn K., Dudek M., Samoc M., Czaplicki R., Kacz-marek-Kedziera A., Smokal V., Biitseva A., Krupka O. All-Optical Poling and Two-Pho-ton Absorption in Heterocyclic Azo Dyes with Different Side Groups. *J. Phys. Chem.C.* 2019. **123**: 725–734. doi: 10.1021/acs.jpcc.8b10621
29. Kajzar F. Organic Thin Films for Waveguid-ing Nonlinear Optics. ed by J.D. Swalen. CRC Press. Boca Raton. 1996 FL. USA.

Стаття надійшла 18.05.2023.