

УДК 541.64

DOI: [https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1\(60\).7](https://doi.org/10.17721/1728-2209.2025.1(60).7)

Віталій СМОКАЛ, канд. хім. наук, ст. наук. співроб.

ORCID ID: 0000-0001-6832-8625

e-mail: vitalii.smokal@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Сергій СТУДЗИНСЬКИЙ, д-р хім. наук, доц.

ORCID ID: 0000-0003-2497-7409

e-mail: studzynskiy@knu.ua

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

Ганна СОЛОДУХА, асп.

ORCID ID: 0009-0001-5561-059X

e-mail: hanna.solodukha@gmail.com

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИНТЕЗ І ХАРАКТЕРИСТИКА НОВИХ ХІНОЛІНОВІСНИХ ПОЛІМЕТАКРИЛАТІВ З АЗОМЕТИНОВИМИ ФРАГМЕНТАМИ

Вступ. Розробка нових матеріалів на основі азометин-вмісних похідних дає можливість створювати високоефективні оптичні перемикачі, оптичні хвилеводи та фоторезисти. Полімерні матеріали із хромоформними фрагментами дозволяють зменшити час відгуку та поліпшити контрастність рідкокристалічних дисплеїв і використовуються для оптичного зберігання даних.

Методи. ПМР-спектри (400 МГц) усіх сполук записано на спектрометрі Varian Mercury 400 у диметилсульфоксиді (ДМСО- d_6) і дейтерохлороформі ($CDCl_3$) відносно тетраметилсилану. Реєстрацію спектрів оптичного поглинання одержаних сполук виконували на спектрометрі Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 365 за кімнатної температури. Кінетику термоініційованої радикальної полімеризації досліджували дилатометричним методом. Товщину зразків голографічних носіїв вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопа МІІ-4.

Результати. Хінолін-4-іл-метилен-амінофеноли були отримані шляхом одностадійної реакції конденсації 4-амінофенолів із хінолін-4-карбальдегідами. На основі їхніх метакрилатів методом вільнорадикальної полімеризації було синтезовано гомополімери, а також кополімери з метилметакрилатом. Встановлено, що синтезовані мономерні полімеризуються зі швидкістю більшою, ніж для метилметакрилату, оскільки швидкість обриву ланцюга зменшується внаслідок стеричних перешкод. Склад кополімерів (мольне співвідношення мономерних ланок) було визначено за даними ПМР-спектроскопії, це значення є близьким до вихідного співвідношення мономерів. На основі синтезованих азометинових полімерів створені плівки для голографічного запису шляхом нанесення їхніх розчинів у 1,2-дихлоретані на скляні підкладки.

Висновки. Експериментальні результати, одержані під час термоініційованої радикальної полімеризації синтезованих мономерів, підтверджують здатність останніх до активної гомополімеризації. Дослідження спектрів поглинання синтезованих сполук демонструють індивідуальну фоточутливість у відповідному спектральному діапазоні.

Ключові слова: хінолін-вмісні мономерні, радикальна полімеризація, арил(мет)акрилати, фотохімічні властивості.

Вступ

Розробка нових полімерних матеріалів із широким діапазоном властивостей вимагає міждисциплінарних досліджень, що охоплюють хімію, фізику, матеріалознавство й інженерію. Моделювання властивостей полімерів на стадії синтезу має величезний потенціал для розвитку новітніх застосувань в оптоелектроніці та фотоніці (Lim, 2024; Shujahadeen et al., 2017). Варто зазначити, що основними найбільш перспективними напрямками досліджень в цій галузі є розробка нових високоефективних матеріалів для сонячної енергетики (Singh et al., 2023), фотоактивних сенсорів (Svitkova, & Palchetti, 2020), розумних матеріалів (Fattah-Alhosseini et al., 2024), високоефективних OLED-систем (Kang et al., 2021), матеріалів для очистки стічних вод (Saravanan et al., 2022), очищення повітря та біомедицини (зокрема фотодинамічної терапії та тканинної інженерії). Із широкого спектра полімерних матеріалів варто виділити фотоактивні полімери через їхній відносно простий синтез і точне відтворення змодельованих властивостей. Фоточутливі полімери змінюють фізичні або хімічні властивості під дією опромінення. Найбільш відомі фотоактивні полімери містять азобензолону, азометину, діарилетиленові та кумаринові фотоактивні групи. Серед усього різноманіття фотоактивних полімерів азометин-вмісні полімери є перспективними кандидатами для створення нових матеріалів для застосувань у фотоніці.

Азометин-вмісні сполуки є основою для отримання цінних лікарських засобів (Agbektas et al., 2023), таких як антибіотики (Sangar et al., 2024), протиалергічні засоби (Tawfeeq et al., 2019) і протизапальні засоби (Desai et al., 2022). Специфічні азометинові сполуки мають важливе значення в аналітичній хімії (Berhanu et al., 2019; Rosi et al., 2024; Goshisht et al., 2022) і хіміотерапії, і демонструють, зокрема, значну ефективність проти туберкульозу.

До того ж, азометин-вмісні ліганди та їх металокомплекси є перспективними кандидатами для створення на їхній основі нових лікарських засобів (Priyanka et al., 2024). Висока хелатуюча здатність дозволяє їм легко координуватися з іонами перехідних металів. Комплекси перехідних металів мають ряд переваг, включаючи кращу біологічну сумісність і знижену токсичність. Ці метали часто служать основними мікроелементами та кофакторами для різних металоферментів (Vornholt et al., 2024), що підкреслює важливість дизайну та синтезу відповідних комплексів металів. Варто зазначити, що для підвищення їхньої активності запропоновані різні модифікації архітектури лігандів. До того ж, матеріали, що містять азометинові металокомплекси, виявляють люмінесцентні (Purtaş et al., 2023), магнітні (Khayarov et al., 2021) та каталітичні властивості (Ganesh et al., 2024).

Полімери з азометиновим фрагментом, як і азометин-вмісні полімери, досліджені раніше (Derkowska-Zielinska et al., 2016) є багатообіцяючими завдяки їхнім оптичним і фотохімічним властивостям. Полімери, що містять естерні та азометинові ланки, демонструють чудові термічні, фізич-

ні та механічні властивості. Це робить їх ідеальними кандидатами для широкого спектру застосувань в електроніці, фотоніці та передових промислових матеріалах.

Це дослідження присвячене синтезу й характеристиці нових азометинхінолін-вмісних метакрилових мономерів і їхніх гомо- і кополімерів із метилметакрилатом (MMA), і є продовженням попередніх досліджень хіноліно-вмісних сполук (Waszkowska et al., 2021; Smokal et al., 2018). У цій роботі описано синтез і дослідження кінетики полімеризації нових мономерів із бічними азометиновими фрагментами. Результати цього дослідження сприятимуть глибшому розумінню кореляції між хімічною

структурою, полімеризаційною здатністю та фотохімічною поведінкою цих полімерів.

Методи

Відповідні хінолін-4-карбальдегіди **1,2** (рис. 1) були синтезовані за методикою, аналогічною описаній в роботі (Tong et al., 2018). Метилметакрилат промивали водним розчином NaOH для видалення інгібіторів і сушили над CaCl₂ в атмосфері азоту за зниженого тиску. 2,2'-Азобіс(ізобутиронітрил) (АІБН) двічі перекристалізовували з абсолютного метанолу. Усі інші реагенти й розчинники були комерційно доступні та використовувалися без додаткової очистки. Рисунок 1 відображає загальну схему синтезу азометин-вмісних сполук.

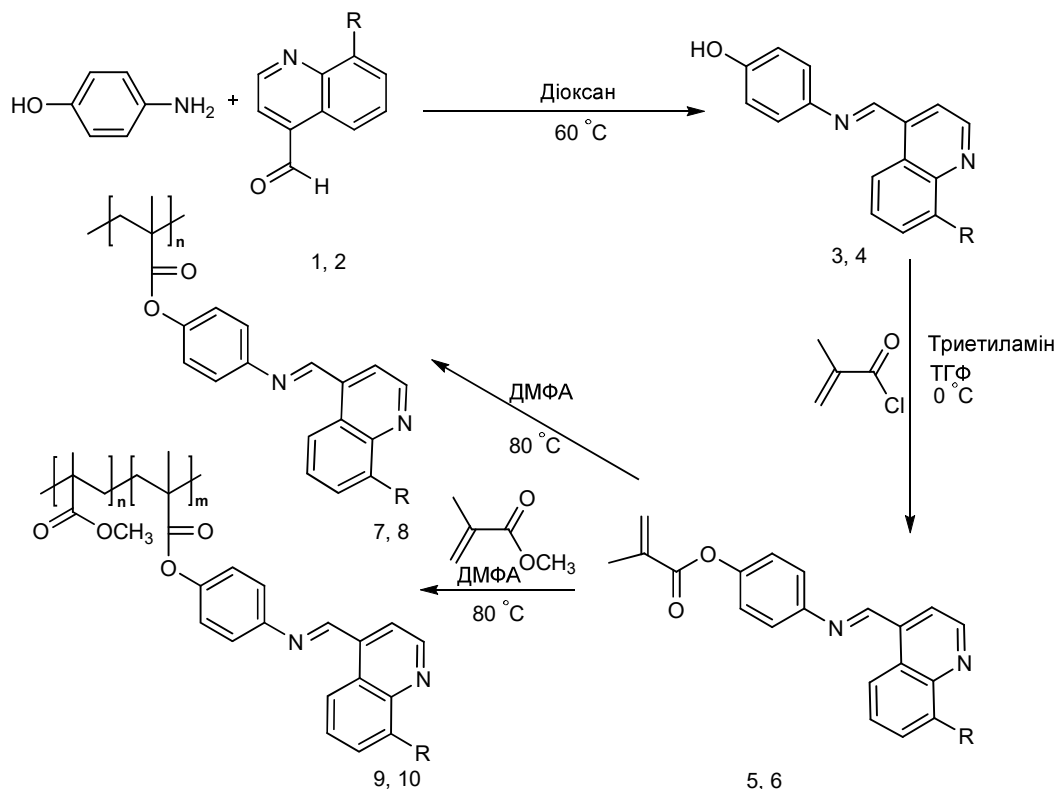


Рис. 1. Хімічні структури та схема синтезу азометин-вмісних сполук, де R=OCH₃ для сполук **1, 3, 5, 7, 9**; R=Cl для сполук **2, 4, 6, 8, 10**

Синтез азометинів із хіноліновим фрагментом відбувається за загальною методикою одержання азометинових сполук. Зокрема, гідроксіязометини були одержані реакцією конденсації 4-амінофенолів з відповідними хінолін-4-карбальдегідами **1, 2**. Реагенти розчиняли в діоксані, реакційну суміш нагрівали протягом 5 год на водяній бані за 95–100 °C. Після охолодження твердий продукт відфільтровували, промивали холодним етанолом і невеликою кількістю гексану, а потім висушували, одержуючи сполуки у вигляді жовтих твердих речовин. Синтезовані хінолін-4-іл-метиленамінофеноли **3, 4** перекристалізовували з етанолу.

Гомополімери **7, 8** і кополімери **9, 10** були синтезовані методом вільнорадикальної полімеризації. Метакрилові мономер **5, 6** кополімеризували з MMA в мольному співвідношенні 1:3. Реакції гомо- та кополімеризації проводили у розчині ДМФА за 80 °C, в атмосфері аргону, масова частка мономерів становила 10 %. Як ініціатор радикальної полімеризації використовували АІБН (1 мас. % від маси мономеру). Перед полімеризацією мономерну суміш дегазували багаторазовими циклами

заморожування-відкачування-розморожування. Після полімеризації реакційну суміш виливали в метанол для видалення сполук, що не прореагували. Очистку проводили методом переосадження. Одержані полімери відокремлювали від метанолу та сушили у вакуумі за 50 °C протягом 12 год. Кінетику термінційованої радикальної полімеризації нових мономерів досліджували дилатометричним методом із використанням катетометра КМ-6. Структуру та склад кополімерів (мольне співвідношення мономерних ланок у відповідних кополімерах) визначали на основі даних ПМР-спектроскопії, одержане значення виявилось близьким до початкового співвідношення введених комономерів. Фотохімічні дослідження синтезованих полімерів проводили в розчинах, як розчинник використовувався ТГФ, спектри поглинання одержані за кімнатної температури. Тонкі плівки синтезованих азометин-вмісних полімерів були одержані методом спін-коатінгу (Collier et al., 1973). Плівки голографічних реєструючих середовищ (ГРС) на основі синтезованих азометинових гомополімерів отримували шляхом нанесення розчинів азометинів у 1,2-дихлоретані

на скляні підкладки та сушіння протягом 48 год у термошафі за температури 80 °С. Товщину зразків ГРС вимірювали за допомогою інтерференційного мікроскопу МІІ-4, вона становила 1–1,1 мкм. Для голографічних досліджень готували зразки плівок азометинових полімерів із вільною поверхнею (скляна підкладка – полімерна плівка). У плівках азометинових полімерів реєстрували голограми плоского хвильового фронту (ПХФ) для паралельної ($e_1||e_2$) та ортогональної ($e_1\perp e_2$) орієнтацій електричних векторів падаючих об'єктної (e_1) та опорної (e_2) світлових хвиль (Collier et al., 1973; Nikolova, 2009). Для запису голограм ПХФ використовували твердотільний напівпровідниковий лазер із довжиною хвилі випромінювання $\lambda_{\text{лр}} = 450$ нм зі співвідношенням інтенсивностей світла об'єктного (I_1) та опорного (I_2) променів 1:1. Інтенсивність світла $I_1 + I_2$ опромінення зразків голографічних реєструючих середовищ (ГРС) становила $5 \cdot 10^3$ Вт/м². Контрольованим параметром була дифракційна ефективність записаної голограми ПХФ, визначена у –1 порядку дифракції. Просторова частота запису голограм ω становила ~ 250 мм⁻¹. Значення дифракційної ефективності (η) голограми визначали стандартним методом (Nikolova, 2009; Davidenko et al., 2018) як відношення інтенсивності світла у –1 порядку дифракції до інтенсивності падаючого (відновлюючого) лазерного променя для паралельної ($e_1||e_2$) і перпендикулярної ($e_1\perp e_2$) орієнтацій електричних векторів записуючих лазерних променів (відповідно, $\eta_{||}$ та $\eta_{\perp}$). Залежності $\eta_{||}$ та $\eta_{\perp}$ вимірювали після початку та завершення експонування голограми. Після завершення експонування опорний промінь не вимикали. Кожне нове вимірювання проводили на новій ділянці плівки ГРС, щоб виключити вплив попереднього експерименту (ефект пам'яті голографічного запису). Усі вимірювання проводили за кімнатної температури 20 °С.

Результати

У цій роботі було синтезовано вихідні азометин-вмісні гідроксі похідні з –Cl та –OCH₃ замісниками у 8-му положенні хінолінового кільця, метакрилати на їхній основі, гомо- та кополімери останніх.

4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенол 3

Вихід 80 %. ¹H NMR (DMSO-d₆; 400 МГц), м.д.: 4,0 (с, 3H, OCH₃), 6,8 (д, 2H, PhH), 7,1 (д, 1H, ArH), 7,3 (д, 2H, PhH), 7,5 (т, 1H, ArH), 7,9 (с, 1H, ArH), 8,4 (д, 1H, ArH), 8,9 (с, 1H, ArH), 9,2 (с, 1H, –CH=N–), 9,5 (ш.с, 1H, –OH).

4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенол 4

¹H NMR (DMSO-d₆; 400 МГц), м.д.: 6,8 (д, 2H, PhH), 7,3 (д, 2H, PhH), 7,5 (т, 1H, ArH), 7,8 (д, 1H, ArH), 8,0 (с, 1H, ArH), 9,0 (д, 1H, ArH), 9,05 (с, 1H, ArH), 9,2 (с, 1H, –CH=N–), 9,4 (с, 1H, –OH).

4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилат 5

Вихід 60 %. ¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: 2,08 (с, 3H, CH₃), 4,0 (с, 3H, OCH₃), 5,7 (с, 1H, =CH₂), 6,3 (с, 1H, =CH₂), 7,1 (д, 1H, ArH), 7,20–7,27 (д, 2H, PhH), 7,34–7,35 (д, 2H, PhH), 7,6 (т, 1H, ArH), 8,0 (с, 1H, ArH), 8,3 (д, 1H, ArH), 9,0 (д, 1H, ArH), 9,1 (с, 1H, –CH=N–).

4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилат 6

Для отримання мономеру 6 було використано ту саму процедуру, що й для 5. Жовту аморфну тверду речовину було отримано з виходом 70 %. ¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: 2,09 (с, 3H, CH₃), 5,7 (с, 1H, =CH₂), 6,3 (с, 1H, =CH₂), 7,22–7,24 (д, 2H, PhH), 7,36–7,38 (д, 2H, PhH), 7,59 (т, 1H, ArH), 7,91–7,94 (д, 1H, ArH), 8,0 (д, 1H, ArH), 8,83–8,85 (д, 1H, ArH), 9,1 (с, 1H, –CH=N–), 9,18–9,19 (д, 1H, ArH).

Гомополімер 4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату 7

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга мають широкий сигнал у діапазоні 1,0–1,3, протони CH₃ групи мають синглетний сигнал 1,65, протони групи –OCH₃ 3,52. Протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкий сигнал у діапазоні 7,2–9,5.

Гомополімер 4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату 8

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга мають широкий сигнал у діапазоні 1,0–1,3, протони CH₃ групи мають синглетний сигнал 1,65, протони групи –OCH₃ 3,52. Протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкий сигнал у діапазоні 7,3–8,0.

Кополімер 4-((8-метоксихінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату з MMA 9

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга та CH₃ протони мають широкий сигнал у діапазоні 1,2–1,5, протони CH₃ MMA групи мають синглетний сигнал 1,6, протони групи –OCH₃ 3,5. Протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкий сигнал у діапазоні 7,2–9,4.

Кополімер 4-((8-хлорхінолін-4-іл)метилен)амінофенілметакрилату з MMA 10

¹H NMR (CDCl₃; 400 МГц), м.д.: метиленові протони основного макроланцюга мають широкий сигнал у діапазоні 1,2–1,4, протони CH₃ групи мають сигнал у діапазоні 1,24, протони вгруппи MMA групи мають синглетний сигнал 1,7, протони хінолінового фрагмента та фенільного кільця мають широкі сигнали у діапазоні 7,6–8,0 і 8,4–9,1.

Синтез як гомополімерів, так і кополімерів із MMA (мольне співвідношення азометин-вмісного мономера до MMA 1:3) проводився методом термоініційованої радикальної полімеризації. У проведеному дослідженні за допомогою дилатометричного методу нами були визначені кінетичні характеристики реакції вільнорадикальної гомополімеризації для мономерів 5, 6. Для контролю перебігу полімеризації в часі, за певної температури, шляхом вимірювання контракцій розчинів мономерів використовували дилатометр. Відповідну зміну об'єму реакційної суміші визначали за допомогою катетометра КМ-6. Вихід гомополімерів під час процесу полімеризації мономеру 5 становив 70 % за 180 хв і 60 % за 180 хв для гомополімеру 6. Розраховані з експериментальних даних кінетичні параметри полімеризації, такі як вихід, швидкість полімеризації ($V_{\text{гр}}$), загальна константа швидкості полімеризації ($K_{\text{сум}}$) синтезованих мономерів, MMA та фенілметакрилату (ФМА) представлені в табл. 1.

Таблиця 1

Кінетичні параметри гомополімеризації мономерів 5, 6, MMA та ФМА

Мономер	Вихід за 3 години, %	$V_{\text{гр}} \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$K_{\text{сум}} \cdot 10^3$, л ^{1/2} моль ^{-1/2} ·с ⁻¹
5	70	1,56	1,09
6	60	1,41	1,01
MMA	33	1,08	0,51
ФМА	–	0,9	1,10

Спектри поглинання розчинів азометин-вмісних гомополімерів наведені на (рис. 2). Вони характеризуються інтенсивними смугами поглинання в діапазонах 225–280 нм і 300–400 нм, які відносяться до π - π^* та n - π^* електронних переходів. Спектри поглинання кополімерних систем подібні до спектрів відповідних гомополімерів, що вказує на відсутність помітних специфічних взаємодій між азометиновими хромофорами у складі макромолекули.

У табл. 2 представлено результати відповідних голографічних вимірювань.

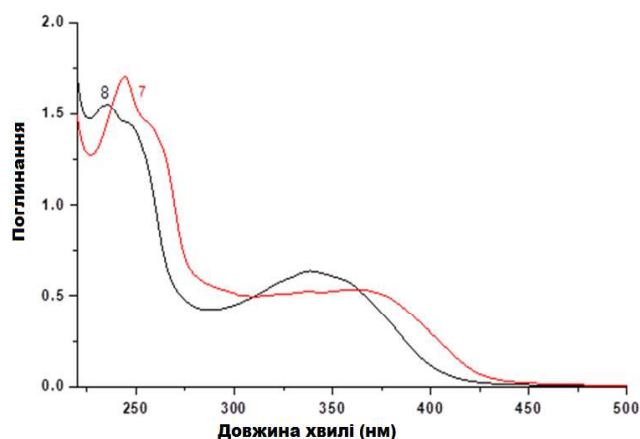


Рис. 2. Спектри оптичного поглинання розчинів гомополімерів 7, 8 ($C=0,01$ г/л) у ТГФ

Таблиця 2

Результати голографічних вимірювань
максимальних досяжних значень

дифракційної ефективності η_{ilmax} і $\eta_{\text{-lmax}}$ у створених ГРС

Полімер	$\eta_{\text{il}} (e_1 - e_2) \cdot 10^3 \%$	$\eta_{\text{-l}} (e_1 - e_2) \cdot 10^3 \%$
7	$4,2 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,1$
8	$9,2 \pm 0,1$	$10,3 \pm 0,1$
9	$2,3 \pm 0,1$	$2,7 \pm 0,1$
10	$4,1 \pm 0,1$	$4,6 \pm 0,1$

Дискусія і висновки

Встановлено що швидкість гомополімеризації є відносно малочутливою до зміни замісників у хіноліновому ядрі для мономерів 5 і 6. Для мономерів 5 і 6 також визначені швидкості полімеризації, значення яких є вищими за швидкості полімеризації ММА і ФМА. Також встановлено що нові мономери активно кополімеризуються з ММА за обраних умов дослідження. Зміна положення максимумів поглинання полімерів з OCH_3 замісником у хіноліновому фрагменті для якого спостерігався батохромний зсув, порівняно з полімерами з Cl замісником, зумовлена тим, що введення замісника у 8-ме положення хінолінового фрагмента змінює розподіл електронної густини в межах спряженої системи. Група OCH_3 зменшує електронний дефіцит хінолінового кільця, що призводить до батохромного зсуву максимуму поглинання. Одержані результати досліджень доводять, що нові азометинові полімери, які містять хіноліновий фрагмент, можуть проявляти фоточутливість у спектральному діапазоні, що може бути цілеспрямовано заданий шляхом належного вибору замісників у хіноліновому фрагменті на етапі синтезу вихідних мономерів. Як відомо, у плівках багатьох сполук, що містять у своєму складі спроможні до E-Z-фотоізомеризації анізотричні хромофорні фрагменти (напр., такі як азо- або азометин-вмісні), під впливом активного світла тієї чи іншої поляризації, зокрема лінійно поляризованого, може

виникати фотоіндукована оптична анізотропія (ФОА) – ефект Вейгерта (Takase et al., 2018; Ovdenko et al., 2023; Delaire et al., 2000), що, зазвичай, пов'язується з орієнтацією відповідних дихроїчних хромофорних фрагментів шляхом їхньої E-Z-фотоізомеризації. Тому природно вважати, що у плівках досліджених полімерів під впливом лінійно поляризованого світла в зоні поглинання азометинових хромофорів також виникає ФОА. (Takase et al., 2018; Ovdenko et al., 2023; Delaire et al., 2000), зумовлена процесами E-Z-ізомеризації азометинових груп (Nikolova, 2009; Ebralidze et al., 2002). Цей ефект є визначальним для застосування досліджених матеріалів як ГРС для поляризаційної голографії (Nikolova, 2009). Саме тому методами поляризаційної голографії визначали перспективи створення на основі синтезованих полімерів ГРС. Хоча у досліджених ГРС нам вдалося зареєструвати голограми ПХВ із відносно низькою ефективністю, зазначені характеристики голографічного запису можуть бути суттєво поліпшені шляхом відповідного структурно-функціонального дизайну досліджуваних азометинових мономерів, зокрема зміни характеру заміщення в хіноліновому фрагменті мономерної молекули, а також оптимізації мономерного складу (співвідношення комономерів вихідної комономерної суміші) у разі кополімерних ГРС. Отже, азометинові полімери з хіноліновим фрагментом можуть використовуватись для створення модельних середовищ для розробки нових поляризаційно-чутливих голографічних матеріалів.

Внесок авторів: Віталій Смокал – концептуалізація, методологія, валідація даних, написання – оригінальна чернетка; Сергій Студзинський – концептуалізація, методологія, валідація даних, написання – перегляд і редагування; Ганна Солодуха – валідація даних, написання – перегляд і редагування.

Джерела фінансування. Фінансування проведеної авторами роботи було забезпечено Міністерством освіти і науки України в рамках проєктів № 0124U001177 "Полімерні системи та наноккомпозити для використання в оптоелектроніці" та проєкту № 0123U102126 "Фундаментальні засади створення нових полімерно-композиційних середовищ для інформаційних технологій і чистої енергетики з програмованими хімікофізичними властивостями".

Список використаних джерел

- Agbektas, T., Zontul, C., Ozturk, A., Huseynzada, A., Ganbarova, R., Hasanova, U., Cinar, G., Tas, A., Kaya, S., Chitla, S., & Silig, Y. (2023). Effect of azomethine group containing compounds on gene profiles in Wnt and MAPK signal patterns in lung cancer cell line: In silico and in vitro analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134619. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134619>
- Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., & Kim, K. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.025>
- Collier, R. J., Burchardt, C. B., Lin, L. H. (1973). *Optical Holography*. Academic Press.
- Davidenko, N. A., Davidenko, I. I., Pavlov, V. A., & Tarasenko, V. V. (2018). Experimental investigations of the relaxation of polarization holograms in films of azobenzene polymers with chromophores with different substitutes. *Optik*, 165, 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.03.117>
- Delaire, J.A. and Nakatani, K. (2000). Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chemical Reviews*, 100(5), 1817–1845. <https://doi.org/10.1021/cr980078m>
- Derkowska-Zielinska, B., Krupka, O., Smokal, V., Grabowski, A., Naparty, M., & Skowronski, L. (2016). Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 639(1), 87. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585>
- Desai, S. R., Desai, V. G., & Pissurlenkar, R. R. (2022). Design, synthesis and molecular docking studies of new azomethine derivatives as promising anti-inflammatory agents. *Bioorganic Chemistry*, 120, 105595. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105595>
- Ebralidze, T. D., Ebralidze, N. A., & Bazadze, M. A. (2002). Weigert's effect mechanism observed in dyes. *Applied Optics*, 41(1), 78–79. <https://doi.org/10.1364/AO.41.000078>

- Fattah-Alhosseini, A., Chahamahal, R., Alizad, S., Kaseem, M., & Dikici B. (2024). A review of smart polymeric materials: Recent developments and prospects for medicine applications. *Hybrid Advances*, 5, 100178. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100178>
- Ganesh, M. K., Ajit, H. D., & Sanjay S. C. (2024). Heterobimetallic Cu(I)/Fe(II) azomethine bridged coordination-organometallic hybrid complexes: Synthesis, luminescence, electrochemical and catalytic properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1021, 123351. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2024.123351>
- Goshisht, M. K., Patra, G. K., & Tripathi, N. (2022). Fluorescent Schiff base sensors as a versatile tool for metal ion detection: strategies, mechanistic insights, and applications. *Materials Advances*, 3, 2612. <https://doi.org/10.1039/D1MA01175H>
- Kang, H., Kim, T., & Kim, T. (2021). Organic light-emitting devices based on conducting polymer treated with benzoic acid. *Scientific Reports*, 11, 3885. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82980-0>
- Khayarov, K., Pyataev, A., Saifutdinov, A., Galiakhmetova, D., Emelianov, D., Rakhmetova, E., Gubaidullin, A., Galkina, I., & Galkin, V. (2021). Structural, magnetic and fluorescence characterization of europium(III) azomethine complexes with asymmetric ligands. *Polyhedron*, 199, 115092. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115092>
- Lim, J. W. (2024). Polymer Materials for Optoelectronics and Energy Applications. *Materials*, 17, 3698. <https://doi.org/10.3390/ma17153698>
- Nikolova, L. (2009) *Polarization Holography*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511581489>
- Ovdenko, V., Vyshnevsky, D., Davidenko, N., Gryshchuk, L., & Pavlov, V. (2023). Synthesis, characterization, spectral properties and evaluation of the photophysical behavior of novel Congo Red based polymers. *Optical Materials*, 135, 113268. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113268>
- Priyanka A., & Poonia K. (2024). Synthesis, characterization and biological activities of novel Schiff base ligand and its Co(II) and Mn(II) complexes. *Results in Chemistry*, 7, 101221. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101221>
- Purtaş, F., Sayin, K., & Ceyhan, G. (2023). New azo-azomethine based copper(II) and zinc(II) complexes: Synthesis, electrochemistry, photoluminescence properties, density functional theory calculations and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1291, 135991. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135991>
- Rosi, V., Munusamy, S., Karunakaran, P., Rajesh, K., Bavani, T., & Almutairi T. M. (2024). Effect of Solvent on Donor and Acceptor Schiff Base of (E)-5-(diethylamino)-2-(4-nitrophenyl)methyl Phenol: Photophysical, Theoretical, Molecular Docking Studies, and Biological Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2, 738–755. <https://doi.org/10.1039/D2AY00552B>
- Saravanan, A., Thamarai, P., Senthil-Kumar P., & Rangasamy, G. (2022). Recent advances in polymer composite, extraction, and their application for wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 308(2), 136368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136368>
- Shujahadeen, B., Abdullah, O. Gh., & Rasheed, M. A. (2017). A novel polymer composite with a small optical band gap: New approaches for photonics and optoelectronics. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21), 448447. <https://doi.org/10.1002/app.44847>
- Singh, A., Umakanth, V., Tyagi, N., & Kumar, S. (2023). A comparative study of different polymer materials for the development of flexible crystalline silicon modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 255, 112259. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112259>
- Smokal, V., Krupka, A., Kharchenko, O., Krupka, O., Derkowska-Zielinska, B., & Kolendo, A. (2018). Synthesis and photophysical properties of new styrylquinoline-containing polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 661(1), 38. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460236>
- Svitkova, V., & Palchetti I. (2020). Functional polymers in photoelectrochemical biosensing. *Bioelectrochemistry*, 136, 107590. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107590>
- Takase, M., Yagi, S., Haraguchi, T., Noor, S., & Akitsu, T. (2018). Linearly Polarized UV Light-Induced Optical Anisotropy of PVA Films and Flexible Macrocyclic Schiff Base Ni(II), Cu(II), Zn(II) Dinuclear Complexes. *Symmetry*, 10(12), 760. <https://doi.org/10.3390/sym10120760>
- Tawfeeq, H. M., Muslim, R. F., Abid, O.H., & Owaidet, N. M. (2019). Synthesis and Characterization of Novel Five-membered Heterocycles and Their Activity Against Candida Yeasts. *Acta Chimica Slovenica*, 66, 552. <https://doi.org/10.17344/acs.2018.4719>
- Tong, M., Wang, S., Zhuang, J., Qin, C., Li, H., & Wang, W. (2018). Direct Access of the Chiral Quinolinyl Core of Cinchona Alkaloids via a Brønsted Acid and Chiral Amine Co-catalyzed Chemo- and Enantioselective α -Alkylation of Quinolinylmethanols with Enals. *Organic Letters*, 20(4), 1195. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00118>
- Vornholt, T., Leiss-Maier, F., Jeong, W. J., Zeymer, C., Song, W. J., Roelfes, G., & Ward, T. R. (2024). Artificial metalloenzymes. *Nature Reviews Methods Primers*, 4, 79. <https://doi.org/10.1038/s43586-024-00364-w>
- Waszkowska, K., Chtouki, T., Krupka, O., Smokal, V., Figà, V., & Sahraroui, B. (2021). Effect of UV-Irradiation and ZnO Nanoparticles on Nonlinear Optical Response of Specific Photochromic Polymers. *Nanomaterials*, 11(2), 492. <https://doi.org/10.3390/nano11020492>
- References**
- Agbektas, T., Zontul, C., Ozturk, A., Huseynzada, A., Ganbarova, R., Hasanova, U., Cinar, G., Tas, A., Kaya, S., Chtita, S., & Silig, Y. (2023). Effect of azomethine group containing compounds on gene profiles in Wnt and MAPK signal patterns in lung cancer cell line: In silico and in vitro analyses. *Journal of Molecular Structure*, 1275, 134619. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2022.134619>
- Berhanu, A. L., Mohiuddin, G. I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V., & Kim, K. (2019). A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors. *TRAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.04.025>
- Collier, R. J., Burchardt, C. B., & Lin, L. H. (1973). *Optical Holography*, Academic Press.
- Davidenko, N. A., Davidenko, I. I., Pavlov, V. A., & Tarasenko, V. V. (2018). Experimental investigations of the relaxation of polarization holograms in films of azobenzene polymers with chromophores with different substituents. *Optik*, 165, 174–178. <https://doi.org/10.1016/j.jlloe.2018.03.117>
- Delaire, J. A. & Nakatani, K. (2000). Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chemical Reviews*, 100(5), 1817–1845. <https://doi.org/10.1021/cr980078m>
- Derkowska-Zielinska, B., Krupka, O., Smokal, V., Grabowski, A., Naparty, M., & Skowronski, L. (2016). Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 639(1), 87. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585>
- Desai, S. R., Desai, V. G., & Pissurlenkar, R. R. (2022). Design, synthesis and molecular docking studies of new azomethine derivatives as promising anti-inflammatory agents. *Bioorganic Chemistry*, 120, 105595. <https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2021.105595>
- Ebraldze, T. D., & Ebraldze, N. A., & Bazadze, M. A. (2002). Weigert's effect mechanism observed in dyes. *Applied Optics*, 41(1), 78–79. <https://doi.org/10.1364/AO.41.000078>
- Fattah-Alhosseini, A., Chahamahal, R., Alizad, S., Kaseem, M., & Dikici B. (2024). A review of smart polymeric materials: Recent developments and prospects for medicine applications. *Hybrid Advances*, 5, 100178. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100178>
- Ganesh, M. K., Ajit, H. D., & Sanjay S. C. (2024). Heterobimetallic Cu(I)/Fe(II) azomethine bridged coordination-organometallic hybrid complexes: Synthesis, luminescence, electrochemical and catalytic properties. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1021, 123351. <https://doi.org/10.1016/j.jorgchem.2024.123351>
- Goshisht, M. K., Patra, G. K., & Tripathi, N. (2022). Fluorescent Schiff base sensors as a versatile tool for metal ion detection: strategies, mechanistic insights, and applications. *Materials Advances*, 3, 2612. <https://doi.org/10.1039/D1MA01175H>
- Kang, H., Kim, T., & Kim, T. (2021). Organic light-emitting devices based on conducting polymer treated with benzoic acid. *Scientific Reports*, 11, 3885. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-82980-0>
- Khayarov, K., Pyataev, A., Saifutdinov, A., Galiakhmetova, D., Emelianov, D., Rakhmetova, E., Gubaidullin, A., Galkina, I., & Galkin, V. (2021). Structural, magnetic and fluorescence characterization of europium(III) azomethine complexes with asymmetric ligands. *Polyhedron*, 199, 115092. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2021.115092>
- Lim, J. W. (2024). Polymer Materials for Optoelectronics and Energy Applications. *Materials*, 17, 3698. <https://doi.org/10.3390/ma17153698>
- Nikolova, L. (2009) *Polarization Holography*. Cambridge University Press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511581489>
- Ovdenko, V., Vyshnevsky, D., Davidenko, N., Gryshchuk, L., & Pavlov, V. (2023). Synthesis, characterization, spectral properties and evaluation of the photophysical behavior of novel Congo Red based polymers. *Optical Materials*, 135, 113268. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.113268>
- Priyanka A., & Poonia K. (2024). Synthesis, characterization and biological activities of novel Schiff base ligand and its Co(II) and Mn(II) complexes. *Results in Chemistry*, 7, 101221. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101221>
- Purtaş, F., Sayin, K., & Ceyhan, G. (2023). New azo-azomethine based copper(II) and zinc(II) complexes: Synthesis, electrochemistry, photoluminescence properties, density functional theory calculations and molecular docking. *Journal of Molecular Structure*, 1291, 135991. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135991>
- Rosi, V., Munusamy, S., Karunakaran, P., Rajesh, K., Bavani, T., & Almutairi T. M. (2024). Effect of Solvent on Donor and Acceptor Schiff Base of (E)-5-(diethylamino)-2-(4-nitrophenyl)methyl Phenol: Photophysical, Theoretical, Molecular Docking Studies, and Biological Applications. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2, 738–755. <https://doi.org/10.1039/D2AY00552B>
- Saravanan, A., Thamarai, P., Senthil-Kumar P., & Rangasamy, G. (2022). Recent advances in polymer composite, extraction, and their application for wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, 308(2), 136368. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.136368>
- Shujahadeen, B., Abdullah, O. Gh., & Rasheed, M. A. (2017). A novel polymer composite with a small optical band gap: New approaches for photonics and optoelectronics. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21), 448447. <https://doi.org/10.1002/app.44847>
- Singh, A., Umakanth, V., Tyagi, N., & Kumar, S. (2023). A comparative study of different polymer materials for the development of flexible crystalline silicon modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 255, 112259. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2023.112259>
- Smokal, V., Krupka, A., Kharchenko, O., Krupka, O., Derkowska-Zielinska, B., & Kolendo, A. (2018). Synthesis and photophysical properties of new

styrylquinoline-containing polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 661(1), 38. <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1460236>

Svitkova, V., & Palchetti I. (2020). Functional polymers in photoelectrochemical biosensing. *Bioelectrochemistry*, 136, 107590. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107590>

Takase, M., Yagi, S., Haraguchi, T., Noor, S., & Akitsu, T. (2018). Linearly Polarized UV Light-Induced Optical Anisotropy of PVA Films and Flexible Macrocyclic Schiff Base Ni(II), Cu(II), Zn(II) Dinuclear Complexes. *Symmetry*, 10(12), 760. <https://doi.org/10.3390/sym10120760>

Tawfeeq, H. M., Muslim, R. F., Abid, O.H., & Owaidet, N. M. (2019). Synthesis and Characterization of Novel Five-membered Heterocycles and Their Activity Against Candida Yeasts. *Acta Chimica Slovenica*, 66, 552. <https://doi.org/10.17344/acsi.2018.4719>

Tong, M., Wang, S., Zhuang, J., Qin, C., Li, H., & Wang, W. (2018). Direct Access of the Chiral Quinoliny Core of Cinchona Alkaloids via a Brønsted

Acid and Chiral Amine Co-catalyzed Chemo- and Enantioselective α -Alkylation of Quinoliny methanols with Enals. *Organic Letters*, 20(4), 1195. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b00118>

Vornholt, T., Leiss-Maier, F., Jeong, W. J., Zeymer, C., Song, W. J., Roelfes, G., & Ward, T. R. (2024). Artificial metalloenzymes. *Nature Reviews Methods Primers*, 4, 79. <https://doi.org/10.1038/s43586-024-00364-w>

Waszkowska, K., Chtouki, T., Krupka, O., Smokal, V., Figà, V., & Sahraoui, B. (2021). Effect of UV-Irradiation and ZnO Nanoparticles on Nonlinear Optical Response of Specific Photochromic Polymers. *Nanomaterials*, 11(2), 492. <https://doi.org/10.3390/nano11020492>

Отримано редакцією журналу / Received: 10.08.25

Прорецензовано / Received: 08.09.25

Схвалено до друку / Accepted: 22.09.25

Vitalii SMOKAL, PhD, Senior Researcher

ORCID ID: 0000-0001-6832-8625

e-mail: vitalii.smokal@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Sergey STUDZINSKY, DSc (Chem.), Assoc. Prof.

ORCID ID: 0000-0003-2497-7409

e-mail: studzynski@knu.ua

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

Hanna SOLODUKHA, PhD Student

ORCID ID: 0009-0001-5561-059X

e-mail: hanna.solodukha@gmail.com

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW QUINOLINE-CONTAINING POLYMETHACRYLATES WITH AZOMETHINE FRAGMENTS

Background. The development of new materials based on azomethine-containing derivatives makes it possible to create highly efficient optical switches, optical waveguides, and photoresists. Polymeric materials with chromophore fragments allow for a reduction in response time and an improvement in the contrast of liquid crystal displays, and are used for optical data storage.

Methods. ^1H NMR spectra (400 MHz) of all compounds were recorded on a Varian Mercury 400 spectrometer in dimethyl sulfoxide (DMSO-d_6) and deuteriochloroform (CDCl_3) relative to tetramethylsilane. Optical absorption spectra of the obtained compounds were recorded on a Perkin-Elmer UV/VIS Lambda 365 spectrometer at room temperature. The kinetics of thermoinitiated radical polymerization were investigated by the dilatometric method. The thickness of holographic media samples was measured using an MII-4 interference microscope.

Results. Quinolin-4-ylmethylene-aminophenols were prepared through a one-step condensation reaction of 4-aminophenols with quinoline-4-carbaldehydes. The corresponding methacrylates were subsequently homopolymerized and copolymerized with the methyl methacrylate by free-radical polymerization method. It was established that the synthesized monomers polymerize at a higher rate than methyl methacrylate, as the chain termination rate decreases due to steric hindrance. The copolymers composition (molar ratio of monomer units in the respective copolymers) was determined by ^1H NMR spectroscopy, and it was found that the calculated compositions were close to the initial monomer ratios. Based on the synthesized azomethine polymers, films for holographic recording were created by applying solutions of the azomethine polymers in 1,2-dichloroethane onto glass substrate.

Conclusions. Experimental results obtained during the thermoinitiated radical polymerization of the synthesized monomers confirm their ability for active homopolymerization. Investigations of the absorption spectra of the synthesized compounds demonstrate individual photosensitivity within the corresponding spectral range.

Keywords: quinoline-containing monomers, radical polymerization, aryl(meth)acrylates, photochemical properties.

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів. Спонсори не брали участі в розробленні дослідження; у зборі, аналізі чи інтерпретації даних; у написанні рукопису; в рішенні про публікацію результатів.

The authors declare no conflicts of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses or interpretation of data; in the writing of the manuscript; in the decision to publish the results.