

УДК 544.25: 544.164:547.415.3

## ПОЛИАЗОМЕТИНЫ. СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ (ОБЗОР)

В.Н. ОВДЕНКО, В.Г. СЫРОМЯТНИКОВ, А.Ю. КОЛЕНДО<sup>+</sup>

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, химический факультет, кафедра ВМС, ул. Владимирская, 60, 01033, г. Киев, Украина.

*Обзор посвящен способам получения, свойствам и применению полимерных азометинов. Обсуждаются как классические поликонденсационные методы и методы радикальной полимеризации, так и некоторые альтернативные, такие как реакция аза-Виттига, окислительной поликонденсации и полимеризация мономеров на матрицах. Рассмотрены случаи, когда азометиновые фрагменты могут быть введены в полимерную цепь в качестве боковых групп путём полимеризации винильных мономеров, или являться фрагментами основной цепи. Проанализированы свойства полимеров с азометиновым фрагментом как в основной, так и в боковых цепях, в связи с особенностями их структуры. Проведен анализ жидкокристаллических, нелинейно-оптических, люминесцентных и электропроводящих свойств полимеров. Показано, что благодаря широкому разнообразию таких полезных свойств как электропроводимость, термическая стабильность, жидкокристаллические, полупроводниковые, люминесцентные и нелинейно-оптические свойства полиазометины уже имеют и могут найти широкое применение как элементы органической (пластиковой) электроники, электрофотографические носители, жидкокристаллические ячейки, в нанокompозитных материалах.*

**Ключевые слова:** основания Шиффа, азометины, полиазометины, нелинейная оптика, жидкие кристаллы.

### Введение

Основания Шиффа или азометины – это продукты конденсации первичных аминов и карбонильных соединений, N-замещенные имины, органические соединения общей формулы  $R^1R^2C=NR^3$ , в которых азот связан с арильной или алкильной группой, но не с водородом. Данный класс соединений был открыт немецким химиком Хьюго Шиффом в 1864 году. Подкласс оснований Шиффа, синтезированных путем конденсации анилина и его производных с карбонильными соединениями, то

есть N-фенилимины, называется анилы. Процесс образования азометинов обратим и равновесие может быть сдвинуто в сторону образования продуктов путем удаления воды. Обычно, это кристаллические или маслообразные вещества, нерастворимые в воде и растворимые в органических растворителях. Часто образование оснований Шиффа является одним из методов защиты функциональных групп в органическом синтезе.

Механизм синтеза азометинов, по сути, двухстадийный:

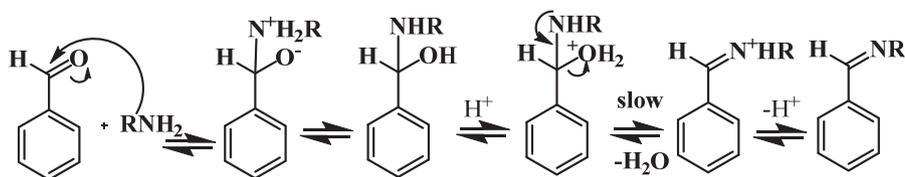


Схема 1 – Образование Шиффовых оснований

Сначала нуклеофильный амин взаимодействует с альдегидом, где углерод карбонильной группы имеет частичный положительный заряд, с последующей потерей протона азотом и протонированием

кислорода.

Чтобы упростить удаление воды, применяют вспомогательные вещества – обычно – кислоты Льюиса (чаще всего это  $ZnCl_2$ ,  $TiCl_4$  и т.п.), которые

<sup>+</sup> Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: akolendo@ukr.net.

ускоряют нуклеофильную атаку аминов на карбонильную группу, а также в качестве дегидратирующих агентов для удаления воды на второй стадии [1]. Образование оснований Шиффа катализируется разбавленными кислотами и обычно происхо-

дит при pH 3–5. Отклонение от этого диапазона pH может влиять на скорость реакции. Азометины ряда альдиминов, как правило, образуются в форме *E*-изомеров [2]:

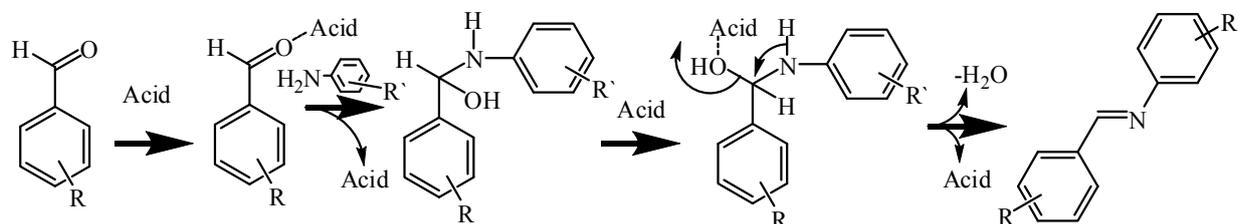


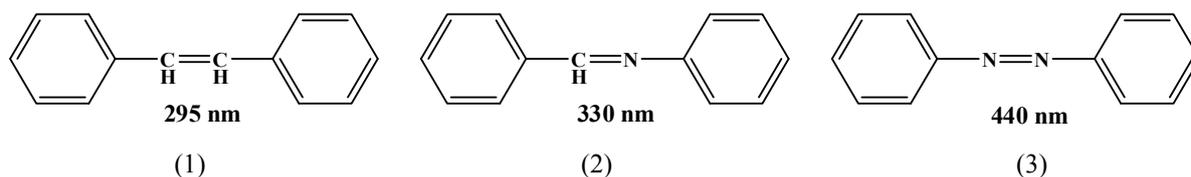
Схема 2 – Механизм кислотного катализа при образовании оснований Шиффа

В публикациях последних лет при синтезе оснований Шиффа в случаях, когда в качестве карбонильной компоненты использовали малоактивные салициловый и 2-гидроксинафталевый альдегиды, для ускорения реакции и повышения выхода азометинов (до 91–99%), в качестве катализатора было предложено использовать соляную, *p*-толуолсульфоновую [3] или муравьиную кислоты [4].

Известно, что условия получения оснований Шиффа зависят от активности исходных реагентов. Если она достаточно высока, образование азометинов происходит легко, например, при кипячении реагентов в спирте. На скорость образования азометинов влияет основность амина. Чем основней амин, тем легче проходит реакция.

Исследования процессов конденсации показали, что быстрее реакция протекает между аминами и *o*-гидроксиальдегидами. Метилированные производные, *n*-изомеры и ариальдегиды с электроноакцепторными заместителями вместо гидроксильной группы, такими как хлор или нитрогруппа, демонстрируют меньшую скорость реакции. Это объясняется наличием в гидроксилсодержащих азометинах внутримолекулярной водородной связи, что повышает их устойчивость и уменьшает скорость обратной реакции [5].

В случае слабоосновных аминов и малоактив-



Основания Шиффа находят большое применение как в медицине [8–14], так и в отраслях, связанных с информационными технологиями [15, 16]. На это указывает около 500 научных работ, опубликованных в последние годы по данной тематике [17]. Азометины используются в качестве пигментов и красителей, катализаторов [18], интермедиатов в органическом синтезе [19], в аналитической химии [20, 21], как полимерные стабилизаторы [22]. Известны примеры их использования для экстракции металлов [23, 24] и получения тер-

ных альдегидов приходится активировать карбонильную компоненту введением катализатора, в качестве которого обычно используют протонную кислоту или кислоту Льюиса, как уже было сказано выше. Вода, выделяющаяся в ходе реакции, может быть удалена из реакционной смеси путем азеотропной отгонки. Также, для уменьшения времени и повышения выхода реакции можно добавлять смесь  $\text{SiO}_2/\text{P}_2\text{O}_5$  [6].

В безводной среде азометины ведут себя как слабые основания, а в водных растворах кислот подвергаются гидролизу с образованием аминов и альдегидов. В щелочных растворах большинство оснований Шиффа являются устойчивыми.

Хроматографическая очистка оснований Шиффа на силикагеле может привести к разложению определенного количества соединения в результате гидролиза [7]. Поэтому лучше проводить очистку азометинов методами кристаллизации.

Структурными аналогами простейшего основания Шиффа, *N*-бензилиденанилина (2), можно считать азобензол (3) и стильбен (1). Хромфорная система азометинов аналогична азобензольной, но максимум поглощения смещен в коротковолновую область спектра. В то же время, по сравнению с аналогичной системой сопряжения в стильбене, для (2) наблюдается bathochromic сдвиг:

мостойких полимеров хелатного типа [25–27] и поликомплексов [28]. Азометиновые красители используются в качестве компонентов для красок при изготовлении синтетических волокон. Так, один из первых синтезированных красителей, мурексид, относится к классу оснований Шиффа. Производные оснований Шиффа используются также в цветной фотографии, выступая в качестве фотографических десенсибилизаторов, то есть для уменьшения чувствительности фотоэмульсий к видимому свету [29].

Полимеры на основе азометинов имеют много полезных свойств, таких как термическая стабильность [30–32], жидкокристаллические свойства [33–36], способность к волоконнообразованию, нелинейно-оптические [37, 38] и люминесцентные свойства [39, 40], электропроводимость [41–43] и способность к хелатообразованию [44, 45]. Полиимины, синтезированные из ароматических аминов и альдегидов, могут быть использованы в качестве полупроводников [46–49].

Таким образом, синтез новых и исследования свойств полиазометинов является одной из весьма актуальных задач современной полимерной науки.

На данный момент обзоры по полиазометинам в литературе представлены довольно широко. Однако, за последние 8 лет опубликованы обзоры, которые посвящены либо отдельным классам полиазометинов (например содержащим фтор [50], фрагмент трифениламина [51–53], комплексам полимерных оснований Шиффа с металлами [54–56]), либо отдельным свойствам азометинов, например, жидкокристаллическим, люминесцентным, нелинейно-оптическим, возможностям применения в фотовольтаике и влиянию тех или иных структурных фрагментов на физико-химические свойства полимеров [50, 57–59]. Но стремительное развитие технологий и расширение возможностей прогнозирования свойств полимерных материалов с учетом уже известных зависимостей в плоскости «структура-свойства» увеличивает необходимость во все более частом обобщении научных данных в виде обзоров. Именно потому подробное рассмотрение и сравнение классических и современных методов синтеза полиазометинов, а также анализ зависимости свойств от структуры основной и боковой полимерной цепи полимеров весьма актуален.

Накопившийся большой фактический материал в области синтеза и использования полиазометинов на данном этапе требует обобщения для дальнейшего целенаправленного проведения исследований, результаты которых будут более эффективны и плодотворны.

В настоящем обзоре опубликованные результаты исследований полиазометинов будут рассмотрены в классической последовательности: достижения в области синтеза, свойства и применение. Далее будут обобщены полиазометины имеющие жидкокристаллические, нелинейно-оптические и электропроводящие свойства.

## Азометиновые полимеры линейной структуры

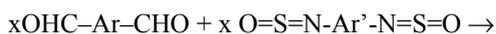
### 1. Синтез и свойства полиазометинов

Сопряженные полимерные основания Шиффа, то есть полимеры с пространственно протяженной  $\pi$ -электронной системой, имеют уникальные физические свойства, недоступные для многих других полимеров. В нейтральной (нелегированной) форме они являются полупроводниками и могут быть использованы в качестве активных компонентов «пла-

стиковой электроники», [60, 61], в полимерных светодиодах [62, 63], полимерных лазерах, фотоэлементах, полевых транзисторах, огнезащитных материалах и т.д. Недавно были опубликованы результаты исследований, демонстрирующие использование полиазометинов в нанокompозитных материалах с углеродными нанотрубками [64–67], в полимерах, способных формировать квантовые точки [68] и материалах с дырочной проводимостью [69]. С их помощью можно проводить исследования ширины запрещенной зоны [70].

Полиазометины с  $-C=N-$  группой в основной цепи получают чаще всего путем поликонденсации диаминов с диальдегидами, хотя возможна и конденсация азометинсодержащих мономеров по группам, отличным от альдегидной и амино-групп [50]. При этом мономеры, имеющие изогнутую структуру, или содержащие длинные алифатические фрагменты, могут конденсироваться как в линейные полимеры, так и в циклические олигомеры [71]. Adams R. и др. синтезировали первый полиимин конденсацией терефталевого альдегида и бензидина, а затем и *o*-анизидина, в 1923 году [72]. В 1938 году Steinkophf W. и Eger N. синтезировали тугоплавкий и плохо растворимый полимер используя реакцию гидразина с тере- либо изофталевым альдегидом [73]. В 1950 году Marvel C. и Hill Y. впервые получили конденсационный сополимер на базе ароматических диальдегидов с *o*-фенилендиамином [74–76]. Но молекулярная масса таких полишиффовых оснований была низкая из-за их малой растворимости в реакционной смеси.

Весьма эффективным (особенно в случае дикетонов) является метод получения полиоснований Шиффа через дисульфинильные производные ароматических диаминов [77].



Реакцию проводят в инертных растворителях, полимеры обычно высаживают в воду.

Полишиффовы основания можно получить также путем поликонденсации мономеров, которые уже содержат азометиновую группу. Но и этот метод может иметь свои трудности. Так, при каталитической самоконденсации 4-гидроксифенил-1,1-азометин-4-нитробензола, электроноакцепторный эффект азометиновой группы увеличивает кислотность фенола, и тем самым уменьшает основность феноксид-иона в ходе реакции поликонденсации, что является причиной низких выходов с умеренными молекулярными массами [78].

Поверхность Au (111), модифицированная йодом, продемонстрировала свою каталитическую эффективность при реакции поликонденсации диаминов с диальдегидами. Азометиновые связи гораздо лучше формируются на поверхности Au (111), чем в растворе. Полимеры, которые могут быть синтезированы с помощью этого метода, не всегда можно

получить с помощью других синтетических процессов в гомогенной среде. Причиной тому может быть их нерастворимость, вызванная, например, отсутствием боковых цепей и ионных групп [79]. Этот метод помогает создавать полимеры с упорядоченной структурой поверхности (рис. 1).

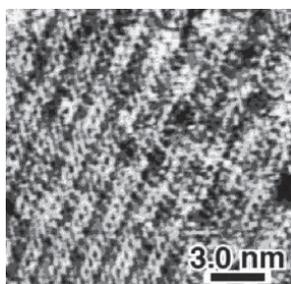
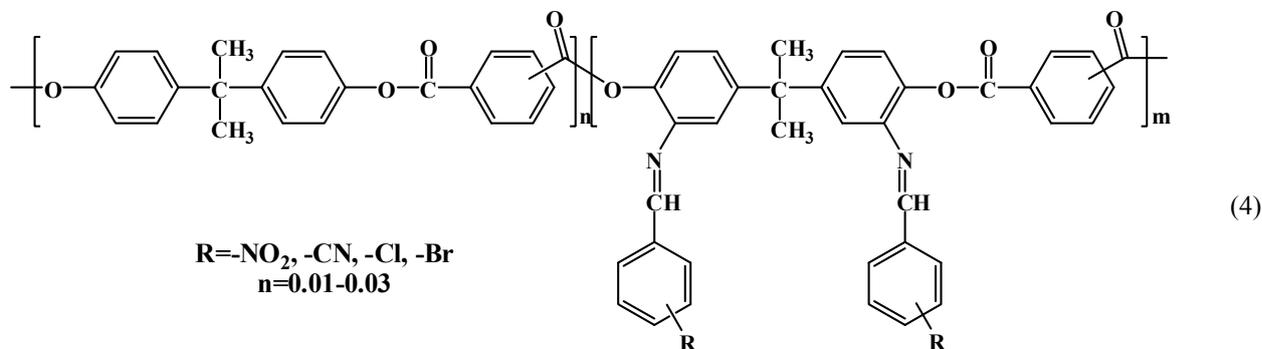


Рисунок 1 – In situ СТМ-изображение упорядоченной полимерной матрицы [79]

Полимеры с азометиновыми хромофорами в боковой цепи можно синтезировать методом радикальной полимеризации [38], поликонденсации [80, 81] или с использованием функционализированных производных эпихлоргидрина [82–87].

Также, для синтеза полиазометинов используют методы окислительной поликонденсации [88], электрополимеризации [89], реакцию аза-Виттига [90, 91], которая является реакцией фосфазенов с карбонильными соединениями [92–94].

При получении полишиффовых оснований ме-

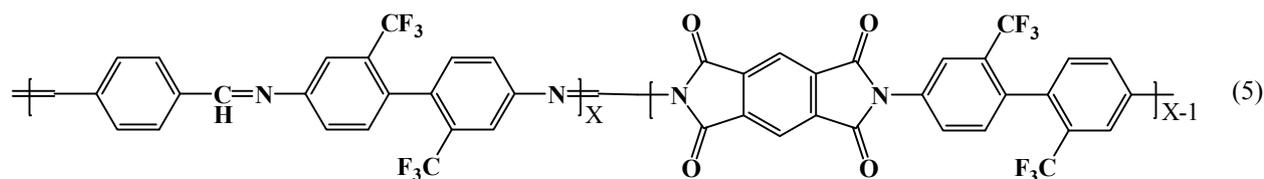


Чаще всего, в качестве жидкокристаллических (ЖК) и нелинейно оптических (НЛО) материалов на основе азометинов используют сопряженные мономеры/полимеры, в которых связь  $-\text{C}=\text{N}-$  находится между двумя ароматическими системами. Но, в то же время, это причина главного из возможных недостатков азометиновых полимеров – их плохой растворимости. Из-за сильного взаимодействия «цепь-цепь», возникающей из-за полярности  $-\text{C}=\text{N}-$  связи, значительное количество полимерных оснований Шиффа нерастворимо или малорастворимо во многих органических растворителях, а отсутствие гибкости в макромолекуле еще больше способствует этому.

Включение гексафторизопропилиден-бис(п-феноксифенил)овых фрагментов или объемных флуоренильных групп в состав полимера способ-

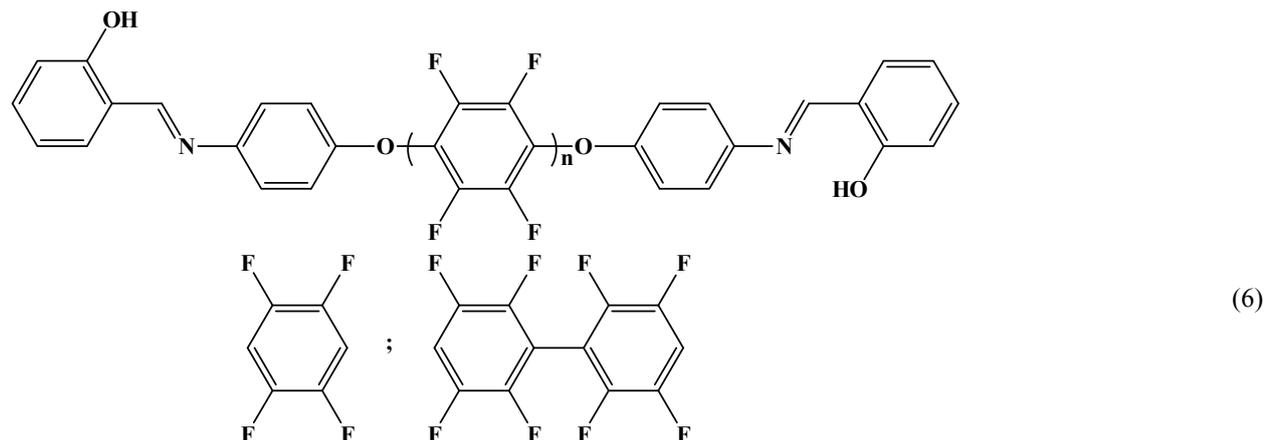
ствует увеличению растворимости полимеров [97–99]. Поэтому возможным вариантом для создания растворимых полимеров с рядом таких полезных свойств, как термическая стабильность, низкий коэффициент термического расширения, достаточно высокие значения температуры стеклования  $T_g$  (более 300 °С), очень низкое водопоглощение, прочность и высокий модуль упругости при растяжении является использование в качестве сомономеров 2,2-бис [4-(4-аминофенокси)фенил]гексафторпропана или 2,2-бис(трифторметил)бензидина с терефталевым или пиромеллитовым ангидридом. Хотя для полимера (5) простого процесса литья может быть недостаточно, чтобы структура главной цепи проявляла четко выраженную в плоскости ориентацию [100].

На оптические характеристики полимеров влияет как количество хромофорных фрагментов, так и положение электронодонорных или электроноакцепторных групп относительно фотоактивной  $-\text{C}=\text{N}-$  группы. Увеличение концентрации хромофорных групп в полимерной матрице приводит к увеличению показателя преломления. Положение замещения характеристической группы в боковой цепи ароматического кольца не имеет никакого влияния на значение показателя преломления, но оно влияет на значение коэффициента поглощения. Так, для полиарилата (4), синтезированного поликонденсацией производных бисфенола А с фталатами, самые низкие значения показателя преломления были получены для замещения в *орто*-положении, а высокие для замещения в *мета*-положении [96].



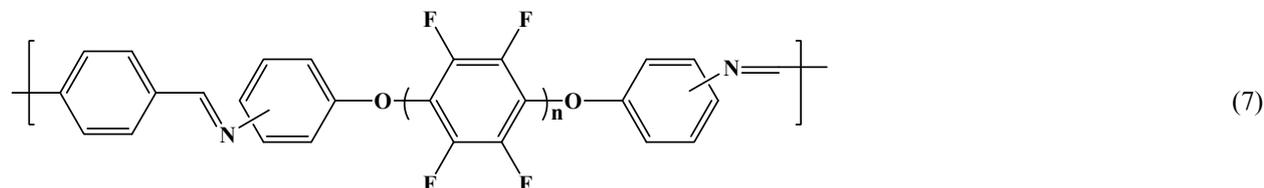
Введение фтора не только в элементы боковой цепи, но и замещение им водорода в ароматических фрагментах способствует значительному улучшению растворимости полимеров. Так, азометин (6) имеет намного большую растворимость, чем его не-

фторированный аналог. При этом следует отметить, что замена 4,4'-тетрафторбензольного фрагмента на 4,4'-октафторбифенильный также увеличивает растворимость благодаря некопланарности колец бифенила [101–103].



В случае, когда в полимере (7) азометиновая группа расположена в *мета*-положении к кислороду растворимость также возрастает [104]. Влияние положения азометинового фрагмента в ароматическом

ядре проявляется так же в жидкокристаллических свойствах полимера (7) – в случае *мета*-изомера они лучше [105].

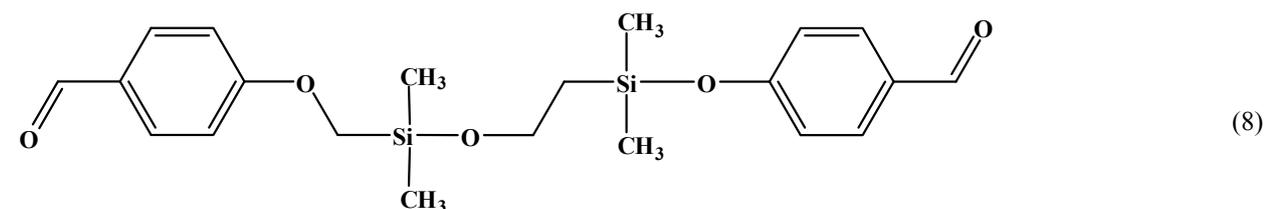


Влияние положения азометинового фрагмента в ароматическом ядре проявляется так же в жидкокристаллических свойствах полимера (7).

лы, было показано уменьшение растворимости при переходе от азометинов к азобензолам [109].

Наличие тиомочевинной связи в полимерной цепи эффективно повышает растворимость полимеров без ухудшения их термической стабильности [106, 107]. Такой подход может способствовать разработке растворимых и устойчивых к действию повышенных температур полимеров с электропроводящими свойствами [108]. При сравнении растворимости арилиденных полимеров, в состав основной цепи которых входили азометины или азобензо-

Еще одним способом улучшить растворимость полиазометинов является введение силоксанового фрагмента в состав основной цепи. Так, Racles C. и соавторы синтезировали способный к конденсации с диаминами бис(формил-*n*-феноксиметил)силоксан (8) с силоксановыми мостиками между ароматическими системами [110]. Но одной группы Si–O–Si не было достаточно, чтобы получить легко растворимый полимер.



Даже попытка уширить гибкую компоненту макромолекул путем сополимеризации диальдегида с силоксановыми диаминами не дала ожидаемых резуль-

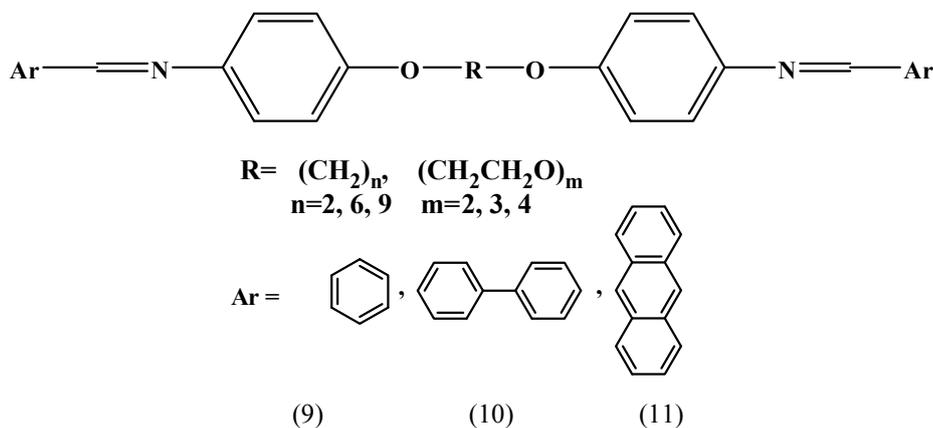
татов. Улучшение растворимости наблюдалось лишь при использовании олигомерного силоксанового диальдегида с шестью Si–O–Si звеньями. Полученные по-

лимеры демонстрировали свойства термотропных жидких кристаллов с нематической мезофазой.

Для улучшения физико-химических свойств полиазометинов можно использовать также методы нехимической модификации – например, создание систем “гость-хозяин” в процессе поликонденсации. Движущей силой образования комплексов является суммарное множество ван-дер-ваальсовых, гидрофобных взаимодействий, Лондоновских дисперсных сил, водородных связей и т.д. Одним из наиболее часто используемых органических модификаторов, способных менять физические свойства полимеров, являются ротаксаны, в качестве которых чаще всего используют  $\beta$ -циклодекстрин. Взаимодействие протонов ротаксана с полимерной компонентой можно зафиксировать с помощью методов ИК- и  $^1\text{H}$ -ЯМР спектроскопии [111]. Комплексы полиазометин-ротаксан более гигроскопичны и растворимы в полярных растворителях, чем чистый полиазометин [112, 113].

Полиазометины с иминогруппой в основной цепи могут содержать гетероциклические ядра, такие как фуран [114–116], тиофен [60, 117, 118], 1,3,4-тиадиазол [47, 51], 1,3,4-оксадиазол [48, 119], тиазол [120] и т.д. Такие соединения часто сочетают свойства  $-\text{C}=\text{N}-$  группы (хелатообразование, фотоизомеризация) и гетеросоединений (электропроводимость, НЛО свойства).

Сочетание свойств азо- и азометиновой групп в одном полимере также может помочь в создании многофункциональных материалов. Например, ЖК-полиазометины могут приобрести люминесценцию [121].



Введение в молекулу гетероциклических фрагментов, влияющих на величину и направление дипольного момента, полярность и поляризуемость, в некоторых случаях позволяет улучшить оптические свойства жидкого кристалла. Но значение боковых заместителей в основной цепи также нельзя недооценивать. Так, в поли(азометин-эфире) на базе тиазольного фрагмента (12), в главной цепи присут-

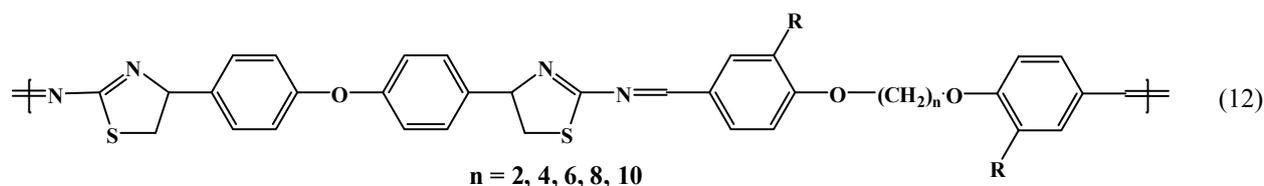
## 2. Полиазометины с жидкокристаллическими свойствами

Соединения, содержащие в своем составе молекулы с азометиновым фрагментом, во многих случаях проявляют ярко выраженную склонность к существованию в ЖК-состоянии, и являются наиболее широко распространенным классом мезоморфных соединений.

Азометиновая связь способствует ориентации дипольных моментов вдоль полимерной цепи в полимерных основаниях Шиффа, в основном, из-за различий в электроотрицательности между атомами азота (3,1) и углерода (2,5). Вибрации функциональных групп тесно связаны с окружающей средой, следовательно, молекулярная геометрия, меж- и внутримолекулярные взаимодействия отвечают за различные виды упаковки молекул.

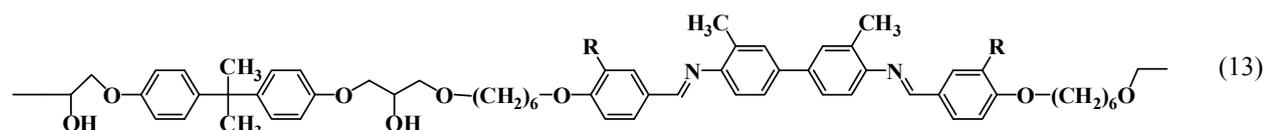
На примере димеров (9–11) было исследовано влияние полядерных ароматических систем на ЖК-свойства азометинов [122]. Так, соединение (10), содержащее фрагменты бифенила, в большинстве случаев демонстрирует наличие энантиотропной нематической ЖК фазы со сменными диапазонами мезофазы, в зависимости от гибкости применяемых ароматических диаминов. Соединение (11), содержащее остатки антрацена, не имеет жидкокристаллической фазы вообще. Но оно, как правило, формирует аморфную фазу при охлаждении с изотропной жидкой фазой и может быть полезным для оптоэлектронных устройств благодаря наличию фрагментов антрацена.

вуют гетероциклические тиазольные фрагменты. Варьирование заместителя R определяло наличие или отсутствие мезофазы. Оптическая микроскопия показала наличие ЖК фазы для полимера с заместителем  $\text{R} = \text{H}$ , в то время как полимер с  $\text{R} = \text{OCH}_3$  не показал двойного лучепреломления, демонстрируя таким образом прямые доказательства отсутствия мезоморфного поведения [80, 120].



Подтверждением негативного влияния заместителей типа метокси-группы может служить также намного большая стабильность мезогенов в эпоксидных полимерах (13) на основе *n*-гидроксибенальдегида, по сравнению с их винилиновыми

аналогами [123]. В то же время, полиазометины на основе ванилина имеют меньшую термическую стабильность, чем их незамещенные бенальдегидные аналоги, что вызвано высокой кристалличностью первых [124].

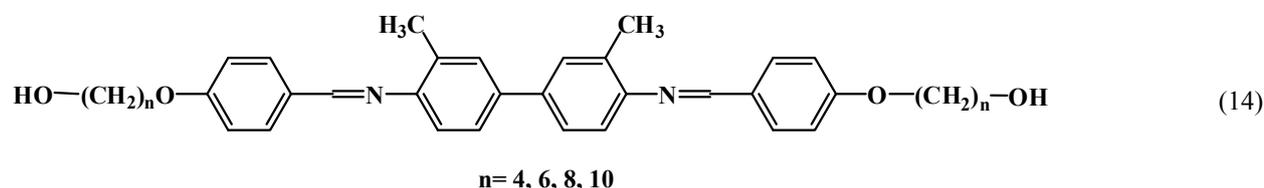


Боковой заместитель  $-\text{OCH}_3$  уменьшает межмолекулярное притяжение, а, следовательно, и затрудняет образование жидкого кристалла. Поэтому неудивительно, что когда боковые заместители, такие как метокси-группа, находятся в *орто*- или *мета*-положении центральной ароматической системы, наблюдаются тепловая депрессия и неустойчивость мезофазы. Adams R. определил, что в случае бифенильных фрагментов, заместители можно расположить в соответствии с создаваемыми пространственными затруднениями в следующий ряд:  $-\text{CH}_3 > -\text{Cl} > -\text{OCH}_3 > -\text{F}$  [125].

$-\text{OCH}_3$  группами в *мета*-положении ароматической системы ослабление межмолекулярных взаимодействий способствует повышению стабильности мезофаз [126]. Этот эффект может быть связан с общим анизотропным расширением молекулы и возможным влиянием на кооперативную упаковку, необходимую для мезофазы [127]. К тому же, при этом наблюдается батохромный эффект.

Хотя есть и исключения, когда у соединений с

Важным фактором является общая длина алкильных заместителей. Это можно продемонстрировать на примере азометинсодержащих диолов (14), которые могут служить интермедиатами для синтеза ЖК-полиазометининов.



Жидкокристаллические свойства не проявляют только диолы с  $n = 4$ . Диолы с  $n = 6$  и  $n = 10$  имеют

энантиотропную нематичную фазу, а с  $n = 8$  – смектическую мезофазу [128], как это показано на рис. 2.

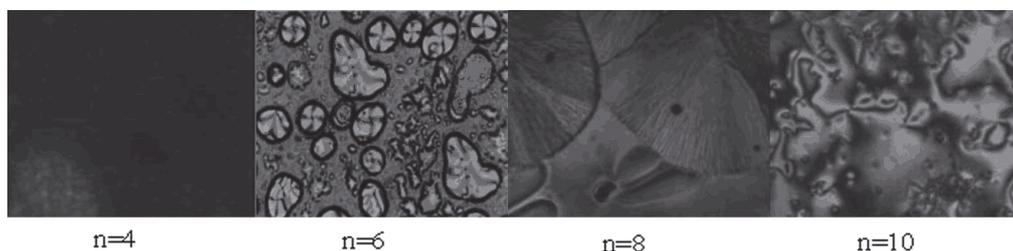


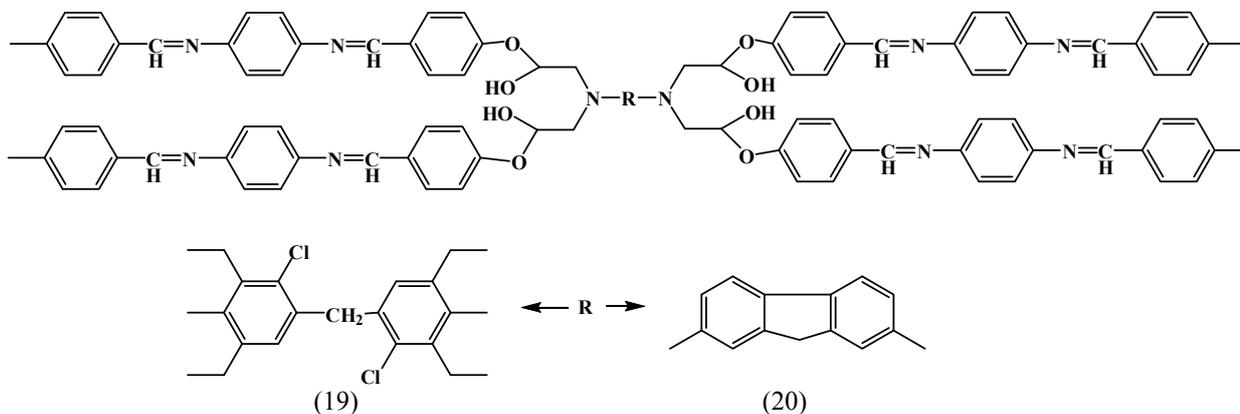
Рис. 2. Фотографии жидкокристаллических структур азометинсодержащих диолов с разной длиной алифатических спейсеров [119]

Жидкокристаллические полимерные азометины могут проявлять также термолюминесценцию. Ее интенсивность зависит от химической структуры и формы исследуемых соединений. Наибольшее значение интенсивности термолюминесценции наблюдается для звездообразных соединений и полиа-

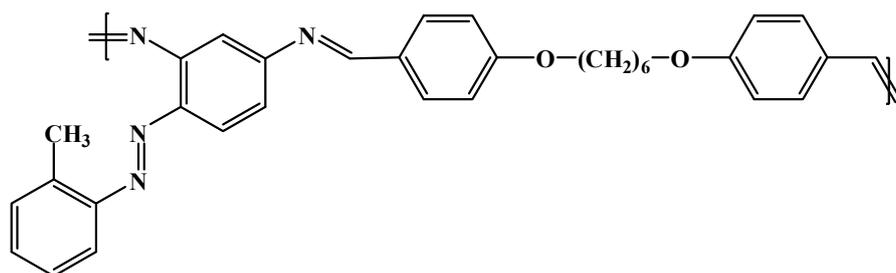
зометининов (15) и (16) с фрагментами поли(1,4-бутандиол)-бис-(4-аминобензойной кислоты) [129]. Еще одним возможным аспектом использования этих термотропных полимеров является оптоэлектроника (светодиоды и солнечные батареи) [49].



Міја А. и Cascaval С. исследовали возможность создания разветвленных звездообразных эпоксидных ЖК на основе бифункционализованных азометинов [85]. Центральный фрагмент, остаток диамин, имеет большое влияние на структуру и текстуру конечного продукта. Так, для соединения (19) можно наблюдать образование смектической струк-



ЖК-полимеры можно создавать также путем комбинирования разных хромофорных групп в составе одного полимера. Так, полимер (21) комбинирует



(21)

### 3. Нелинейно-оптические свойства полиазометинов

За последние два десятилетия возрос интерес к разработке  $\pi$ -сопряженных органических соединений из-за их широкого применения в различных отраслях техники, таких как молекулярные проводники, жидкие кристаллы, электронные и оптоэлектронные устройства, нелинейно-оптические (НЛО) материалы [1, 6, 88, 144, 145].

Линейные и нелинейные оптические свойства хромофоров зависят как от их химического состава, так и от геометрических особенностей системы  $\pi$ -электронов. Геометрическая длина или размерность активной  $\pi$ -системы имеют такое же большое влияние на оптическую нелинейность, как и химическая природа заместителей, которые меняют волновые функции, способствующие линейной и нелинейной оптической поляризуемости. Модуль второго порядка гиперполяризуемости  $\beta$  линейных сопряженных хромофоров значительно увеличивается с увеличением геометрической длины молекулы. Кроме того, характер связи  $\pi$ -системы и асимметрия электронной системы, вызванная донорно-акцепторным замещением, преимущественно в пара-пара' положение, являются определя-

ющими для оптической нелинейности. Структура (20) демонстрирует гетерогенную структуру без ЖК свойств. Диффузное влияние среды становится важным при высоких напряжениях, когда реакционная система испытывает ориентацию и ускорение твердения в весьма упорядоченную смектическую фазу. Полидоменная структура способствует высокой устойчивости к растрескиванию [13].

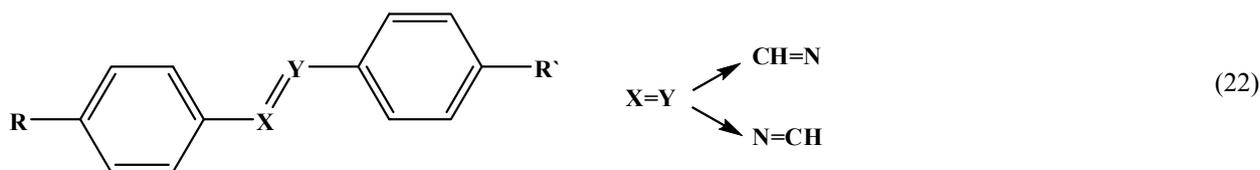
в себе свойства как боковой азо-группы, так и входящей в состав основной цепи азометиновой группы.

ющим для оптической нелинейности.

Оптическая нелинейность мономеров и полимеров, содержащих азометиновый фрагмент в своем составе, связана с большой гиперполяризуемостью  $\beta$  в связи с делокализацией облака электронов [46]. Такие полимеры, содержащие конъюгированные цепи, могут быть использованы в качестве электронных, оптико-электронных (оптические переключатели) и фотонных материалов [46, 146].

Сопряжение, планарность и длина фотоактивного элемента определяют величину приведенного дипольного момента. Асимметричность электронной среды достигается за счет использования донорных (амино-, метил- и т.д.) и акцепторных (галогено-, нитро-, циано-, и т.д.) групп. Для линейной молекулы размещение этих заместителей на противоположных концах сопряженной системы придает направленность индуцированному дипольному моменту.

Дипольный N-(R-салицилидено)-R'-анилин (22), где R и R' являются, соответственно, электронодонорным и электроноакцепторным заместителями, характеризуется значительной гиперполяризуемостью, что обуславливает наличие НЛО свойств [147–149].



Продукты конденсации 1,8-диаминонафталина с салициловым альдегидом также могут быть использованы для получения полимерных оптических материалов и проводников [147]. Чаще всего это виниловые полимеры, способные к комплексообразованию.

Доменные функционализированные полимеры, как правило, демонстрируют отличные НЛО свойства, такие как высокий электрооптический коэффициент и низкие оптические потери, но показывают плохую стабильность во времени из-за разориентации после снятия электрического поля [150]. Сшитые полимерные системы обладают достаточно стабильными НЛО свойствами второго порядка [151]. Поэтому эффективным может быть использование системы «гость-хозяин», где хромофор с НЛО свойствами используется как гость, а полимер выступает в качестве хозяина. Оба компонента системы должны быть функционализированными, чтобы сшивание стало возможным. Система может иметь доменную структуру и способность к фотосшиванию в поляризованном состоянии, производя материал с устойчивой оптической нелинейностью. Также азометиновые полимеры могут быть эффективными материалами с НЛО свойствами третьего порядка [152].

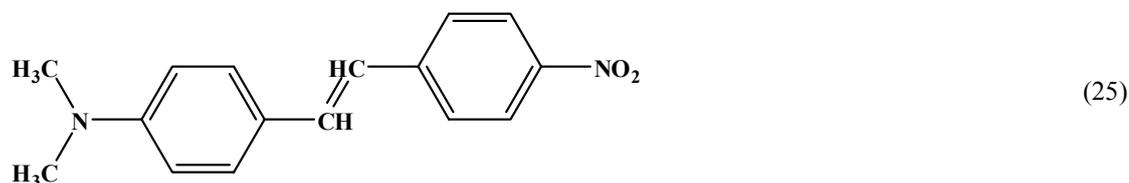
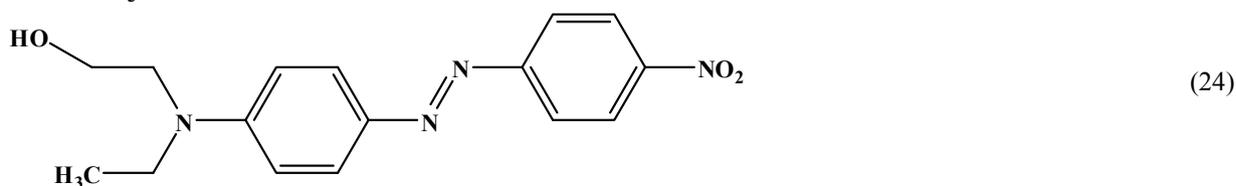
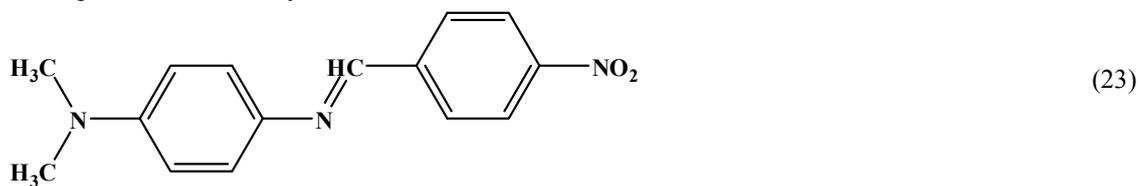
Случайность связывания в процессе сополимеризации и асимметричность расположения боковых заместителей полимера может привести к значительному увеличению оптической нелинейности [153].

Самый простой способ изготовления НЛО материала – это легирование готового полимера красителями с НЛО свойствами [154]. Однако, лишь ограниченное количество красителя может быть растворено в полимерной матрице до начала сегрегации. Кроме того, интенсивность генерации второй гармоники легированных систем уменьшается в от-

носительно короткий промежуток времени из-за подвижности допанта и/или полимерной матрицы после дипольного выравнивания при воздействии поля [155, 156]. Также достаточно распространены такие проблемы, как разделение фаз и неоднородности в дисперсии. С другой стороны, ковалентное связывание единиц НЛО допанта в полимерной матрице демонстрирует преимущества по сравнению с простой системой легированного полимера. Этот тип полимеров может поддерживать значительно большую плотность блоков с НЛО свойствами без сегрегации и способен выдерживать воздействие гораздо больших полей. Кроме того, полимеры с ковалентным связыванием демонстрируют значительно более длительное хранение эффектов генерации второй гармоники (ГВГ) после приложения поля [157, 158].

Несмотря на то, что НЛО хромофоры, содержащие  $\text{C=N}$  связь в сочетании с различными донорными и акцепторными системами, достаточно известны, они относительно мало распространены по сравнению с системами, содержащими азоспейсеры.

Singer K. и соавторы определили, что значение гиперполяризуемости первого порядка  $\beta_0$  для азометина (23) составляет  $37 \cdot 10^{-30}$  esu, [159] что лишь на  $\sim 30\%$  ниже аналогичных показателей для Disperse Red (24) ( $47 \cdot 10^{-30}$  esu) и функционализированного стильбена (25) ( $50 \cdot 10^{-30}$  esu). Скорее всего, это обусловлено тем, что (23) менее одноплоскостной, чем его аналоги (24) и (25). По сравнению с изоэлектронными полиариленилвиниленами, полиазометины имеют плохую делокализацию электронов в полимерной цепи из-за некомпланарности иминной связи  $\text{C=N}$  и ароматических фрагментов.



В то же время, вращение вокруг оси молекул может привести к исчезновению молекулярной гиперполяризуемости  $\mu\beta$ . [160] Небольшое увеличение показателя  $\mu\beta$  наблюдается при замене группы атомов СН на N.

Как видно, во всех трех модельных соединениях (23–25) присутствует нитро-группа. Известно, что введение  $-\text{NO}_2$  группы в ароматические ядра «аминной» части азометинов способствует смещению полосы поглощения в длинноволновую область и увеличению коэффициента молярного поглощения. Происходит наложение полосы азометинов на соответствующую полосу в нитроанилиновом фрагменте. Это свидетельствует о значительном взаимодействии нитрогруппы с неподеленной парой электронов азота  $-\text{C}=\text{N}-$  группы.

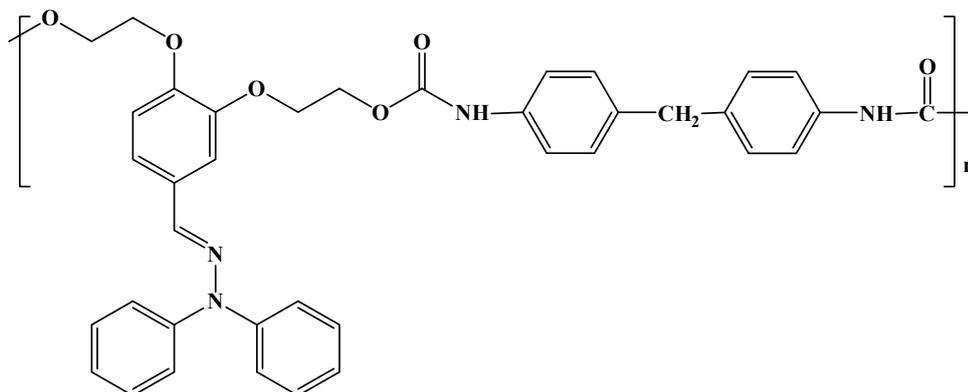
Положение донорных и акцепторных групп в ядрах азометинов также имеют существенное влияние на значения  $\beta$ , [153] что отображено в табл. 1.

Генерацию второй гармоники могут демонстрировать также полиуретаны и индолсодержащие виниловые полимеры [162, 163], в которых мостик  $-\text{C}=\text{N}-$  не расположен непосредственно между двумя ароматическими системами. Взаимодействие фени-

льного фрагмента через иминную группу с N,N-дифенилом также характеризуется значительным дипольным моментом. Полиуретан (26) проявляет две из наиболее важных для своего класса особенностей – хорошую растворимость и высокую термическую стабильность генерации второй гармоники за счет стабилизации дипольного выравнивания НЛО хромофора [164].

Таблица 1 – Влияние положения заместителей на величину гиперполяризуемости  $\beta$

R	R'	$\beta \times 10^{-30}$ esu
2-OH	3-Cl	113
2-OH	4-Cl	2141
3-OH	3-Cl	153
3-OH	4-Cl	587
4-OH	3-Cl	139
4-OH	4-Cl	819

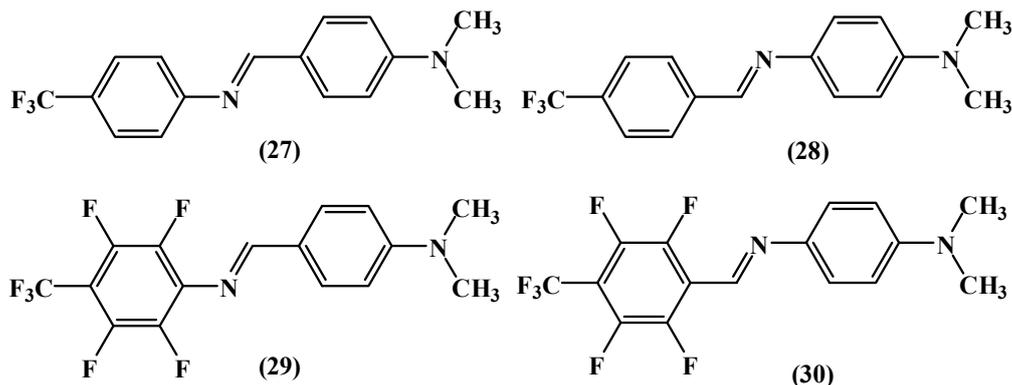


(26)

Лучшего результата можно достичь только с помощью кросс-линкеров [165]. Наличие индола в боковом спейсере полиметакрилата обеспечивает отличные фотопроводящие свойства [166].

$\text{CF}_3$ -группа не менее эффективный акцептор, чем нитро-группа, и поэтому фторсодержащие хромофоры также могут быть полезными для создания нелинейно-оптических материалов, в том числе со свойствами термотропных жидких кри-

сталлов [167]. Для изображенных фторсодержащих оснований Шиффа (27), (28) и (30) показатели  $\beta_0$  соответственно, 32,4, 26,7 и  $48,4 \times 10^{-30}$  esu. [168] Дипольный момент уменьшается при переходе от соединения (27) до (28). Для полифторированных азометинов (29) и (30) значение  $\beta_0$  почти совпадает со значением гиперполяризуемости для Disperse Red.



(27)

(28)

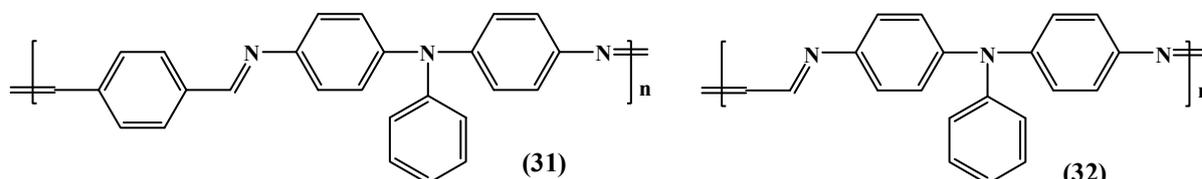
(29)

(30)

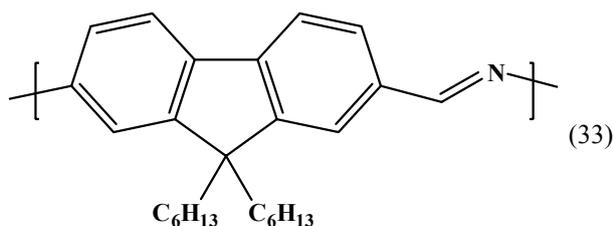
При фторировании хромофоров поляризуемость первого порядка и, следовательно, линейный показатель преломления, могут быть изменены без потери НЛО восприимчивости [169]. Квантово-химические расчеты показывают, что фторирование приводит к большей планарности молекулярных структур, которые, в свою очередь, имеют больше сопряжения и более высокую гиперполяризуемость.

Замещение атомов водорода на атомы фтора в боковых алкильных заместителях акрилатов (метакрилатов) в азометинсодержащих сополимерах приводит к снижению фотоиндуцированного двойного лучепреломления в связи с увеличением жесткости конструкции [170]. Но в свою очередь замещение атомов водорода в арильном фрагменте главной цепи увеличивает термостабильность, не ухудшая видимым образом ЖК свойств полиазометинов.

Также большое значение имеет положение азота в иминной группе. Если азот находится ближе к донорной части молекулы, плоскостность выше, чем при близком расположении к акцепторной части. Именно поэтому наблюдается увеличение длины волны поглощения и гиперполяризуемости для красителя (29) по сравнению с красителем (27), и для красителя (30) по сравнению с красителем (28). Обычно азокрасители имеют более высокую гиперполяризуемость, чем азометиновые хромофоры. Но для фторированного азометинового красителя (30) показатель  $\beta_0$  близок к таковому для азобензолов. Это указывает на схожесть плоскостности азокрасителей и фторированных азометинов.



Полиазометины обычно не проявляют флуоресцентные свойства из-за собственного тушения флуоресценции. Farcas A. предложил синтез ротаксансодержащего полиазометина с циклодекстриновыми макроциклами, нанизанными на главную полимерную цепь. Сравнение флуоресцентных свойств полимеров с и без ротаксанового фрагмента показали появление флуоресценции. Флуоресценция возникла за счет появления эффекта клетки, который обеспечил ротаксан [167].



Флуоренсодержащие полимеры (33), получаемые путем самоконденсации так называемых автомеров (мономеров, содержащих amino- и альдегидные группы одновременно и способных к самокон-

Заместители влияют также на термическую стабильность НЛО материалов. Доказано, что азометины с изопропоксигруппой в качестве заместителя имеют лучшую термостабильность и более высокие показатели  $\chi^{(3)}$ , нежели с изопропильной [171].

Азометинсодержащие полимеры также могут проявлять фотопроводимость. Для полиазометинов на основе ароматических diketонов и диаминов были исследованы электрофотографические характеристики их плёнок. Показано, что, в целом, они ниже, чем у плёнок из производных карбазола, однако могут быть повышены введением в слои различных электроноакцепторов, например (11–17%) тринитрофлуоренона или динитродибензоила [172]. Применение тринитрофлуоренона позволяет увеличить светочувствительность на 3 порядка – до  $1000 \text{ лк}^{-1}\text{с}^{-1}$  [173].

Известно, что трифениламин является фотопроводником, который может быть использован в электрооптических ячейках. Синтезировав полимер, в состав главной цепи которого будут входить как трифениламиновые фрагменты, так и способные к изомеризации азометиновые, можно получить материалы с хорошими показателями двойного лучепреломления, пригодные для использования в качестве оптических носителей информации [174]. Варьированием ароматических и алифатических фрагментов альдегидной компоненты можно улучшить термическую и ориентационную стабильность полимеров, таких как (31) и (32).

денсации), демонстрируют один из лучших среди сейчас существующих для полиазометинов квантовый выход флуоресценции [176]. Подобные полиоснования Шиффа уже зарекомендовали себя как электролюминесцентные устройства белого света [177].

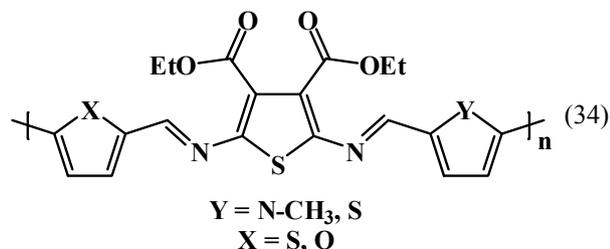
#### 4. Электропроводящие свойства полиазометинов

Полимеры с электрической проводимостью могут найти широкое практическое применение в качестве электродов, микроэлектронных устройств, катализаторов для фотоэлектрохимических процессов, органических батарей и электрохромных устройств отображения изображения (устройства вывода графики) [144]. К таким материалам можно отнести и полимерные основания Шиффа, которые изоэлектронны с поли(*n*-фениленвинилен)ом (poly-*p*-phenylene vinylene, PPV), который является наиболее известным электролюминесцентным полимером [178]. Их оптический барьер обычно выше (как правило, в диапазоне  $2,0 \pm 2,8 \text{ эВ}$ ), чем в соответствующих производных PPV. Это указывает на мень-

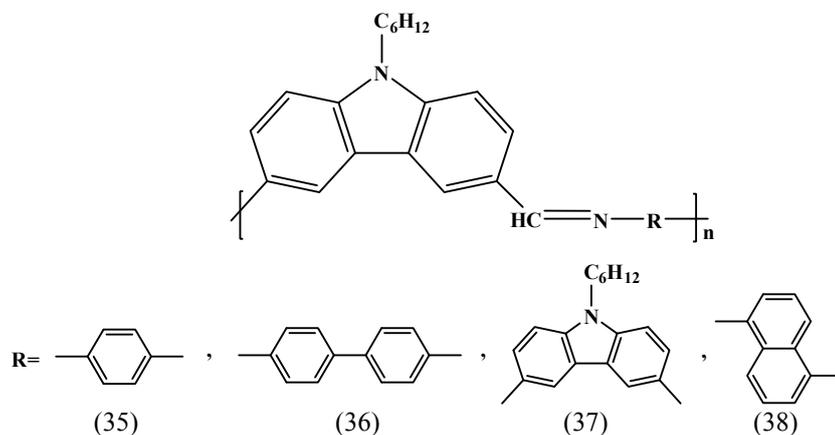
шую конъюгированность полимерных оснований Шиффа по сравнению с полимерами, которые принадлежат к семейству PPV, что совершенно не снижает перспективность полиазометинов [179].

Азометины и сами по себе могут проявлять электропроводящие свойства [41]. Введение в состав основной цепи фрагментов тиофена, который считается одним из лучших материалов для создания электропроводящих полимеров [180], позволяет создать электропроводники нового класса. Они сочетают в себе термо- и фото- свойства полиазометинов и проводящие свойства политиофена [181]. Но политиофеназометины могут демонстрировать специфические механические свойства, поэтому нуждаются в особой технике обработки [182].

Dufresne S. и Skene W. синтезировали полимер с несколькими гетероциклическими фрагментами между азометиновыми группами. А именно, несимметричные  $\pi$ -обогащенные конъюгированные полиазометины (34), состоящие из тиофена, пиррола и фурана [183].



Фотофизические исследования новых  $\pi$ -донор-донорных сегментированных соединений, та-



Полупроводниковые полимеры, содержащие  $\alpha$ - или  $\beta$ -циклодекстриновые кольца, “нанизанные” на главную цепь полимера, могут быть синтезированы в растворе методом поликонденсации терефталевого альдегида,  $\alpha$ - или  $\beta$ -циклодекстрина и 1,4-фенилендиамин [187]. По сравнению с линейными полимерами данного типа без ротаксана, этот полимер более гигроскопичный и растворимый в полярных растворителях, как уже было сказано выше об его аналогах. Электропроводность синтезированных полимеров ниже, чем  $5,6 \cdot 10^{-9}$  Ом·см<sup>-1</sup>.

Достичь высоких показателей проводимос-

тих как (34), показали, что их синглетное возбужденное состояние лишь частично деактивируется внутренней конверсией, в отличие от других тиофеносодержащих аналогов азометиновых полимеров. Исследование температурно-зависимой стационарной и временно-разрешенной эмиссии обнаружило, что для несимметричных соединений эффективная интеркомбинационная конверсия  $S_1 \rightsquigarrow T_1$  способствует заселению триплетного уровня. Это состояние быстро исчезает за счет эффективного безизлучательного самогашения.

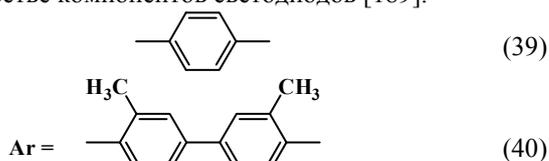
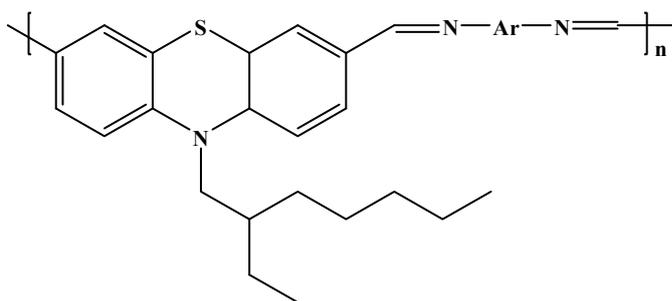
У полиазометинов содержащих N-метилпиррол, увеличена делокализация электронов по сравнению с фурановым и тиофеновым аналогами, что приводит к внутримолекулярному переносу заряда в системе  $\pi$ -донор-донор-акцептор. Перенос заряда происходит к  $\pi$ -обедненному фурановому фрагменту [183].

Еще одними потенциальными проводниками можно считать карбазолсодержащие полишиффовы основания (35–38), так как электропроводящие свойства карбазола известны давно [184]. Полимеры такого типа хоть и имеют не очень высокие значения молекулярной массы (до  $\sim 6000$ ), но отличаются хорошей термической стабильностью и растворимостью в большинстве органических растворителей [185]. Полимерные основания Шиффа аналогичной структуры, функционализированные ротаксаном, являются изоляторами, но могут быть превращены в полупроводники путем легирования иодом [186].

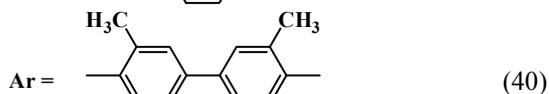
ти для полимерных азометинов можно путем наполнения их наноразмерными частицами электропроводящих материалов, например, серебром. Чем большее количество серебра взаимодействует с полимером, тем выше будет проводимость полиазометина. Серебро взаимодействует в первую очередь с ароматическими фрагментами и  $-C=N-$  группой. Но степень этих взаимодействий ограничена – когда концентрация серебра в полимере достигает предельного значения, увеличение проводимости при увеличении концентрации серебра становится непропорциональным [188].

Фенотиазиновые полимерные основания Шиффа (39–41) демонстрируют хорошую дырочную

проводимость, поэтому могут быть использованы в качестве компонентов светодиодов [189].



(39)



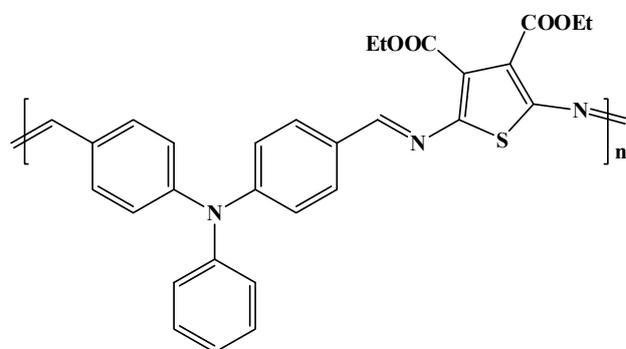
(40)



(41)

При замене фенотиазинового фрагмента на карбазольный наблюдается ухудшение оптических свойств, так как полимер, содержащий фенотиазиновую группу в основной цепи, демонстрирует лучшую дырочную проводимость, чем карбазолсодержащий [190].

Недавно был описан первый пример стабильного на воздухе и водостойкого рабочего электрохромного устройства, полученного из полиазометина (42) на основе 4,4'-диформилтрифениламина и производного 2,5-диаминотиофена.

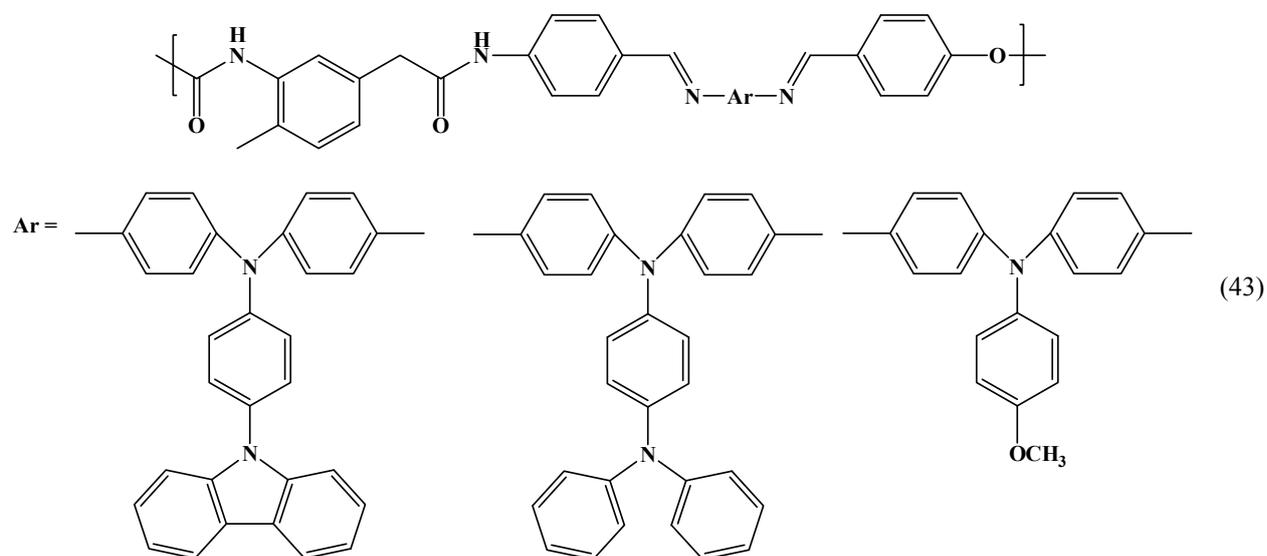


(42)

Хотя производительность устройства несколько меньшая чем тех, что были получены ранее из других электроактивных сопряженных полимеров, однако это является доказательством правильности концепции, согласно которой полиазометины могут быть использованы как электрохромные материалы [191]. Спектроэлектрохимические исследования подтвердили, что полиоснования Шиффа (42) выдерживали умеренный рабочий цикл

окисления/нейтрализации без усталости цвета или разложения полимера [191].

Также описан ряд электрохромных полиуританов (43), также содержащих фениламиноновый фрагмент, показавших в ходе эксперимента по циклической вольтамперометрии хорошую обратимость процесса и воспроизводимость. Полимеры также проявляют хороший фотоэлектрический отклик на включение/выключение света [51].



(43)

### Азотетинные полимеры изогнутой структуры

Согласно рекомендации ИЮПАК [52], изогнутые (бананообразные, бумерангоподобные) молеку-

лы состоят из двух мезогенных групп, связанных через центральную жесткую группу таким образом, чтобы не иметь линейной структуры (схема 3):

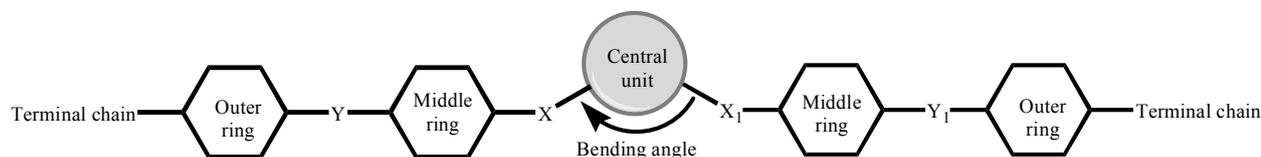


Схема 3 – Структура изогнутых молекул

Изогнутые азотетины уже зарекомендовали себя как перспективные соединения для создания жидкокристаллических [192–198], нелинейно-оптических полимеров, антибактериальных препаратов [53, 54], солнечных элементов [55], фото- и электропереключателей [56], материалов для селективного определения ионов металлов.

В качестве центрального фрагмента чаще всего используют 1,3-дизамещенные бензолы [59, 199–201] и 2,7-дизамещенные нафталины [202–205]. Но есть множество возможностей для изменения центрального кольцевого фрагмента, когда сохраняется угол изгиба молекулы около 120 °С. Возможные варианты – замена бензольного кольца на 2,5-дизамещенные 1,3,4-оксадиазол, 2,5-дизамещенный тиофен [206], 2,6-дизамещенный пиридин [207–209]. Для последних двух соединений, как правило, хара-

ктерны смектические и нематические мезофазы.

Мезогенные группы могут быть соединены также с помощью спейсера. Thisayukta J. и др. произвели сравнительный анализ соединений, где соединение двух мезогенов было реализовано через такие «единичные спейсеры», как метилен, карбонил, эфир и тиоэфир [203]. Рентгеновские исследования показали, что все соединения имеют смектические мезофазы.

Соединительные группы являются такими же важными элементами в образовании изогнутой формы молекулы, как и ядра. Связующие группы, используемые для прямых мезогенов также подходят и для согнутых. Некоторые типичные примеры соединительных групп в изогнутых молекулах приведены на рис. 4.

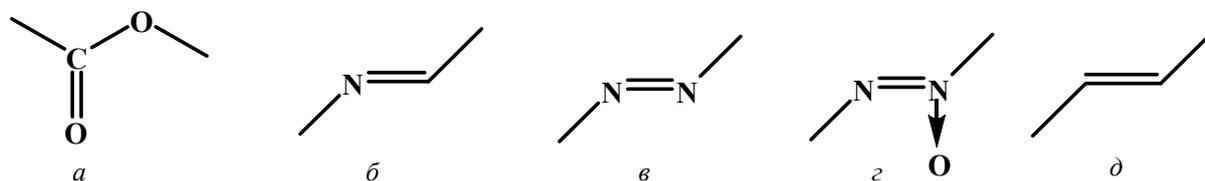


Рисунок 4 – Примеры связующих групп в бананообразных молекулах: а – карбоксильная; б – азотетинная; в – азотетинная; г – азотетинная; д – азотетинная; е – этидиновая

Связующие группы оказывают сильное влияние на поведение мезофаз: они устанавливают гибкость и влияют на полярность молекул. Наиболее эффективные изогнутые мезогенные материалы, имеющие несколько мезофаз, содержат чувствительную азотетинную группу. Это термически нестабильные и чувствительные к металлическим поверхностям молекулы и расположенным на поверхности протонам.

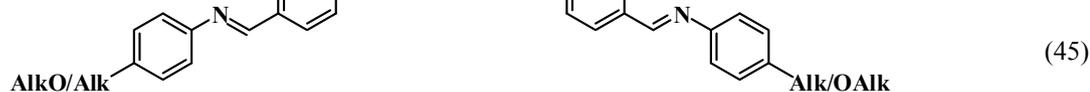
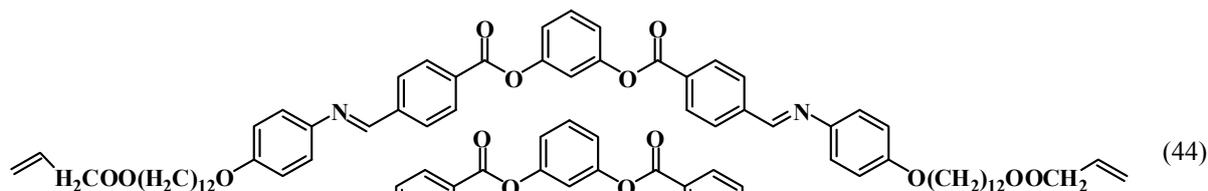
Некоторые изогнутые основания Шиффа разлагаются при температуре ~ 150 °С, в то время как другие являются стабильными даже выше 200 °С. Таким образом, тепловая неустойчивость зависит от структуры молекулы. Кроме того, только соединения, содержащие азотетинные группы, например, 2-метил-1,3-фенилен-бис[4-(4-алкилоксииминометил)бензоат]ы, способны проявлять полиморфизм

типа SmCP-B [210].

### 1. Полимеры, содержащие азотетинный фрагмент в главной цепи

Keum C. и др. [211] одними из первых сообщили о примере синтеза полимера, состоящего из бананообразных мономерных звеньев. Полимеризация была проведена в среде, содержащей мезогены изогнутой формы.

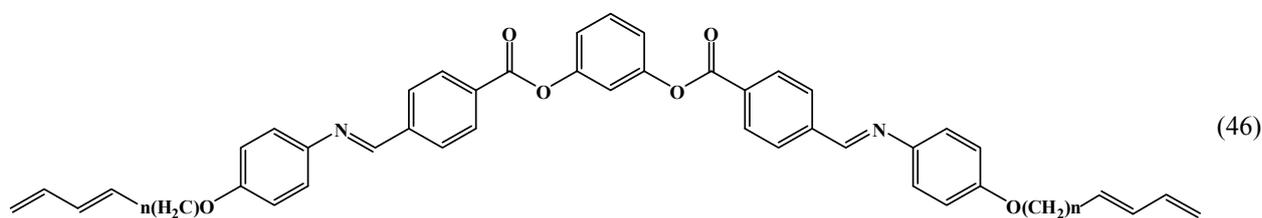
Соединение (44) само по себе не является жидкокристаллическим. Его смесь с соединениями типа (45), имеющими алкильные спейсеры различной длины, была выбрана для термической полимеризации под действием постоянного электрического поля. Полученный полимер продемонстрировал высокий уровень генерации второй гармоники.



Полиприсоединение гидроксильных фрагментов в бананообразных аналогах мономера (41) позволил синтезировать ЖК полимер, который образует своеобразный «темновой конгломерат» мезофаз в широком диапазоне температур [212]. В случае вышеупомянутого силоксанового полимера – это уникальные жидкости, состоящие из ахиральных моле-

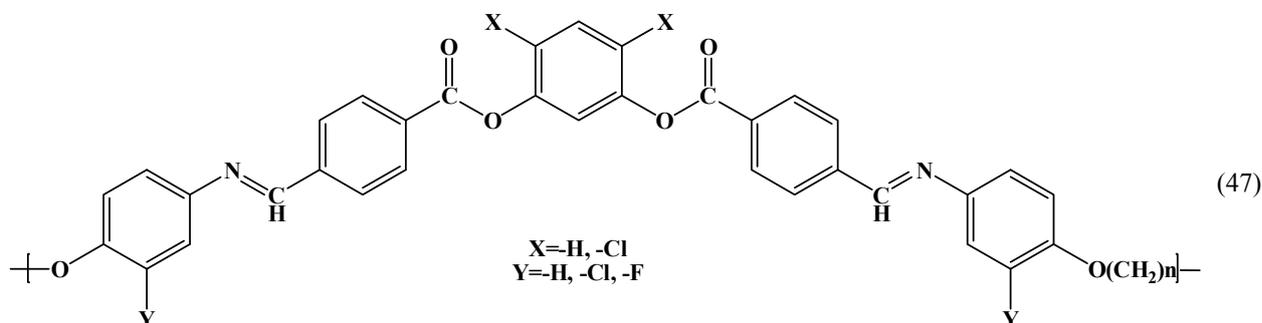
кул с изолированными гомохиральными доменами, что и позволяет сохранить хиральную упорядоченность даже при комнатной температуре.

Sentman A. и др. [213] синтезировали изогнутый полиазометин (46) с способными к полимеризации 1,3-диеновыми концевыми группами.



Если мезофазу (46) выровнять под действием электрического поля и сшить в ЖК состоянии, то полученные полимерные сетки демонстрируют высокие показатели поляризации и термоэлектрических свойств.

Choi E. и др. [214] синтезировали полимер (47) поликонденсацией однородной порошковой смеси соответствующих диаминов и диальдегида, полученной испарением смеси растворов мономеров в дихлорэтаноле.

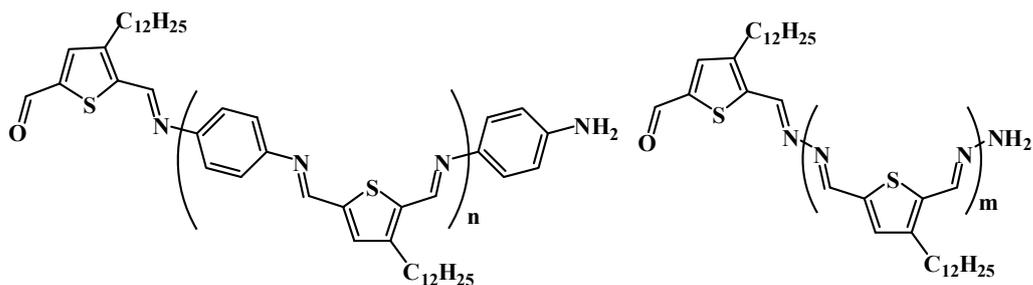


Недостаток конденсационных полимеров этого класса – плохая растворимость. Они растворимы только в сильных кислотах, таких как  $H_2SO_4$  или  $CF_3COOH$ , что затрудняет возможность нанесения полимеров из раствора на некоторые типы поверхностей. Полимеры продемонстрировали ЖК свойства  $B_2$  типа, но из-за высокой вязкости коммутационные свойства не могут быть исследованы.

Amagi S. и соавторы описали способные к поликонденсации бананообразные азометины (48) и (49), которые особенно подходят для изготовления канальных волноводов. Кроме способных к фотоиндуцированной изомеризации азометиновых фрагментов, в состав полимера входит тиофен, который широко используется в электропроводящих материалах. Несмотря на внутренние линейные потери, которые достаточно высоки для показателя  $\chi^{(3)}$  в сис-

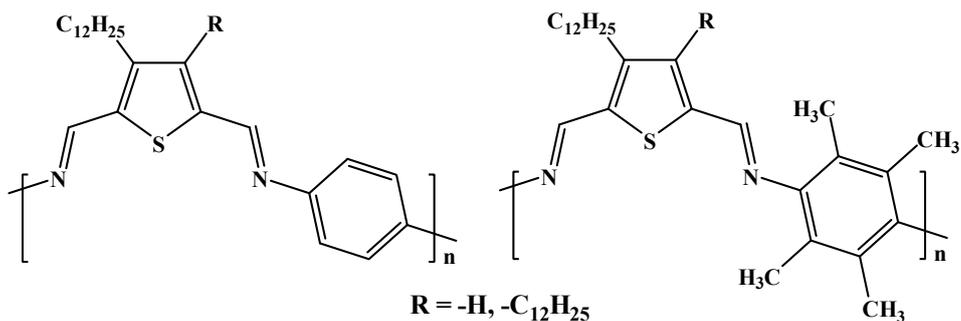
темах с нелинейно-оптическими свойствами, благодаря своей спектральной области данные полимеры могут считаться оптимальными для использования в волновой связи [215, 216].

В еще одной разновидности тиофенсодержащих полиазометинов (50, 51) выявлено наличие НЛО свойств третьего порядка. Изменение  $\chi^{(3)}$  в данной полимерной серии связано с эффективной длиной сопряжения и стерическими осложнениями, вызванными наличием объемных заместителей. Наличие ареновых фрагментов в полиазометиновой цепи увеличивает  $\chi^{(3)}$  в соответствии с трифотонным резонансом при условии, что стерические взаимодействия между заместителями в ареновом фрагменте не приведут к серьезному снижению эффективной длины сопряжения [217].



(48)

(49)



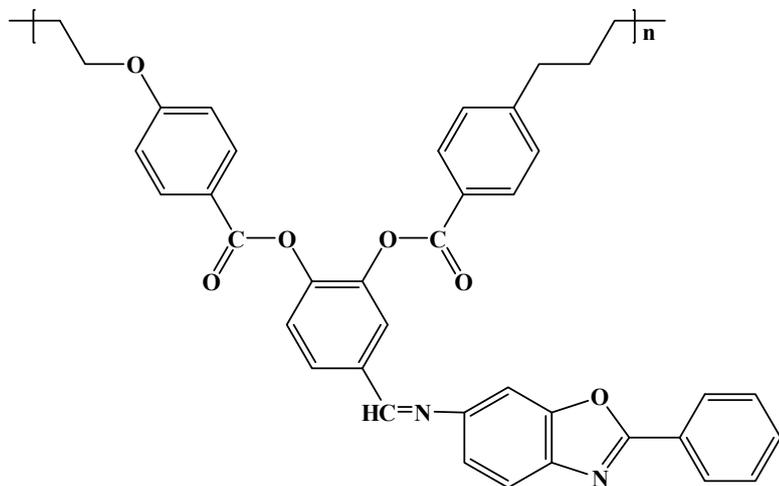
(50)

(51)

## 2. Полимеры изогнутой структуры с азометиновыми фрагментами в боковой цепи

Синтез бананообразных полиоснований Шиффа, в которых азометиновый фрагмент находится в боковой цепи, практически не описан. Одним из

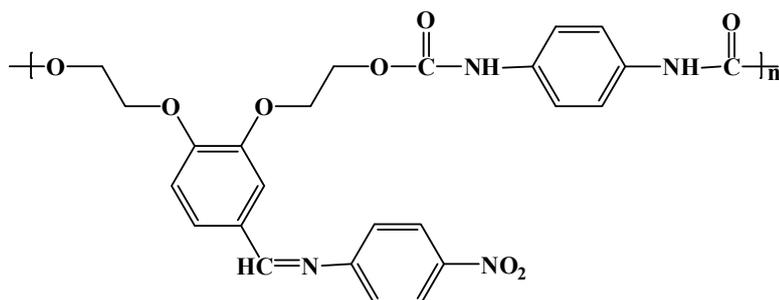
примеров является производное бензоксазола (53), которое сочетает в себе свойства жидких кристаллов с возможностью использования в нелинейной оптике [218].



(52)

Полиуретан Y-образной структуры (53) также можно считать примером изогнутых азометинов с иминным фрагментом в боковой цепи. К тому же, полимер демонстрирует не только способность к ге-

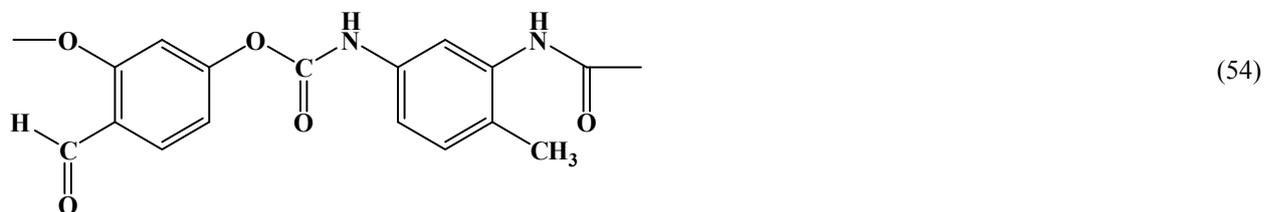
нерации второй гармоники, но и высокую термическую стабильность ГВГ за счет стабилизации дипольного выравнивания хромофорами [219].



(53)

Замена уретанового фрагмента главной цепи на силоксановый не ведет к существенному изменению оптических характеристик [220].

Еще одним примером полиуретанов с азометиновым фрагментом в боковой цепи можно считать полимер (54). Соседние цепи полимеров сшивали с



### 3. Изогнутые полиазометины с жидкокристаллическими свойствами

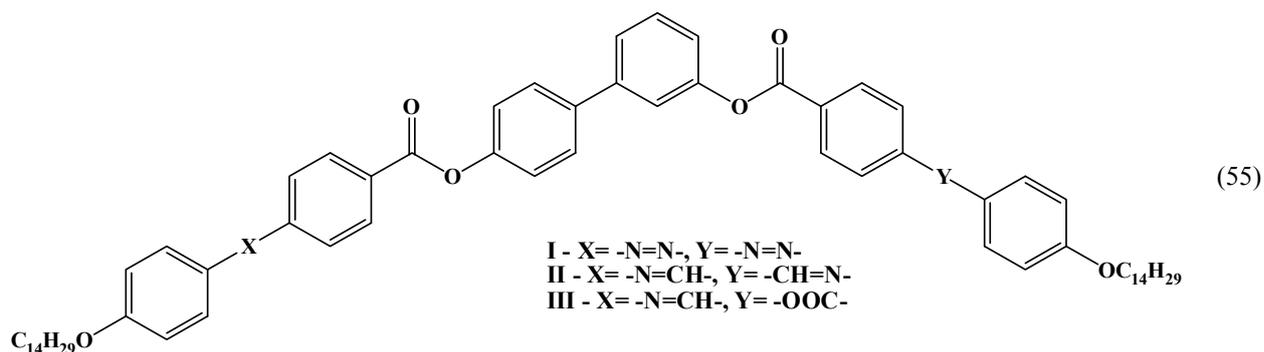
Так как применение термотропных ЖК в последнее время вызвало широкий интерес, разработка Y-образных жидких кристаллов изогнутой формы [59] открыло перспективы моделирования и использования новых мезофаз. Бананообразные мезогены демонстрируют богатое разнообразие ЖК состояний (так называемая «банановая» мезофаза, а также обычные мезофазы).

Свойства «банановой» мезофазы зависят от по-

помощью алифатических диаминов, содержащих от 6 до 12 метиленовых фрагментов. В результате были получены флуоресцирующие гибко шитые полиуретаны, демонстрирующие многоцветное излучение в зависимости от длины волны возбуждения.

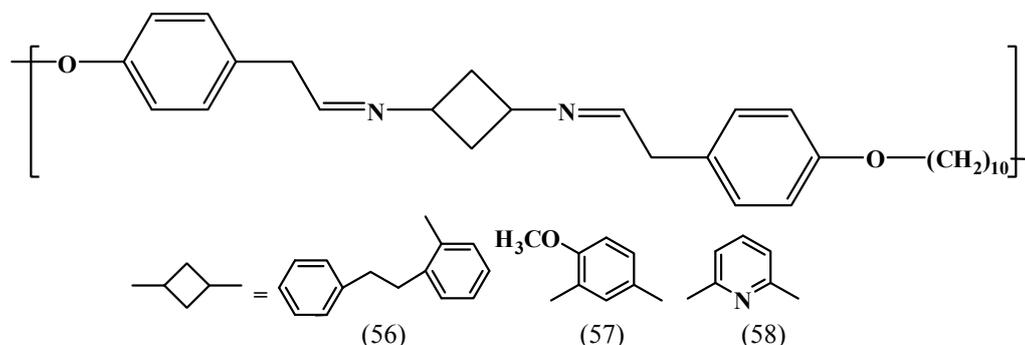
перечной анизотропии изогнутых молекул. Некоторые «банановые» мезофазы демонстрируют ферроили антиферроэлектрические переключающие свойства. Такие молекулы обычно ахиральны.

Если сравнивать молекулы с азо- и азометиновой группами, то видно, что присутствие азосоединяющих групп (55-I) значительно сокращает диапазон мезофаз для производных бифенилов. Для азометиновых аналогов – наоборот (соединения 55-II, 55-III). Иминные связи стабилизируют плотность кристаллической упаковки [221].



Только полимеры, содержащие по меньшей мере два ароматических кольца, конъюгированные через азометиновую связь, и имеющие линейную геометрию, демонстрируют наличие ЖК фаз. Наличие боковых заместителей уменьшает температуру плавления  $T_m$  и позволяет наблюдать мезофазы в широком диапазоне температур. Введение переги-

бов (полимеры (56) и (57)) или сильное изменение коаксиальности (53), а также внедрение гибких алифатических центральных мостов предотвращает появление анизотропных расплавов. Сополимеризация мезогенных мономеров с немезогенными в соотношении 1:1 дает ЖК материалы с относительно низкими значениями  $T_m$  [222].

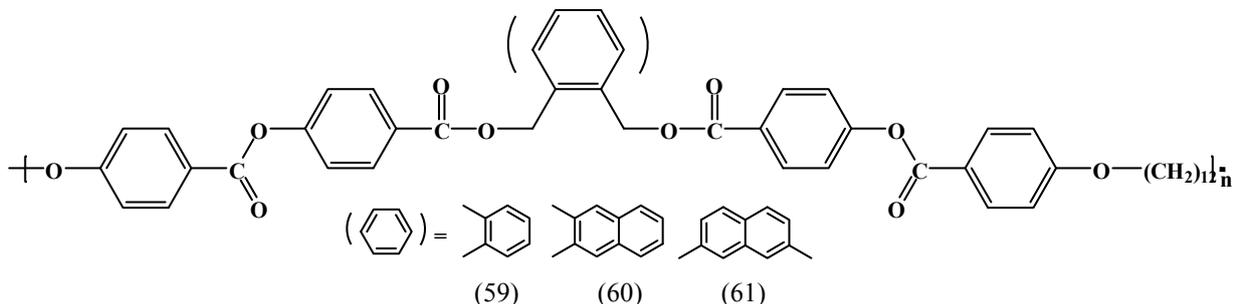


Влияние центрального ядра на ЖК свойства достаточно весомо. Данные, представленные Choi E.-J. и соавторами [223], указывают на то, что

сикотактическая нематическая фаза может быть обнаружена в выделенных образцах волокон полимеров (59-60), где Ar = 1,2-фенилен и 2,3-нафтилен,

соответственно. Это явление приписывают изгибу основных мезогенов. Ориентация происходит вдоль изогнутой оси и способствует формированию струк-

туры слоя в мезофазе. В то же время, для полимеров (61) с Ar = 2,7-нафтиленовым фрагментом характерно образование смектических структур.



В случае полимера (61) термическое разложение происходит с плавлением, в то время как полимеры (59) и (60) продемонстрировали несколько явлений перехода «твердые состояния в твердое». После чего полимер (59) разлагается до начала плавления, и только полимер (60) может давать расплавы [224]. Это означает, что 2,3-нафтиленовый центральный блок имеет преимущество перед 1,3-фениленовым при упаковке молекул в твердом состоянии в связи с так называемым эффектом блокировки. Это не противоречит сообщениям, что аналогичные полимеры генерируют колебания в основной цепи вдоль направлении директора [225].

С помощью рентгеноструктурного анализа было определено различие в кристаллической структуре полимеров. Для всех полимеров при комнатной температуре были обнаружены пики, отвечающие кристаллическому состоянию. Разница возникла после начала нагрева. Для полимера (61) картина не менялась вплоть до момента начала термодеструкции. В случае полимера (60) после достижения температуры 280 °C остались только пики, свидетельствующие о наличии смектической фазы. Полимер (59) при нагревании до температуры 235 °C показал увеличение кристалличности. При этом, после охлаждения образца степень кристалличности не изменилась, что свидетельствует о наличии «структурной памяти» [224].

Если сравнивать азобетинные полимеры с бананообразными фрагментами в основной цепи, то введение вместо одной из  $-C=N-$  групп эфирной связи позволяет в определенной степени корректировать ЖК свойства материала. Таким образом можно значительно уменьшить температуру изотропизации мезофазы, а диапазон температур мезофазы эффективно расширить. Наиболее значительным результатом является то, что асимметричность способствует формированию двухслойных  $SmC_A P_A B_2$ -фаз, что в свою очередь уменьшает симметрию упаковки [226]. Но, в то же время, уменьшается склонность к повышенному вкладу  $B_2$  мезофаз [227].

К уменьшению температуры плавления и изотропизации приводит также введение в основную цепь длинных (начиная с 6–10 фрагментов  $-CH_2-$ ) и гибких фрагментов [228].

#### 4. Изогнутые полиазометины с НЛО свойствами

Бананообразные азометины нашли свое применение также в области нелинейной оптики. Однако, чаще всего они используются в виде комплексов металлов. Комплексы могут содержать один или несколько ионов металла, который связывает близлежащие азобетинные фрагменты или  $-C=N-$  группу с боковыми группами, способными к комплексообразованию. Во втором случае сохраняется способность азобетинного фрагмента к фотоизомеризации [229, 230]. Или же это могут быть своеобразные комплексные полимеры, где мономерными звеньями являются молекулы изогнутых азобетинных, связь между которыми реализуется за счет ионов металлов [231, 232]. Полимеры могут быть линейными, или дендримерного типа. Достаточно большой интерес вызывают макроциклические азобетинные лиганды, способные образовывать моно- и полиядерные комплексы с НЛО свойствами [7].

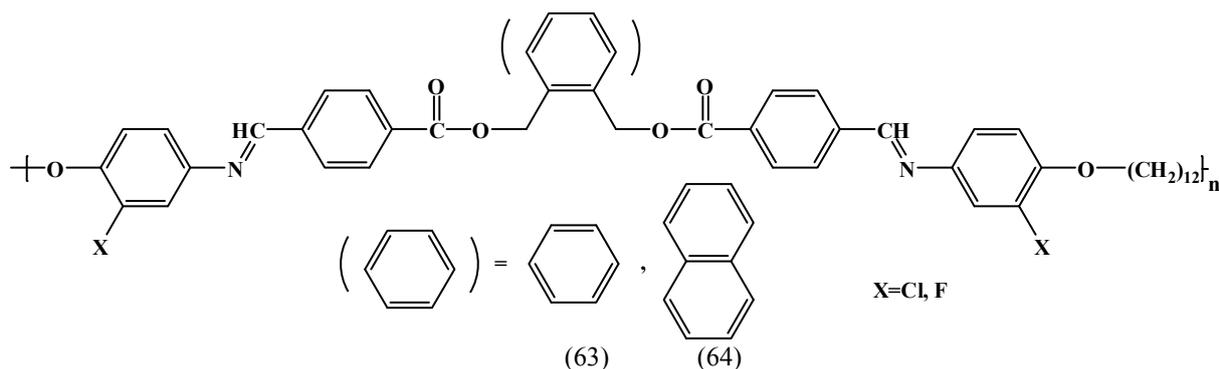
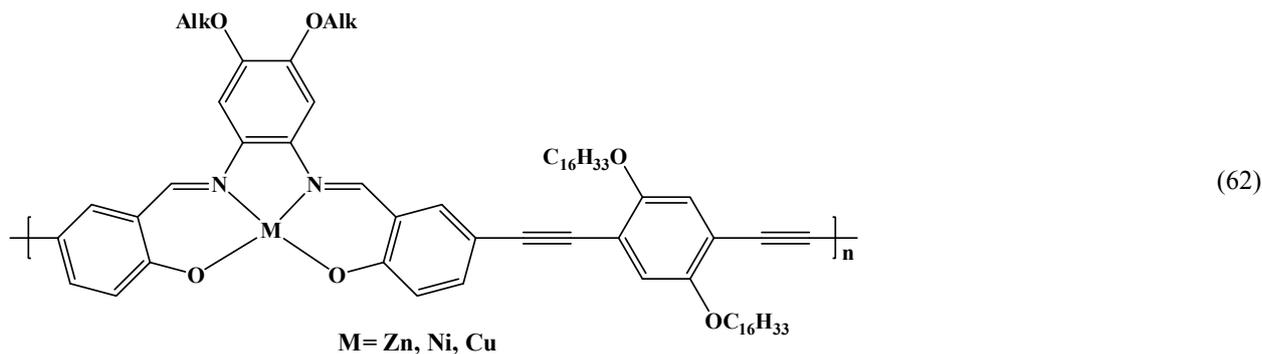
Атом металла в комплексе меняет свойства исходного полиазобетина. При введении металла температура переходов несколько уменьшается, а эластичность увеличивается при увеличении содержания металла [233].

Leung A. и MacLachlan M. описали металлополимер (62), который можно использовать для оптического определения кислот Льюиса [234].

После добавления кислот Льюиса, которые могут координироваться с ионами металла, кросслинк разрушается – полимер становится более растворимым, увеличивается интенсивность люминесценции и наблюдается гипсохромный сдвиг.

Важным можно считать влияние центрального ядра на процесс ГВГ в изогнутых азобетинных полимерах, где бананообразная молекула входит в состав основной цепи.

Так, Choi E.-J. и соавторы [235] определили, что полимер (64) с нафталиновым фрагментом в качестве центрального ядра демонстрирует достаточно сильный нелинейно-оптический отклик второго порядка, в то время как для полимеров (63) с бензольным фрагментом он отсутствует вообще. Это вызвано тем, что во втором случае диполи полимера полностью компенсируются, и макроскопическая поляризация становится равной нулю.



## Заключение

Как видно из представленного материала, полимеры, содержащие азометиновые фрагменты в основной или боковой цепи, являются важными компонентами для новых разработок и усовершенствования целого ряда технических устройств. Наличие такого комплекса свойств, как термостойкость, нелинейно оптические отклики и жидкокристалличность делает возможным создание материалов, в котором один полимер сможет заменить собой многокомпонентные системы.

Итак, варьируя выбор полимера – поскольку линейные, изогнутые и гребнеобразные (с азометиновыми фрагментами в боковой цепи) полиоснования Шиффа отличаются по комплексу свойств, положение в ароматическом ядре и электронодонорные свойства заместителей можно достичь оптимального сочетания свойств для каждой конкретной технической задачи.

## Литература

- Patil, S. Natural Acid Catalyzed Synthesis of Schiff under Solvent-Free Condition: As a Green Approach / S. Patil, S. Jadhav, M. Deshmukh, U. Patil // Arch. Appl. Sci. Res. – 2012. – Vol. 4, № 2. – P. 1074–1078.
- Saleem, L.M.N. Trans-cis isomerization of Schiff's bases (N-benzylideneanilines) on addition of lanthanide shift reagents / L.M.N. Saleem // Organic Magnetic Resonance. – 1982. – Vol. 19, № 4. – P. 176–180.
- Neuse, E.W. Poly(ferrocenylazomethines) / E.W. Neuse, H. Rosenberg, R.R. Carlen // Macromolecules – 1968. – Vol. 1, № 5. – P. 424–430.
- Miyaji, T. Regeneration of polycondensation of wholly aromatic poly(azomethine)s with 1,5- or 2,6-substituted naphthalene moiety in main chain / T. Miyaji, C. Azuma, E. Asaoka, S. Nakamura // J. Polym. Sci. A Polym. Chem. – 2000. – Vol. 38, № 7. – P. 1064–1072.
- McIntire, F.C. Some Schiff Bases of Free Amino Acids / F.C. McIntire // J. Am. Chem. Soc. – 1947. – Vol. 69, № 36. – P. 1377–1380.
- Devidas, S.M. Novel One-Pot Synthesis of Schiff Base Compounds Derived from Different Diamine & Aromatic Aldehyde Catalyzed by  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$  under Free-Solvent Condition at Room Temperature / S.M. Devidas, S.H. Quadri, S.A. Kamble, F.M. Syed, D.Y. Vyavhare // J. Chem. Pharm. Res. – 2011. – Vol. 3, № 2. – P. 489–495.
- Korupoju, S.R. Formation of dinuclear macrocyclic and mononuclear acyclic complexes of a new trinucleating hexaaza triphenolic Schiff base macrocycle: structure and NLO properties / S.R. Korupoju, S. Ameerunisha, E.J. Valente, N. Mangayarkarasi, P.S. Zacharias // J. Chem. Soc., Dalton Trans. – 2000. – P. 2845–2852.
- Naeimi, H. Novel Organotin(IV)-Schiff Base Complexes: Synthesis, Characterization, Antimicrobial Activity, and DNA Interaction Studies / H. Naeimi, J. Safari, A. Heidarnazhad // Dyes and Pigments – 2007. – Vol. 73. – P. 251–253.
- Prakash, A. Application of Schiff bases and their metal complexes / A. Prakash, D. Adhikari // Int. J. ChemTech Res. – 2011. – Vol. 3, № 4. – P. 1891–1896.
- Ganguly, A. The role of a Schiff base scaffold, N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate-in overcoming multidrug resistance in cancer / A. Ganguly, P. Chakraborty, K. Banerjee, S.K. Choudhuri // Eur. J. Pharm. Sci. – 2014. – Vol. 51. – P. 96–109.
- Turan, E. Synthesis, Characterization of Poly(E)-3-amino-4-((3-bromophenyl)diazanyl)-1H-pyrazol-5-ol: Investigation of Antibacterial Activity, Fluorescence, and Optical Properties / Turan, E. Kaya, B. Gündüz, N. Çolak, H. Korkoca // Fibers and Polymers – 2012. – Vol. 13, № 4. – P. 415–424.
- Ahamad, T. Thermal, microbial, and corrosion resistant metal-containing poly(Schiff) epoxy coatings / T. Ahamad, S.M. Alshehri // J. Coat. Technol. Res. – 2012. – Vol. 9, № 5. – P. 515–523.
- Mughal, M.A. Synthesis, Characterization and Antibacterial and Antifungal Studies of Schiff base Polymers derived from Methylene bis Cinnamaldehyde / M.A. Mughal, A.H. Mughal, Z.M. Ali, G.Z. Memon, M.Y. Khuhawar, H. Saleem // IOSR Journal of Engineering. – 2013. – Vol. 3, № 10. – P. 48–55.
- Sriram, D. Newer aminopyrimidinimino isatin analogues as non-nucleoside HIV-1 reverse transcriptase inhibitors for HIV and other opportunistic infections of AIDS: design, synthesis and biological evaluation / D. Sriram, T.R. Bal, P. Yogeewari // Il Farmaco – 2005. – Vol. 60. – P. 377–384.

15. Hu, B. A Multilevel Memory Based on Proton-Doped Polyazomethine with an Excellent Uniformity in Resistive Switching / B. Hu, X. Zhu, X. Chen, L. Pan, S. Peng, Y. Wu, J. Shang, G. Liu, Q. Yan, R.-W. Li // *J. Am. Chem. Soc.* – 2012. – Vol. 134. – P. 17408–17411.
16. Liu, G. Resistance-Switchable Graphene Oxide–Polymer Nanocomposites for Molecular Electronics / G. Liu, Y. Chen, R.-W. Li, B. Zhang, E.-T. Kang, C. Wang, X. Zhuang // *ChemElectroChem* – 2014. Vol. 1, № 3. – P. 514–519.
17. Krygowski, T.M. Through-Resonance Assisted Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine / T.M. Krygowski, K. Woźniak, R. Anulewicz, D. Pawlak, W. Kołodziejcki, E. Grech, A. Szady // *J. Phys. Chem. A*, – 1997. – Vol. 101. – P. 9399–9404.
18. Turek, W. Propylene Oxidation over Poly(azomethines) Doped with Heteropolyacids / W. Turek, E. Stochmal-Pomarzanska, A. Pron, J. Haber // *J. Catal.* – 2000. – Vol. 189. – P. 297–313.
19. Li, G.-Y. Stereoselective Synthesis of Functionalized Pyrrolidines by Ruthenium Porphyrin-Catalyzed Decomposition of r-Diazo Esters and Cascade Azomethine Ylide Formation/1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions / G.-Y. Li, J. Chen, W.-Y. Yu, W. Hong, C.-M. Che // *Org. Lett.* – 2003. – Vol. 5, № 12. – P. 2153–2156.
20. Wang, L. A sensitive Schiff-base fluorescent indicator for the detection of Zn<sup>2+</sup> / L. Wang, W. Qin, W. Liu // *Inorg. Chem. Commun.* – 2010. – Vol. 13. – P. 1122–1125.
21. Wang, L. Development and Applications of Fluorescent Indicators for Mg<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> / L. Wang, W. Qin, X. Tang, W. Dou, W. Liu // *J. Phys. Chem. A*, – 2011. – Vol. 115. – P. 1609–1616.
22. Dhar, D.N. Schiff bases and their applications / D.N. Dhar, C.L. Taploo // *J. Sci. Ind. Res.* – 1982. – Vol. 41, № 8. – P. 501–506.
23. Dede, B. Novel homo- and hetero-nuclear copper(II) complexes of tetradentate Schiff bases: Synthesis, characterization, solvent-extraction and catalase-like activity studies / B. Dede, F. Karipcin, M. Cengiz // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – Vol. 163. – P. 1148–1156.
24. Ocak, Ü. The Synthesis of New N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>-Macrocyclic Schiff Base Ligands and Investigation of Their Ion Extraction Capability from Aqueous Media / Ü. Ocak, H. Alp, P. Gökçe, M. Ocak // *Sep. Sci. Technol.* – 2006. – Vol. 41. – P. 391–401.
25. Pethe, G.B. Synthesis and Characterization of Some Chelate Polymers of polySchiff base Ligand / G.B. Pethe, A.R. Yaul, J.B. Devhade, A.S. Aswar // *Der Pharma Chemica* – 2010. – Vol. 2, № 3. – P. 301–308.
26. Vasiliu, M. Chelate polymers. IV. Siloxanes functionalized with chelating groups derived from hydroxy-ketones, their metal complexes and some polymers / M. Vasiliu, M. Cazacu, M. Marcu, C. Racles, A. Vlad // *Appl. Organometal. Chem.* – 2005. – Vol. 19. – P. 614–620.
27. Bajpai, U.D.N. Heat Resistant Coordination Polymers Based on Amino Group Terminated Oligomer of Hexamethylenediamine / U.D.N. Bajpai, S. Rai, A. Bajpai // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1994. – Vol. 24. – P. 1719–1732.
28. Liu, C.-P. Preparation, Property Characterization and UV-Converting Application of Poly(conjugated azomethine-urethane)/Hydroxyl Polyacrylate Resin / M.-K. Wang, Q. Xiao // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2013. – Vol. 129, № 6. – P. 3629–3639.
29. Souza, P. Synthesis and characterization of copper(II) and nickel(II) complexes of the Schiff base derived from 2-(2-amino-phenyl)benzimidazole and salicylaldehyde / P. Souza, J.A. Garcia-Vazquez, J.R. Masaguer // *Transition Met. Chem.* – 1985. – Vol. 10. – P. 410–418.
30. Khuhawar, M.Y. Synthesis and characterization of some new Schiff base / M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar // *Eur. Polymer J.* – 2004. – Vol. 40. – P. 805–809.
31. Issam, A.M. Improvement of Thermal Stability of New Heteroaromatic Poly(azomethine urethane)s / A.M. Issam, J. Ismail // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 100. – P. 1198–1204.
32. Vasanthi, B.J. Synthesis and characterization of new poly(azomethine ester)s having phenylthiourea units / B.J. Vasanthi, L. Ravikumar // *Eur. Polymer J.* – 2007. – Vol. 43. – P. 4325–4331.
33. Tachikawa, H. Effects of the residues on the excitation energies of protonated Schiff base of retinal (PSBR) in bR: A TD-DFT study / H. Tachikawa, H. Kawabata // *J. Photochem. Photobiol. B: Biology* – 2004. – Vol. 79. – P. 191–195.
34. Hindson, J.C. All-aromatic liquid crystal triphenylamine-based poly(azomethine)s as hole transport materials for opto-electronic applications / J.C. Hindson, B. Ulgut, R.H. Friend, N.C. Greenham, B. Norder, A. Kotlewski, T.J. Dingemans // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – P. 937–944.
35. Aly, K.I. Liquid crystalline polymers VII. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing dibenzylidene derivatives in the main chain / A.A. Khalaf, I.A. Alkskas // *Eur. Polymer J.* – 2003. – Vol. 39. – P. 1035–1044.
36. Aly, K.I. Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone / A.A. Khalaf, I.A. Alkskas // *Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 27. – P. 451–458.
37. Ozeryanskii, V.A. Novel Polyfunctional Tautomeric Systems Containing Salicylideneamino and Proton Sponge Moieties / V.A. Ozeryanskii, A.F. Pozharskii, W. Schilf, B. Kamiński, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, E. Grech // *Eur. J. Org. Chem.* – 2006. – P. 782–790.
38. Monthcard, J.-P. Dyes for nonlinear optics prepared from 2-hydroxyethyl methacrylate. Nonlinear properties of the resulting copolymers / J.-P. Monthcard, F. Chatzopoulos, H. El Amine, A. Cachardz, A. Trouillet // *Die Angewandte Makromolekulare Chemie.* – 1994. – Vol. 220. – P. 75–87.
39. Marin, L. New Thermotropic Liquid Crystalline Polyazomethines Containing Luminescent Mesogens / L. Marin, M.D. Damaceanu, D. Timpu // *Soft. Matter.* – 2009. – Vol. 7. – P. 1–20.
40. Zabolica, A. Novel luminescent phenothiazine-based Schiff bases with tuned morphology. Synthesis, structure, photophysical and thermotropic characterization / A. Zabolica, M. Balan, D. Belei, M. Sava, B.C. Simionescu, L. Marin // *Dyes and Pigments* – 2013. – Vol. 96. – P. 686–698.
41. Bhatt, V.D. Synthesis, Characterization and Electrical Conductivity of Polyesters Containing Azomethine Linkages / V.D. Bhatt, A. Ray // *Intern. J. Polymeric Mater.* – 2001. – Vol. 49. – P. 355–366.
42. Ravikumar, L. Synthesis, characterization and electrical conductivity of new poly (azomethine ester)s from hydroxy acids / L. Ravikumar, M.B. Prasad, B.J. Vasanthi, K. Gopalakrishnan, J. Rajeshkumar, V. Sengodan // *Mater. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 115. – P. 632–636.
43. El-Shekeil, A.G. Conductivity of some Polyazomethines / A.G. El-Shekeil, F.A. Al-Yusufy, S. Saknidly // *Polym. Int.*, – 1997. – Vol. 42. – P. 39–44.
44. Catanescu, O. Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s / O. Catanescu, M. Grigoras, G. Colotin, A. Dobreanu, N. Hurduc, C.I. Simionescu // *Eur. Polymer J.* – 2001. – Vol. 37. – P. 2213–2216.
45. Rudzinski, W.E. Poly(Schiff base)polymer based on substituted biphenyl / W.E. Rudzinski, S.R. Guthrie, P.E. Cassidy // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1988. – Vol. 26. – P. 1677–1680.
46. Catanescu, O. Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly (Schiff base)s / O. Catanescu, M. Grigoras, G. Colotin, A. Dobreanu, N. Hurduc, C.I. Simionescu // *Eur. Polymer J.* – 2001. – Vol. 37. – P. 2213–2216.
47. Saegusa, Y. Synthesis and characterization of novel 1,3,4-oxadiazole- or 1,3,4-thiadiazole-containing wholly conjugated polyazomethines / Y. Saegusa, K. Sekiba, S. Nakamura // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1990. – Vol. 28. – P. 3647–3659.
48. Niu, H.-J. Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diaminotriphenylamine as hole transport material for organic electronic device / H.-J. Niu, Y.-D. Huang, X.-D. Bai, X. Li // *Mater. Lett.* – 2004. – Vol. 58. – P. 2979–2983.
49. Iwan, A. Aliphatic-aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications / A. Iwan, M. Palewicz, A. Sikora, J. Chmielowiec, A. Hreniak, G. Pasciak, P. Bilski // *Synth. Met.* – 2010. – Vol. 160. – P. 1856–1867.
50. Кобзарь, Я.Л. Фторсодержащие полиазометины: синтез и свойства / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко // *Полимерный журнал.* – 2014. – 36, № 4. – С. 331–340.
51. Higuchi, R. Chemical liquid deposition of aromatic poly(azome-

- thine)s by spontaneous on-site polycondensation in aqueous solution / R. Higuchi, S. Uemura, R. Tanoue, N. Kimizuka, N. Enoki, Y. Miyasato, M. Kunitake // *Chem. Commun.* – 2012. – Vol. 48. – P. 3103–3105.
52. Baron, M. Definitions of basic terms relating to low-molar-mass and polymer liquid crystals / M. Baron // *Pure Appl. Chem.* – 2001. – Vol. 73. – P. 845–895.
53. Ahamad, T. Synthesis, characterization and anti-microbial studies of a newly developed polymeric Schiff base and its metal-polychelates / T. Ahamad, N. Nishat, S. Parveen // *J. Coord. Chem.* – 2008. – Vol. 61, № 12. – P. 1963–1972.
54. Nishat, N. Synthesis, Spectral Characterization and Biocidal Activity of Thermally Stable Polymeric Schiff Base and Its Polymer Metal Complexes / N. Nishat, R. Rasool, S.A. Khan, S. Parveen // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2011. – Vol. 21. – P. 673–681.
55. Shanavas, A. Synthesis, thermal and solar cell application of novel hyperbranched polyurethanes containing azomethine and aryl-ether connectivities / A. Shanavas, M. Vanjinathan, A. Sultan Nasar, S. Amudha, S. Austin Suthanthiraraj // *High Perform. Polym.* – 2012. – Vol. 24, № 7. – P. 561–570.
56. Vijay Srinivasan, M. Photo and Electrically Switchable Behavior of Azobenzene Containing Pendant Bent-Core Liquid Crystalline Polymers / M. Vijay Srinivasan, P. Kannan, A. Roy // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 51, № 4. – P. 936–946.
57. Iwan, A. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications / A. Iwan, D. Sek // *Prog. Polym. Sci.* – 2008. – Vol. 33. – P. 289–345.
58. Shiota, C. Rigid Rod and Liquid Crystalline Thermosets / A. Shiota, C. K. Ober // *Prog. Polym. Sci.* – 1997. – Vol. 22. – P. 975–1000.
59. Niori, T. Distinct ferroelectric smectic liquid crystals consisting of banana shaped achiral molecules / T. Niori, T. Sekine, J. Watanabe, T. Furukawa, H. Takezoe // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Vol. 6. – P. 1231–1233.
60. Amari, C. Thiophene containing Schiff bases oligomers and polymers. Synthesis, characterization and properties / C. Amari, C. Pelizzi, G. Predieri, S. Destri, W. Porzio // *Synth. Met.* – 1995. – Vol. 72, № 1. – P. 7–12.
61. Saegusa, Y. Synthesis and characterization of 1,3,4-thiadiazole-containing polyazomethines and copolyazomethines / Y. Saegusa, T. Takashima, S. Nakamura // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1992. – Vol. 30, № 7. – P. 1375–1381.
62. Bruma, M. Aromatic polymers with side oxadiazole rings as luminescent materials in LEDs / M. Bruma, E. Hamciuc, B. Schulz, T. Kapnick, Y. Kaminorz, J. Robison // *Macromol. Symp.* – 2003. – Vol. 199. – P. 511–521.
63. Itabashi, A. Multi-Layer Polymer Light-Emitting Diodes Prepared by Vapor Deposition Polymerization of Polyazomethine Thin Film / A. Itabashi, M. Fukushima, H. Murata // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 47, № 2. – P. 1271–1278.
64. Lafuente, E. Polyazomethine/carbon nanotube composites / E. Lafuente, M. Pinol, L. Oriol, E. Munoz, A.M. Benito, W.K. Maser, A.B. Dalton, J.L. Serrano, M.T. Martinez // *Mater. Sci. Engng.* – 2006. – Vol. 26. – P. 1198–1201.
65. Lafuente, E. Preparation and characterization of nematic polyazomethine/single-walled carbon nanotube composites prepared by *in situ* polymerization / E. Lafuente, M. Piñol, M.T. Martínez, E. Muñoz, L. Oriol, J.L. Serrano // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 2009. – Vol. 47, № 9. – P. 2361–2372.
66. Chen, L. Dynamic imine chemistry assisted reaction induced hetero-epitaxial crystallization: Novel approach towards aromatic polymer/CNT nanohybrid shish-kebabs and related hybrid crystalline structures / L. Chen, Z. Chen, X. Li, W. Huang, X. Li, X. Liu // *Polymer.* – 2013. – Vol. 54. – P. 1739–1745.
67. Gou, P. Rigid versus Flexible Ligands on Carbon Nanotubes for the Enhanced Sensitivity of Cobalt Ions / P. Gou, N.D. Kraut, I.M. Feigel, A. Star // *Macromolecules.* – 2013. – Vol. 46. – P. 1376–1383.
68. Yoshimura, T. Quantum Dot Formation in Polymer Wires by Three-Molecule Molecular Layer Deposition (MLD) and Applications to Electro-Optic/Photovoltaic Devices / T. Yoshimura, A. Oshima, D.-I. Kim, Y. Morita // *ECS Transactions* – 2009. – Vol. 25, № 4. – P. 15–25.
69. Niu, H. Study on Crystallization, Thermal Stability and Hole Transport Properties of Conjugated Polyazomethine Materials containing 4,4-bisaminetriphenylamine / H. Niu, Y. Huang, X. Bai, X. Li, G. Zhang // *Mater. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 86. – P. 33–37.
70. Kaya, I. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic Acid / I. Kaya, A. Bilici // *Synth. Metals.* – 2006. – Vol. 156. – P. 736–744.
71. Grigoras, M. Polyimines containing N-hexyl 3,6-carbazolyl-diyl and 1,4-phenylene units in the main polymer chain / M. Grigoras, L. Stafie, M. Totolin // *Rev. Roum. Chim.* – 2008. – Vol. 53, № 9. – P. 787–794.
72. Adams, R. Contribution to the structure of benzidine / R. Adams, J.E. Bullock, W.C. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1923. – Vol. 45. – P. 35–53.
73. Steinkorpf, W. Thiophene series. XLII. Reactions of 3,4-dibromothiophene-2,5 dialdehyde / W. Steinkorpf, N. Eger // *J. Am. Chem. Soc.*, – 1938. – Vol. 533. – P. 270–278.
74. Marvel, C.S. Polyazine / C.S. Marvel, H.W. Hill // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – Vol. 72. – P. 4819–4820.
75. Marvel, C.S. Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives / C.S. Marvel, N. Tarkoy // *J. Am. Chem. Soc.* – 1957. – Vol. 79. – P. 6000–6002.
76. Marvel, C.S. Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives / C.S. Marvel, P.V. Bonsignore // *J. Am. Chem. Soc.* – 1959. – Vol. 81. – P. 2668–2670.
77. Syromiatnikow, W. Polizasady Schiffa. II. Synteza polizasad Schiffa z aromatycznych dwuketonow / W. Syromiatnikow, T. Prot // *Polimery* – 1977. – Vol. 22, № 10. – P. 365–368
78. Dutta, P.K. Synthesis and characterization of a novel polyazomethine ether for NLO application / P.K. Dutta, P. Jain, P. Sen, R. Trivedi, P.K. Sen, J. Dutta // *Eur. Polymer J.* – 2003. – Vol. 39. – P. 1007–1011.
79. Tanoue, R. In Situ STM Investigation of Aromatic Poly(azomethine) Arrays Constructed by “On-Site” Equilibrium Polymerization / R. Tanoue, R. Higuchi, K. Ikebe, S. Uemura, N. Kimizuka, A.Z. Stieg, J.K. Gimzewski, M. Kunitake // *Langmuir.* – 2012. – Vol. 28. – P. 13844–13851.
80. Li, C.H. Studies on the Thermotropic Liquid Crystalline Polymer. I. Synthesis and Properties of Polyamide- Azomethine-Ether / C.H. Li, T.C. Chang // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1990. – Vol. 28. – P. 3625–3638.
81. Ravikumar, L. Synthesis and Characterization of New Polyamides with Substitutions in the Pendent Benzylidene Rings / L. Ravikumar, R. Saravanan, K. Saravanamani, M. Karunakaran // *Des. Monomers Polym.* – 2009. – Vol. 12, № 4. – P. 291–303.
82. Mititelu-Mija, A. Liquid Crystalline Epoxy Azomethine Thermoset / A. Mititelu-Mija, C.N. Cascaval // *High Perform. Polym.* – 2007. – Vol. 19. – P. 135–146.
83. Mititelu A.: Thesis “Mesomorphe Epoxyde Resins”, Ecole de Mines de Paris, Sophia, Antipolys, France, 2001.
84. Mija, A. Synthesis and characterization of some epoxy resins bearing azomethine groups / A. Mija, C.N. Cascaval, G. Stoica, D. Rosu, B.C. Simionescu // *Eur. Polym. J.* – 1996. – Vol. 32. – P. 779–783.
85. Mija, A. Liquid crystalline epoxy thermoset with azomethine mesogen / A. Mija, C.N. Cascaval // *Polimery.* – 2009. – Vol. 54, № 11–12. – P. 786–789.
86. Mija, A. Curing reaction of azomethine epoxy liquid crystals / A. Mija, C.N. Cascaval // *Polimery* – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 251–254.
87. Mija, A. Shear induced structuration of liquid crystalline epoxy thermosets / A. Mija, P. Navard, C. Peiti, D. Babor, N. Guigo // *Eur. Polymer J.* – 2010. – Vol. 46, № 6. – P. 1380–1387.
88. Ozbulbul, A. A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation / A. Ozbulbul, H. Mart, M. Tuncel, S. Serin // *Des. Monomers Polym.* – 2006. – Vol. 9, № 2. – P. 169–179.
89. Vacareanu, L. New symmetrical conjugated thiophene-azomethines containing triphenylamine or carbazole units: Synthesis, thermal and optoelectrochemical properties / L. Vacareanu, T. Ivan, M. Grigoras // *High Perform. Polym.* – 2012. –

- Vol. 24. – P. 717–729.
90. Palacios, F. The aza-Wittig reaction: an efficient tool for the construction of carbon–nitrogen double bonds / F. Palacios, C. Alonso, D. Aparicio, G. Rubiales, J.M. de los Santos // *Tetrahedron* – 2007. – Vol. 63. – P. 523–575.
  91. Cossio, F.P. Mechanism and Stereoselectivity of the Aza-Wittig Reaction between Phosphazenes and Aldehydes / F.P. Cossio, C. Alonso, B. Lecea, M. Ayerbe, G. Rubiales, F. Palacios // *J. Org. Chem.* – 2006. – Vol. 71, № 7. – P. 2839–2847.
  92. Miyake, J. Aza-Wittig Polymerization: A Simple Method for the Synthesis of Regioregular Poly(azomethine)s / J. Miyake, Y. Chujo // *Macromolecules* – 2008. – Vol. 41, № 24. – P. 9677–9682.
  93. Miyake, J. The Aza-Wittig Polymerization: An Efficient Method for the Construction of Carbon-Nitrogen Double Bonds-Containing Polymers / J. Miyake, Y. Chujo // *Macromolecules* – 2008. – Vol. 41, № 24. – P. 5671–5673.
  94. Miyake, J. Aza-Wittig Polymerization: Kinetic Study and Efficient End Functionalization of Poly(azomethine)s / J. Miyake, Y. Tsuji, A. Nagai, Y. Chujo // *Macromolecules*. – 2009. – Vol. 42. – P. 3463–3468.
  95. Чернобай, А.В. Строеие, поляризуемость и активность винильных мономеров в радикальной полимеризации / А.В. Чернобай // *Высокомолек. Соед.* – 1974. – Vol. 16А, № 10. – P. 2217–2221.
  96. Zadrozna, I. Novel Optical Material: Polyarylate with Azomethine Side-Chain Groups / I. Zadrozna, M. Myslek // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2001. – Vol. 80. – P. 1374–1382.
  97. Park, K.H. Synthesis and Characterization of New Diphenylfluorene-based Aromatic Polyazomethines / K.H. Park, T. Tani, M. Kakimoto, Y. Imai // *Macromol. Chem. Phys.* – 1998. – Vol. 199. – P. 1029–1033.
  98. Gutch, P.K. Poly-shiff Bases. V. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Fluorine-containing Polyether Azomethines / P.K. Gutch, S. Banerjee, D.C. Gupta, D.K. Jaiswal // *J. Polym. Sci.: Part A* – 2001. – Vol. 39. – P. 383–388.
  99. Saegusa, Y. Preparation and Characterization of Fluorine-containing Aromatic Condensation Polymers (4). Preparation and Characterization of Fluorine-containing Aromatic Polyazomethines and Copolyazomethines from Perfluoroisopropylene Group-containing Aromatic Diamines and/or Iropropylidene Group-containing Aromatic Diamines and Phthalaldehydes / Y. Saegusa, M. Kuriki, S. Nakamura // *Macromol. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 195. – P. 1877–1889.
  100. Ishii, J. Film Properties of Polyazomethines (1). Effect of Incorporation of Intramolecular Cyclodehydrating Units – High Performance Polymers / J. Ishii, N. Ohshima, Y. Tanaka, M. Hasegawa // *High Perform. Polym.* – 2010. – Vol. 22, № 3. – P. 259–273.
  101. Шевченко, В.В. Синтез азометинсодержащих бисфенолов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами / В.В. Шевченко, И.М. Ткаченко, Я.Л. Кобзарь, О.В. Шекера // *Доповіди НАН України*. – 2014. – № 1. – С. 142–147.
  102. Кобзарь, Я.Л. Синтез бис(пентафторофенил)азометинсодержащих мономеров с перфторированными моно- и бифениленовыми центральными ядрами / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко // *Доповіди НАН України*. – 2015. – № 4. – С. 111–116.
  103. Ткаченко, И.М. Азометинсодержащие фторированные в ядро изомерные бисфенолы / И.М. Ткаченко, Я.Л. Кобзарь, О.В. Шекера, В.В. Шевченко // *Украинский Химический журнал*. – 2014. – № 2. – С. 114–120.
  104. Кобзарь, Я.Л. Синтез, свойства и структура полиазометинов с перфторированными моно- и бифениленовыми фрагментами в основной цепи / Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, В.И. Штомпель, О.В. Шекера, В.В. Шевченко // *Полимерний журнал*. – 2015. – Vol. 37, № 1. – С. 60–67.
  105. Kobzar, Ya.L. Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers / Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, V.N. Bliznyuk, O.V. Shekera, T.M. Turiv, P.V. Soroka, V.G. Nazarenko, V.V. Shevchenko // *Designed Monomers and Polymers*. – 2016. – Vol. 19, № 1. – P. 1–11.
  106. Ayesha Kausar, S.Z. Novel processable and heat resistant poly(phenylthiourea azomethine imide)s: Synthesis and characterization / S.Z. Ayesha Kausar, Z. Ahmad, I.S. Muhammad // *Polym. Degrad. Stab.* – 2010. – Vol. 95. – P. 1826–1833.
  107. Ayesha Kausar, S.Z. Facile synthesis and properties of a new generation of soluble and thermally stable polyimides / S.Z. Ayesha Kausar, Z. Ahmad, I.S. Muhammad // *Polym. Degrad. Stab.* – 2010. – Vol. 95. – P. 2603–2610.
  108. Ravikumar, L. Synthesis of Soluble, Curable, and Thermally Stable Aromatic Polyamides Bearing Thiourea and Pendent 4-Pyridylformylimino Groups / L. Ravikumar, R. Saravanan // *Int. J. Polym. Mater.* – 2012. – Vol. 61, № 13. – P. 1050–1064.
  109. Abd-alla, M.A. Arylidene Polymers. V. Synthesis, Characterization, and Thermal Studies of New Polydibenzylidene cyclopentanone hydrazides Containing Aliphatic, Aromatic, Azo, Azomethine, and Thianthrene Moieties / M.A. Abd-alla // *J. Macromol. Sci. Part A: Chem.* – 1990. – Vol. 27. – P. 1529–1546.
  110. Racles, C. Influence of Chemical Structure on Processing and Thermotropic Properties of Poly(siloxane-azomethine)s / C. Racles, V. Cozan, I. Sajo // *High Perform. Polym.* – 2007. – Vol. 19. – P. 541–552.
  111. Youming, Z. Inclusion Compounds Formation of Poly(azomethine ether)s and b-Cyclodextrin / Z. Youming, D. Xinrong, W. Liangcheng, W. Taibao // *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* – 2008. – Vol. 45. – P. 289–294.
  112. Farcas, A. Synthesis and characterization of a new conjugated polyazomethine / A. Farcas, V. Harabagiu // *Rev. Roum. Chim.* – 2007. – Vol. 52, № 8–9. – P. 887–890.
  113. Farcas, A. Poly(Azomethine)s with Rotaxane Architecture Containing a Blocking Group in Every Structural Unit: Synthesis and Characterization / A. Farcas, M. Grigoras // *High Perform. Polym.* – 2001. – Vol. 13. – P. 149–158.
  114. Patel, J.R. Synthesis and properties of polySchiff bases from furil / J.R. Patel, M.N. Patel // *J. Macromol. Sci. Chem.* – 1989. – Vol. A26, № 5. – P. 817–823.
  115. Hui, Z. Polymeric Schiff bases bearing furan moieties / Z. Hui, A. Gandini // *Eur. Polymer J.* – 1992. – Vol. 28, № 12. – P. 1461–1469.
  116. Mealares, C. Polymeric Schiff bases bearing furan moieties. 2. Polyazines and polyazomethines / C. Mealares, A. Gandini // *Polym. Int.* – 1996. – Vol. 40, № 1. – P. 33–39
  117. Imai, Y. Synthesis and characterization of soluble aromatic polyazomethines from 2,5bis(4-aminophenyl)-3,4-dephenylthiophene and aromatic aldehydes / Y. Imai, N.N. Maldar, M. Kakimoto // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1984. – Vol. 22. – P. 3771–3778.
  118. Dubitsky, Y.A. Synthesis and characterization of new thiophene containing poly(azomethines) / Y.A. Dubitsky, M. Catellani, A. Bolognesi, S. Destri, W. Porzio // *Synth. Met.* – 1993. – Vol. 55, № 2–3. – P. 1266–1271.
  119. Saegusa, Y. Synthesis and characterization of 1,3,4-oxadiazole-containing polyazomethines / Y. Saegusa, T. Koshikawa, S. Nakamura // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* – 1992. – Vol. 30, № 7. – P. 1369–1373.
  120. Aly, K.I. Liquid crystalline polymers IX. Main chain thermotropic poly (azomethine – ether)s containing thiazole moiety linked with polymethylene spacers / K.I. Aly, M.A. Abbady, S.A. Mahgoub, M.A. Hussein // *eXPRESS Polymer Letters*. – 2007. – Vol. 1, № 4. – P. 197–207.
  121. Zabalica, A. Novel luminescent liquid crystalline polyazomethines. Synthesis and study of thermotropic and photoluminescent properties / A. Zabalica, E. Perju, M. Bruma, L. Marin // *Liq. Cryst.* – 2014. – Vol. 41, №2. – P. 252–262.
  122. Bhowmik, P.K. Synthesis and characterisation of thermotropic liquid-crystalline properties of azomethine dimers / P.K. Bhowmik, H. Han, A.K. Nedeltchev, H.D. Mandal, J.A. Jimenez-Hernandez, P.M. McGannon, L. Lopez, S.-W. Kang, S. Kumar // *Liq. Cryst.* – 2009. – Vol. 36, № 12. – P. 1389–1399.
  123. Mohammed, I.A. New class of liquid crystalline epoxy resins: Synthesis and properties / I.A. Mohammed, M.F. Ali, W.R.W. Daud // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2012. – Vol. 18. – P. 364–372.
  124. Kannan, P. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(azomethine ether)s / P. Kannan, S. Raja, P. Sakthivel // *Polymer* – 2004. – Vol. 45. – P. 7895–7902.
  125. Adams, R. Stereochemistry of Biphenyls. L. Comparison of the Interference of a Methoxyl and an Hydroxyl Group / R. Adams,

- H. Teeter // *J. Am. Chem. Soc.* – 1940. – Vol. 62. – P. 2188–2190.
126. Gray G.W., Winsow P.A. (Eds.). *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, Ellis Horwood Ltd., Chichester, UK, 1974
127. Yeap, G.Y. Synthesis and Mesomorphic Properties of Symmetrical Dimers N,N'-Bis(3-Methoxy-4-Alkoxybenzylidene)-1,4-Phenylenediamine / G.Y. Yeap, T.C. Hng, W.A.K. Mahmood, R. Adnan // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2006. – Vol. 452. – P. 49–61.
128. Mohammed, I.A. Synthesis and Liquid Crystalline Properties of New Diols Containing Azomethine Groups / I.A. Mohammed, G. Sankar, M. Khairuddean, A.B. Mohamad // *Molecules.* – 2010. – Vol. 15. – P. 3260–3269.
129. Iwan, A. Thermoluminescence measurements of liquid crystal azomethines and poly(azomethines) with different shapes as thermo-detectors / A. Iwan, P. Bilski, M. Kosowski // *J. Lumin.* – 2010. – 130. – P. 2362–2367.
130. Marin, L. Designing thermotropic liquid crystalline polyazomethines based on fluorene and/or oxadiazole chromophores / L. Marin, E. Perju, M.D. Damaceanu // *Eur. Polymer J.* – 2011. – Vol. 47. – P. 1284–1299.
131. May, C.A. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology*, 2<sup>nd</sup> edition, Marcel Dekker, New York, 1988.
132. Razak, S.I.A. Electrically Conductive Nanocomposites of Epoxy/polyaniline Nanowires Doped with Formic Acid: Effect of Loading on the Conduction And Mechanical Properties / S.I.A. Razak, W.A.W.A. Rahman, M.Y. Yahya // *NANO: Brief Reports and Reviews* – 2012. – Vol. 7, № 5. – P. 1250039/1–1250039/9
133. Kaya, I. Synthesis and Characterization of the Polyaminophenol Derivatives Containing Thiophene in Side Chain: Thermal Degradation, Electrical Conductivity, Optical-Electrochemical, and Fluorescent Properties / I. Kaya, A. Aydin // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2011. – Vol. 121. – P. 3028–3040.
134. Qi, X. Synthesis of graphene-conjugated polymer nanocomposites for electronic device applications / X. Qi, C. Tan, J. Wei, H. Zhang // *Nanoscale.* – 2013. – Vol. 5. – P. 1440–1451.
135. Tatsuura, S. Epoxy-amine polymer waveguide containing nonlinear optical molecules fabricated by chemical vapor deposition / S. Tatsuura, W. Sotoyama, T. Yoshimura // *Appl. Phys. Lett.* – 1992. – Vol. 60, № 10. – P. 1158–1160
136. Ribera, D. Synthesis and Crosslinking of a Series of Dimeric Liquid Crystalline Epoxy Resins Containing Imine Mesogens / D. Ribera, A. Montecón, A. Serra // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 202. – P. 1658–1671.
137. Choi, E.-J. Liquide crystalline twin epoxy monomers based on azomethine mesogen: Synthesis and curing with aromatic diamines / E.-J. Choi, H.-K. Ahn, J.K. Lee, J.-I. Jin // *Polymer.* – 2000. – Vol. 41. – P. 7617–7625.
138. Castell, P. Synthesis of new epoxy liquid-crystalline monomers with azo groups in the central mesogenic core. Crosslinking with amines / P. Castell, M. Galía, A. Serra, // *Macromol. Chem. Phys.* – 2001. – Vol. 202. – P. 1649–1657.
139. R.L.R.Pattakaran, R.L.R. Synthesis and characterization of epoxy-containing schiff-base and phenylthiourea groups for improved thermal conductivity / R.L.R. Pattakaran, A.R. Burkanudeen // *Polym-Plast. Technol.* – 2012. – Vol. 51. – P. 140–145.
140. Zhang, X.H. Improvement of thermal properties and flame retardancy of epoxy-amine thermosets by introducing bisphenol containing azomethine moiety / X.H. Zhang, L.H. Huang, S. Chen, G.R. Qi // *Express. Polym. Lett.* – 2007. – Vol. 1, № 5. – P. 326–332.
141. Rosu, L. Preparation and characterization of silver sulfathiazole-epoxy resin networks / L. Rosu, C. Ciobanu, D. Rosu, C.N. Cascaval // *Polimery.* – 2008. – Vol. 53. – P. 644–648.
142. Oleksy, M. Kompozyty żywicy epoksydowej zawierające modyfikowane bentonity / M. Oleksy, M. Heneczowski, H. Galina // *Polimery.* – 2006. – Vol. 51. – P. 799–809.
143. Mazela, W. Application of epoxy resins in electronics and optoelectronics. Part II. Ways of reduction of flammability of the resins used in electronic industry / W. Mazela, P. Czub, J. Pielichowski // *Polimery.* – 2005. – Vol. 50. – P. 100–109.
144. Kausar, A. Novel processable and heat resistant poly(phenylthiourea azomethine imide)s: Synthesis and characterization / A. Kausar, S. Zulfiqar, Z. Ahmad, M.I. Sarwar // *Polym. Degrad. Stab.* – 2010. – Vol. 95. – P. 1826–1833.
145. Darla, M.R. Synthesis and characterisation of azomethine class thermotropic liquid crystals and their application in nonlinear optics / M.R. Darla, S. Varghese // *Liq. Cryst.* – 2012. – Vol. 39, № 1. – P. 63–70.
146. Kaya, D. Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of poly-4-[(2-methylphenyl)imino-methyl]phenol / D. Kaya, M. Yıldırım // *Eur. Polymer J.* – 2007. – Vol. 43. – P. 127–138.
147. Morley, J.O. Theoretical investigation of the electronic properties of donor-acceptor N-benzylideneanilines and related molecules / J.O. Morley // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* – 1995. – Vol. 2. – P. 731–734.
148. Nalua, H.S., Mivata, S. *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1997.
149. Yakuphanoglu, F. Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra / F. Yakuphanoglu, M. Sekerci // *J. Mol. Struct.* – 2005. – Vol. 751. – P. 200–203.
150. Singer, K.D. Electro-optic phase modulation and optical second-harmonic generation in corona-poled polymer films / K.D. Singer, M.G. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comiuoli, H.E. Katz, M.L. Schilling // *J. Appl. Phys.* – 1988. – Vol. 53. – P. 1800–1802.
151. Eich, M. Novel second-order nonlinear optical polymers via chemical cross-linking-induced vitrification under electric field / M. Eich, B. Rock, D. Yoon, C.G. Willson, G.C. Bjorklund // *J. Appl. Phys.* – 1989. – Vol. 66. – P. 3241–3247.
152. Jenekhe, S.A. Cubic Nonlinear Optics of Polymer Thin Films. Effects of Structure and Dispersion on the Nonlinear Optical Properties of Aromatic Schiff Base Polymers / S.A. Jenekhe, C.-J. Yang // *Chem. Mater.* – 1991. – Vol. 3, № 6. – P. 985–987.
153. Yang, C.-J. Probing Structure-Property Relationships in Third-Order Nonlinear Optical Polymers: Third Harmonic Generation Spectroscopy and Theoretical Modeling of Systematically Derivatized Conjugated Aromatic Polyimines / C.-J. Yang, S.A. Jenekhe, J.S. Meth, H. Vanherzeele // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1999. – Vol. 38. – P. 1759–1774.
154. Saadon, H.L. Nonlinear optical properties of new organotellurium compounds containing azomethine and azo groups under CW laser illumination / H.L. Saadon, B. Ali, A.A. Al-Fregi // *Optics & Laser Technology* – 2014. – Vol. 58. – P. 33–38.
155. Singer, K.D. Second harmonic generation in poled polymer films / K.D. Singer, J.E. Sohn, S.J. Lalama // *Appl. Phys. Lett.* – 1986. – Vol. 49. – P. 248–250.
156. Hampsch, H.L. Dopant orientation dynamics in doped second-order nonlinear optical amorphous polymers. 1. Effects of temperature above and below T<sub>g</sub> in corona-poled films / H.L. Hampsch, G.K. Wong, J.M. Torkelson // *Macromolecules.* – 1990. – Vol. 23. – P. 3640–3647.
157. Ye, C. Synthesis of molecular arrays with nonlinear optical properties. Second-harmonic generation by covalently functionalized glassy polymers / C. Ye, T.J. Marks, J. Yang, G.K. Wong // *Macromolecules* – 1987. – Vol. 20. – P. 2322–2324.
158. Singer, K.D. Electro-Optic Effects and Second-Harmonic Generation in Corona-Poled Polymer Films / K.D. Singer, M. Kuzyk, W.R. Holland, J.E. Sohn, S.J. Lalama, R.B. Comizzoli, H.E. Katz, H.L. Schilling // *Appl. Phys. Lett.* – 1988. – Vol. 53. – P. 1800–1802.
159. Singer, K.D. Second-order nonlinear-optical properties of donor- and acceptor-substituted aromatic compounds / K. Singer, J. Sohn, L. King, H. Gordon, H. Katz, C. Dirk // *J. Opt. Soc. Am.* – 1989. – Vol. B6. – P. 1339–1350.
160. Lamere, J. F. The effect of the conformation on the quadratic nonlinear optical response of metal carbonyl based chromophores with one-dimensional charge transfer capabilities: a computational investigation / J.F. Lamere, I. Sasaki, P.G. Lacroix, K. Nakatani // *New J. Chem.* – 2006. – Vol. 30. – P. 921–928.
161. Душенко, Г. Основания Шиффа и их металлокомплексы с нелинейными оптическими свойствами второго порядка / Г. Душенко, О. Михайлова, Д. Стариков, И. Михайлов // *Вест. Южн. науч. центра РАН.* – 2007. – Т. 3, № 4. – P. 26–36.

162. Lee, K.-S. Synthesis and characterization of polyurethanes with nonlinear optical active groups / K.-S. Lee, M.Y.-W. Kim, K.-Y. Choi // *Synth. Met.* – 1993. – Vol. 57. – P. 3998–4003.
163. Hwang, J. Synthesis and characterization of photoconducting non-linear optical polymers containing indole-benzoxazole moiety / J. Hwang, H. Moon, J. Seo, S.Y. Park, T. Aoyama, T. Wada, H. Sasabe // *Polymer.* – 2001. – Vol. 42. – P. 3023–3031.
164. M. Issam, A. New Nonlinear Polyurethane: Synthesis and Optical Properties / A.M. Issam, G. Sankar // *Polym.-Plast. Technol.* – 2010. – Vol. 49. – P. 1606–1610.
165. Mandal, B.K. Cross-Linked Stable Second-Order Nonlinear Optical Polymer by Photochemical Reaction / B.K. Mandal, Y.M. Chen, J.Y. Lee, J. Kumar, S. Tripathy // *Appl. Phys. Lett.* – 1991. – Vol. 58, № 22. – P. 2459–2460.
166. Lebedeva, G.K. Light Sensitivity of Photoconducting Polymer Systems with Polymethine Dyes Based on Derivatives of 2(4)-Methylquinoline and Indole / G.K. Lebedeva, E.L. Aleksandrova, V.N. Ivanova, O.A. Nagibina, I.M. Sokolova, V.I. Frolov, V.V. Kudryavtsev // *Phys. Solid State.* – 2007. – Vol. 49, № 11. – P. 2194–2199.
167. Darla, M.R. Synthesis and characterisation of azomethine class thermotropic liquid crystals and their application in nonlinear optics / M.R. Darla, S. Varghese // *Liq. Cryst.* – 2012. – Vol. 39, № 1. – P. 63–70.
168. Schrader, S.K. Molecular substitution and nonlinear optical properties of chromophores / S.K. Schrader, D. Prescher // *Proc. SPIE* – Vol. 2968, *Optical Organic and Semiconductor Inorganic Materials*, February 6 – 1997. – P. 44–49 (doi:10.1117/12.266858)
169. Schrader, S.K. New chromophores and polymers for second order nonlinear optics / S.K. Schrader, D. Prescher, V. Zauls // *Proc. SPIE Vol. 3474, Second-Order Organic Nonlinear Optics*, October 29. – 1998. – P. 160–171 (doi:10.1117/12.328573)
170. Lebedeva, G.K. Photoinduced Birefringence in Comblike Poly-*n*-(fluoroalkyl methacrylates) and Their Hydrocarbon Analogs with Nonlinear Optical Chromophores in Side Chains / G.K. Lebedeva, V.N. Ivanova, S.A. Ivanov, V.A. Lukoshkin, N.N. Smirnov, I.M. Sokolova, L.V. Khokhlova, V.V. Kudryavtsev // *Phys. Solid State.* – 2004. – Vol. 46, № 3. – P. 569–573 [*Физика твердого тела.* – 2004. – Т. 46, № 3. – С. 549–553].
171. Rao, D.M. Third order nonlinear optical properties of azomethine derivatives / D.M. Rao, K.N. Sharafudeen, K. Chandrasekharan, S. Varghese // *Opt. Commun.* – 2013. – Vol. 287. – P. 224–227.
172. Prot, T. Polizasady Schiffa. III. Wlasnosci elektrofotograficzne warstw wytwarzanych z czystych i uczulanych polizasad Schiffa / T. Prot, W. Syromiatnikow, A. Molek // *Polimery.* – 1977. – Vol. 22, № 11. – P. 401–405.
173. Prot, T. Polizasady Schiffa. IV. Badanie uczulenia elektrofotograficznych warstw zawierajacych polizasady Schiffa i elektroakceptory / T. Prot, W. Syromiatnikow, A. Molek // *Polimery.* – 1977. – Vol. 22, № 12. – P. 438–442.
174. Niu, H. Photoinduced birefringence properties of poly-Schiff bases containing triphenylamine / H. Niu, Y. Huang, X. Bai, X. Li, Q. Yang // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2004. – Vol. 94. – P. 2274–2279.
175. Farcas, A. Polyrrotaxanes of pyrene-triazole conjugated azomethine and  $\alpha$ -cyclodextrin with high fluorescence properties / A. Farcas, N. Jarroux, I. Ghosh, P. Guegan, W.M. Nau, V. Harabagiu // *Macromol. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 210, № 17. – P. 1440–1449.
176. Mallet, C. Unparalleled fluorescence of a polyazomethine prepared from the self-condensation of an automer and its potential use as a fluorimetric sensor for explosive detection / C. Mallet, M. Le Borgne, M. Starck, W.G. Skene // *Polym. Chem.* – 2013. – Vol. 4. – P. 250–254.
177. Jung, S.-H. Synthesis and characterization of fluorene-based poly(azomethines) / S.-H. Jung, T.-W. Lee, Y.C. Kim, D.H. Suh, H.N. Cho // *Optical Mater.* – 2002. – Vol. 21. – P. 169–174.
178. Burroughes, J.H. Light-emitting diodes based on conjugated polymers / J.H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown, R.N. Marks, K. Mackay, R.H. Friend // *Nature.* – 1990. – Vol. 347. – P. 539–541.
179. Yang, C.-J. Conjugated Aromatic Poly(azomethines). 1. Characterization of Structure, Electronic Spectra, and Processing of Thin Films from Soluble Complexes / C.-J. Yang, S.A. Jenekhe // *Chem. Mater.* – 1991. – Vol. 3, № 5. – P. 878–887.
180. Furukawa, Y. Vibrational key bands and electrical conductivity of polythiophene / Y. Furukawa, M. Akimoto, I. Harada // *Synth. Met.* – 1987. – Vol. 18. – P. 151–156.
181. Kausar, A. New generation of thermally stable and conducting poly(azomethine-ester)s: nano-blend formation with polyaniline / A.Kausar, S.T.Hussain // *Polym. Int.* – 2012. – Vol. 62. – P. 1442–1450.
182. Sikora, A. AFM study of the mechanical wear phenomena of the polyazomethine with thiophene rings: Tapping mode, phase imaging mode and force spectroscopy / A. Sikora, A. Iwan // *High Perform. Polym.* – 2012. – Vol. 24, № 3. – P. 218–228.
183. Dufresne, S. Unsymmetric Pyrrole, Thiophene, and Furan Conjugated Comonomers Prepared Using Azomethine Connections: Potential New Monomers for Alternating Homocoupled Products / S. Dufresne, W. Skene // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73. – P. 3859–3866.
184. Zotti, G. Electrochemical, Conductive, and Magnetic Properties of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers / G. Zotti, G. Schiavon, S. Zecchin, J.-F. Morin, M. Leclerc // *Macromolecules.* – 2002. – Vol. 35. – P. 2122–2128.
185. Grigoras, M. Synthesis and characterization of some carbazole-based imine polymers / M. Grigoras, N.-C. Antonoia // *Eur. Polymer J.* – 2005. – Vol. 41. – P. 1079–1089.
186. Farcas, A. Synthesis and characterization of a fully aromatic polyazomethine with main chain rotaxane architecture / A. Farcas, M. Grigoras // *High Perform. Polym.* – 2001. – Vol. 13. – P. 201–210.
187. Farcas, A. Semiconducting polymers with rotaxane architecture / A. Farcas, M. Grigoras // *J. Optoelectron. Adv. Matt.* – 2000. – Vol. 2, № 5. – P. 525–530.
188. Tripathi, S. Electrical Conductivity in Polyazomethines: A Novel Mechanism Derived from All Valence MO Calculation and IR Study of Polymer–Dopant Interaction / S. Tripathi, I. Vasudev, A. Ray // *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* – 2011. – Vol. 50. – P. 1196–1214.
189. Seo, H.J. Synthesis of conjugated copolymers with phenothiazine and azomethine units and their Electro-Optic Properties / H.J. Seo, B.J. Jang, J.G. Chang, L.S. Park // *J. Inf. Disp.* – 2001. – Vol. 2, № 4. – P. 8–14.
190. Jeong, J.W. Synthesis and electroluminescent properties of polyazomethine-type conjugated polymers containing heterocyclic phenothiazine and carbazole moiety / J.W. Jeong, Y. Kwon, J.J. Baek, L.S. Park, E.-W. Lee, Y.S. Han, H.T. Kim // *J. Nonlinear Opt. Phys.* – 2005. – Vol. 14, № 4. – P. 545–553.
191. Sicard, L. On-Substrate Preparation of an Electroactive Conjugated Polyazomethine from Solution-Processable Monomers and its Application in Electrochromic Devices / L. Sicard, D. Navarathne, T. Skalski, W.G. Skene // *Adv. Funct. Mater.* – 2013. – Vol. 23. – P. 3549–3559.
192. Cozzi, P.G. Metal–Salen Schiff base complexes in catalysis: practical aspects / P.G. Cozzi // *Chem. Soc. Rev.* – 2004. – Vol. 33. – P. 410–421.
193. Prasad, V. Novel examples of achiral bent-core azo compounds exhibiting B1 and antclinic–antiferroelectric B2 mesophases / V. Prasad, S.-W. Kang, S. Kumar // *J. Mater. Chem.* – 2003. – Vol. 13. – P. 1259–1264.
194. Prasad, V. Achiral bent-core azo compounds: observation of photoinduced effects in an antiferroelectric tilted smectic mesophase / V. Prasad, A. Jakli // *Liq. Cryst.* – 2004. – Vol. 31, № 4. – P. 473–479.
195. Jakli, A. Light-induced changes of optical and electrical properties in bent-core azo compounds / A. Jakli, V. Prasad, D.S. Shankar Rao, G. Liao, I. Janossy // *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, Vol. 71, 021709/1–021709/1
196. Huang, Y.M. Effects of Photo-Irradiation on the Optical Properties and Electronic Structures of an Azo-Containing Bent-Core Liquid Crystal / Y.M. Huang, B.-G. Zhai, F.-F. Zhou // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2009. – Vol. 510, № 1. – P. 34/[1168]–42/[1176].
197. Prasad, V. Shaped Achiral Azo Compounds Exhibiting Banana Mesophases / V. Prasad // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2001. – Vol. 363, № 1. – P. 167–179.

198. Nagaveni, N.G. Achiral bent-core azo compounds: effect of different types of linkage groups and their direction of linking on liquid crystalline properties / N.G. Nagaveni, A. Roy, V. Prasad // *J. Mater. Chem.* – 2012. – Vol. 22. – P. 8948–8959.
199. Pelzl, G. Banana-Shaped Compounds – A New Field of Liquid Crystals / G. Pelzl, S. Diele, W. Weissflog // *Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 11. – P. 707–724.
200. Heppke, G. Novel sulphur-containing banana-shaped liquid crystal molecules / G. Heppke, D.D. Parghi, H. Sawade // *Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 27. – P. 313–320.
201. Walba, D.M. A bow-phase mesogen showing strong, robust analog electro-optics / D.M. Walba, E. Korblova, R. Shao, N.A. Clark // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P. 2743–2747.
202. Amaranatha Reddy, R. Synthesis and mesomorphic properties of banana-shaped compounds derived from 2,7-dihydroxynaphthalene / R. Amaranatha Reddy, B.K. Sadashiva // *Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 27. – P. 1613–1623.
203. Thisayukta, J. Effect of chemical structure on the liquid crystallinity of banana-shaped molecules / J. Thisayukta, Y. Nakayama, J. Watanabe // *Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 27. – P. 1129–1135.
204. Nakata, M. Frustration of polarity and chirality in a binary mixture of bent-core mesogens / M. Nakata, D.R. Link, J. Thisayukta, Y. Takanishi, K. Ishikawa, J. Watanabe and H. Takezoe // *J. Mater. Chem.* – 2001. – Vol. 11. – P. 2694–2699.
205. Amaranatha Reddy, R. Banana-shaped mesogens: observation of a direct transition from the antiferroelectric B2 to nematic phase / R. Amaranatha Reddy, B.K. Sadashiva, S. Dhara // *Chem. Commun.* – 2001. – P. 1972–1973.
206. Dingemans, T.J. Non-linear boomerang-shaped liquid crystals derived from 2,5-bis(p-hydroxyphenyl)-1,3,4-oxadiazole / T.J. Dingemans, E.T. Samulski // *Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 27. – P. 131–136.
207. Shen, D. Designing banana-shaped liquid crystals without Schiff's base units: m-terphenyls, 2, 6-diphenylpyridines and V-shaped tolane derivatives / D. Shen, S. Diele, G. Pelzl, I. Wirth, C. Tschierske // *J. Mater. Chem.* – 1999. – Vol. 9. – P. 661–672.
208. Matraszek, J. Nematic phase formed by banana-shaped molecules / J. Matraszek, J. Mieczkowski, J. Szydowska, E. Gorecka // *Liq. Cryst.* – 2000. – Vol. 27. – P. 429–436.
209. Mieczkowski, J. Bent-core liquid crystals forming two- and three-dimensional modulated structures / J. Mieczkowski, J. Szydowska, J. Matraszek, D. Pocięcha, E. Gorecka, B. Donnio, D. Guillon // *Phys. Rev. E.* – 2005. – Vol. 67. – P. 031702/1–031702/5.
210. Diele, S. Structure and properties of liquid crystalline phases formed by achiral banana-shaped mesogens / S. Diele, S. Grande, H. Kruth, C. Lischka, G. Pelzl, W. Weissflog, I. Wirth // *Ferroelectrics.* – 1998. – Vol. 212. – P. 169–177.
211. Keum, C.-D. Novel cross-linked organic materials with pronounced spontaneous polarization based on bis-dipolar molecules / C.-D. Keum, A. Kanazawa, T. Ikeda // *Adv. Mater.* – 2001. – Vol. 13. – P. 321–323.
212. Gimeno, N. Bent-Core Based Main-Chain Polymers Showing the Dark Conglomerate Liquid Crystal Phase / N. Gimeno, A. Sánchez-Ferrer, N. Sebastián, R. Mezzenga, M. Blanca Ros // *Macromolecules.* – 2011. – Vol. 44. – P. 9586–9594.
213. Sentman, A.C. Polymerizable Bent-core Mesogens: Switchable Precursors to Ordered Polar Polymer Materials / A.C. Sentman, D.L. Gin // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2004. – Vol. 42. – P. 1815–1819.
214. Choi, E.-J. Main Chain Polymers Containing Banana-Shaped Mesogens: Synthesis and Mesomorphic Properties / E.J. Choi, J.-C. Ahn, L.-C. Chien, C.-K. Lee, W.-C. Zin, D.-C. Kim, S.-T. Shin // *Macromolecules.* – 2004. – Vol. 37. – P. 71–78.
215. Amari, C. Optical waveguide fabrication using a polymeric azine containing the 3-dodecylthiophene moiety / C. Amari, C. Pelizzi, G. Predieri, S. Destri, W. Porzio, H. Einsiedel, B. Menges, S. Mittler-Neher // *J. Mater. Chem.* – 1996. – Vol. 6, № 8. – P. 1319–1324.
216. Bolduc, A. Survey of recent advances of in the field of  $\pi$ -conjugated heterocyclic azomethines as materials with tuneable properties / A. Bolduc, C. Mallet, W.G. Skene // *Sci. China. Chem.* – 2013. – Vol. 56, № 1. – P. 3–23.
217. Destri, S. Thienylene polyazomethines and polyazines as third-order nonlinear optical materials / S. Destri, M. Pasini, W. Porzio, A. Zappettini, F. D'Amore // *J. Opt. Soc. Am. B.* – 2007. – Vol. 24, № 7. – P. 1505–1511.
218. Bushin, S.V. Synthesis and Conformation Properties of Alkylene-Aromatic Poly(Ether Esters) with Nonlinear Hetaryl-Containing Mesogenic Fragments in the Backbone / S.V. Bushin, L.N. Andreeva, I.A. Strelina, L.I. Rudaya, A.V. Chernienko, S.M. Ramsh, V.V. Shamanin // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2011. – Vol. 84, № 5. – P. 832–839.
219. Issam, A.M. Synthesis of novel Y-type polyurethane containing azomethine moiety, as non-linear optical chromophore and their properties / A.M. Issam // *Eur. Polymer J.* – 2007. – Vol. 43. – P. 214–219.
220. Issam, A.M. Synthesis, Characterization and Optical Properties of Novel Nonlinear Polysilylether / A.M. Issam, M. Haris // *J. Inorg. Organomet. Polym.* – 2009. – Vol. 19. – P. 454–458.
221. Pintre, I.C. Liquid crystalline and nonlinear optical properties of bent-shaped compounds derived from 3,4,9-biphenylene / I.C. Pintre, J. Ortega, N. Gimeno, J.L. Serrano, M. Blanca Ros, I. Alonso, C.L. Folcia, J. Etxebarria // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17. – P. 2219–2227.
222. Barbera, J. Hydroxy-functionalized liquid crystalline polyazomethines II. Study of new central cores and synthesis of coordination polymers / J. Barbera, P. Cerrada, L. Oriol, M. Pinol, J.L. Serrano, P.J. Alonso // *Liq. Cryst.* – 1997. – Vol. 22, № 4. – P. 483–495.
223. Choi, E.-J. Cybotactic nematic phase in main-chain polyesters with bent-core mesogens / E.-J. Choi, Y.-H. Seo, T. Kamal, S.-Y. Park, J. Watanabe // *Polymer.* – 2014. – Vol. 55. – P. 1931–1939.
224. Choi, E.-J. Synthesis and properties of azomethine polymers with bent-core mesogens / E.-J. Choi, M.-H. Kwon, C.-W. Ohk, W.-C. Zin // *J. Inf. Disp.* – 2013. – Vol. 14, № 4. – P. 149–154.
225. Tokita, M. Unusual Chain. Configuration of Main-Chain Liquid Crystal Polyesters Having Y-Shaped Mesogens In Nematic Phase / M. Tokita, K. Kato, R. Ishige, S. Okuda, S. Kawachi, K. Okoshi, S. Kang, J. Watanabe // *Polymer.* – 2011. – Vol. 52. – P. 5830–5835.
226. Kang, S. Mesomorphic Properties in Asymmetric Bent-shaped Molecules with Different Linkage Moieties as Side Wings / S. Kang, S.-K. Lee, X. Li, M. Tokita, J. Watanabe // *Chem. Lett.* – 2009. – Vol. 38, № 8. – P. 852–853.
227. Fodor-Csorba, K. Polymerizable Ester-Type Banana Liquid Crystals: A Comparative Study of Mesophase Behavior / K. Fodor-Csorba, A. Jákli, G. Galli // *Macromol. Symp.* – 2004. – Vol. 218. – P. 81–88.
228. Danuta, S. Specture and liquid crystalline properties of poly(azomethine-ester)s / S. Danuta // *Polym. J.* – 1985. – Vol. 17, № 3. – P. 427–432.
229. Hilton, A. New bipyridyl ligands bearing azo- and imino-linked chromophores. Synthesis and nonlinear optical studies of related dipolar zinc complexes / A. Hilton, T. Renouard, O. Maury, H. Le Bozec, I. Ledoux, J. Zyss // *Chem. Commun.* – 1999. – P. 2521–2522.
230. Ourari, A. Synthesis, Characterization, and Electrochemical Study of Tetradentate Ruthenium-Schiff Base Complexes: Dioxxygen Activation with a Cytochrome P450 Model Using 1- or 2-Methylimidazole as Axial Bases / A. Ourari, M. Khelafi, D. Aggoun, G. Bouet, M.A. Khan // *Adv. Phys. Chem., Article ID 157484, (2011) doi:10.1155/2011/157484*
231. Oh, M. Chemically tailorable colloidal particles from infinite coordination polymers / M. Oh, C.A. Mirkin // *Nature.* – 2006. – Vol. 438. – P. 651–654.
232. Heo, J. Reversible interconversion of homochiral triangular macrocycles and helical coordination polymers / J. Heo, Y.M. Jeon, C.A. Mirkin // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – Vol. 129. – P. 7712–7713.
233. Oriol, L. Structural Studies of Copper(II)-Chelated Polymers Derived from Hydroxy-Functionalized Liquid Crystalline Homo- and Copolyazomethines / L. Oriol, P.J. Alonso, J.I. Martinez, M. Pícol, J.L. Serrano // *Macromolecules.* – 1994. – Vol. 27. – P. 1869–1874.
234. Leung, A.C.W. Poly(salphenyleneethynylene)s: soluble, conjugated metallopolymers that exhibit unique supramolecular

- crosslinking behavior / A.C.W. Leung, M.J. MacLachlan // J. Mater. Chem. – 2007. – Vol. 17. – P. 1923–1932.
235. Choi, E.-J. Synthesis and Mesomorphic Properties of Main-Chain Polymers Containing V-Shaped Bent-Core Mesogens with Acute-Subtended Angle / E.-J. Choi, E.-C. Kim, C.-W. Ohk, W.-C. Zin, J.-H. Lee, T.-K. Lim // Macromolecules. – 2010. – Vol. 43. – P. 2865–2873.

---

Ovdenko V.N., Syromyatnikov V.G., Kolendo A.Yu.

**Polyazomethines. Synthesis, properties and applications (review).**

The review deals with methods for the preparation, properties and application of polymeric azomethine. Both classical polycondensation methods and radical polymerization methods, as well as some alternative ones, such as the aza-Wittig reaction, oxidative polycondensation and polymerization of monomers on matrices were discussed. The cases when azomethine fragments can be introduced into the polymer chain as side groups by polymerization of vinyl monomers are considered, or is a part of the main chain were considered. The properties of polymers with an azomethine fragment in both the main and side chains were analyzed due to the nature of their structure. The liquid-crystalline, nonlinear-optical, luminescent and electrically conductive properties of polymers have been analyzed. It has been shown that due to a wide variety of useful properties such as electrical conductivity, thermal stability, liquid crystalline, semiconductor, luminescent and nonlinear optical properties of polyazomethines can be widely used as elements of organic (plastic) electronics, electrophotographic carriers, liquid crystal cells and nanocomposite materials.

**Keywords:** Schiff bases, azomethines, polyazomethines, nonlinear optics, liquid crystals.

*Поступила в редакцию 10.02.2017.*

© В.Н. Овденко, В.Г. Сыромятников, А.Ю. Колендо, 2017.