

УДК 678.664 : 667.281.5

Азосодержащие фторированные в ядро гидроксипропилированные диамины – мономеры для синтеза полимеров с нелинейно-оптическими свойствами

А.В. Сидоренко, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Диазотированием фторсодержащих изомерных диаминов с последующим азосочетанием с 2-[этил(фенил)амино]этанолом синтезированы гидроксипропилированные диамины, совмещающие в своем составе азогруппы и фрагменты тетрафторбензола и октафторбифенила. Рассчитаны значения их молекулярной гиперполяризуемости и установлена связь между химическим строением и нелинейно-оптическими свойствами фторсодержащих азохромофоров.

Ключевые слова: мономеры, азохромофоры, молекулярная гиперполяризуемость, азополимеры, нелинейная оптика.

Синтез новых мономеров с необходимыми значениями молекулярной гиперполяризуемости (β) является актуальной задачей при создании на их основе различных типов полимеров с улучшенными нелинейно-оптическими (НЛО) характеристиками, в частности с высокими значениями коэффициента генерации второй гармоники – d_{33} (КГВГ) [1–3]. Среди реакционноспособных бифункциональных соединений, используемых для этой цели, наиболее широко применимы азосодержащие мономеры типа *D- π -A* [1, 4, 5]. Благодаря наличию электронодонорных (*D*) и электроноакцепторных (*A*) групп, а также азогрупп, как наиболее эффективных π -электронных мостиков в цепях сопряжения, в их структуре реализуется возможность внутримолекулярного асимметричного распределения заряда между донором и акцептором электронов [1, 4, 5]. В результате этого такие мономеры обладают оптимальными значениями β и являются основными мономерами при синтезе полимеров с НЛО свойствами второго порядка (генерация второй гармоники) [1].

Введение хромофорных фрагментов в полимерную матрицу осуществляют преимущественно в боковую цепь [1–4, 6–12]. В случае полимеров, получаемых методом поликонденсации, используют бифункциональные мономеры, обе реакционноспособные группы которых входят в электронодонорную составляющую хромофора [1–4, 6–10]. С этой целью широко применяют азохромофоры указанной электронной конфигурации на основе Дисперсного Красного 19 (DR-19) и его производных [1, 10, 13] и так называемого *Y*-типа, имеющего электронную конфигурацию (*D*)₂- π -*A* [1, 8, 9]. Для синтеза полимеров с азогруппами

в основной цепи главным образом используют бифункциональные азомономеры, в которых одна реакционноспособная группа входит в состав электроноакцепторной части хромофора, а вторая – электронодонорной [1, 14–19]. Особый интерес при синтезе полимеров с хромофорными группами в основной цепи вызывают так называемые мономеры *V*-типа [20]. Особенностью таких хромофоров является расположение электроноакцепторной составляющей между электронодонорными группами, которые в свою очередь содержат реакционноспособные центры мономера (электронная система типа *D- π -A- π -D*) [20].

Местоположение хромофорных групп в полимерной матрице существенным образом отражается на НЛО свойствах полимеров. Так, полимеры с хромофорами в боковой цепи более склонны к созданию асимметричной структуры хромофорных диполей во время полинг-процесса (упорядочение электрических диполей хромофорных фрагментов полимера в определенном порядке под воздействием внешнего электрического поля) [1]. Следствием этого являются более высокие показатели КГВГ. Полимеры с хромофорами в основной цепи более склонны к сохранению асимметричной структуры ориентированных дипольных ансамблей, благодаря чему сохраняют оптическую нелинейность на протяжении большего времени при высоких температурах, что открывает возможность создания на их основе НЛО сред с увеличенным сроком эксплуатации [1].

Помимо указанного регулирования НЛО свойств полимеров на макромолекулярном уровне не менее важной задачей является оптимизация значений β исходных хромофорных мономеров [1, 21, 22]. На

данный момент известно несколько подходов, направленных на оптимизацию молекулярной гиперполяризуемости бифункциональных хромофоров. Прежде всего, это изменение строения электроноакцепторной (А) [1, 8–10, 12, 23–25] и электронодонорной групп (D) [1, 8–12], введение в состав хромофоров изолирующих групп (Suitable Isolation Groups) с целью уменьшения межмолекулярного диполь-дипольного взаимодействия хромофорных фрагментов в полимерной матрице при сохранении их асимметричной ориентации [1, 10, 14–18]. Одним из наиболее важных подходов в решении этой задачи является также увеличение длины сопряжения в хромофоре [1, 5, 26], который может быть реализован путем введения в состав хромофоров нескольких азогрупп [1, 4].

В настоящей работе предложен способ введения в состав бифункциональных мономеров двух азогрупп, и впервые получены фторсодержащие гидроксипропановые диамины V-типа с удлиненной цепью сопряжения. В них гидроксильные группы расположены в двух электронодонорных составляющих, соединенных азосодержащей цепью сопряжения с электроноакцепторными фрагментами тетрафторбензола (ТФБ) или октафторбифенила (ОФБ). Помимо этого наличие атомов фтора предопределяет низкие оптические потери и показатель преломления, а также улучшение термостабильности синтезируемых полимеров [27].

Можно ожидать, что изменение содержания количества атомов фтора фторированной в ядро электроноакцепторной составляющей (ТФБ и ОФБ), а также изомерия в расположении азогрупп в составе данных мономеров позволит регулировать НЛО свойства как самих азохромофоров, так и полимеров на их основе.

Экспериментальная часть. Исходные 4,4'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-I), 3,3'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-II), 2,2'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-III), 4,4'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-IV), 3,3'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-V) и 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(окси)]дианилин (ДА-VI) синтезировали в соответствии с [28]. 2-[этил(фенил)амино]этанол (96%, "Acros Organics") применяли без предварительной очистки. NaNO_2 , HCl (36%), Na_2CO_3 и NaCl использовали марки "х.ч."

Синтез 2,2'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(оксибензен-4,1-диил(Е)диазен-2,1-диилбензен-4,1-диил(этилимино))]диэтанол (ГДА-I). На первой стадии (диазотирование) к охлажденной до температуры 0–5 °С смеси 1,00 г (0,0027 моль) диамина (ДА-I) в 3,01 мл 18%-ной (0,0165 моль) HCl ($\rho = 1,09$ г/см³) при интенсивном перемешивании в течение 2 ч прикапывали 2,2 мл 2,5 М (0,0055 моль) раствора

NaNO_2 . Окончание реакции диазотирования определяют пробой на азотистую кислоту по иодкромальной бумаге. На второй стадии (азосочетание) к раствору 0,91 г (0,9 мл) 2-[этил(фенил)амино]этанола (0,0055 моль) в 5,8 мл 1н (0,0055 моль) HCl медленно, при постоянном перемешивании, поддерживая температуру реакции 5–10 °С, добавляли раствор диазониевой соли, приготовленной на первой стадии. Окончание реакции азосочетания, которую проводили в кислой среде, определяли «пробой на вытек». После завершения реакции полученный ГДА-I выделяли нейтрализацией Na_2CO_3 с последующим высаливанием NaCl , отфильтровывали, промывали водой и перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход 65%. $T_{\text{пл.}} = 180 - 183$ °С. ¹H ЯМР, δ , м.д.: 7,82 (д, 4H, $J = 8,82$ Гц, Ar-H); 7,78 (д, 4H, $J = 8,82$ Гц, Ar-H); 7,4 (д, 4H, $J = 8,82$ Гц, Ar-H); 6,84 (д, 4H, $J = 8,82$ Гц, Ar-H); 4,83 (т, 2H, $J = 4,67$, OH), 3,61 (кв, 4H, $J = 4,67$, CH_2); 3,5 (м, 8H, CH_2); 1,15 (т, 6H, $J = 6,75$ Гц, CH_3). ¹⁹F ЯМР, δ , м.д.: -156,65 (с, 4F, Ar-F). ИК-спектр (см⁻¹): 3371 (OH); 3072 $\nu(\text{C-H}_{\text{аром.}})$; 2966 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$; 2926 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$; 2872 $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3)$; 1392 (CH); 1601, 1512, 1489 (Ar); 1005, 991 (C-F). УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс.}} = 432$ нм.

Синтез 2,2'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(оксибензен-3,1-диил(Е)диазен-2,1-диилбензен-4,1-диил(этилимино))]диэтанол (ГДА-II). Этот хромофор получали аналогично мономеру ГДА-I, используя ДА-II вместо ДА-I. Выход 85%. $T_{\text{пл.}} = 185 - 188$ °С. ¹H ЯМР, δ , м.д.: 7,78 (д, 4H, $J = 7,33$ Гц, Ar-H); 7,59–7,55 (м, 6H, Ar-H); 7,29 (с, 2H, Ar-H); 6,84 (д, 4H, $J = 6,36$ Гц, Ar-H); 4,79 (с, 2H, OH); 3,61 (уш.с, 4H, CH_2); 3,51 (м, 8H, CH_2); 1,16 (уш.с, 6H, CH_3). ¹⁹F ЯМР, δ , м.д.: -155,56 (с, 4F, Ar-F). ИК-спектр (см⁻¹): 3292 (OH); 3067 $\nu(\text{C-H}_{\text{аром.}})$; 2965 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$; 2924 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$; 2870 $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3)$; 2854 $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_2)$; 1394 (CH); 1601, 1512, 1499 (Ar); 1018, 993 (C-F). УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс.}} = 440$ нм.

Синтез 2,2'-[(2,3,5,6-тетрафторбензен-1,4-диил)-бис-(оксибензен-2,1-диил(Е)диазен-2,1-диилбензен-4,1-диил(этилимино))]диэтанол (ГДА-III). Этот хромофор получали аналогично мономеру ГДА-I, используя ДА-III вместо ДА-I. Выход 82%. $T_{\text{пл.}} = 147 - 150$ °С. ¹H ЯМР, δ , м.д.: 7,58 (м, 6H, Ar-H); 7,34 (т, 2H, $J = 6,36$ Гц, Ar-H); 7,26 (т, 2H, $J = 6,85$ Гц, Ar-H); 7,15 (д, 2H, $J = 6,36$ Гц, Ar-H); 6,74 (д, 4H, $J = 5,38$ Гц, Ar-H); 4,83 (с, 2H, OH); 3,58 (уш.с, 4H, CH_2); 3,47 (м, 8H, CH_2); 1,11 (уш.с, 6H, CH_3). ¹⁹F ЯМР, δ , м.д.: -156,78 (с, 4F, Ar-F). ИК-спектр (см⁻¹): 3393 (OH); 3072 $\nu(\text{C-H}_{\text{аром.}})$; 2972 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_3)$; 2926 $\nu_{\text{ас}}(\text{CH}_2)$; 2874 $\nu_{\text{с}}(\text{CH}_3)$; 1394 (CH); 1600, 1512, 1501 (Ph); 1003, 995 (C-F). УФ-спектр: $\lambda_{\text{макс.}} = 442$ нм.

Синтез 2,2'-[(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-(оксибензен-4,1-диил(Е)диазен-2,1-диилбензен-4,1-диил(этилимино))]диэтанол (ГДА-IV). Этот хромофор получали аналогично мономеру ГДА-I, используя ДА-IV вместо ДА-I. Выход 74%. $T_{\text{пл.}} = 169 - 171$ °С. ¹H ЯМР, δ , м.д.: 7,83 (д, 4H, $J = 8,31$ Гц,

Ar-H); 7,77 (д, 4H, $J = 8,31$ Гц, Ar-H); 7,41 (д, 4H, $J = 8,8$ Гц, Ar-H); 6,84 (д, 4H, $J = 8,8$ Гц, Ar-H); 4,83 (т, 2H, $J = 4,89$ Гц, OH); 3,61 (кв, 4H, $J = 4,9$ Гц, CH₂); 3,5 (м, 8H, CH₂); 1,15 (т, 6H, $J = 6,85$ Гц, CH₃). ¹⁹F ЯМР, δ , м.д.: -136,53 (д, 4F, Ar-F); -153,73 (д, 4F, Ar-F). ИК-спектр (см⁻¹): 3383 (OH); 3072, ν (C-H_{аром.}); 2972 $\nu_{ас}$ (CH₃); 2930 $\nu_{ас}$ (CH₂); 2876 ν_s (CH₃); 1394 (CH); 1599, 1514, 1487 (Ph); 1003, 980 (C-F). УФ-спектр: $\lambda_{max} = 418$ нм.

Синтез 2,2'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[оксибензен-3,1-диил(E)диазен-2,1-диилбензен-4,1-диил(этилимино)]}диэтанол (ГДА-V). Этот хромофор получали аналогично мономеру ГДА-I, используя ДА-V вместо ДА-I. Выход 93 %. $T_{пл.} = 174-177$ °С. ¹H ЯМР, δ , м.д.: 7,77 (д, 4H, $J = 5,87$ Гц, Ar-H); 7,62-7,57 (м, 6H, Ar-H); 7,32 (с, 2H, J , Ar-H); 6,84 (д, 4H, $J = 6,84$ Гц, Ar-H); 4,83 (с, 2H, OH); 3,6 (уш. с., 4H, CH₂); 3,5 (уш. с., 8H, CH₂); 1,15 (уш. с., 6H, CH₃). ¹⁹F ЯМР, δ , м.д.: -137,46 (д, 4F, Ar-F); -153,11 (д, 4F, Ar-F). ИК-спектр (см⁻¹): 3400 (OH); 3071 ν (C-H_{аром.}); 2957 $\nu_{ас}$ (CH₃); 2928 $\nu_{ас}$ (CH₂); 2874 ν_s (CH₃); 1396 (CH); 1599, 1514, 1489 (Ph); 1001, 980 (C-F). УФ-спектр: $\lambda_{max} = 426$ нм.

Синтез 2,2'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[оксибензен-2,1-диил(E)диазен-2,1-диилбензен-4,1-диил(этилимино)]}диэтанол (ГДА-VI). Этот хромофор получали аналогично мономеру ГДА-I, используя ДА-VI вместо ДА-I. Выход 84 %. $T_{пл.} = 145-148$ °С. ¹H ЯМР, δ , м.д.: 7,58 (м, 6H, Ar-H); 7,35 (т, 2H, $J = 7,34$ Гц, Ar-H); 7,26 (т, 2H, $J = 7,34$ Гц, Ar-H);

7,16 (д, 2H, $J = 6,36$ Гц, Ar-H); 6,74 (д, 4H, $J = 5,87$ Гц, Ar-H); 4,82 (с, 2H, OH); 3,58 (уш. с., 4H, CH₂); 3,47 (м, 8H, CH₂); 1,11 (уш. с., 6H, CH₃). ¹⁹F ЯМР, δ , м.д.: -136,74 (д, 4F, Ar-F); -151,31 (д, 4F, Ar-F). ИК-спектр (см⁻¹): 3390 (OH); 3072 ν (C-H_{аром.}); 2970 $\nu_{ас}$ (CH₃); 2928 $\nu_{ас}$ (CH₂); 2874 ν_s (CH₃); 1394 (CH); 1599, 1516, 1489 (Ph); 1001, 982 (C-F). УФ-спектр: $\lambda_{max} = 434$ нм.

Методы исследования. Спектры ¹H и ¹⁹F ЯМР сняты на спектрометре Bruker Advance DRX 500 на частоте 500 МГц при температуре 25 °С в дейтерированном диметилсульфоксиде. Внутренний стандарт – тетраметилсилан и CFCl₃ соответственно. ИК-спектры гидроксипропилированных диаминов регистрировали с помощью ИК-спектрометра с Фурье преобразованием “TENSOR 37” в области поглощения 400–4000 см⁻¹ в таблетках KBr. УФ-спектры сняты на приборе Specord 210 (Analytikjena) в растворе ДМФА.

Квантово-химические расчеты гиперполяризуемости ГДА-I – ГДА-VI выполняли с помощью полуэмпирических AM1/FF (Austin Model-1/finite field) расчетов в программном пакете HyperChem 7,0 согласно уравнению, приведенному в работе [29]. Сила применяемого электрического поля составляла 0,001 а.е. Для указанных расчетов молекулы исследуемых хромофоров (ГДА-I–ГДА-VI) были оптимизированы в программе HyperChem 7,0 с использованием полуэмпирического метода AM1 и алгоритма Полака-Рибера (сопряженных градиентов) с RMS градиента 0,01 ккал/(Å·моль). Для сокращения времени, необходимого для минимизации энергии методом AM1,

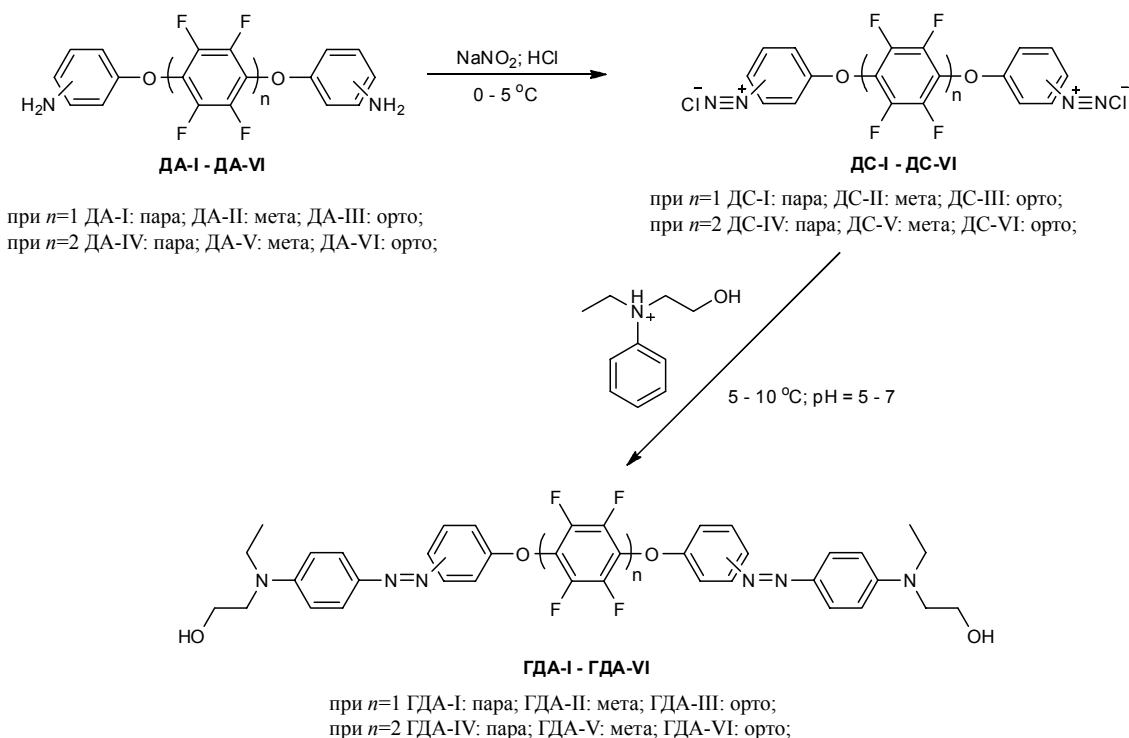


Рис. 1. Схема синтеза фторированных в ядро азосодержащих гидроксипропилированных диаминов (ГДА-I–ГДА-VI)

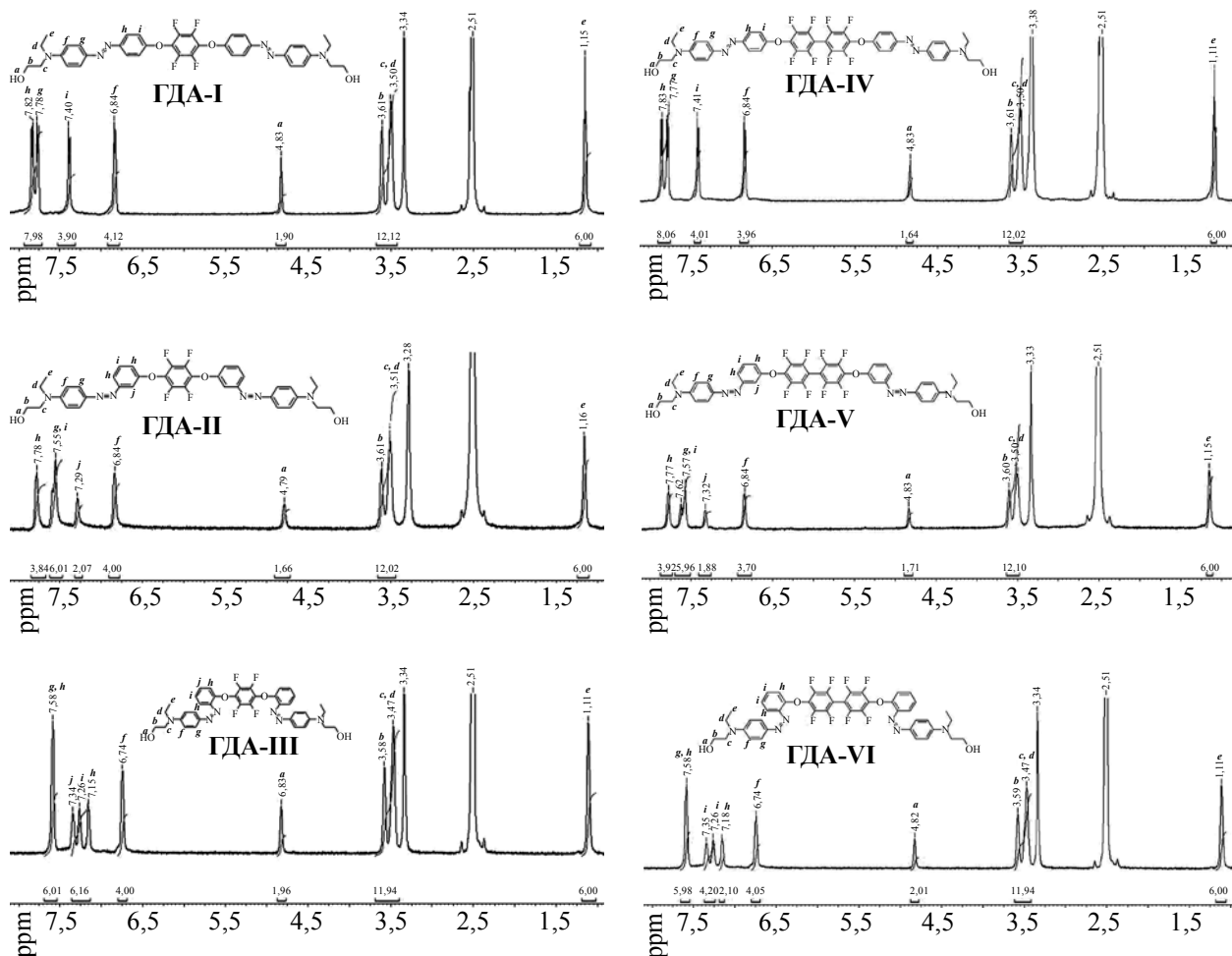


Рис. 2. ^1H ЯМР-спектры фторированных в ядро ГДА-I–ГДА-VI

использовали предварительную оптимизацию геометрии исследуемых соединений методом молекулярной механики (ММ+).

Результаты исследования и их обсуждение.

В синтезируемых фторсодержащих азомономерах выбор алифатических гидроксильных групп обусловлен их относительно высокой нуклеофильной реакционной способностью и необходимостью сохранения электронной конфигурации мономера при встраивании его в полимер. Благодаря наличию электроноизолирующей этильной группы сохраняется и электронодонорная способность фрагмента в целом в цепи полимера, поскольку после вступления в реакцию гидроксильной группы в зависимости от типа сореагента возможно образование электроноакцепторного заместителя. Кроме того, выбранный путь синтеза позволяет удлинить цепь сопряжения в получаемых азохромофорах.

Синтез таких хромофоров был осуществлен способом диазотирования диаминов ДА-I – ДА-VI и последующим азосочетанием полученных диазониевых солей ДС-I–ДС-VI с 2-[этил(фенил)амино]этанолом:

О прохождении реакции азосочетания диазониевых

солей (ДС-I–ДС-VI) с 2-[этил(фенил)амино]этанолом свидетельствует исчезновение в ^1H ЯМР спектрах полученных ГДА-I–ГДА-VI сигнала, характерного для протонов NH_2 -группы исходных диаминов (ДА-I–ДА-VI). Также в спектрах ^1H ЯМР (рис. 2) синтезированных соединений протоны гидроксильных групп (*a*) проявляются в интервале частот 4,79–4,83 м.д. в виде синглетов, однако в случае ГДА-I и ГДА-IV сигналы протонов гидроксильных групп, за счет взаимодействия с двумя протонами соседних метиленовых групп (*b*), расщепляются и проявляются в спектрах в виде триплетов.

Следует отметить, что для всех синтезированных гидроксипропанов наблюдается одинаковая картина расположения сигналов протонов их электронодонорной составляющей. Так, все они содержат сигналы в области 3,58–3,51 м.д., отвечающие протонам метиленовых групп (*b*, *c* и *d*), а сигнал при 1,11–1,15 м.д. указывает на наличие в составе синтезированных соединений метильных групп. Ароматические протоны *f* и *g* электронодонорной составляющей в случае ГДА-I проявляются в спектрах в виде двух дублетов. В случае же ГДА-II, ароматические

протоны *g* проявляются в спектре в виде мультиплета вследствие наложения их сигналов с сигналами протонов *i* оксифенильного фрагмента. Аналогичная картина наблюдается и в случае ГДА-III, где наложение сигналов ароматических протонов *g* и одного из двух протонов *h* приводит к образованию мультиплета. Ароматические протоны *h* и *i* оксифенильной составляющей ГДА-I проявляются двумя дублетами (рис. 2).

Более сложная картина распределения химических сдвигов протонов оксифенильного фрагмента наблюдается в соединениях ГДА-II–ГДА-III, что связано с изомерным расположением азогруппы в их составах. Как отмечалось выше, ароматический протон *i* ГДА-II проявляется в спектре мультиплетом в результате наложения с сигналом протона *g*. Протоны *h* и *j* проявляются в спектре в виде дублета и синглета соответственно. Оксифенильные протоны *h* и *i* в спектре ГДА-III смещаются в более слабую область и, накладываясь на сигнал протона *g*, образует мультиплет. Это является результатом перераспределения их электронной плотности из-за взаимодействия одного из протонов *h* с атомами фтора. Второй протон *h* проявляется индивидуальным сигналом в виде дублета при 7,15 м.д. К тому же, неэквивалентность одного из протонов *h* приводит и к неэквивалентности протонов *i*, которые образуют два триплета при 7,34 и 7,26 м.д. соответственно. Абсолютно аналогичная картина наблюдается и в ¹H ЯМР спектрах ГДА-IV – ГДА-VI, что объясняется практически идентичным строением этих соединений (рис. 2). Однако, благодаря более сильным электроноакцепторным свойствам октафторбифенилового фрагмента сигналы некоторых протонов ГДА-IV–ГДА-VI смещены в более слабое электромагнитное поле по сравнению с таковыми ГДА-I–ГДА-III.

В спектрах ¹⁹F ЯМР соединений ГДА-I–ГДА-III содержится по одному синглету от четырех эквивалентных атомов фтора фрагмента ТФБ, тогда как в спектрах ГДА-IV–ГДА-VI содержится по два дублета,

отвечающих четырем атомам фтора фрагмента ОФБ в *meta*- и *ortho*-положениях.

В ИК-спектрах синтезированных мономеров содержатся широкие полосы поглощения в диапазоне частот 3292–3400 см⁻¹, которые свидетельствуют о наличии в их составе гидроксильных групп (рис. 3). Валентные ароматические колебания связей С–Н представлены в спектрах в виде частот в области 3070 см⁻¹. О наличии метильных групп в ИК-спектрах этих соединений свидетельствуют полосы поглощения в интервале значений 2952–2972 и 2862–2882 см⁻¹, которые отвечают валентным асимметричным и симметричным колебаниям связей С–Н метильных групп соответственно. Метиленовые группы проявляются в ИК-спектрах полосами поглощения вблизи 2926 см⁻¹, которые отвечают валентным асимметричным колебаниям связей С–Н метиленовых групп. Перфторированные фрагменты ГДА-I–ГДА-VI удалось идентифицировать по наличию расщепленной полосы в области 1000–1010 см⁻¹, которая соответствует симметричным и асимметричным колебаниям связи С–F фрагментов ТФБ и ОФБ.

Согласно данным УФ-спектроскопии (рис. 4), максимум поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) ГДА-I–ГДА-III находится в интервале значений 432–442 нм, что соответствует π - π^* электронным переходам азобензольных хромофоров. При введении в состав хромофоров более сильного электроноакцепторного ОФБ фрагмента (ГДА-IV–ГДА-VI) максимум поглощения смещается в коротковолновую область спектра 418–434 нм (гипсохромный сдвиг). Следует ожидать, что аналогичные спектральные характеристики будут иметь и полимеры на основе исследуемых мономеров. Это связано с тем, что ковалентное присоединение хромофора к полимеру не оказывает существенного влияния на положение максимума полосы поглощения хромофорного фрагмента в УФ-спектрах по сравнению с индивидуальными азономерами [13, 14].

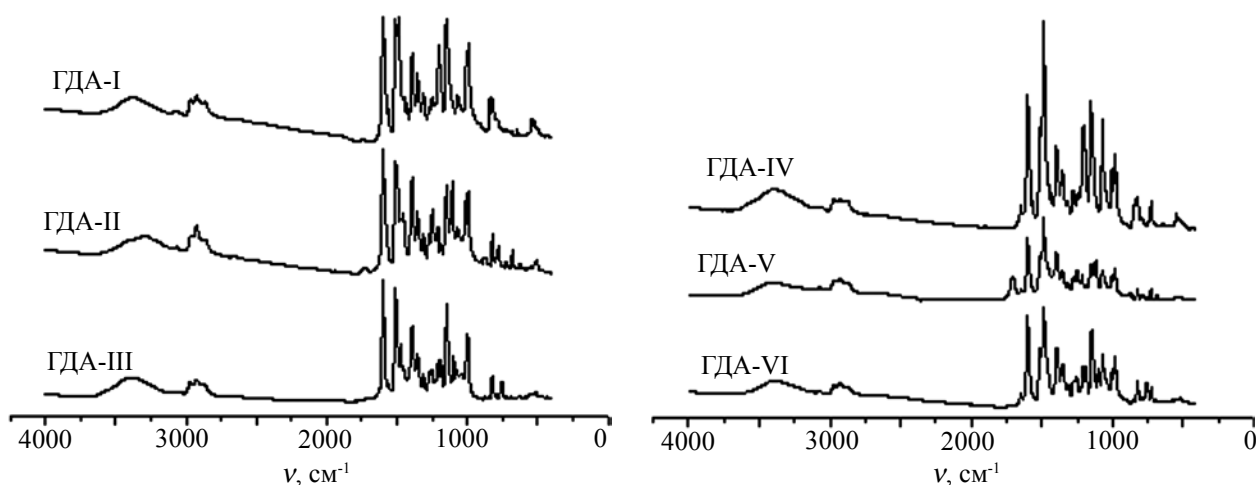


Рис. 3. ИК-спектры фторированных в ядро ГДА-I–ГДА-VI

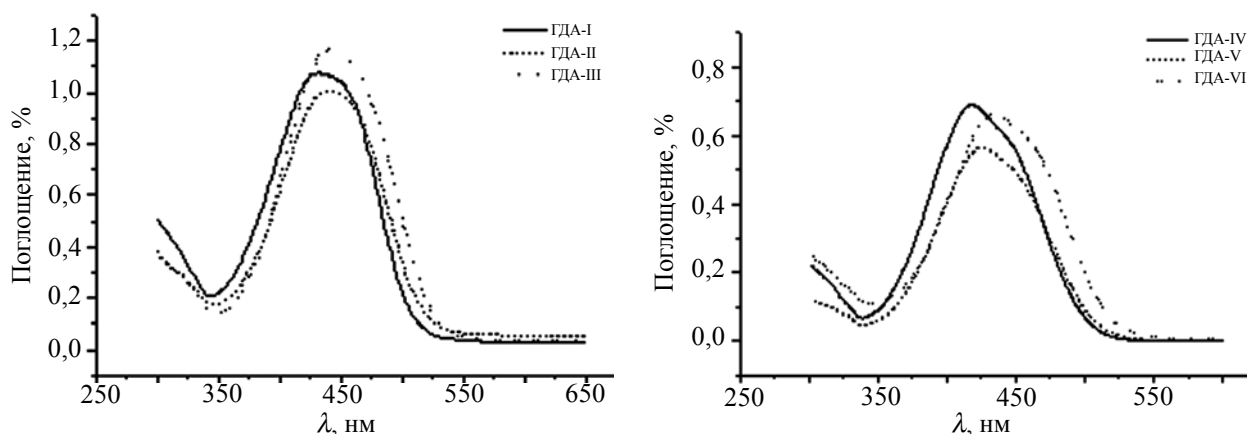


Рис. 4. УФ-спектры фторированных в ядро ГДА-I–ГДА-VI

Синтезированные ГДА-I–ГДА-VI представляют собой окрашенные порошки, которые хорошо растворимы в ДМФА, ДМАА, ДМСО и диоксане).

Квантово-химическими методами были рассчитаны значения β полученных соединений ГДА-I–ГДА-VI. Проведенные расчеты показали, что все синтезированные мономеры характеризуются достаточно высокими значениями β и тем самым могут быть использованы для получения на их основе полимеров с НЛЮ свойствами. Так, величины коэффициентов β (таблица) для всех хромофоров находятся в интервале значений $(21,59–26,14) \cdot 10^{-30}$ э.с.е.

Как видно из приведенных данных, природа электроноакцепторной составляющей ГДА-I–ГДА-VI главным образом предопределяет значения их молекулярной гиперполяризуемости. Так, значения β соединений ГДА-IV–ГДА-VI, которые содержат в своем составе в качестве электроноакцепторной составляющей фрагменты ОФБ, значительно выше, чем у ГДА-I–ГДА-III, функцию электроноакцептора в составе которых выполняет фрагмент ТФБ. Это объясняется тем, что фрагмент ОФБ обладает более сильными электроноакцепторными свойствами и поэтому происходит более эффективное смещение π -электронов от электронодонаора к электроноакцептору.

Помимо природы электроноакцепторной составляющей влияние на молекулярную гиперполяризуемость азохромофоров оказывает и изомерное расположение азогрупп в их составе (таблица). Так, в рядах ГДА-I–ГДА-III и ГДА-IV–ГДА-VI наблюдается четкая тенденция снижения коэффициента β в зависимости от изомерного расположения азогрупп в их составе.

Таблица. Значения коэффициентов β ГДА-I–ГДА-VI

Азохромофор	$\beta \cdot 10^{-30}$, э.с.е
ГДА-I	22,87
ГДА-II	22,53
ГДА-III	21,59
ГДА-IV	26,14
ГДА-V	25,44
ГДА-VI	24,71

Наиболее высокими значениями β в указанных рядах обладают хромофоры, содержащие азогруппы в *para*-положении, а наименьшими – в *ortho*-положении. Хромофоры с азогруппами в *meta*-положении занимают промежуточное положение (таблица).

Следует отметить, что высокие значения β азономеров являются необходимыми, но недостаточными условиями для создания полимерного материала с повышенными НЛЮ свойствами второго порядка [1]. Это вызвано тем, что все высокоактивные хромофоры обладают высокими дипольными моментами, влекущими за собой сильные диполь-дипольные взаимодействия. Последнее может препятствовать оптимальной упаковке хромофоров и приводить к понижению коэффициента d_{33} , [1, 4, 14, 30]. Очевидно, изомерное расположение азогрупп в соединениях ГДА-I–ГДА-VI должно сказываться на процессах формирования асимметричной структуры и тем самым на свойствах полимерного материала. Эффективность такого подхода в регулировании химических и физико-химических свойств как мономеров (ТФБ- и ОФБ-содержащих бисфенолов и диаминов), так и полимеров на их основе (полиуретанмочевины, полиарилловые эфиры) была продемонстрирована нами ранее [31–34]. Следовательно, можно ожидать, что изменение типа электроноакцепторной составляющей (ТФБ и ОФБ) и изомерии азогрупп в составе синтезированных гидроксипропилированных диаминов также позволит регулировать и НЛЮ свойства полимеров на их основе.

Таким образом, разработаны способы синтеза фторированных в ядро дигидроксилсодержащих азохромофоров V-типа с изомерным расположением азогрупп в их составе. Показана возможность целенаправленного изменения значений β путем вариации электроноакцепторной составляющей (фрагменты ТФБ и ОФБ) и изомерии азогрупп в их составе. Наличие перфторированных фрагментов с различным содержанием атомов фтора открывает возможность получения на их основе полимеров с низкими оптическими потерями и показателями преломления, а также с улучшенной термической стойкостью.

Литература

1. Shevchenko V.V., Sidorenko A.V., Bliznyuk V.N., Tkachenko I.M., Shekera O.V. // *Polymer Sci. Part. A.* – 2013. – **55**, № 1. – P. 1-31.
2. Kim T.-D., Lee K.-S., Jeong Y.H., Jo J.H., Chang S. // *Synthetic Metals.* – 2001. – **117**, № 1–3. – P. 307-309.
3. Tasaganva R.G., Kariduraganavar M.Y., Inamdar S.R. // *Synthetic Metals.* – 2009. – **159**, № 17–18. – P. 1812-1819.
4. Caruso U., Casalboni M., Fort A., Fusco M., Panunzi B., Quatela A., Roviello A., Sarcinelli F. // *Optical Materials.* – 2005. – **27**, № 12. – P. 1800-1810.
5. *Molecules in Physics, Chemistry and Biology* / Ed by Maruani J. - Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1988. - V. 2.
6. Tambe S.M., Tasaganva R.G., Jogul J.J., Castiglione D.C., Kariduraganavar M.Y. // *J. of Applied Polymer Sci.* – 2009. – **114**, № 4. – P. 2291-2300.
7. Fusco S., Centore R., Riccio P., Quatela A., Stracci G., Archetti G., Kuball H.G. // *Polymer.* – 2008. – **49**, № 1. – P. 186-191.
8. No H.J., Jang H.-N., Jin Cho Y., Lee J.-Y. // *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* – 2010. – **48**, № 5. – P. 1166-1172.
9. No H.J., Cho Y.J., Lee J.-Y. // *Molecular Crystals and Liquid Crystals.* – 2010. – **520**, № 1. – P. 179/[455]-185/[461].
10. Li Z.A., Zeng Q., Li Z., Dong S., Zhu Z., Li Q., Ye C., Di C.A., Liu Y., Qin J. // *Macromolecules.* – 2006. – **39**, № 24. – P. 8544-8546.
11. Tsutsumi N., Matsumoto O., Sakai W., Kiyotsukuri T. // *Macromolecules.* – 1996. – **29**, № 2. – P. 592-597.
12. Ja Lee M., Piao M., Jeong M.-Y., Hae Lee S., Min Kang K., Jeon S.-J., Gun Lim T., Rae Cho B. // *J. of Materials Chem.* – 2003. – **13**, № 5. – P. 1030-1037.
13. Xie H.-Q., Liu Z.-H., Huang X.-D., Guo J.-S. // *Europ. Polymer J.* – 2001. – **37**, № 3. – P. 497-505.
14. Li Z.A., Wu W., Ye C., Qin J., Li Z. // *The J. of Physical Chem. Part B.* – 2009. – **113**, № 45. – P. 14943-14949.
15. Li Z.A., Dong S., Yu G., Li Z., Liu Y., Ye C., Qin J. // *Polymer.* – 2007. – **48**, № 19. – P. 5520-5529.
16. Xu C., Wu B., Dalton L.R., Ranon P.M., Shi Y., Steier W.H. // *Macromolecules.* – 1992. – **25**, № 24. – P. 6716-6718.
17. Li Q., Li Z., Ye C., Qin J. // *The J. of Physical Chem. Part B.* – 2008. – **112**, № 16. – P. 4928-4933.
18. Li Q., Li Z., Zeng F., Gong W., Li Z.A., Zhu Z., Zeng Q., Yu S., Ye C., Qin J. // *The J. of Physical Chem. Part B.* – 2006. – **111**, № 3. – P. 508-514.
19. Park C.K., Zieba J., Zhao C.F., Swedek B., Wijekoon W.M.K.P., Prasad P.N. // *Macromolecules.* – 1995. – **28**, № 10. – P. 3713-3717.
20. Wu Y., Natansohn A., Rochon P. // *Macromolecules.* – 2001. – **34**, № 22. – P. 7822-7828.
21. Jecs E., Kreicberga J., Kampars V., Jurgis A., Rutkis M. // *Optical Materials.* – 2009. – **31**, № 11. – P. 1600-1607.
22. Kleinpeter E., Bolke U., Kreicberga J. // *Tetrahedron.* – 2010. – **66**, № 25. – P. 4503-4509.
23. Sekkat Z., Yasumatsu D., Kawata S. // *The J. of Physical Chem. Part B.* – 2002. – **106**, № 48. – P. 12407-12417.
24. Itoh M., Harada K., Matsuda H., Ohnishi S., Parfenov A., Tamaoki N., Yatagai T. // *J. of Physics. Part D: Applied Physics.* – 1998. – **31**, № 5. – P. 463.
25. Yuxia Z., Zhao L., Ling Q., Jianfen Z., Jiayun Z., Yuquan S., Gang X., Peixian Y. // *Europ. Polymer J.* – 2001. – **37**, № 3. – P. 445-449.
26. Casalboni M., Caruso U., De Maria A., Fusco M., Panunzi B., Quatela A., Roviello A., Sarcinelli F., Sirigu A. // *J. of Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.* – 2004. – **42**, № 12. – P. 3013-3022.
27. Kang J.-W., Kim J.-P., Lee W.-Y., Kim J.-S., Lee J.-S., Kim J.-J. // *J. Lightwave Technol.* – 2001. – **19**, № 6. – P. 872.
28. Бородин А.Е., Маличенко Б.Ф. // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1978. – № 8. – P. 710.
29. Thanthiriwatte K.S., Nalin De Silva K.M. // *J. of Molecular Structure: THEOCHEM.* – 2002. – **617**, № 1–3. – P. 169-175.
30. Carella A., Casalboni M., Centore R., Fusco S., Noce C., Quatela A., Peluso A., Sirigu A. // *Optical Materials.* – 2007. – **30**, № 3. – P. 473-477.
31. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Гомза Ю.П., Близнюк В.Н., Шекера О.В. // Полимер. журн. – 2010. – **32**, № 3. – P. 243.
32. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Шекера О.В. // Докл. НАН Украины. – 2009. – № 8. – P. 153.
33. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Кононевич Ю.Н., Сидоренко А.В., Шекера О.В. // Докл. НАН Украины. – 2010. – № 7. – P. 136.
34. Шевченко В.В., Ткаченко И.М., Сидоренко А.В., Шекера О.В. // Докл. НАН Украины. – 2013. – № 3. – P. 130.

Поступила в редакцию 29 марта 2013 г.

Азовмісні фторовані в ядро гідроксіетильовані діаміни – мономери для синтезу полімерів з нелінійно-оптичними властивостями

В.В. Шевченко, О.В. Сидоренко, І.М. Ткаченко, О.В. Шекера

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Діазотуванням фторовмісних ізомерних діамінів з подальшим азосполученням з 2-[етил(феніл)аміно]етанолом синтезовані гідроксіетильовані діаміни, що містять у своєму складі азогрупи, фрагменти тетрафторбензолу та октафторбіфенілу. Розраховані значення їх молекулярної гіперполяризованості і встановлено зв'язок між хімічною будовою та нелінійно-оптичними властивостями фторовмісних азохромофорів.

Ключові слова: мономери, азохромофори, молекулярна гіперполяризованість, азополімери, нелінійна оптика.

Azo-containing core-fluorinated hydroxyethylated diamines - monomers for the synthesis of polymers with nonlinear optical properties

V.V. Shevchenko, A.V. Sidorenko, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

By diazotization of isomeric fluorinated diamines following the azocoupling with 2-[ethyl(phenyl)amino]ethanol hydroxyethylated diamines were synthesized, combining in their composition azo-groups and fragments of tetrafluorobenzene and octafluorobiphenyl. The values of their molecular hyperpolarizability are calculated and the relationship between the chemical structure and nonlinear optical properties of fluorinated azo-containing chromophores is established.

Key words: monomers, azo-chromophores, molecular hyperpolarizability, azo-polymers, nonlinear optics.