

Л.И. Шолудченко, Ю.П. Гетманчук

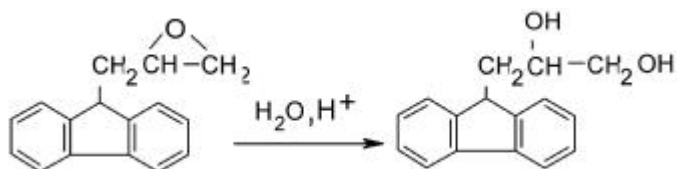
**ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ
НА ОСНОВЕ ФЛУОРЕНИЛСОДЕРЖАЩИХ ДИОЛОВ**

Описан синтез новых мономеров — флуоренилсодержащих диолов. Неравновесной поликонденсацией с дихлорсиланами получены олигоорганосилоксаны. Изучены информационные свойства фототермопластических регистрирующих сред на основе синтезированных олигомеров.

Для фототермопластической записи оптической информации в качестве регистрирующих сред используются низкоплавкие пленкообразующие аморфные олигомеры, содержащие в боковых цепях хромофорные заместители — производные конденсированных многоядерных углеводородов [1]. Информационные свойства олигомерных фототермопластиков в значительной степени зависят от их деформационных свойств, которые определяются гибкостью основной цепи олигомера. Введение в полимерную цепь силоксановой связи повышает гибкость цепи, что обусловлено не только вращением вокруг нее заместителей, но и возможностью значительных обратимых деформаций валентного угла Si–O–C [2, 3]. Значительные успехи в создании фототермопластических регистрирующих сред, сочетающих высокую фоточувствительность с хорошими деформационными свойствами силоксановой цепи были достигнуты при синтезе карбазолилсодержащих олигоорганосилоксанов [4].

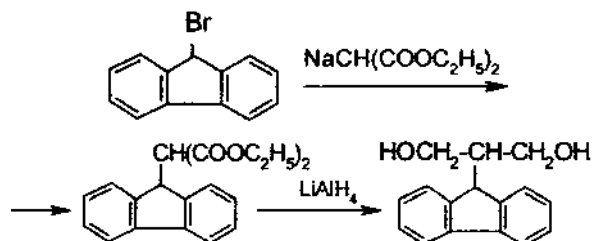
Ранее нами было показано, что среди материалов, перспективных для фототермопластической записи оптической информации, представляют интерес олигомеры на основе флуорена — структурного аналога карбазола [5, 6]. В связи с этим целью настоящей работы был синтез флуоренилсодержащих диолов — новых мономеров для поликонденсации и получение на их основе фоточувствительных олигоорганосилоксанов.

Гидролизом эпоксидного производного флуорена — 9-глицидилфлуорена [6] в присутствии минеральных кислот в водной среде или в среде органического растворителя, содержащего воду, нами впервые получен 3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,2 (ФПД-1,2):

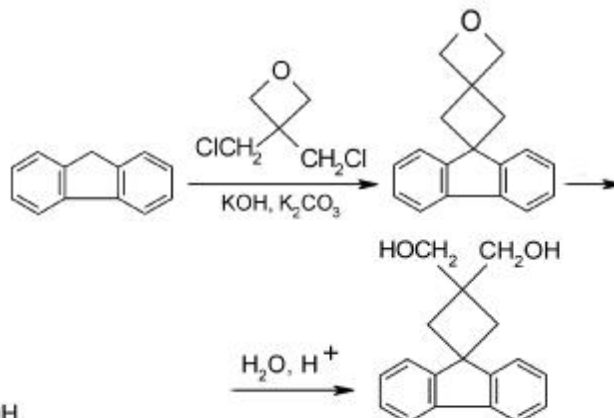


Этот диол несимметричен — содержит первичную и вторичную гидроксильные группы, реакционноспособность которых значительно различается, что отражается на длительности процесса поликонденсации с дихлорсиланами, на выходе олигоорганосилоксана и на его молекулярной массе.

Симметричный 2-(9'-флуоренил)пропандиол-1,3 (ФПД-1,3), имеющий две равноценные гидроксильные группы — первичные, синтезировали по следующей схеме:



Продуктом кислотного гидролиза спиро-оксетанового производного флуорена — флуорен-9-спиро-1'-циклобутан-3'-спиро-3''-оксетана (ФСО) [7] является также диол с первичными гидроксильными группами — флуорен-9-спиро-1'-циклобутан-3',3'-бис(гидроксиметил) (ФСГ):



Гидролиз флуоренилсодержащего оксетана в отличие от гидролиза ГФ осуществляется только в среде органического растворителя, содержащего воду.

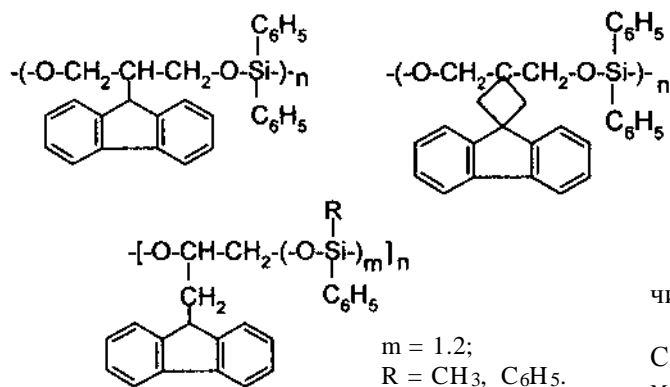
Строение синтезированных мономеров подтверждено данными функционального анализа, ИК- и ПМР-спектроскопии. В ИК-спектрах флуоренилсодержащих диолов присутствует широкая интенсивная полоса поглощения в области 3200—3400 см⁻¹, относящаяся к валентным колебаниям ОН-группы. Интенсивные полосы в области 1020—1100 см⁻¹ обусловлены колебаниями связи С-О и указывают на образование первичных и вторичных гидроксильных групп. Кроме того, в ИК-спектрах диолов исчезают полосы, отвечающие эпоксидному и оксетановому кольцу — при 1260 и 980 см⁻¹ соответственно. Спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в вазелиновом масле.

В спектре ПМР ФПД-1,2, записанного в дейтеродиметилсульфоксиде, присутствуют синглеты при 4.90 и 4.69 м.д., которые принадлежат протонам первичной и вторичной гидроксильных групп. Протон метиленовой группы флуорена поглощает при 4.17 м.д., группы СН-ОН — при 3.93 м.д., -СН₂ОН — при 3.42; С-СН₂-С — при 2.05 и 1.55 м.д.

В спектре ПМР ФПД-1,3, записанного в дейтерохлороформе, наблюдается протонный синглет ОН-группы при 2.35 м.д., протон -СН дает сигнал при 2.72 м.д., СН₂ОН — при 3.66 (мультиплет), протон метиленовой группы флуорена наблюдается в виде дублета при 4.11 м.д.

В ПМР-спектре ФСГ, записанного в дейтеродиметилсульфоксиде, протоны метиленовых групп в циклобутановом кольце и экзоциклических метиленовых групп образуют два синглета при 2.40 и 3.78 м.д. соответственно, гидроксильных групп — синглет при 4.91 м.д.

Неравновесной поликонденсацией синтезированных нами флуоренилсодержащих диолов с дихлорсиланами получены олигоорганосилоксаны следующего строения:



Реакцию проводили в растворе в присутствии акцептора выделяющегося HCl. Условия

получения и свойства олигосилоксанов представлены в таблице.

При реакции ФПД-1,3 с дифенилдихлорсиланом (ДФДХС) получен олигосилоксан с большим выходом и более высокой молекулярной массой, чем в случае с ФПД-1,2, что можно объяснить наличием двух равноценных первичных ОН-групп с большей реакционной способностью, чем у вторичных ОН-групп, и меньшей склонностью ФПД-1,3 образовывать циклические продукты. Молекулярные массы продуктов поликонденсации ФПД-1,2 с тетрафенилдихлорсиланом (ТФДХС), рассчитанные по содержанию концевых гидроксильных групп, не совпадают с молекулярными массами, определенными измерением тепловых эффектов конденсации (ИТЭК), что свидетельствует об образовании циклических продуктов поликонденсации.

В ИК-спектрах синтезированных олигомеров обнаружены полосы поглощения в области 1020—1170 и при 820, 835 см⁻¹, соответствующие асимметричным и симметричным колебаниям связи Si-O-C соответственно, широкая интенсивная полоса поглощения в области 400—600 см⁻¹ характерна для симметричных колебаний связи Si-O-Si.

Синтезированные олигомеры хорошо растворимы в большинстве органических растворителей и образуют прозрачные и однородные пленки.

Изучение информационных свойств синтезированных олигомеров, сенсублизированных добавками акцепторов электронов, в частности, тетрацианохинодиметаном, показало, что они обладают достаточно высокой пороговой голографической чувствительностью (100—200 м²/Дж) и дифракционной эффективностью (до 28 %), что позволяет использовать их для записи голограмм.

3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,2 (методика I). 4 г (0.018 моль) 9-глицидилфлуорена, 1400 мл воды и 6 мл концентрированной серной кислоты кипятили при перемешивании в течение 2.5 ч. Реакционную смесь фильтровали горячей через бумажный фильтр. Выпавший при охлаждении продукт в виде белых блестящих пластинок отфильтровывали, промывали водой. Выход 3.8 г (88 %). Т.пл. 110—111 °С (из бензола).

Найдено, %: ОН 14.03. С₁₆H₁₆O₂. Вычислено, %: ОН 14.15.

3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,2 (методика II). Смесь 20 г (0.09 моль) 9-глицидилфлуорена, 200 мл ацетона, 50 мл воды и 10 мл 42 %-й хлорной кислоты кипятили до исчезновения в реакционной смеси глицидилфлуорена. Контроль за хо-

Поликонденсация флуоренилсодержащих диолов с дихлорсиланами

Номер опыта	Диол	Дихлорсилан	$T_{\text{реак}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %	$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	М	
						по конц. группам	методом ИТЭК
1	ФПД-1,2	МФДХС	-5	35	40-43	2000	680
2	ФПД-1,2	ДФДХС	-5	41	50-60	2300	740
3	ФПД-1,2	ТФДХС	20	70	127-133	4800	1100
4	ФПД-1,2	ТФДХС	-5	86	108-126	5000	2440
5	ФПД-1,3	ДФДХС	-5	62	65-80	1250	1160
6	ФСГ	ДФДХС	-2	29	95-99	870	780

Примечание. В опытах 1—5 в качестве акцептора НС1 использовали пиридин, в качестве растворителя — хлористый метилен, в опыте 6 — триэтиламин и смесь хлористого метилена с метилпирролидоном-2 соответственно.

дом синтеза осуществляли методом ТСХ. Ацетон частично отгоняли, остаток выливали в воду, осадок отфильтровывали и промывали водой. Выход 20.9 г (97 %). Продукт идентичен описанному в методике I.

Флуоренилмалоновый эфир. Охлажденный раствор этилата натрия, полученного из 50 мл абсолютного этилового спирта и 1.15 г (0.05 моль) натрия, постепенно смешивали с 8.25 г (0.051 моль) малонового эфира. Затем прибавляли небольшими порциями 12.26 г (0.05 моль) 9-бромфлуорена, полученного по методике [8]. Реакционную смесь нагревали на водяной бане до нейтральной реакции на лакмус. После охлаждения выливали в воду со льдом и выпавший осадок промывали гексаном или спиртом и перекристаллизовывали из гексана. Вещество представляет собой бесцветные иглообразные кристаллы, растворимые в эфире, ацетоне, бензоле. Выход 13.6 г (84 %). Т.пл. 70—71 °С.

Найдено, %: Э.Ч. 344.6. $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$. Вычислено, %: Э.Ч. 345.27.

3-(9'-флуоренил)пропандиол-1,3. 3.79 г (0.1 моль) алюмогидрида лития в 100 мл сухого эфира помещали в реактор и при перемешивании добавляли по каплям раствор 16.22 г (0.05 моль) флуоренилмалонового эфира в 150 мл эфира со скоростью, обеспечивающей слабое кипение смеси. Затем перемешивание продолжали еще в течение

30 мин. Избыток алюмогидрида лития разлагали водой и раствором гидроксида натрия. Эфирный слой отделяли, промывали водой, сушили безводным сернокислым магнием. Эфир отгоняли, остаток перекристаллизовывали из бензола. Выход 8.5 г (71 %). Т.пл. 112—113 °С.

Найдено, %: ОН 14.10. $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2$. Вычислено, %: ОН 14.15.

Флуорен-9-спиро-1'-циклобутан-3',3'-бис(гидроксиметил). ФСГ получали аналогично ФПД-1,2 (методика II) из 1.74 г (0.007 моль) ФСО, 20 мл диоксана, 5 мл воды и 3.4 мл 30 %-й хлорной кислоты. Выход 1.8 г (96 %). Т.пл. 204 °С (из спирта).

Найдено, %: ОН 12.67. $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$. Вычислено, %: ОН 12.76.

РЕЗЮМЕ. Описано синтез новых мономерів — флуоренилмісних діолів. Нерівноважною поліконденсацією з дихлорсиланами одержано олігоорганосилоксани. Досліджено інформаційні властивості фототермопластичних реєструючих середовищ на основі синтезованих олігомерів.

SUMMARY. The synthesis of new monomers — fluorenylcontaining diols are described. The oligoorganosiloxanes are received by nonequilibrium polycondensation with dichlorsilanes. The information properties of photoplastic films from synthesized oligomers are investigated.

1. Гетманчук Ю.П., Лазникова И.Д. // Журн. научн. и прикладной фотографии и кинематографии. - 1993. -38, № 1. -С. 42—54.
2. Карташева Г.Г., Эренбург Е.Г. // Высокомолекуляр. соединения. -1969. -Б 11, № 9. -С. 693—697.
3. Воронков М.Г., Милешкевич В.П. Силоксановая связь. -Новосибирск: Наука, 1976.
4. А.с. 722158 (СССР) / Гетманчук Ю.П., Гуменюк Л.Н., Старенькая В.Н. // Открытия. Изобрет. -1980, № 10.
5. А.с.923138 (СССР) / Гетманчук Ю.П., Шолудченко Л.И., Феш Н.С. // Там же. -1982, № 15.
6. Гетманчук Ю.П., Шолудченко Л.И., Лазникова И.Н. // Укр. хим. журн. -2002. -68, № 8. -С. 115—118.
7. Гетманчук Ю.П., Шолудченко Л.И. // Там же. -2001. -67, № 10. -С. 123—125.
8. Шенберг А. Препаративная органическая фотохимия. -Изд-во иностр. лит., 1963.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.11.2004