

Член-корреспондент НАН Украины В. В. Шевченко, И. М. Ткаченко,
А. В. Сидоренко, О. В. Шекера

Синтез и свойства азобисфенолов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые ядра

Диазотированием изомерных диаминов, содержащих в своем составе октафторбифениленовые фрагменты, с последующим азосочетанием с фенолом, получены соответствующие азобисфенолы. Рассчитаны значения молекулярной гиперполяризуемости синтезированных азосодержащих бисфенолов, а также изучена их термоокислительная стабильность.

Одним из перспективных направлений макромолекулярной химии является получение полимерных материалов с нелинейно-оптическими (НЛО) свойствами второго порядка [1, 2]. НЛО свойства полимеров достигаются путем введения в их состав хромофорных групп, способных к внутримолекулярному переносу заряда по системе сопряжения от электронодонора D к электроноакцептору A (система типа $D-\pi-A$) [2–4]. Среди таких групп широкое применение нашли азогруппы, введение в полимерную цепь которых осуществляется, как правило, за счет использования азосодержащих мономеров [1–6].

Синтез азосодержащих мономеров включает в себя варьирование в их структуре акцепторных и донорных заместителей [2–5, 7], изменение расположения функциональных групп [2, 7], увеличение длины сопряжения [3, 5, 8], введение изолирующих групп [1, 7, 9]. В зависимости от подхода к дизайну хромофоров, в качестве которых используют реакционноспособные азокрасители [1–5, 7–10], азогруппы в состав полимеров можно вводить в боковую [1–3, 5, 7, 8, 11] или в основную цепь полимера [1, 6, 9], а также получать сшитые полимеры [4].

Молекулярная гиперполяризуемость (β) хромофорсодержащих соединений служит одним из основных критериев их отбора для синтеза НЛО активных полимеров [7, 10]. Высокое значение коэффициента β является необходимым условием создания полимерного материала, обладающего НЛО характеристиками второго порядка [7, 10]. Данное условие можно реализовать при синтезе новых азосодержащих бисфенолов, так называемых мономеров V-типа, в которых электроноакцепторная составляющая находится между электронодонорными группами (система $D-\pi-A-\pi-D$) [6]. Введение в состав данных азобисфенолов октафторбифениленового фрагмента (электроноакцепторная составляющая) должно способствовать эффективному смещению заряда в мономерах [3]. К тому же введение перфторированных бензольных фрагментов в состав полимеров позволяет улучшить их термостабильность и уменьшить значения коэффициента преломления и оптических потерь [12], что важно при создании НЛО систем.

Исходя из изложенного, цель настоящего исследования — разработка способа получения новых мономеров для синтеза полимеров с НЛО свойствами — азосодержащих бисфенолов V-типа с октафторбифениленовым фрагментом в качестве акцепторной составляющей, а также оценка их молекулярной гиперполяризуемости.

Экспериментальная часть. *Материалы.* Исходные диамины 4,4'-бис(аминофениловый)эфир октафторбифенила (**Ia**), 3,3'-бис(аминофениловый)эфир октафторбифенила (**Ib**)

и 2,2'-бис(аминофениловый)эфир октафторбифенила (**Ic**) синтезировали, согласно методу, описанному в статье [13]. Фенол, NaNO₂, HCl (36%), NaOH применяли марки "х. ч.". Исползованные в работе растворители были очищены известными методами.

Синтез 4,4'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-4,1-фенилен(E) диазен-2,1-диил]}бисфенола (IIIa). К 1 г (0,001952 моль) диамина **Ia** прибавляли 1,77 мл (0,009759 моль) раствора соляной кислоты (18%). Полученную суспензию охлаждали до 0 °С и в течение 1,5 ч обрабатывали 1,56 мл 2,5 моль/л (0,0039 моль) раствором NaNO₂. Затем при интенсивном перемешивании прибавляли полученную соль диазония к раствору 0,37 г (0,0039 моль) фенола в 3,9 мл 2 н NaOH (0,00781 моль), следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5 °С и pH раствора оставался щелочным. Смесь перемешивали 1 ч, реакцию среды доводили до pH ≤ 7 18%-м раствором HCl и отфильтровывали выделившийся продукт. Выход 88%.

¹H ЯМР, δ, м. д.: 10,32 (с, 2H, OH); 7,89 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 7,8 (д, 4H, J = 8,31 Гц, Ph); 7,46 (д, 4H, J = 8,32 Гц, Ph); 6,97 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 6,7 (д, 1H, J = 7,34 Гц, Ph). ¹⁹F ЯМР, δ, м. д.: -156,24 (д, 4F, Ph); -154,26 (д, 4F, Ph). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3600–3100 (OH); 3066, 2929 (CH); 1649 (Ph-F); 1589 (аромC=C); 1487 (Ph); 1201 (Ph-O-Ph); 980 (C-F). УФ-спектр: λ_{макс} = 361 нм. Масс-спектр: m/z = 723 (M⁺ + 1).

Синтез 4,4'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-3,1-фенилен(E) диазен-2,1-диил]}бисфенола (IIIb). Данный бисфенол получали аналогично мономеру **IIIa**, исходя из диамина **Ib**. Выход 85%.

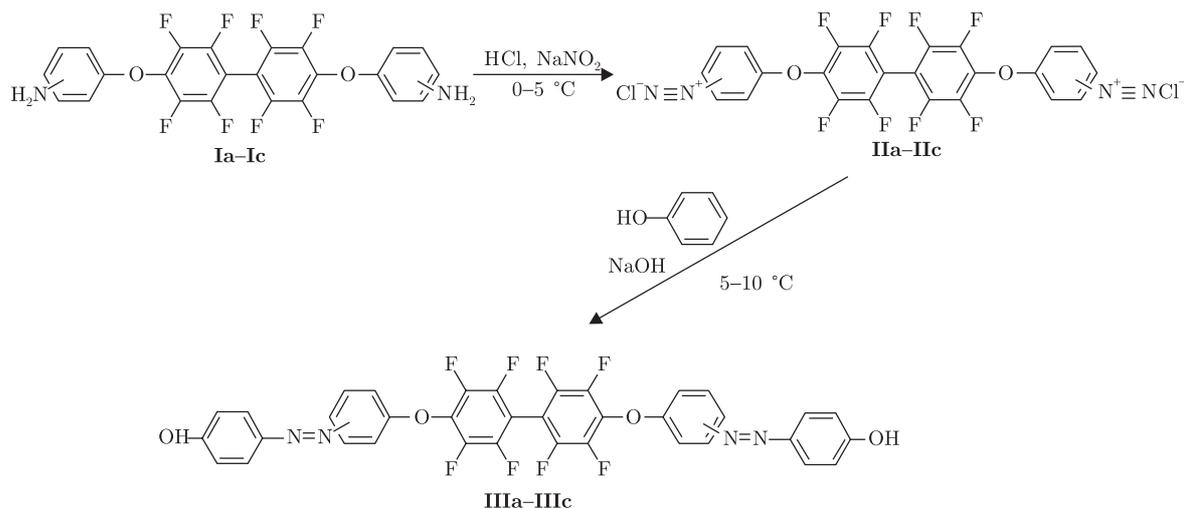
¹H ЯМР, δ, м. д.: 6,97 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 7,42 (д, 2H, J = 7,8 Гц, Ph); 7,64 (м, 4H, Ph); 7,67 (д, 2H, J = 7,8 Гц, Ph); 7,82 (д, 4H, J = 8,8 Гц, Ph); 10,41 (с, 2H, OH). ¹⁹F ЯМР, δ, м. д.: -157,49 (д, 4F, Ph); -152,31 (д, 4F, Ph). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3600–3100 (OH), 3070, 2926 (CH), 1649 (Ph-F), 1591 (аромC=C); 1489 (Ph); 1232 (Ph-O-Ph); 978 (C-F). УФ-спектр: λ_{макс} = 362 нм. Масс-спектр: m/z = 723 (M⁺ + 1).

Синтез 4,4'-{(2,2',3,3',5,5',6,6'-октафторбифенил-4,4'-диил)-бис-[окси-4,1-фенилен(E) диазен-2,1-диил]}бисфенола (IIIc). Данный бисфенол получали аналогично мономеру **IIIa**, исходя из диамина **Ic**. Выход 78%.

¹H ЯМР, δ, м. д.: 6,89 (д, 4H, J = 8,3 Гц, Ph); 7,37 (т, 2H, J = 7,3 Гц, Ph); 7,56 (м, 8H, Ph); 7,66 (д, 2H, J = 7,8 Гц, Ph); 10,43 (с, 2H, OH). ¹⁹F ЯМР, δ, м. д.: -154,15 (д, 4F, C-F); -157,48 (д, 4F, C-F). ИК-спектр, ν, см⁻¹: 3600–3100 (OH), 3070, 2926 (CH); 1649 (Ph-F); 1593 (аромC=C); 1489 (Ph); 1204 (Ph-O-Ph); 982 (C-F). УФ-спектр: λ_{макс} = 368 нм. Масс-спектр: m/z = 723 (M⁺ + 1).

Методы исследования. Спектры ¹H и ¹⁹F ЯМР полученных в работе бисфенолов сняты на приборе "Bruker Avance DRX 500" в растворе ДМСО-d₆. В качестве внутреннего стандарта были использованы тетраметилсилан и CFC₃ соответственно. ИК-спектры соединений регистрировали на ИК спектрометре с преобразованием Фурье "TENSOR 37" в области поглощения 400-4000 см⁻¹. Масс-спектры фторсодержащих изомерных бисфенолов записывали на приборе "Agilent LC/MSD 1100 SL" (масс-анализатор типа ионная ловушка) с ионизацией пробы электрораспылением при атмосферном давлении. УФ-спектры синтезированных образцов сняты на приборе "Specord 210" (Analytikjena) в диметилацетамиде. Термостабильность бисфенолов исследовали методом термогравиметрического анализа на приборе "Du Pont Instruments model 951TGA" на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин, навеска образца составляла 500 мг.

Квантово-химические расчеты гиперполяризуемости (β) хромофоров **IIIa–IIIc** производили с помощью полуэмперических AM1/FF (Austin Model-1/finite field) расчетов в про-



Ia, IIa, IIIa: *para*-положение; **Ib, IIb, IIIb:** *meta*-положение; **Ic, IIc, IIIc:** *ortho*-положение.

Рис. 1. Схема синтеза азобисфенолов **IIIa–IIIc**

граммном пакете HyperChem 7,0, согласно уравнению, приведенному в работе [14]. Значение силы применяемого электрического поля составило 0,001 а.е. Для указанных расчетов молекулы исследуемых хромофоров оптимизированы в программе HyperChem 7,0 с использованием полуэмперического метода AM1 и алгоритма Полака–Рибера (сопряженных градиентов) с RMS градиента 0,001 ккал/(нм · моль). Для сокращения времени, необходимого для минимизации энергии методом AM1, использовалась предварительная оптимизация геометрии с помощью метода молекулярной механики (ММ+).

Результаты и их обсуждение. Разработанный нами способ синтеза изомерных азобисфенолов **IIIa–IIIc**, содержащих перфторированный бифениленовый фрагмент, основан на реакции диазотирования соответствующих диаминов **Ia–Ic** с последующим азосочетанием полученных диазониевых солей **IIa–IIc** с фенолом (рис. 1).

Бисфенолы **IIIa–IIIc**, в которых азогруппы находятся в *para*-, *meta*- и *ortho*-положении соответственно, представляют собой окрашенные порошки, хорошо растворимые в большинстве органических растворителях (диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, диоксан, тетрагидрофуран, ацетон). Температура разложения таких соединений ниже температуры их плавления.

Спектры ^1H ЯМР (рис. 2) бисфенолов **IIIa–IIIc** соответствуют предложенным структурам. Все они содержат синглет в слабом поле в области 10,32–10,43 м.д., который соответствует двум протонам гидроксильных групп (*a*). Остальные химические сдвиги в ^1H ЯМР спектрах указывают на присутствие ароматических протонов, при этом для каждого мономера наблюдается разная картина распределения сигналов, что связано с изомерным расположением азогрупп в этих соединениях. Отметим, что в результате взаимодействия атомов фтора бисфенола **IIIa** с протонами (на рис. 2 обозначены буквой *e*) оксифениленового фрагмента наблюдается частичное смещение последних в сильную область (синергетический эффект).

В спектрах ^{19}F ЯМР соединения **IIIa–IIIc** содержат по два дублета от четырех эквивалентных атомов фтора, находящихся в *meta*- и *ortho*-положении октафторбифениленового фрагмента соответственно.

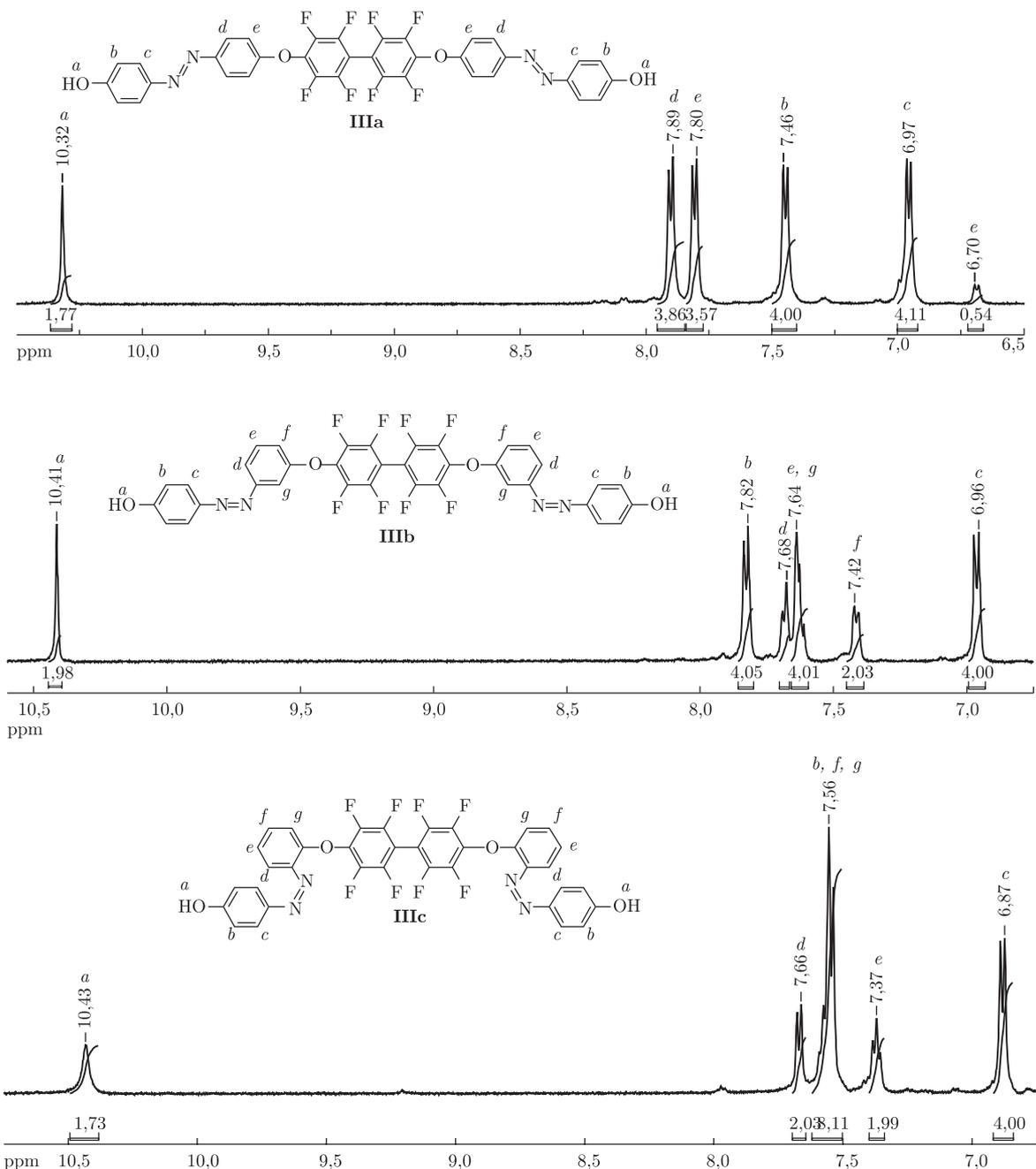


Рис. 2. ^1H ЯМР спектры изомерных фторсодержащих азобисфенолов **IIIa–IIIc**

Характеристические полосы поглощения на ИК-спектрах исследованных образцов при $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ свидетельствуют о наличии гидроксильных групп, входящих в состав синтезированных соединений.

Спектры поглощения в УФ-области для синтезированных азобисфенолов **IIIa–IIIc** иллюстрирует рис. 3, из которого видно, что все спектры имеют максимумы полос поглощения λ_{max} в диапазоне $361\text{--}368\text{ нм}$, которые соответствуют $\pi\text{--}\pi^*$ электронным переходам азобензольных хромофоров. Следует ожидать, что аналогичные спектральные характеристики

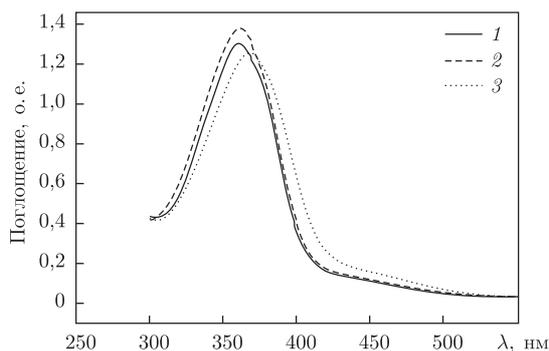


Рис. 3. Спектры поглощения в ультрафиолетовой области для фторсодержащих азобисфенолов **IIIa** (1), **IIIb** (2), **IIIc** (3)

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 его УФ-спектре по сравнению с индивидуальным азономером [1, 5].

Квантово-химическими методами были рассчитаны значения молекулярной гиперполяризуемости полученных азобисфенолов **IIIa–IIIc**. Проведенные расчеты показали, что все синтезированные мономеры характеризуются достаточно высокими значениями β и тем самым могут быть перспективны для получения на их основе полимеров с НЛО свойствами. Так, значения коэффициентов β для всех хромофоров практически одинаковы. Для **IIIa** он составляет $21 \cdot 10^{-30}$ эсе, тогда как для **IIIb** и **IIIc** — $20 \cdot 10^{-30}$ эсе. Согласно литературным данным, молекулярная гиперполяризуемость азосодержащих мономеров, которые применяются для синтеза полимеров с НЛО свойствами, лежит в интервале значений $(10\text{--}65) \cdot 10^{-30}$ эсе [5, 10, 15].

Как видно из приведенных данных, изомерия азобисфенолов **IIIa–IIIc** практически не влияет на значения их молекулярной гиперполяризуемости. Очевидно, разное изомерное расположение азогрупп в соединениях **IIIa–IIIc** будет сказываться на процессах создания ассиметричной структуры и свойствах уже конечного полимерного материала [3], так как дополнительными условиями создания высокоактивных полимеров на основе хромофоров является плотность упаковки последних в полимерной матрице [1] и их взаимная ориентация [1, 8].

С целью оценки возможности применения синтезированных бисфенолов, при получении полимеров методом высокотемпературной поликонденсации, была изучена их термоокислительная деструкция. По этим данным хромофоры **IIIa–IIIc** не подвергаются разложению вплоть до 260°C . Однако уже в диапазоне температур от 265 до 330°C бисфенолы быстро теряют около 10% массы, что связано с разложением азогрупп [11]. Вторая стадия интенсивной потери массы азобисфенолов происходит выше 450°C в результате разрушения эфирных ароматических связей.

Таким образом, разработан способ синтеза новых изомерных азосодержащих бисфенолов V-типа с фрагментами октафторбифенила в качестве электроноакцепторной составляющей. Показано, что полученные азохромофору характеризуются достаточными значениями β коэффициента, что открывает возможность получения на их основе широкого спектра поликонденсационных полимерных материалов с азогруппами в основной цепи, в том числе и методом высокотемпературной поликонденсации, для применения в качестве НЛО сред.

1. Li Z., Wu W., Ye C. et al. Two types of nonlinear optical polyurethanes containing the same isolation groups: syntheses, optical properties, and influence of binding mode // J. Phys. Chem. B. – 2009. – **113**, No 45. – P. 14943 – 14949.
2. Xin Z., Sanda F., Endo T. Synthesis of chromophore-embedded polyurethanes for electrooptical materials // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2001. – **39**, No 15. – P. 2620 – 2624.
3. Caruso U., Casalboni M., Fort A. et al. New side-chain polyurethanes with highly conjugated push-pull chromophores for second order NLO applications // Opt. Mater. – 2005. – **27**, No 12. – P. 1800–1810.
4. Boogers J. A. F., Klaase P. T. A., de Vlieger J. J. et al. Crosslinked polymer materials for nonlinear optics. 2. Polyurethanes bearing azobenzene dyes // Macromolecules. – 1994. – **27**, No 1. – P. 205–209.
5. Xie H.-Q., Liu Z.-H., Huang X.-D. et al. Synthesis and non-linear optical properties of four polyurethanes containing different chromophore groups // Eur. Polym. J. – 2001. – **37**, No 3. – P. 497–505.
6. Wu Y., Natansohn A., Rochon P. Photoinduced birefringence and surface relief gratings in novel polyurethanes with azobenzene groups in the main chain // Macromolecules. – 2001. – **34**, No 22. – P. 7822–7828.
7. Li Z., Li Z., Di C. et al. Structural control of the side-chain chromophores to achieve highly efficient nonlinear optical polyurethanes // Ibid. – 2006. – **39**, No 20. – P. 6951 – 6961.
8. Carella A., Casalboni M., Centore R. et al. Different nonlinear optical performances of polymers containing benzimidazole chromophores // Opt. Mater. – 2007. – **30**, No 3. – P. 473 – 477.
9. Li Q., Li Z., Ye C. et al. New indole-based chromophore-containing main-chain polyurethanes: architectural modification of isolation group, enhanced nonlinear optical property, and improved optical transparency // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, No 16. – P. 4928 – 4933.
10. Jecs E., Kreicberga J., Kampars V. et al. Novel azobenzene precursors for NLO active polyurethanes: synthesis, quantum chemical and experimental characterization // Opt. Mater. – 2009. – **31**, No 11. – P. 1600–1607.
11. Sava I., Resmerita A.-M., Lisa G. et al. Synthesis and photochromic behavior of new polyimides containing azobenzene side groups // Polymer. – 2008. – **49**, No 6. – P. 1475 – 1482.
12. Kang J.-W., Kim J.-P., Lee W.-Y. et al. Low-loss fluorinated poly(arylene ether sulfide) waveguides with high thermal stability // J. Lightwave Technol. – 2001. – **19**, No 6. – P. 872 – 875.
13. Бородин А. Е., Маличенко Б. Ф. Ароматические фторированные диамины // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1978. – № 8. – С. 710–712.
14. Thanthiriwatte K. S., Nalin de Silva K. M. Non-linear optical properties of novel fluorenyl derivatives – ab initio quantum chemical calculations // J. Mol. Struct.: THEOCHEM. – 2002. – **617**, No 1–3. – P. 169 – 175.
15. Гойфман М. Я., Субботина Л. И., Ромашкова К. А. и др. Синтез и свойства сополимеров глицидил-метакрилата с боковыми хромофорными группами // Высокомолек. соединения. Сер. А. – 2007. – **49**, № 7. – С. 1170–1180.

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 06.07.2012

Член-корреспондент НАН України **В. В. Шевченко, І. М. Ткаченко, О. В. Сидоренко, О. В. Шекера**

Синтез та властивості азобісфенолів, що містять у своєму складі октафторбіфеніленові ядра

Діазотуванням ізомерних діамінів, які містять у своєму складі октафторбіфеніленові фрагменти, з подальшим їх азосполученням з фенолом, отримано відповідні азобісфеноли. Розраховано значення молекулярної гіперполяризованості синтезованих азовмісних бісфенолів, а також досліджено їх термоокиснювальну деструкцію.

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Shevchenko, I. M. Tkachenko, A. V. Sidorenko, O. V. Shekera**

Synthesis and properties of azobisphenols containing fragments of octafluorobiphenyl in their structure

By diazotization of isomeric diamines containing fragments of octafluorobiphenyl in their structure followed by the azocoupling with phenol, the corresponding azobisphenols are obtained. The values of molecular hyperpolarizabilities of the synthesized azocontaining bisphenols are calculated, and their thermal stability is investigated.