

Міністерство освіти і науки України  
Національний університет «Києво-Могилянська академія»  
Факультет природничих наук  
Кафедра хімії

## Кваліфікаційна робота

освітній ступінь - бакалавр

на тему: «СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ФЛУОРОВАНИХ ПОЛІАРИЛОВИХ  
ЕТЕРІВ З АЗО- ТА АЗОМЕТИНОВИМИ ГРУПАМИ В ОСНОВНОМУ  
ЛАНЦЮЗІ»

Виконала: студентка 4-го року навчання,  
Спеціальності 102-Хімія

Шведчикова Катерина Валентинівна

Керівник: Антонюк Н.Г.  
кандидат хімічних наук, доцент

Рецензент Гуменюк В.А.  
(прізвище і підпис)

Кваліфікаційна робота захищена  
з оцінкою « відмінно (100) »

Секретар ЕК: Третніченко В.А.  
« 10 » червня 2025 р.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 .....	8
ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД .....	8
1.1. ЗАГАЛЬНИЙ ПІДХІД ДО СИНТЕЗУ ФАПЕ .....	8
1.2. ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ФАПЕ .....	9
1.3. СИНТЕЗ ФАПЕ З АЗОМЕТИНОВИМИ ТА АЗОБЕНЗОЛЬНИМИ ГРУПАМИ .....	13
1.4. СИНТЕЗ АЗО-АЗОМЕТИНОВИХ ФАПЕ.....	17
РОЗДІЛ 2 .....	21
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	21
2.1. РЕАКТИВИ ТА РОЗЧИННИКИ .....	21
2.2. МЕТОДИКА СИНТЕЗУ.....	24
2.3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	27
РОЗДІЛ 3. ....	31
РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ .....	31
3.1. СИНТЕЗ АМ-1 ТА АМ-2 .....	31
3.2. СИНТЕЗ ФАПЕ-1 ТА ФАПЕ-2 .....	32
3.3. СИНТЕЗ АЗО-ФПАЕ-1 .....	38
3.4. ФОТОІЗОМЕРИЗАЦІЯ АЗО-ФАПЕ.....	43
3.5. СВІТЛОІНДУКОВАНЕ ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ АЗО-ФАПЕ ТА ЗАПИС ДИФРАКЦІЙНОЇ ҐРАТКИ .....	46
ВИСНОВОК.....	49
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	51

## УМОВНІ СКОРОЧЕННЯ

ФАПЕ – флуоровані ароматичні поліетери

ДМСО – диметилсульфоксид

ДМАА – N,N-диметилацетамід

ДМФА – N,N-диметилформамід

N-МП – N-метилпірролідон

ТГФ – тетрагідрофуран

ОФБ – октафлуорбіфеніленовий фрагмент

ДФБ – декафлуорбіфеніл

ГФБ – гексафлуорбензол

АМ – азометиновий мономер

ДА – діамін

АФ – амінофенол

ГБА – гідроксибензальдегід

АДМ – азовмісний дигідроксизаміщений мономер

РК – рідкокристалічний

НЛО – нелінійно-оптичний

ММ – молекулярна маса

$M_n$  – середньочислова молекулярна маса

$M_w$  – середньовагова молекулярна маса

$M_{wSLS}$  – середньовагова абсолютна молекулярна маса

$T_c$  – температура склування

$T_{5\%}$  – температура 5 %-ої втрати ваги при термоокислювальній деструкції

$[\eta]$  – характеристична в'язкість

ІЧ – інфрачервона спектроскопія

ЯМР – ядерно магнітний резонанс

УФ – ультрафіолетова спектроскопія

ДСК – диференціальна сканувальна калориметрія

ТГА – термогравіметричний аналіз

ШКР –ширококутовий рентенографічний аналіз

СРС – статичне розсіювання світла

## ВСТУП

**Актуальність роботи.** Серед хімії високомолекулярних сполук особливий інтерес привертають флуоровані полімери. Введення атомів Флуору до структури полімерів забезпечує їм термічну стабільність, низькі значення тертя, діелектричної проникності, поверхневої енергії тощо. Це відкриває широкий спектр можливостей використання флуорованих полімерів в сучасних технологіях.

Серед відомих на сьогодні флуорованих полімерів, особливу увагу привертають флуоровані ароматичні поліетери (ФАПЕ). Наявність в структурі полімерів ароматичних етерних зв'язків надає їм ще більшу механічну гнучкість та підвищену розчинність, при збереженні всіх властивостей флуорованих сполук. Однак, незважаючи на значний прогрес в хімії ФАПЕ, вдосконалення їх характеристик та розширення функціональних можливостей досі залишається актуальним завданням. З огляду на це, важливим є функціоналізація ФАПЕ, яка дозволяє вводити до структури полімерів функціональні групи/фрагменти, для надання або регулювання властивостей (оптичних, електрооптичних тощо).

Одним із основних напрямів функціоналізації є введення хромофорних груп, наприклад азобензольних та азометинових. Так, азометинові групи (наприклад N-бензиліденанілінові) здатні до надання полімерам електропровідності, нелінійно-оптичних властивостей та комплексотворенню з іонами різних металів, зберігаючи при цьому їх термічну та хімічну стабільність. Такі азометинові полімери застосовуються в різних оптичних пристроях, але в більшості вони застосовуються як РК полімери, а також як активні компоненти для утворення комплексів з іонами різних металів.

В свою чергу, введення азобензольних груп до структури ФАПЕ надає можливість розширити функціональні характеристики, зокрема забезпечує фотоізомеризаційні та фотоорієнтаційні властивості полімерам. Це зумовлює використання таких полімерів у різних світлочутливих «розумних системах», наприклад в елементах, здатних до переконфігурації, фотомеханічних пристроях, системах обробки сигналів, оптичних перемикачах, а також в області

рідкокристалічних полімерів. Однак, незважаючи на те, що азометиновій групі також притаманні процеси фотоізомеризації та фотоорієнтації, *цис*-ізомер азометинового фрагменту є, зазвичай, менш стабільним, і майже миттєво повертається у вихідну *транс*-форму порівняно із азобензольними фрагментами.

Одночасне поєднання азобензольних та азометинових фрагментів дозволяє не лише об'єднати їх вищезазначені властивості, але й надати їм нових функціональних характеристик. Внаслідок такого поєднання відбувається батохромний зсув у спектрі поглинання, підвищується стабільність *цис*-форми азобензольних груп, покращується комплексоутворення полімерів та можливість здійснювати таутомерні переходи.

Водночас, низькі значення молекулярних мас, недостатня розчинність та проблеми у формуванні механічно міцних та стабільних плівок є основними недоліками полімерів із хромофорними групами.

Отже, виходячи із вищесказаного, розробка методів синтезу нових хромофорвмісних ФАПЕ, які включають азобензольні та азометинові фрагменти та вивчення їх оптичних властивостей, є перспективним напрямком у хімії високомолекулярних сполук.

**Мета роботи.** Синтез нових поліарілових етерів із фрагментами октафлуорбіфенілу з хромофорними азометиновими та азобензольними фрагментами, в тому числі із їх поєднанням, а також вивченні комплексу фізико-хімічних та оптичних властивостей синтезованих полімерів та вивчення властивостей флуорованих поліарілових етерів із азо- та азометиновими групами в головному ланцюзі полімеру.

#### **Завдання роботи.**

- здійснити обробку та аналіз матеріалів із літературних джерел відповідно до обраної тематики;
- синтез *пара/мета*-заміщених азометинвмісних мономерів;
- синтез ФАПЕ з азометиновими групами в головному ланцюзі;
- синтез ФАПЕ з одночасним поєднанням азо- та азометинових груп в головному ланцюзі;

- дослідження особливостей синтезованих полімерів;
- вивчення фізико-хімічних властивостей отриманих полімерів;
- дослідження оптичних та фотоізомераційних властивостей синтезованих

полімерів.

**Методи дослідження.** Серед методів дослідження будуть використані такі:

ІЧ спектроскопія

$^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопія

УФ спектроскопія

Статистичне світлорозсіяння

Диференційна сканувальна калориметрія (ДСК)

Термогравіметричний аналіз (ТГА)

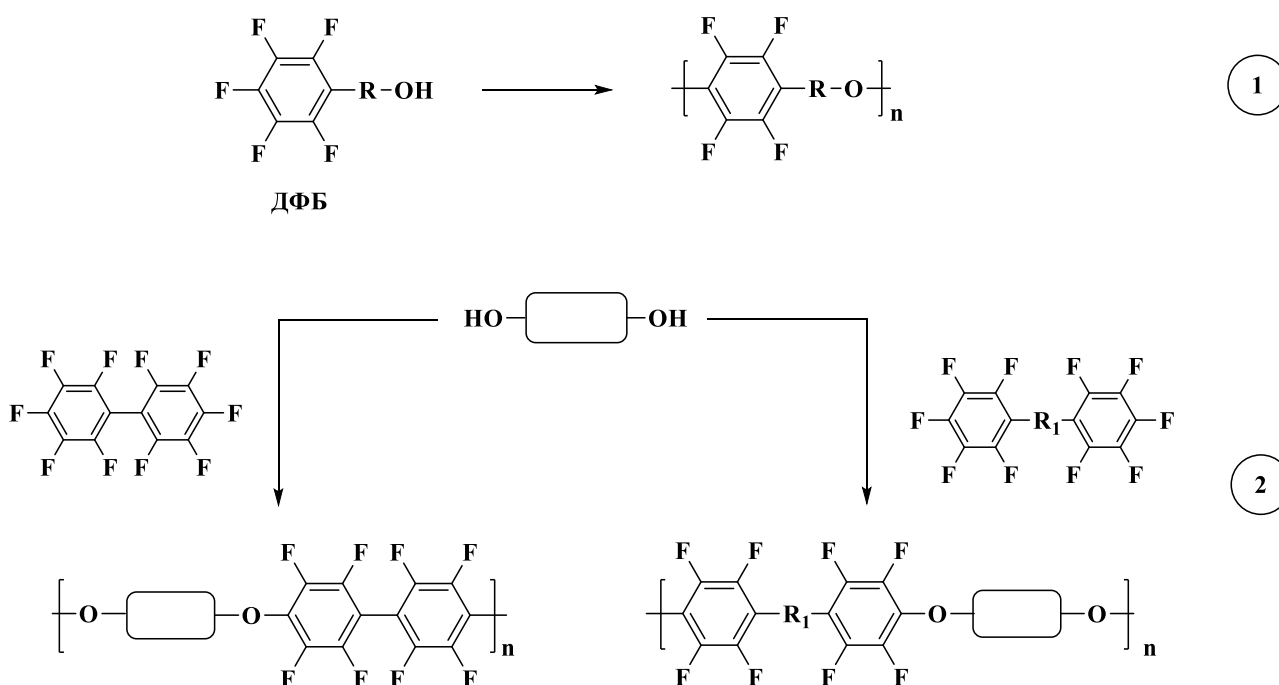
Ширококутовий рентгенографічний аналіз (ШКР)

Дослідження фотоіндукованого двопроменезаломлення в полімерах та запису дифракційних ґраток.

## РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

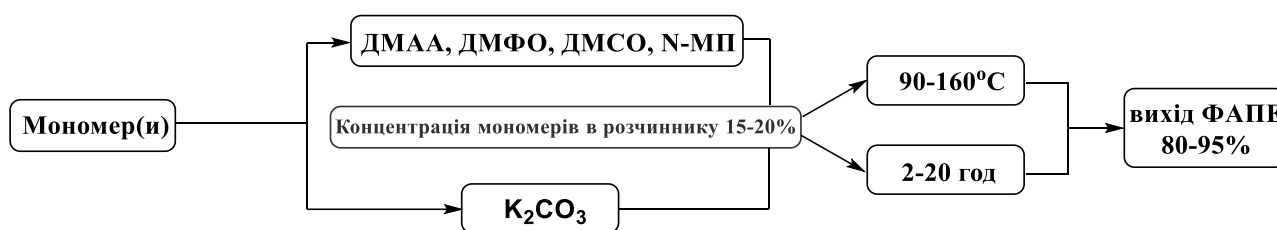
### 1.1. Загальний підхід до синтезу ФАПЕ

Флуоровані ароматичні поліетери отримують реакцією нуклеофільного ароматичного заміщення атома Флуору в перфлуорароматичному ядрі гідроксильною групою фенольного типу за участі основ. Даний процес здійснюють двома основними підходами. Перший підхід базується на самополіконденсації перфлуорфенолів або їх похідних [1, 2] (рис.1.1, реакція 1). Другий, більш поширений підхід, полягає в поліконденсації перфлуорароматичних мономерів із дифенолпохідними мономерами [1-3]. Як правило, у реакції беруть участь декафлуорбіфеніл (ДФБ) [1-3] або бісперфлуорфенільні похідні гексафлуорбензолу (ГФБ) [1], що вступають у взаємодію із дифенолпохідними мономерами. Такий підхід схематично показано на рис. 1.1 реакція 2.



**Рис.1.1.** Загальна схема отримання ФАПЕ, де R, R<sub>1</sub>- групи та фрагменти різної хімічної природи.

При поліконденсації бісфенолів із перфлуорароматичними мономерами в якості апротонних розчинників використовують N,N-диметилацетамід (ДМАА), N,N-диметилформамід (ДМФА), N-метилпіролідон (N-МП), а також диметилсульфоксид (ДМСО). При цьому концентрація вихідних мономерів в даних розчинниках складає близько 20 мас %. Для генерації фенолят-іонів використовують дикалій карбонат, який беруть у надлишку. В залежності від структури та будови вихідних мономерів синтез ФАПЕ проводять від 3 до 20 годин при температурі 90-160 °С. Всі синтезовані ФАПЕ характеризуються високими виходами (80-95 %) та розчинністю в більшості органічних розчинниках, окрім аліфатичних вуглеводнів та спиртів [1-5]. Узагальнені умови проведення синтезу наведені на рис. 1.2.



**Рис. 1.2.** Загальні умови синтезу ФАПЕ.

Отже, отримані ФАПЕ перспективні як оптичні матеріали для хвилеводів, діелектрики з низькою проникністю та малими втратами, тощо. Водночас, для розширення їх можливостей та надання нових функціональних властивостей широко використовують функціоналізацію полімерів.

## 1.2. Функціоналізація ФАПЕ

Серед основних завдань функціоналізації ФАПЕ є надання полімерам необхідних властивостей, зокрема іонної (протонної і аніонної) та сенсорної провідності, зберігаючи їх термостабільність та розчинність. Для досягнення та покращення зазначених характеристик до структури ФАПЕ вводять різні

функціональні групи чи фрагменти [6, 7, 8, 9]. Це здійснюється двома основними методами.

Перший метод базується на використанні вихідних мономерів, які вже містять необхідні функціональні групи або фрагменти, для надання оптичних, діелектричних властивостей, а також іонної провідності [4, 9, 10, 11]. Так, наприклад у роботі [12] було отримано лінійні ФАПЕ-1а – ФАПЕ-1с (рис. 1.3) взаємодією ДФБ із дифенолом з поліедральним арилполімерним силесквіоксаним каркасом. Включення даного дифенолу покращує не тільки механічні властивості, але й термічну стабільність, негорючість і стійкість до окислення. Через те, що полімери мають низьку діелектричну проникність, вони мають потенціал для застосування в мікроелектроніці.

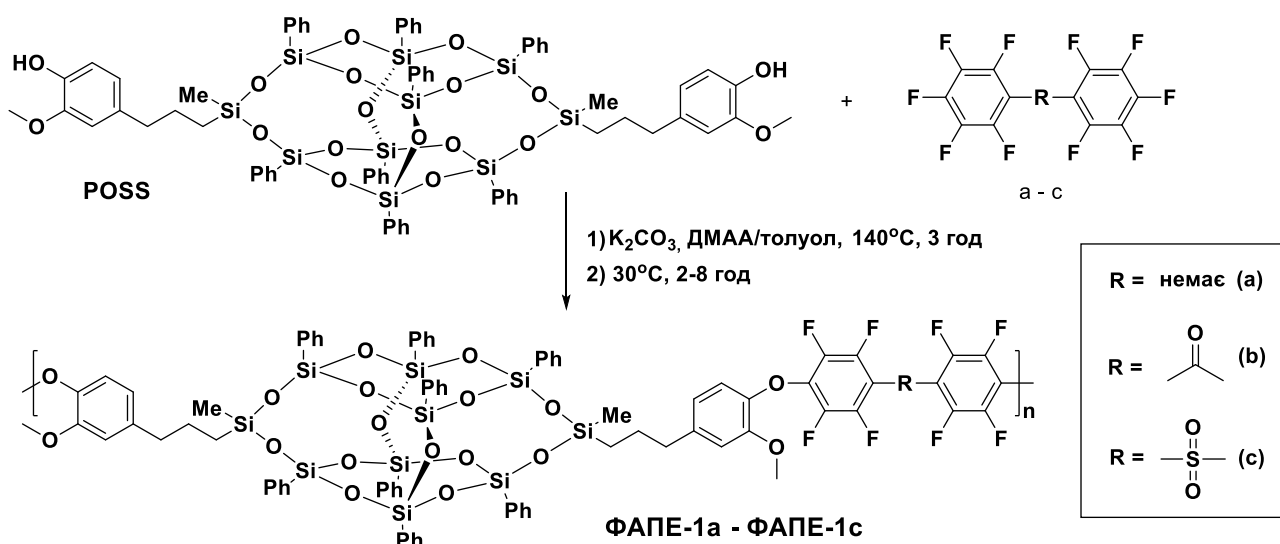
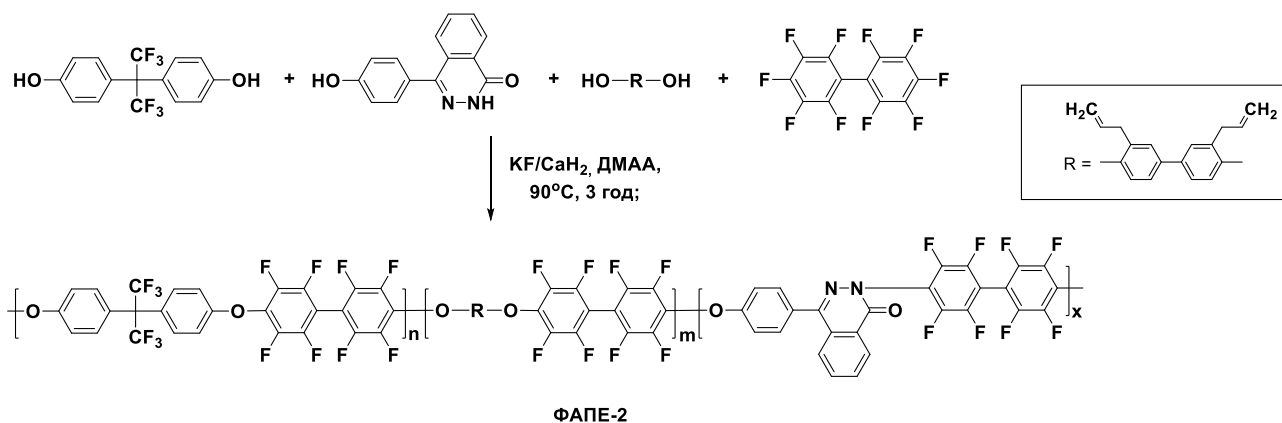


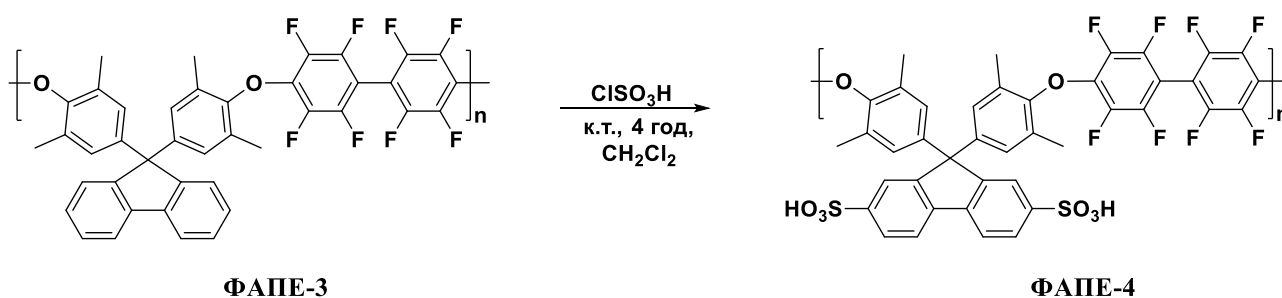
Рис. 1.3 Схема синтезу ФАПЕ-1а – ФАПЕ-1с

Наступним прикладом отримання полімерів зазначеним методом, є функціоналізація полімеру алільними групами за рахунок використання відповідного мономеру (рис. 1.4). У результаті отримують полімер ФАПЕ-2, якому характерна властивість зшивання та проявляє оптичні властивості, що роблять його придатним для використання в хвилевідних пристроях [9].

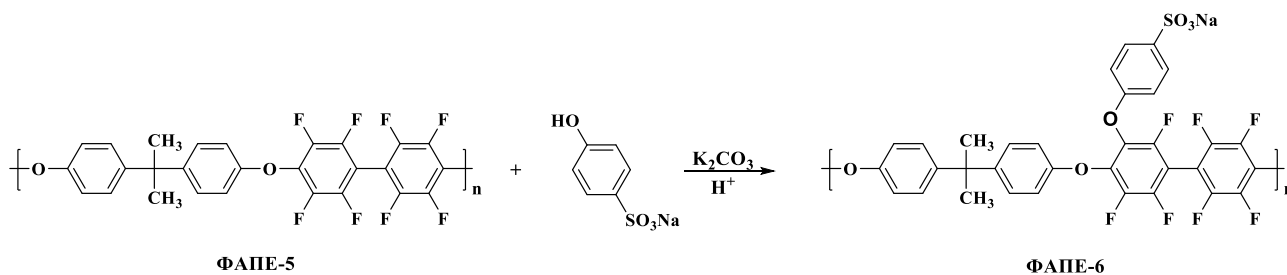


**Рис. 1.4** Схема синтезу ФАПЕ-2

Другий метод ґрунтується на полімераналогічних перетвореннях (сульфорулювання, фосфорулювання, хлорметилування тощо [13, 14, 15]), де об'єктами функціоналізації виступають переважно нефлуоровані ароматичні ядра, хоча можливе також використання і флуорованих. Так, наприклад у роботах [13, 16] були синтезовані ФАПЕ-4 (рис. 1.5) та ФАПЕ-6 (рис.1.), які використовуються як матеріал для протонообмінних мембран. Зазначимо, що для отримання ФАПЕ-6 функціоналізація проводилась по флуорованим ароматичним ядрам за допомогою нуклеофільного агента – натрієвої солі 4-гідроксисульфонату, тоді як для синтезу ФАПЕ-4 із сульфокислотними групами використовували електрофільний агент  $\text{ClSO}_3\text{H}$ .

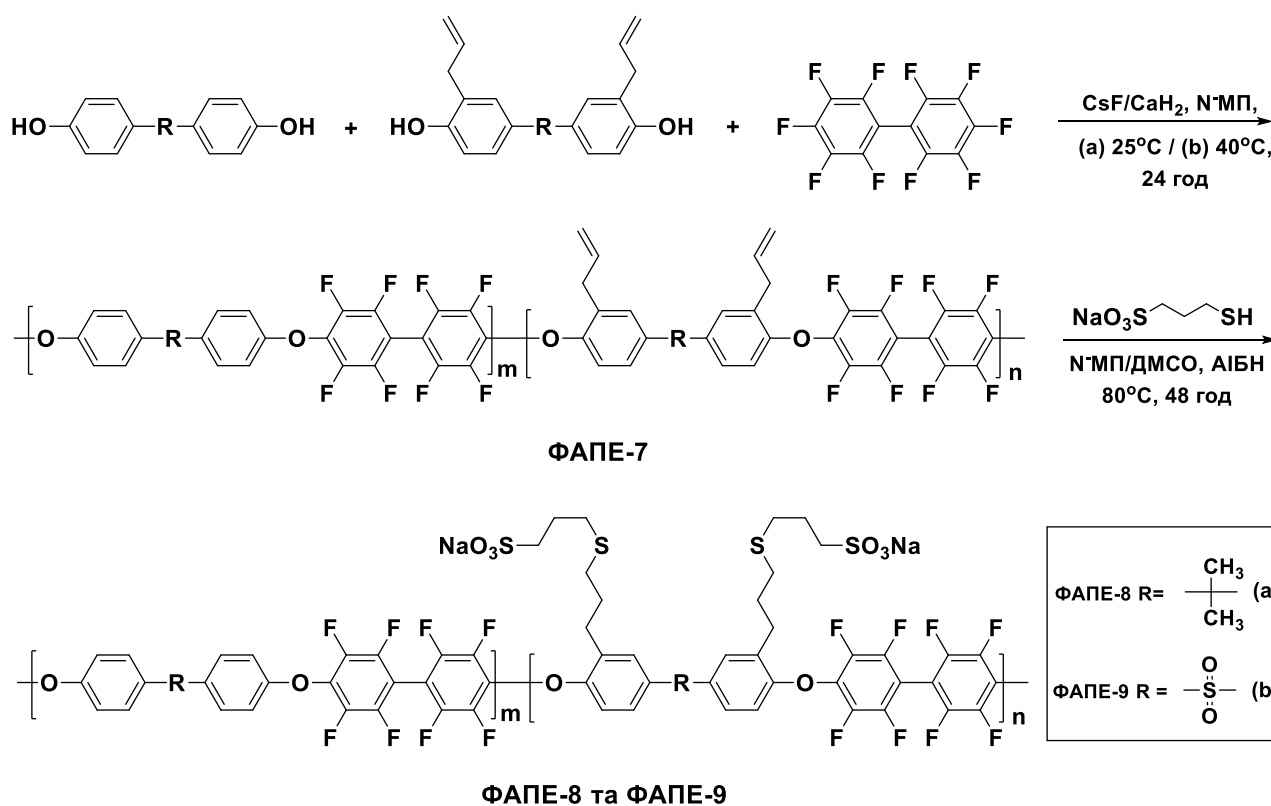


**Рис. 1.5** Схема синтезу ФАПЕ-4



**Рис. 1.6** Схема синтезу ФАПЕ-6

Також для функціоналізації ФАПЕ зазвичай комбінують обидва методи, поєднуючи використання функціоналізованих мономерів і полімераналогічних перетворень. Наприклад, для введення сульфокислотних груп [17] спочатку використовують алілвмісні мономери, що забезпечують функціоналізацію полімеру алільними групами, які далі слугують для подальшого введення сульфокислотних фрагментів (рис. 1.7).



**Рис. 1.7** Схема синтезу ФАПЕ-8 та ФАПЕ-9

Ще одним прикладом функціоналізації з поєднанням обох методів, є синтез нелінійно-оптичного ФАПЕ-11 у роботі [18]. Спершу до структури полімеру вводили реакційноздатні альдегідні групи за допомогою вихідного мономеру. Далі ці групи використовувалися для введення НЛО хромофорів у бічний ланцюг використовуючи метод полімераналогічних перетворень (рис. 1.8).

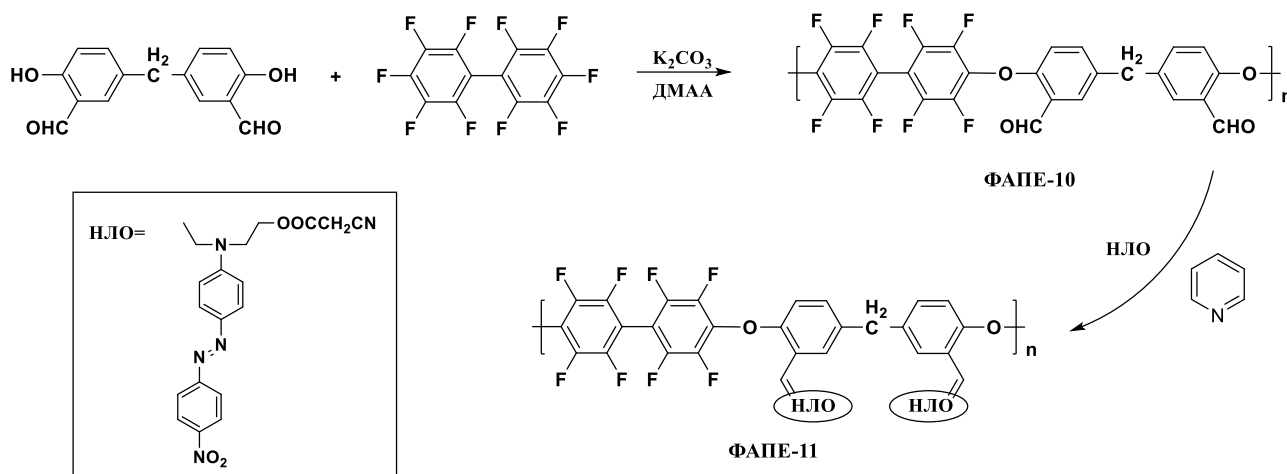
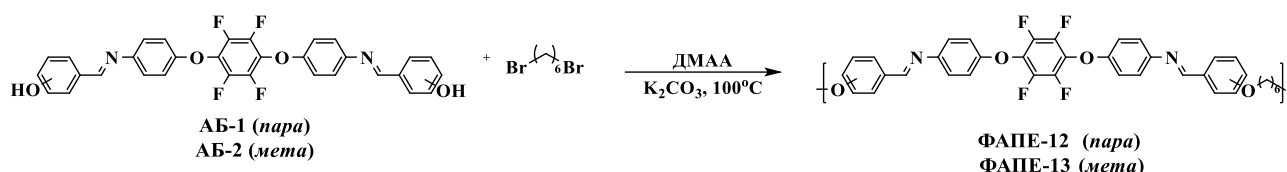


Рис. 1.8 Схема синтезу ФАПЕ-11

Зазначимо, що детальний розгляд до структури ФАПЕ хромофорних фрагментів, зокрема азобензольних фрагментів та світлочутливих азометинових груп, а також їх комбінації, буде представлений у наступних підрозділах.

### 1.3. Синтез ФАПЕ з азометиновими та азобензольними групами

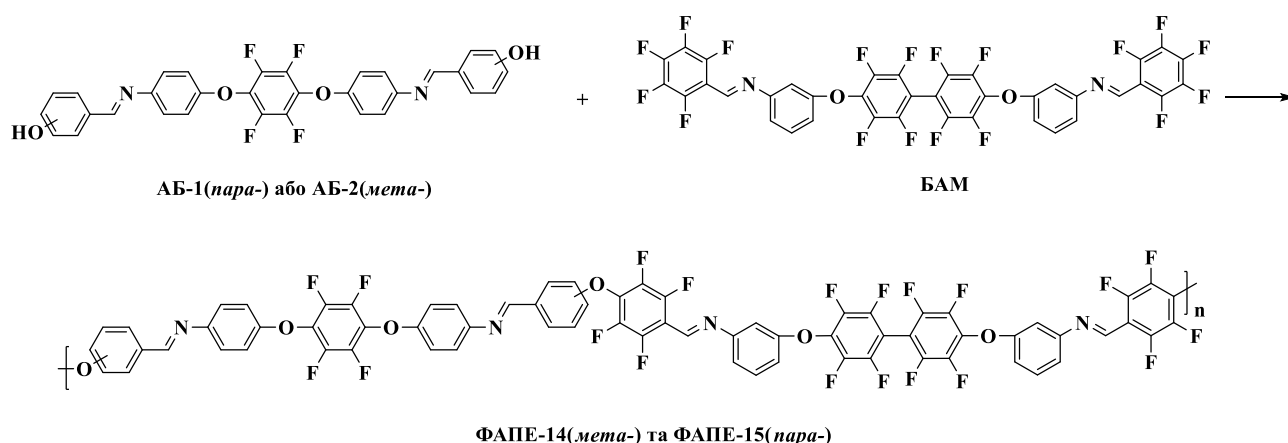
За традиційним методом, а саме, взаємодією флуорованих в ядро ізомерних азометинвмісних мономерів (АБ-1 або АБ-2) з 1,6-дибромгексаном було отримано ФАПЕ-12 та ФАПЕ-13 згідно схемі представленої на рис. 1.9. В даному випадку, етерний зв'язок формувався в процесі поліконденсації, а азометинова група входила до структури вихідного мономера.



**Рис. 1.9** Схема синтезу ФАПЕ-12 та ФАПЕ-13

Отримані полімери мали аморфно-кристалічну структуру та розчинялися у сульфатній і трифлуороцтовій кислотах [19]. Однак, на відміну від *пара*-заміщеного ФАПЕ-12, *мета*-заміщений полімер ФАПЕ-13 додатково розчиняється ДМАА, ДМФА, ДМСО, ТГФ, N-МП та  $\text{CHCl}_3$ . Більше того, ФАПЕ-13 характеризувався і вищими значеннями ММ та характеристичної в'язкості ( $M_n = 7600$ ;  $[\eta] = 0,29$  дл/г), порівняно із ФАПЕ-12 ( $[\eta] = 0,16$  дл/г). Натомість, обидва полімери демонструють високу термічну стабільність, де 10 %-ова втрата ваги спостерігається близько  $410^\circ\text{C}$  для ФАПЕ-12 та при  $437^\circ\text{C}$  для ФАПЕ-13.

Заміщенням дигалоновмісного похідного на біс(пентафлуорфеніл)азометинвмісний мономер (БAM) із ОФБ центральними ядрами, за нуклеофільним ароматичним заміщенням з ізомерними мономерами АБ-1 або АБ-2, у роботі [19] отримано ФАПЕ-14 та ФАПЕ-15 (рис. 1.10).



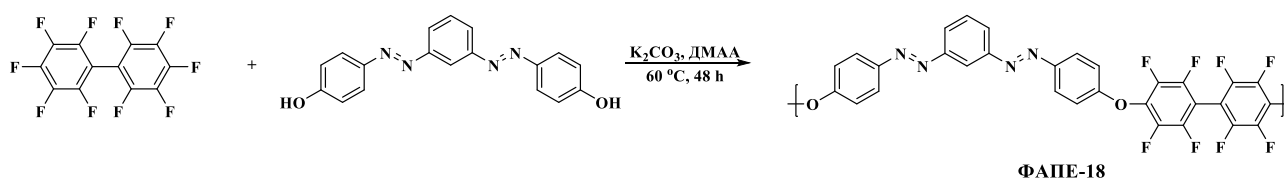
**Рис.1.10.** Схема синтезу азометинвмісних ФАПЕ-14 та ФАПЕ-15



в даних розчинниках. Крім того, ФАПЕ-17 відзначається і вищими значеннями характеристичної в'язкості ( $[\eta] = 0,2$  дл/г) на відміну від ФАПЕ-16 ( $[\eta] = 0,07$  дл/г).

Обидва полімери мають аморфно-кристалічну структуру та демонструють високі значення термічної стабільності ( $T_{5\%} = 435$  °С). Згідно даних ДСК, полімери характеризуються однією температурою склування ( $T_c$ ), яка дорівнює 94 °С для ФАПЕ-16 та 77 °С – ФАПЕ-17.

Взаємодією азовмісного бісфенольного мономеру з ДФБ у роботі [20] за традиційним методом отримано ФАПЕ-18, який розчиняється у ДМАА, ДМСО та ТГФ (рис.1.12).

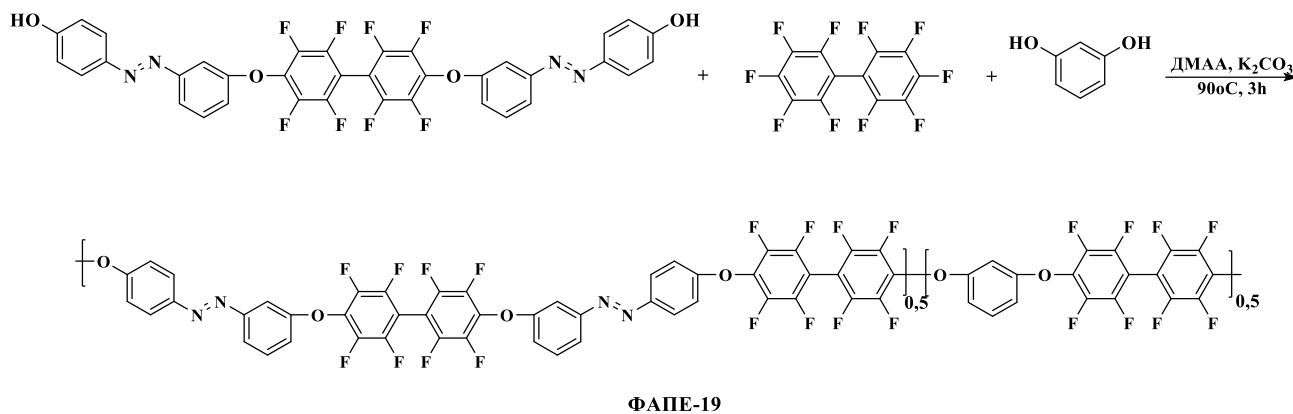


**Рис. 1.12** Схема синтезу ФАПЕ-18

Синтезований полімер характеризується високою термічною стабільністю, де максимальна температура розкладання складає 521 °С. Це пояснюється розташуванням гідроксильних груп у *para*-положенні відносно азогруп, а також наявністю азоту у структурі полімеру.

Також було показано, що отриманий полімер утворює зшиті структури, формування яких, є важливим, оскільки це сприяє просторовому розширенню полімерних ланцюгів у двох вимірах. Внаслідок цього, збільшується площа поверхні та утворюються пори і порожнини у полімерній матриці. Площа поверхні ФАПЕ-18 дорівнює 770 м<sup>2</sup>/г, що підтверджує формування зшитих ланцюгів.

З метою отримання світлочутливих матеріалів, у роботі [21] синтезовано ФАПЕ-19, який містить як перфлуоровані біфеніленові, так і азобензолні фрагменти в основному ланцюзі (рис. 1.13).



**Рис.1.13.** Схема синтезу ФАПЕ-19

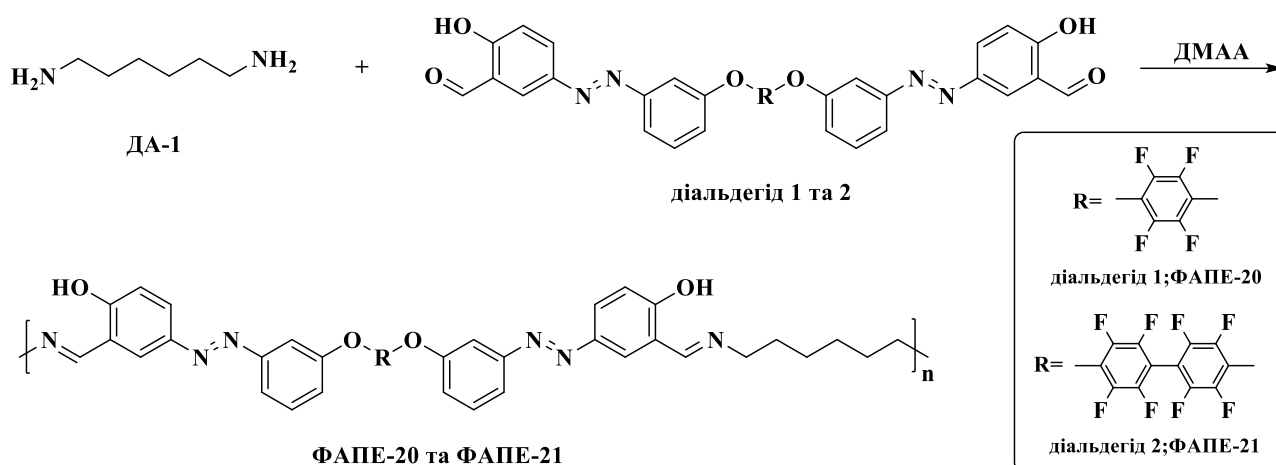
Отриманий полімер ФАПЕ-19 розчиняється у хлороформі та ДМАА, з розчинів яких, формує механічно міцні плівки із міцністю на розрив 62МПа. Середньочислова молекулярна маса становить 17 700, а ступінь полідисперсності – 2,44.

Згідно даних ШКР, полімер має аморфну структуру, що також підтверджується ДСК, згідно якої полімер характеризується однією температурою склування, яка дорівнює 149 °С. Крім, того ФАПЕ-19 виявився термічно стабільним до 487 °С, завдяки наявності *мета*-ізомерних ланок та флуорованих фрагментів у структурі полімеру. Більше того, ФАПЕ-19 здатний до фотоізомеризації під впливом УФ та видимого світла, а також до фотоорієнтації під дією поляризованого «зеленого» лазера.

Отже, введення як азобензольних, так і азометинових фрагментів забезпечує ФАПЕ функціональні властивості, зокрема фотоізомеризацію та фотоорієнтацію, при збереженні термічної стабільності. У наступному підрозділі буде розглянуто підхід до поєднання зазначених хромофорних груп у структурі полімерів, що дозволить не лише поєднати, ай посилити їхні властивості.

#### 1.4. Синтез азо-азометинових ФАПЕ

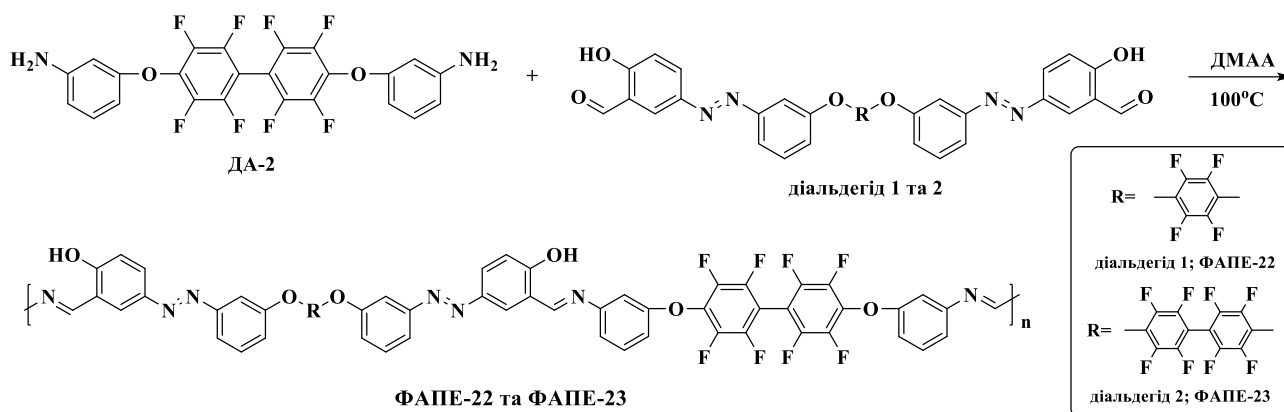
У роботі [22] для синтезу ФАПЕ-20, ФАПЕ-21, ФАПЕ-22 та ФАПЕ-23 (рис 1.14 та 1.15), використовували альтернативний підхід, який базується на формуванні азометинового зв'язку під час реакції діамінів із азовмісними діальдегідами. При цьому етерний зв'язок і азогрупа вводяться безпосередньо на етапі створення мономеру.



**Рис. 1.14** Схема синтезу ФАПЕ-20 та ФАПЕ-21

Отримані ФАПЕ-20 та ФАПЕ-21 характеризуються розчинністю у ДМАА та N-МП, що пояснюється присутністю азогруп у *мета*-положенні до етерного зв'язку. Вони продемонстрували високу термостабільність до 310°C із  $T_c$  близько 135 °C [18]. До того ж, отримані полімери здатні до фотоорієнтації під дією поляризованого світла, а також до запису поляризаційних ґраток.

Для покращення термічних, а також оптичних властивостей ФАПЕ-20 та ФАПЕ-21, аліфатичний діамін **1** (ДА-1) було замінено ароматичним ДА-2 з ОФБ фрагментом (рис. 1.15).



**Рис. 1.15** Схема синтезу ФАПЕ-22 та ФАПЕ-23

Отримані полімери ФАПЕ-22 та ФАПЕ-33 демонструють розчинність у ДМАА та N-МП, з яких формують механічно стабільні плівки, аналогічно до синтезованих вище ФАПЕ-20 та ФАПЕ-21 [23].

Згідно даних ТГА, обидва полімери характеризуються високою термічною стабільністю до 390 °С ( $T_{5\%} = 360$  °С для ФАПЕ-22;  $T_{5\%} = 390$  °С для ФАПЕ-23). Однак, ФАПЕ-23 із ОФБ фрагментами має одну температуру склування, яка дорівнює 235 °С, на відміну від ФАПЕ-22 в якого її не було зафіксовано до 300 °С.

Таким чином, введення хромофорних азо- та азометинових фрагментів у структуру ФАПЕ є ефективним підходом для надання та/або регулювання оптичних, електрооптичних та рідкокристалічних властивостей, при збереженні їх механічної та термічної стабільності. В той же час, одночасне поєднання азобензольних та азометинових фрагментів дозволяє регулювати/контролювати оптичні властивості полімерів, оскільки дані хромофорні групи здатні змінювати конфігурацію під впливом світла (чи тепла), що відкриває можливість їх використання для запису інформації [24].

Саме тому актуальністю роботи є синтез нових хромофорвмісних ФАПЕ з одночасним сполученням азобензольних та азометинових груп в головному ланцюзі. Для синтезу зазначених полімерів обрано традиційний метод, оскільки він надає змогу отримувати полімери із підвищеними або/чи покращеними механічними властивостями, а також згідно літературних даних, такий метод не

був досліджений для синтезу полімерів із хромоформними азобензольними та азометиновими групами в головному ланцюзі.

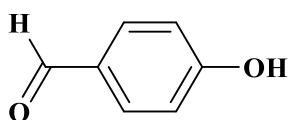
## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

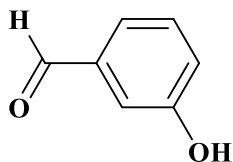
#### 2.1. Реактиви та розчинники

Як початкові реактиви використовували:

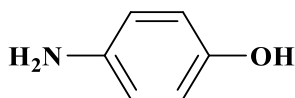
*para*-гідроксибензальдегід (ММ – 122 г/моль, брутто-формула –  $C_7H_6O_2$ , чистота – 99 %, UOSlab – Україна);



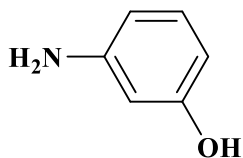
*meta*-гідроксибензальдегід (ММ – 122,22 г/моль, брутто-формула –  $C_7H_6O_2$ , чистота – 97 %, UOSlab – Україна);



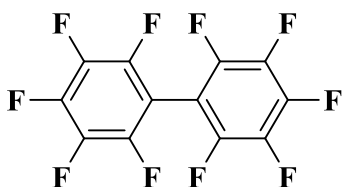
*para*-амінофенол (ММ – 109,14 г/моль, брутто-формула –  $C_6H_7NO$ , чистота – 98 %, ABCR – Німеччина);



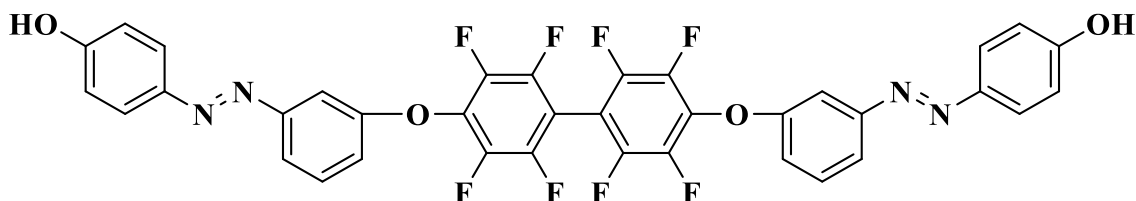
*meta*-амінофенол (ММ – 109,14 г/моль, брутто-формула –  $C_6H_7NO$ , чистота – 98 % ABCR – Німеччина);



Декафлуорбіфеніл (ММ – 334.11 г/моль, брутто-формула –  $C_{12}F_{10}$ , чистота – 99 %,Sigma Aldrich – США);



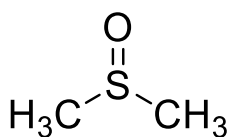
Азотовмісний дигідроксилзаміщений мономер (АДМ) (ММ – 722,55 г/моль, брутто-формула –  $C_{36}H_{18}O_4N_4F_8$ , чистота – 98%, IXBC – Україна);



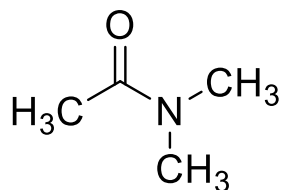
Дикалій карбонат (ММ – 138,21 г/моль, формула –  $K_2CO_3$ , чистота – 99 %, ABCR – Німеччина,) (х.ч.) використовували без додаткової очистки.

Як розчинники використовували:

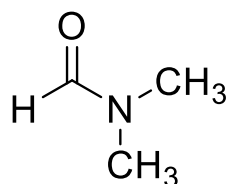
Диметилсульфоксид (ДМСО, ММ – 78,13 г/моль, формула –  $C_2H_6OS$ , чистота – 99,5%, ABCR – Німеччина);



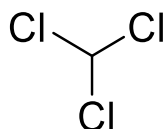
N,N – диметилацетамід (DMAA, ММ – 87,12 г/моль, формула –  $C_4H_9NO$ , чистота – 99%, UOSlab – Україна);



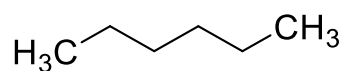
N,N – диметилформамід (ДМФА, ММ – 73,09 г/моль, формула –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ , чистота – 99%, ABCR – Німеччина);



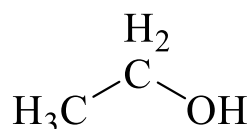
хлороформ (ММ – 119,38 г/моль, формула –  $\text{CHCl}_3$ , чистота – 99,5%, Sigma Aldrich – США);



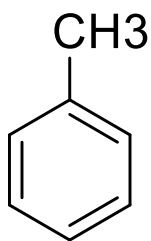
гексан ( ММ – 86,18 г/моль, формула –  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ , чистота – 97%, Sigma Aldrich – США);



етанол ( ММ – 46,07 г/моль, формула –  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ , чистота – 95%, Sigma Aldrich – США);



Толуен (ММ – 92,14 г/моль, формула –  $C_7H_8$ , чистота – 99,7%, Sigma Aldrich – США)



## 2.2. Методика синтезу

### 2.2.1. Синтез 3-(((4-гідроксифеніл)іміно)метил)фенолу (АМ-1)

Мономер отримували згідно роботи [25]. Коротко, мета-гідроксибензальдегід (2,24 г, 18,33 ммоль) перемішували з *пара*-амінофенолом (2 г, 18,33 ммоль) у 6 мл дистильованої води при температурі 25°C протягом 4 годин. Отриманий продукт сірого кольору відфільтровували, промивали водою та сушили до постійної маси при 80 °C. Вихід 52 %.

$^1H$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.ч.): 6,79 (д,  $J=8,75$  Гц, 2H, Ar), 6,85-6,88 (м, 1H, Ar), 7,16 (д,  $J=8,75$  Гц, 2H, Ar), 7,27 (д, 2H, Ar), 7,32 (с, 1H, Ar), 8,50 (с, 1H, -CH=N-), 9,48 (с, 1H, OH), 9,62 (с, 1H, OH).

ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $cm^{-1}$ ): 3200-3550 (OH), 2800-3100 (CH-аром), 1628 (-CH=N-), 1590 (-C=C-аром).

УФ-спектр (ДМАА):  $\lambda_{max} = 322$  нм

### 2.2.2. Синтез 3-(((4-гідроксибензиліден)аміно)фенолу (АМ-2)

Синтез мономеру АМ-2 на основі *пара*-гідроксибензальдегіда (1,12 г, 9,166 ммоль) та мета-амінофенолу (1 г, 9,166 ммоль) проводили аналогічно методиці представленої в роботі [25]. Отриманий продукт жовтого кольору

відфільтровували, промивали водою та сушили до постійної маси при 80 °С. Вихід 76,5 %.

$^1\text{H}$  ЯМР (ДМСО- $d_6$ ,  $\delta$ , м.ч.): 6,62-6,56 (м, 3H, Ar), 6,88 (д,  $J=8,4$  Гц, 2H, Ar), 7,14 (т,  $J=7,8$  Гц, 1H, Ar), 7,73 (д,  $J=8,4$  Гц, 2H, Ar), 8,38 (с, 1H, -CH=N-), 9,45 (с, 1H, OH), 10,10 (с, 1H, OH).

ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3200-3550 (OH), 2750-3090 (CH-аром), 1624 (-CH=N-), 1595 (-C=C-аром).

УФ-спектр (ДМАА):  $\lambda_{\text{макс}} = 340$  нм.

### 2.2.3. Синтез ФАПЕ-1

Азотетрамісний мономер (АМ-1) (0,186 г, 0,872 ммоль, 0,977 еквівалента), ДФБ (0,3 г, 0,898 ммоль, 1 екв.), дикалій карбонат (0,145 г, 1,049 ммоль, 1,2 екв.) та 3 мл ДМАА помістили у суху тригорлу колбу (25 мл), обладнану дефлегматором, входом/виходом аргону, термометром та магнітною мішалкою. Реакційну суміш нагрівали до 85 – 90 °С і підтримували дану температуру протягом 4 годин. Після цього, суміш охолодили до кімнатної температури (25°C) і осаджували у 40 мл дистильованої води, яка містила кілька крапель хлорної кислоти. Після чого, осаджений полімер промили дистильованою водою, відфільтрували, висушили та повторно осаджували у дистильовані воді із розчину хлороформу.

Отриманий полімер має світло-коричневий колір. Вихід 88,3 %.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3$ - $d$ ,  $\delta$ , м.ч.): 7,09 (д.,  $J=8,8$  Гц, 2H, Ar), 7,20 (д.,  $J=7,6$  Гц, 1H, Ar), 7,23 (д., 2H, Ar), 7,48 (т.,  $J=7,6-7,8$ , 1H, Ar), 7,64 (д., 2H, Ar), 8,45 (с., 1H, -CH=N-).

$^{19}\text{F}$  ЯМР ( $-d$ ,  $\delta$ , м.ч.): -138 (д.,  $J=104,9$  Гц, 4F); -150 (д.,  $J=80,5$  Гц, 4 F)

ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3000-3100 (CH-аром), 1628 (-N=CH-), 1500-1400 (-C=C-аром), 1260-1185 (Ph-O-Ph), 1010-960 (C-F).

УФ-спектр (ДМАА):  $\lambda_{\text{макс}} = 330$  нм

#### 2.2.4. Синтез ФАПЕ-2

Синтез ФАПЕ-2 на основі АМ-2 (0,249 г, 1,167 ммоль, 0,977 екв.), ДФБ (0,4 г, 1,197 ммоль, 1 екв.), дикалій карбонату (0,356 г, 2,57 ммоль, 2,15 екв.) та 4 мл ДМАА проводили аналогічно методиці представлений. Отриманий полімер осаджували у 40 мл дистильованої води, що містила кілька крапель хлорної кислоти. Після чого, осаджений полімер промили водою, відфільтрували та висушили. Отриманий продукт виділили у вигляді світло-коричневої волокнистої речовини із виходом 42,52 %.

ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2850-3100 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1630 ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ), 1580 ( $-\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1255 (Ph-O-Ph), 1017-960 (C-F).

#### 2.2.5. Синтез Азо-ФАПЕ

Азотинмісний мономер (АМ-1) (0,14 г, 0,656 ммоль, 0,66 екв), азотмісний дигідроксилзаміщений мономер (0,25 г, 0,346 ммоль, 0,33 екв.), ДФБ (0,35 г, 1,047 ммоль, 1 екв.), дикалій карбонат (0,31 г, 2,24 ммоль, 2,2 екв.) та 4,5 мл 15% ДМАА, помістили у суху тригорлу колбу на 25 мл, обладнану термометром, магнітною мішалкою, дефлегматором та входом/виходом аргону. Реакційну суміш нагрівали до 85-90 °С, і витримували при даній температурі 4 години з перемішуванням. Після чого, суміш охолодили до 25 °С і осаджували у 40 мл дистильованої води, що містила 2-3 краплі хлорної кислоти. Осаджений полімер промили водою, відфільтрували та сушили до постійної маси.

$^1\text{H}$  ЯМР ( $\text{CDCl}_3\text{-d}$ ,  $\delta$ , м.ч.): 7,08 (д., 4H, Ar), 7,18 (д., 2H, Ar), 7,23 (д., 4H, Ar), 7,48 (т., 2H, Ar), 7,55 (с., 2H, Ar), 7,63 (д., 2H, Ar), 7,73 (д., 1H, Ar), 8,45 (с., 1H,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ).

$^{19}\text{F}$  ЯМР ( $-\text{d}$ ,  $\delta$ , м.ч.): -137,49 (м., 16F); -152,5 (м., 16F)

ІЧ-спектр (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3250-3110 ( $\text{CH}_{\text{аром}}$ ), 1630 ( $-\text{N}=\text{CH}-$ ), 1486 ( $-\text{C}=\text{C}_{\text{аром}}$ ), 1207 (Ph-O-Ph), 975 (C-F).

УФ-спектр (ДМАА):  $\lambda_{\text{макс}} = 330 \text{ нм}$

## 2.3. Методи дослідження

### 2.3.1. $^1\text{H}$ та $^{19}\text{F}$ ЯМР спектроскопія

Для дослідження структури отриманих сполук використовували методи  $^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопії. Для аналізу порошкоподібні зразки поміщали у тонку циліндричну ампулу (довжина 15 см), яку заповнювали дейтерованим хлороформом  $\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$  для  $^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектрів на 5 см (приблизно 6 мл) відповідно. Для реєстрації  $^1\text{H}$  та  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектрів використовували спектрометри «Bruker Avance DRX 500 МГц» та «Bruker Avance 300 II МГц».

### 2.3.2. ІЧ спектроскопія

Додаткове підтвердження структури досліджено методом ІЧ спектроскопії. Для зняття ІЧ спектрів на спектрометрі «TENSOR 37» у діапазоні  $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ , порошкоподібні зразки (1-2 мг) подрібнювали із 200 – 300 г очищеного  $\text{KBr}$  у агатовій ступці, після чого отриману суміш пресували у таблетку за допомогою механічного преса.

### 2.3.3. УФ спектроскопія

Для отримання УФ спектрів, спочатку готували розчини необхідної концентрації. Для цього, наважки сполук зважували на аналітичних вагах і переносили у пробірки, після цього додавали розчинник ДМАА чи  $\text{CHCl}_3$  розбавляючи розчин до необхідної концентрації ( $10^{-2}\text{-}10^{-4}$  моль/л). Отримані розчини поміщали у кварцові кювети (товщина 1 см) та записували УФ спектри на спектрометрі Shimadzu UV-2450 в ультрафіолетовій області.

Фотоізомеризаційні дослідження проводили опроміненням плівок чи розчинів отриманих сполук. У розчині зразки опромінювали УФ світлом ( $\lambda = 365\text{ нм}$ ) за допомогою ртутної лампи DeLux EBT-01 (26 Вт) розташованої на відстані 10 см.

Після опромінення реєстрували зміни у структурі полімерів. Зразки у твердому стані опромінювали УФ світлом з тією ж довжиною хвилі та густиною потужності 3-4 мВт на відстані 4 см. Зворотну фотоізомеризацію проводили опроміненням зразка у спектральному діапазоні 250–700 нм, використовуючи дейтерієву лампу на відстані 2,5 см з потужністю 8–12 мВт.

### 2.3.5. Приготування плівок полімерів

Плівки ФАПЕ-1 та Азо-ФАПЕ (ДСК, ТГА, фотоіндуковане двоприменезаломлення тощо) отримували методом лиття з розчинну. Полімери розчиняли в хлороформі (5% об.), після чого, розчин пропускали через тefлоновий шприцевий фільтр з розміром пор 0,45 мкм на скляну чашку Петрі.

### 2.3.6. Диференційна сканувальна калориметрія

Теплофізичні характеристики, зокрема температури склування ( $T_c$ ) визначали методом ДСК на приладі TA Instrument Q200 зі швидкістю нагрівання 20 град/хв в діапазоні температури від 0 до 400 °С. Температуру склування зразка полімеру отримували з другого циклу нагрівання, як середню точку зміни теплоємності.

### 2.3.7. Термогравіметричний аналіз

Термічну стабільність полімерів визначали методом ТГА на приладі TA Instruments Q-50 зі швидкістю нагрівання 20 °С хв<sup>-1</sup> в області температур від 25 до 700 °С.

### 2.3.8. Ширококутовий рентгенографічний аналіз

Структуру (аморфна, кристалічна чи аморфно-кристалічна) синтезованих ФАПЕ досліджували методом ширококутової рентгенографії (ШКР) на приладі

Proto, обладненого рентгенівською трубкою з нікелевим фільтром та мідним анодом. Дифрактограми ШКР реєстрували у діапазоні  $2\theta$  від  $5^\circ$  до  $40^\circ$ .

### 2.3.9. Статичне світлорозсіяння світла

Молекулярну масу полімеру ФАПЕ-1 було визначено за допомогою приладу Anton Paar Litesizer<sup>TM</sup> 700. Зразки готували в толуолі при різних концентраціях і вимірювали за кімнатної температури ( $25^\circ\text{C}$ ). Значення залежності заломлення від концентрації ( $dn/dc$ ) при довжині хвилі 640 нм розраховували під час вимірювань зразка, використовуючи три калібрувальні еталони. Розрахунок абсолютної ММ ФАПЕ-1 здійснювали з використанням програмного забезпечення Kalliope<sup>TM</sup> компанії Anton Paar.

### 2.3.10. Побудова теоретичних УФ спектрів та оцінка вмісту цис-форми для модельних фрагментів Азо-ФАПЕ з використанням кванто-хімічних розрахунків

В програмі HyperChem 8.0.8 проведено початкову геометричну оптимізацію Азо-ФАПЕ. Оптимізовані таким чином молекули Азо-ФАПЕ було завантажено в Gaussian-09 для остаточної геометричної оптимізації методом Ground State із використанням UFF (full periodic table force field) для молекулярно-механічних симуляцій. Далі було розраховано теоретичні УФ-спектри фрагментів Азо-ФАПЕ (в одиницях молярного коефіцієнта поглинання  $\epsilon$ ), а також його дипольні моменти, енергетичне положення збуджених рівнів і відповідні сили осцилятора були розраховані напівемпіричним методом ZINDO для 10 збуджених електронних рівнів. Вміст *цис*-ізомерів визначали відповідно до методики, описаної в літературі (), з використанням рівняння (1):

$$n_{\text{цис-ізомерів}} = \frac{1 - \frac{A_{\infty}}{A_0}}{1 - \epsilon_{\text{цис}}\epsilon_{\text{транс}}} \quad (1)$$

де  $n_{\text{цис-ізомерів}}$  - кількість *цис*-ізомерів;

$A_0$  – поглинання полімеру Азо-ФАПЕ (330 нм) до УФ опромінення;

$A_\infty$  - поглинання після досягнення фотостаціонарного стану;

$\epsilon_{\text{цис}}$  та  $\epsilon_{\text{транс}}$  – молярні коефіцієнти поглинання *цис*- і *транс*-ізомерів.

(Автор роботи вдячний за проведення квантово-механічних розрахунків та побудову теоретичних спектрів студенту Державної наукової установи «Київський академічний університет» Д.В. Литошенку).

### 2.3.11. Фотоіндуковане двопротоменезаломлення

Фотоіндуковане двопротоменезаломлення в плівці Азо-ФАПЕ вимірювали за допомогою експериментальної установки, описаної в роботі [26]. Зразок полімерної плівки опромінювали поляризованим світлом Аг-лазера ( $\lambda_{\text{max}} = 532$  нм;  $P_{\text{max}} = 50$  мВт).в якості зондуєчого пучка, використовували гелій-неоновий лазер з довжиною хвилі 628 нм та потужністю 10 мВт, який розташовували одночасно з Аг-лазером між схрещеними поляризаторами. Напрямок поляризації світла встановлювався під кутом  $45^\circ$  відповідно до напрямку аналізатора та поляризатора. Зміна двопротоменезаломлення під час опромінення відстежується, як функція часу.

### 2.3.12. Запис дифракційної ґратки

Запис поляризованих ґраток здійснювалося відповідно до експериментальної установки, описаної в роботі [26]. Коротко, дифракційна ґратка реєструвалася за допомогою двох аргонівих лазерів з просторовою модуляцією, які мали потужність  $I = 30$  або  $120$  мВт  $\times$  см<sup>2</sup> при довжині хвилі 532 нм. Обидва лазери працювали із лінійною *p*-поляризацією.

### РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Серед основних етапів для отримання флуорованих ароматичних поліетерів з хромофорними групами, зокрема азометиновими та азобензольними в основному ланцюзі є молекулярний дизайн та синтез ізомерних азометинвмісних мономерів. У даній роботі синтезовано два ізомерні азометинвмісні мономери (АМ-1 та АМ-2) та два флуоровані ароматичні поліетери ФАПЕ-1 та ФАПЕ-2 відповідно. Також проведено синтез полімеру (Азо-ФАПЕ), який містить у своїй структурі як азометинові, так і азобензольні фрагменти.

#### 3.1. Синтез АМ-1 та АМ-2

За нуклеофільним приєднанням, а саме взаємодією *para*-амінофенолу (АФ-1) із *meta*-гідроксибензальдегідом (ГБА-1) та *meta*-амінофенолу (АФ-2) із *para*-гідроксибензальдегідом (ГБА-2) отримано два ізомерні азометинвмісні мономери (АМ-1 та АМ-2) згідно з схемою представленої на рис. 3.1.

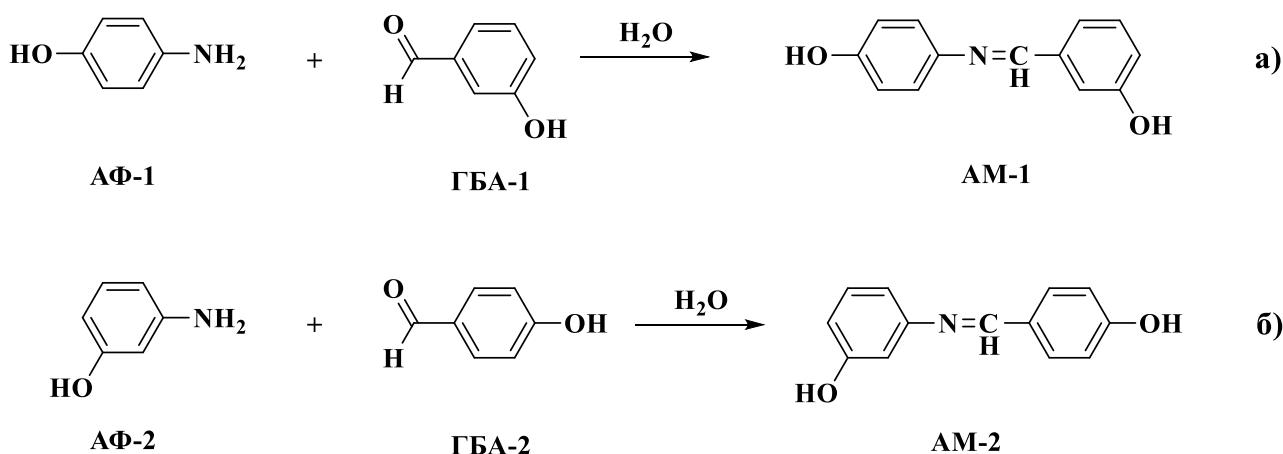


Рис. 3.1 Схема синтезу АМ-1 та АМ-2

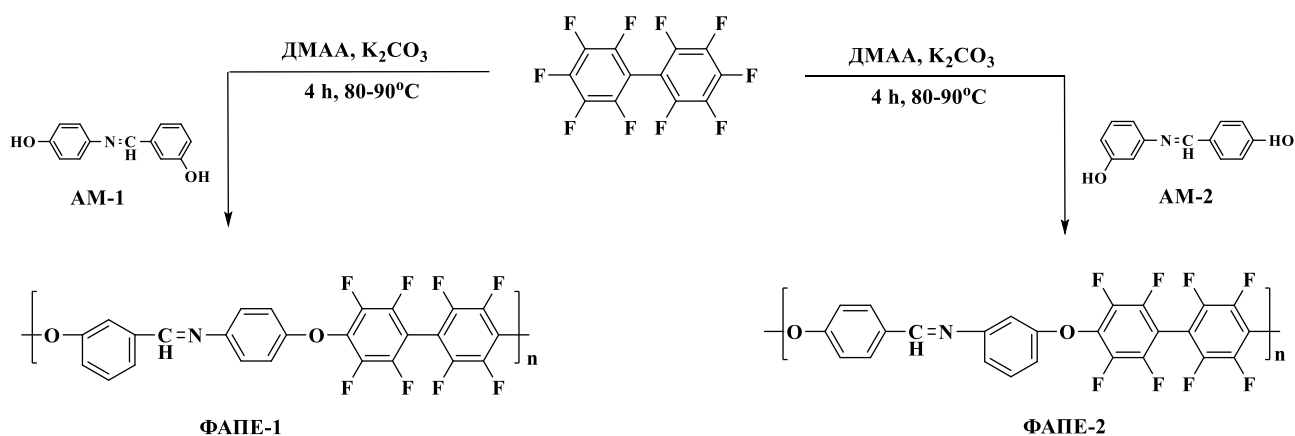
Отримані ізомерні мономери виявилися розчинні в ДМСО, ДМАА, N-МП, етиловому спирті та ацетоні, але не розчинялися в хлороформі, гексані та толуолі.

Однак мономер АМ-1 виявився обмежено розчинний у толуолі.

Структурну будову отриманих мономерів було досліджено методами  $^1\text{H}$  ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопії.

### 3.2. Синтез ФАПЕ-1 та ФАПЕ-2

Взаємодією ізомерних азометинвмісних мономерів (АМ-1 та АМ-2) із декафлуорбіфенілом (ДФБ) за нуклеофільним ароматичним заміщенням отримано ФАПЕ-1 та ФАПЕ-2 відповідно до схеми представленої на рис. 3.2. Реакцію проводили у ДМАА, за присутності дикалій карбонату при температурі 80–90 °С.

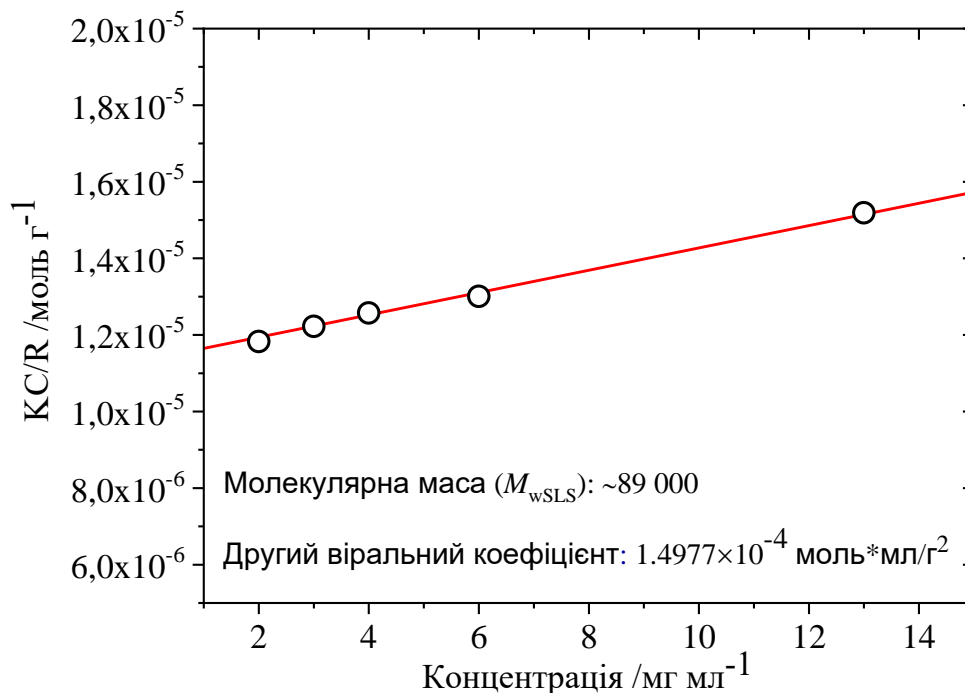


**Рис. 3.2** Схема синтезу ФАПЕ-1 та ФАПЕ-2

Отримані полімери, характеризуються розчинністю у толуолі, ДМАА та хлороформі, але не розчиняються у гексані та спирті. Це свідчить про те, що введення до структури полімеру перфлуорароматичних фрагментів, зокрема ОФБ підвищує розчинність отриманих полімерів.

В той же час виявилось, що незважаючи на однакову хімічну будову ізомерних азометинвмісних мономерів, використання мономеру АМ-1 для синтезу ФАПЕ-1, дозволило отримати гнучку та міцну плівку, порівняно із плівкою ФАПЕ-2, яка виявилася крихкою. Тому далі основна увага була приділена дослідженню полімеру ФАПЕ-1.

Для знаходження молекулярної маси використовували метод статичного розсіювання світла (СРС), на базі якого було побудовано графік Дебая представлений на рис. 3.3.



**Рис. 3.3** Графік Дебая

Отриманий полімер ФАПЕ-1 характеризується високою середньоваговою абсолютною молекулярною масою ( $M_{wSLS}$ ), яка дорівнює 89 000, а другий вір'яльний коефіцієнт становить  $1,4977 \times 10^{-4}$  моль  $\times$  мл/г<sup>2</sup>, який свідчить про те, що отриманий полімер розчинний в органічному розчиннику, зокрема у толуолі.

Структурну будову полімеру досліджували методами <sup>1</sup>H, <sup>19</sup>F ЯМР, ІЧ- та УФ-спектроскопії.

У спектрі <sup>1</sup>H ЯМР ФАПЕ-1 (рис. 3.4, 1) спостерігається інтенсивний сигнал у вигляді синглета при 8,45 м.ч, який відповідає протонам -CH=N- груп. Відсутність сигналів в області 9,45-9,65 м.ч (рис. 3.4, 2), характерних для гідроксильних груп мономера АМ-1, свідчить про входження ОН-груп у реакцію. Решта хімічних зсувів у спектрах свідчать про наявність ароматичних протонів (протони *a-e*)

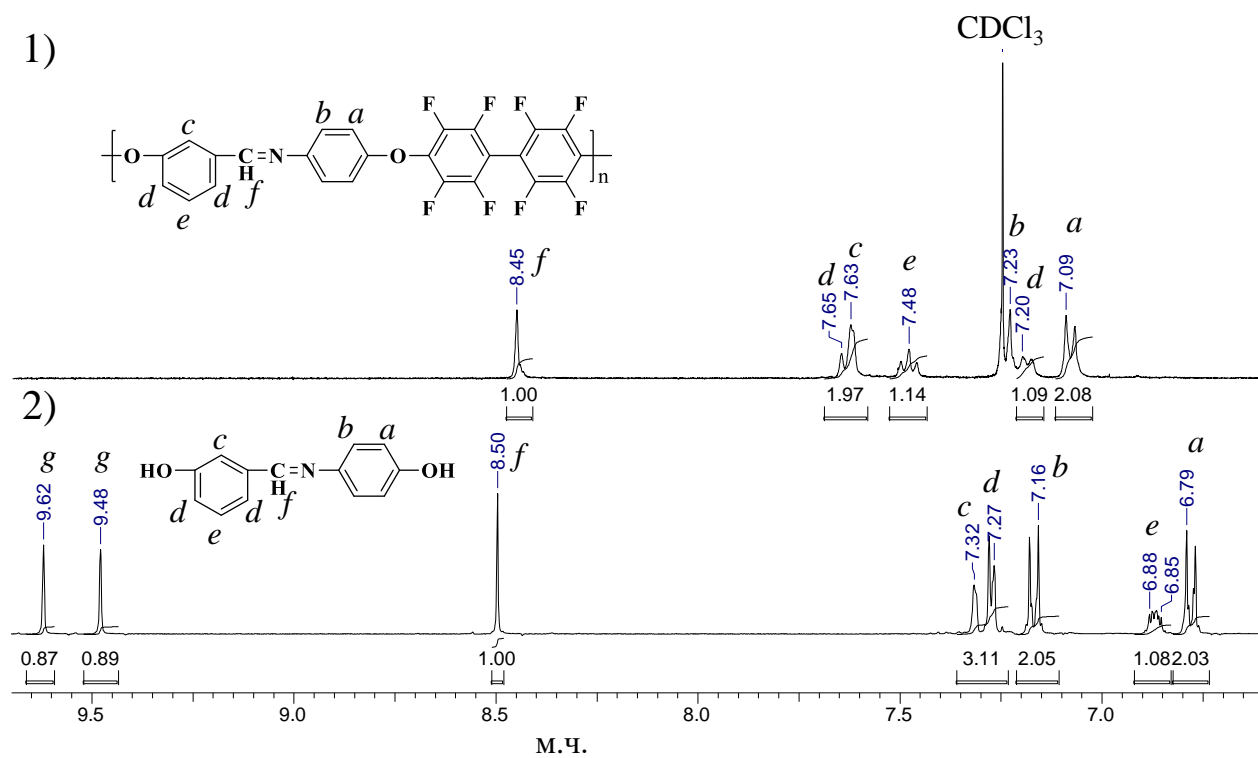


Рис. 3.4  $^1\text{H}$  ЯМР спектри ФАПЕ-1 (1) та азометинвмісного мономера АМ-1 (2)

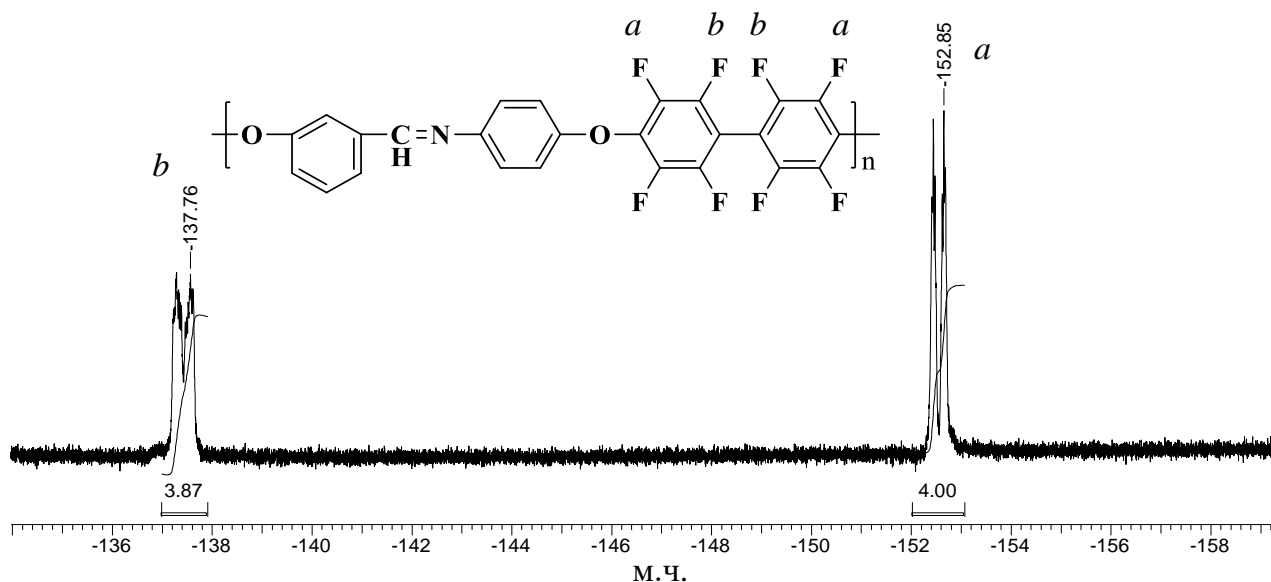
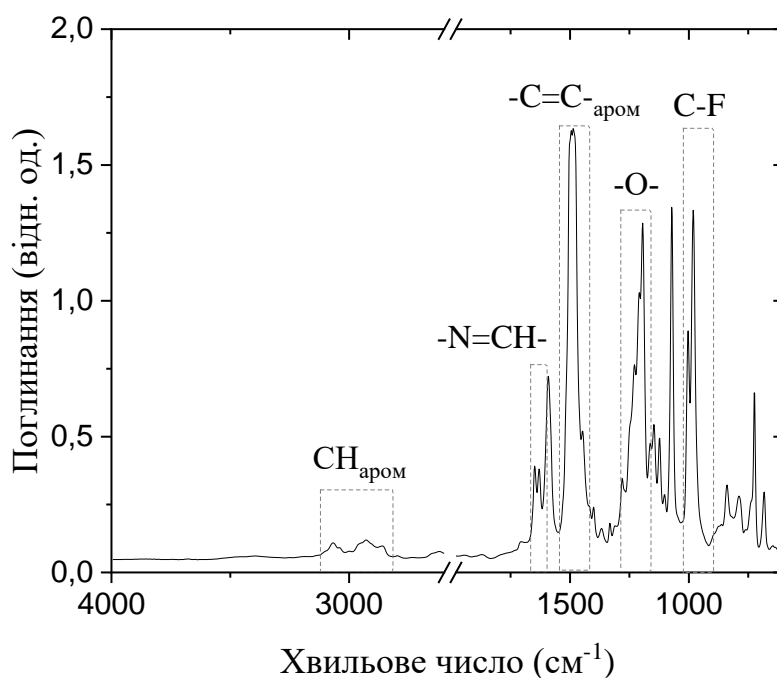


Рис. 3.5  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектр ФАПЕ-1

Присутність ОФБ фрагментів у структурі ФАПЕ-1 підтверджуються методом  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектроскопії. У спектрі  $^{19}\text{F}$  ЯМР (рис. 3.5) спостерігаються два дублети,

які відповідають чотирьом еквівалентним атомам флуору в *орто*- та *мета*-положеннях.

Додатково структурну будову ФАПЕ-1 підтверджено за допомогою методу ІЧ-спектроскопії (рис. 3.6).

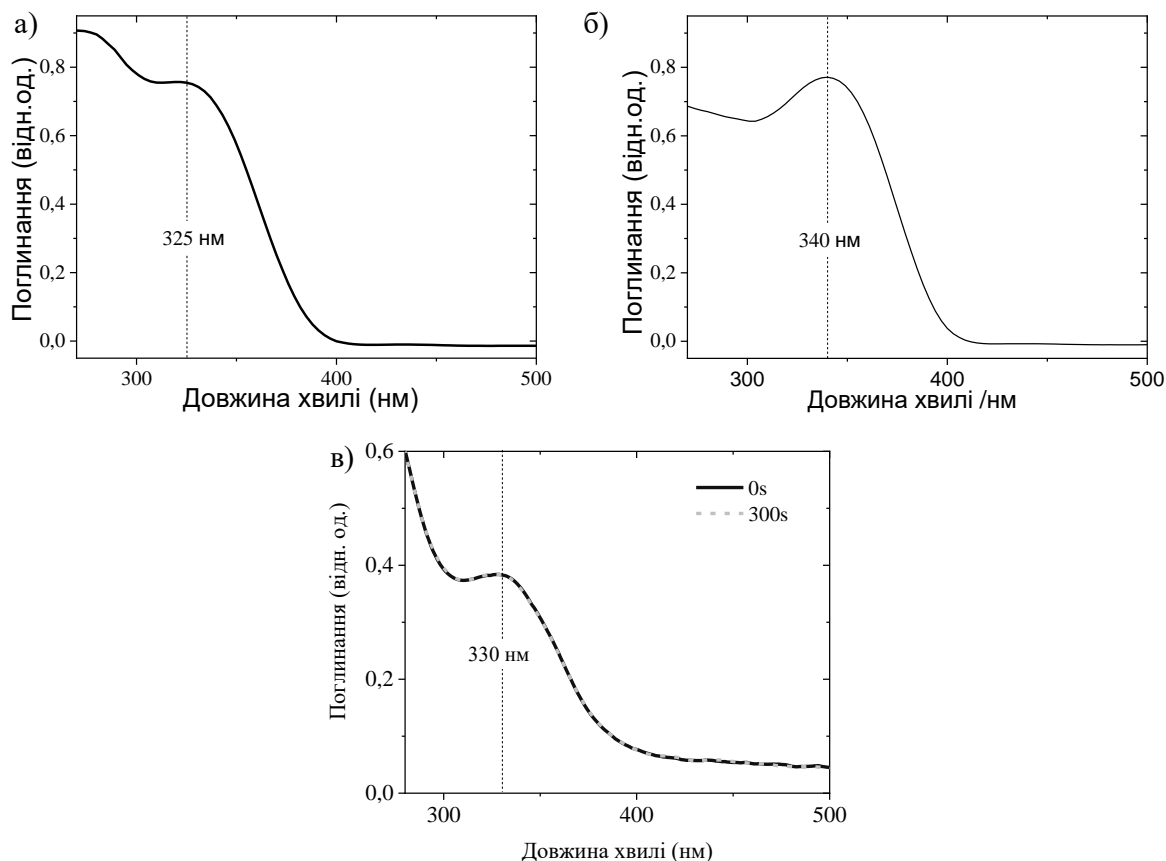


**Рис. 3.6.** ІЧ спектр ФАПЕ-1

В ІЧ спектрі синтезованого полімеру присутня смуга поглинання при частоті 1628 см<sup>-1</sup>, яка вказує на присутність/наявність -CH=N- груп. Відсутність смуг поглинання в ІЧ спектрі в області 3150-3550 см<sup>-1</sup>, які характерні для валентних коливань гідроксильних груп, додатково підтверджує їх вступ у реакцію та утворення етерного зв'язку, валентні коливання якого, спостерігаються в області 1260-1185 см<sup>-1</sup>. Присутність смуг поглинання в інтервалі частот 1500-1400 см<sup>-1</sup> викликано коливаннями ароматичних -C=C-аром зв'язків, а смуги поглинання в області 960-1010 см<sup>-1</sup>, свідчать про присутність C-F груп у структурі полімеру.

Як видно із УФ спектра представленому на рис. 3.7 (а), максимум поглинання для ФАПЕ-1 в розчині ДМАА складає 325 нм. Це свідчить про заміщення гідроксильних груп у мономері АМ-2, для якого характерний максимум

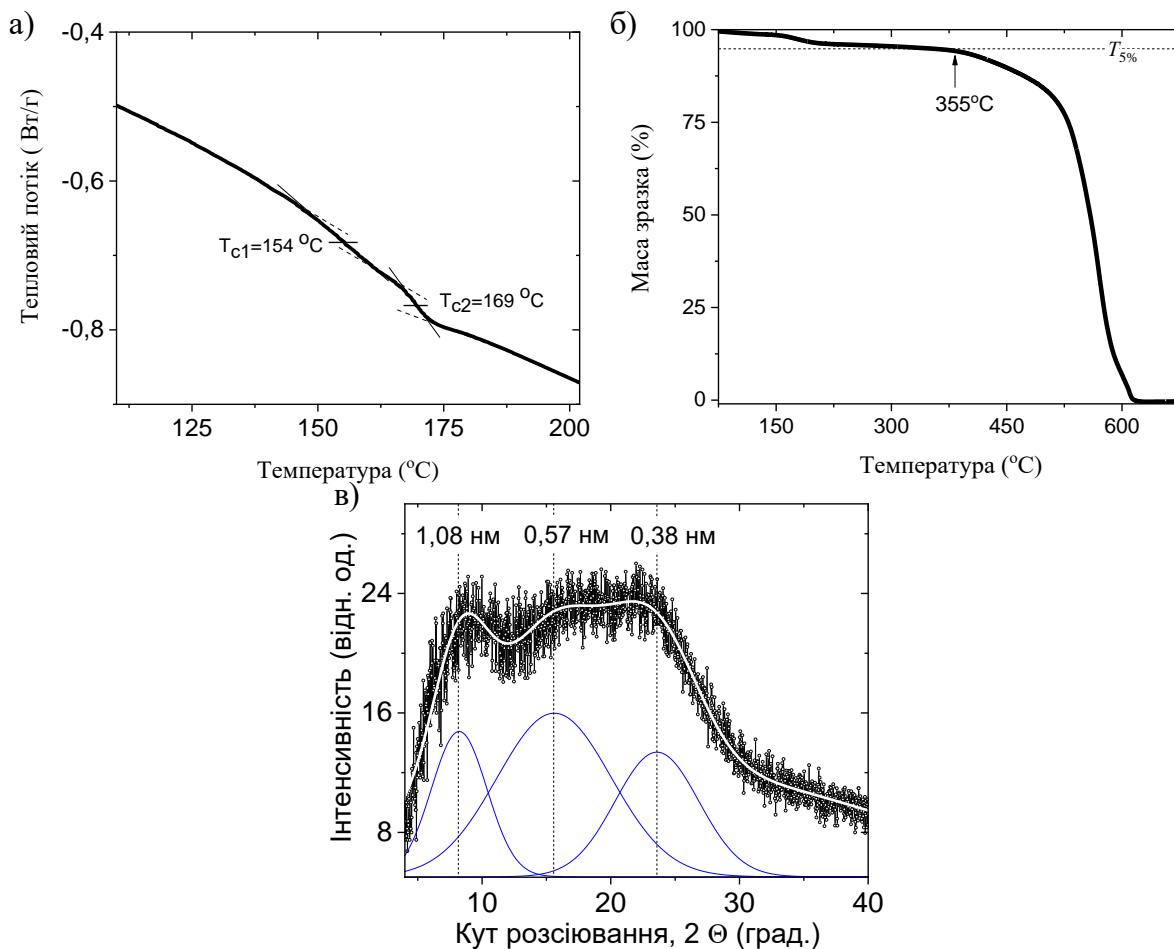
поглинання на рівні 340 нм (рис. 3.7, б). Також було знято УФ спектр ФАПЕ-1 у твердому стані, де максимум поглинання становить 330 нм.



**Рис. 3.7** а – УФ-спектр ФАПЕ-1; б – УФ-спектр АМ-1 в ДМАА;  
в – фотоізомеризація плівки ФАПЕ-1

Крім того, як видно із УФ спектру ФАПЕ-1 (рис. 3.7, в), протягом 300 с значних змін, характерних для процесу фотоізомеризації, не спостерігалось. Проте це не означає, що процес не відбувся. Імовірно, звичайний метод УФ-спектроскопії не дозволив зафіксувати процес фотоізомеризації для азометинової групи. Однак, з літературних джерел відомо, що фотоізомеризація можлива, але вона відбувається дуже швидко, що ускладнює її реєстрацію.

Дослідження структури ФАПЕ-1 проводили методом ширококутової рентгенографії (ШКР).



**Рис. 3.8** а – крива ДСК; б – крива ТГА та в – ШКР дифрактограма ФАПЕ-1

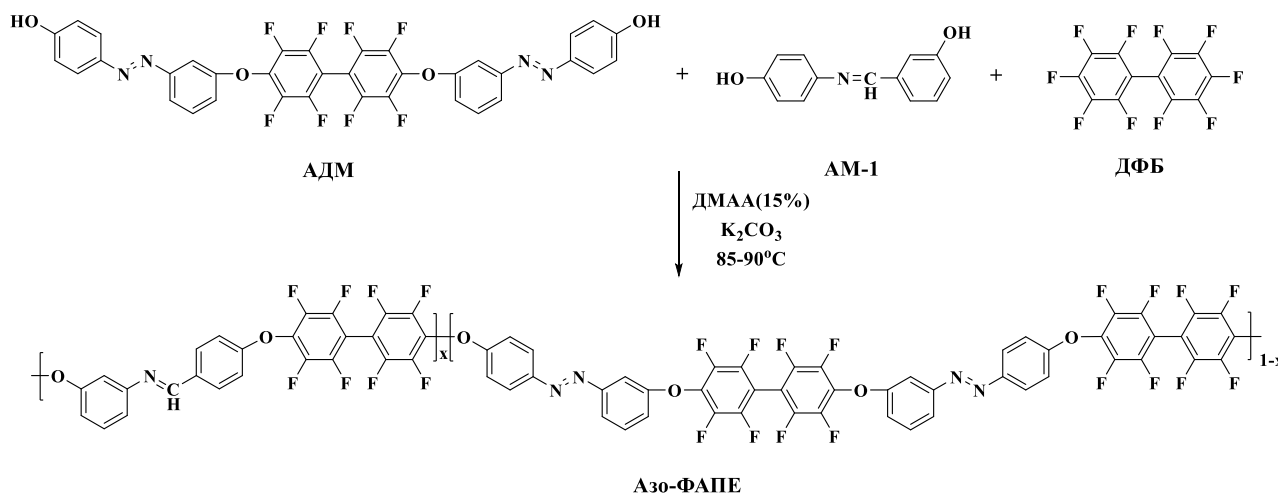
Як видно з рис. 3.8 (в), в інтервалі  $2\theta$  від  $8^\circ$  до  $25^\circ$  фіксується дифузійний пік складного характеру, який вказує на те, що полімер має аморфну структуру з можливими локально впорядкованими областями. Через те що пік є асиметричним, його було апроксимовано трьома гаусовськими піками розташованими на  $8,2^\circ$ ,  $15,6^\circ$  та  $23,3^\circ$ , які відповідають міжплощинним відстаням ( $d$ -відстаням) 1,08, 0,57 та 0,38 нм відповідно. Так, згідно роботи [21] пік із  $d$ -відстанню 1,08 нм свідчить про наявність менш щільно упакованих полімерних ланцюгів, що вказує на міжланцюговий вільний об'єм у структурі отриманого ФАПЕ-1. Пік при 0,57 нм вказує на міжланцюгову відстань щільно упакованих полімерних ланцюгів. Третій пік з  $d$ -відстанню 0,38 нм характерний при агрегації хромофорів та утворенні  $\pi$ Ag- $\pi$ AgF стекових взаємодій.

Аморфна структура була підтверджена методом ДСК, оскільки не було виявлено піків, які б відповідали процесу кристалізації чи плавлення. Проте, на кривій ДСК (рис. 3.8, а) спостерігаємо два піки, які відповідають подвійній температурі склування  $T_{c1} = 154$  °С та  $T_{c2} = 169$  °С, що зумовлено співіснуванням двох фаз: мобільної та жорсткої. Мобільна фаза виникає внаслідок гнучких етерних зв'язків, тоді як жорстка утворюється внаслідок  $\pi$ - $\pi$  стекових взаємодій і агрегації азотинових груп.

Згідно даних ТГА (рис. 3.8, б), отриманий полімер характеризується високою термічною стабільністю, де 5 % втрата ваги полімеру спостерігається при 355 °С.

### 3.3. Синтез Азо-ФПАЕ-1

Взаємодією декафлуорбіфенілу (ДФБ) із азотинвмісним мономером (АМ-1) та азотвмісним дигідроксизаміщеним мономером (АДМ) було отримано Азо-ФАПЕ відповідно до схеми представленої на рис. 3.9. Синтез проводили у ДМАА за присутності  $K_2CO_3$  при температурі 85-90 °С протягом 4 годин.

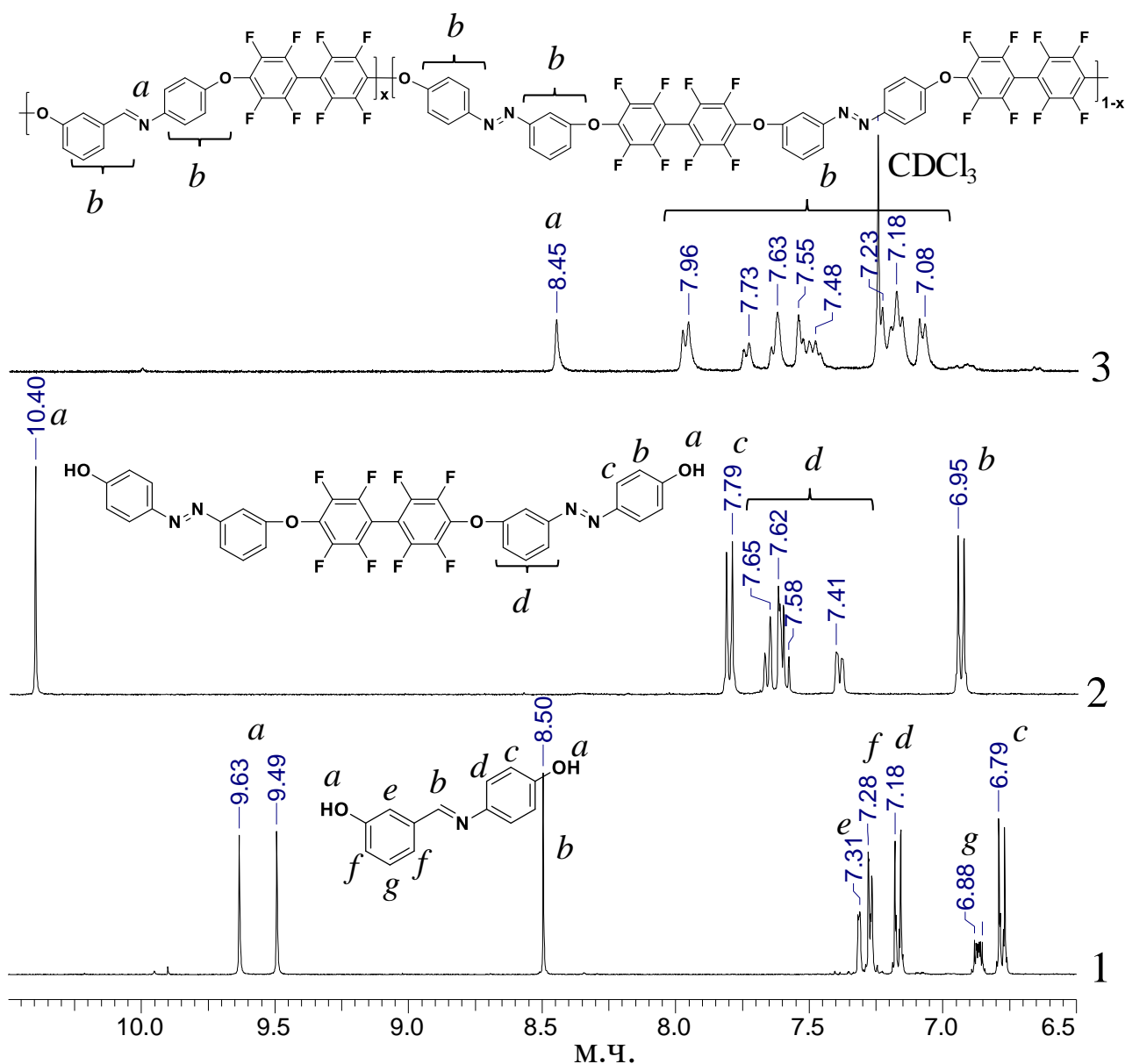


**Рис. 3.9** Схема синтезу Азо-ФАПЕ

Синтезований Азо-ФАПЕ характеризується розчинністю у хлороформі та ДМФА, але не розчиняється в толуолі і ДМСО, відносно до ФАПЕ-1, який розчиняється у толуолі.

Хімічну будову отриманого Азо-ФПАЕ вивчено методами  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ІЧ- та УФ- спектроскопії.

Як видно з  $^1\text{H}$  ЯМР спектру представленому на рис.3.10 (4), сигнал при 8,45 м.ч. відповідає протонам азометинових груп синтезованого полімеру.

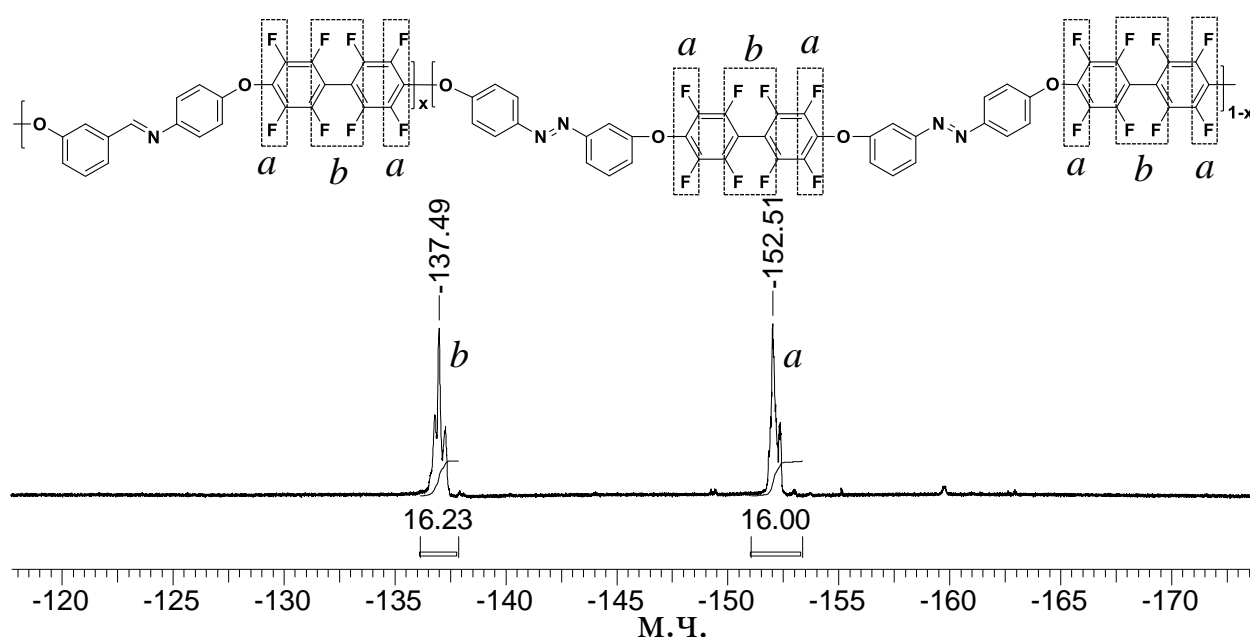


**Рис. 3.10**  $^1\text{H}$  ЯМР спектр 2 – АМ-1; 3 – АДМ; 4 – Азо-ФАПЕ

Відсутність сигналу при 10,40 м.ч (рис 3.10, 2), що притаманні ОН-групам АДМ, а також відсутність сигналів в діапазоні 9,49 – 9,63 м.ч. (рис. 3.10, 2), які є

характерними для ізомерних ОН-груп мономеру АМ-1, свідчить про входження їх в реакцію. Це підтверджує формування етерного зв'язку. Інші хімічні зсуви, позначені як (b) відповідають протонам бензенового кільця, що узгоджується із запропонованою структурою полімеру.

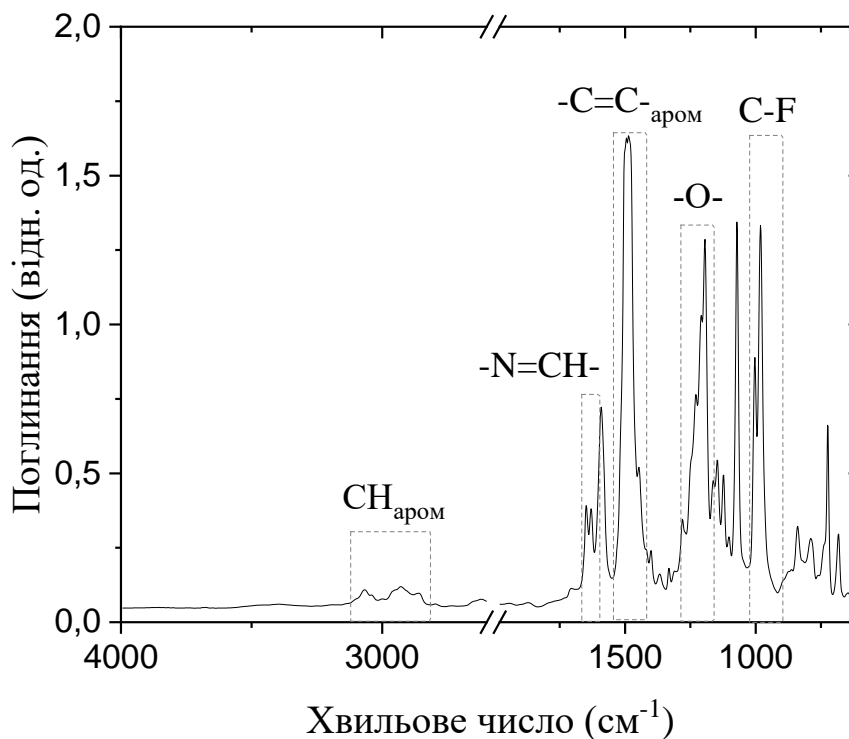
Присутність ОФБ фрагментів в структурі Азо-ФАПЕ підтверджується  $^{19}\text{F}$  ЯМР спектроскопією. На спектрі представленому на рис. 3.11 спостерігаємо два сигнали, один при  $-137,49$  м.ч., що відповідає атомам Флуору в *мета*-положенні, та при  $-152,51$  м.ч., який характерний для атома Флуору в *орто*-положенні.



**Рис. 3.11**  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектр Азо-ФАПЕ

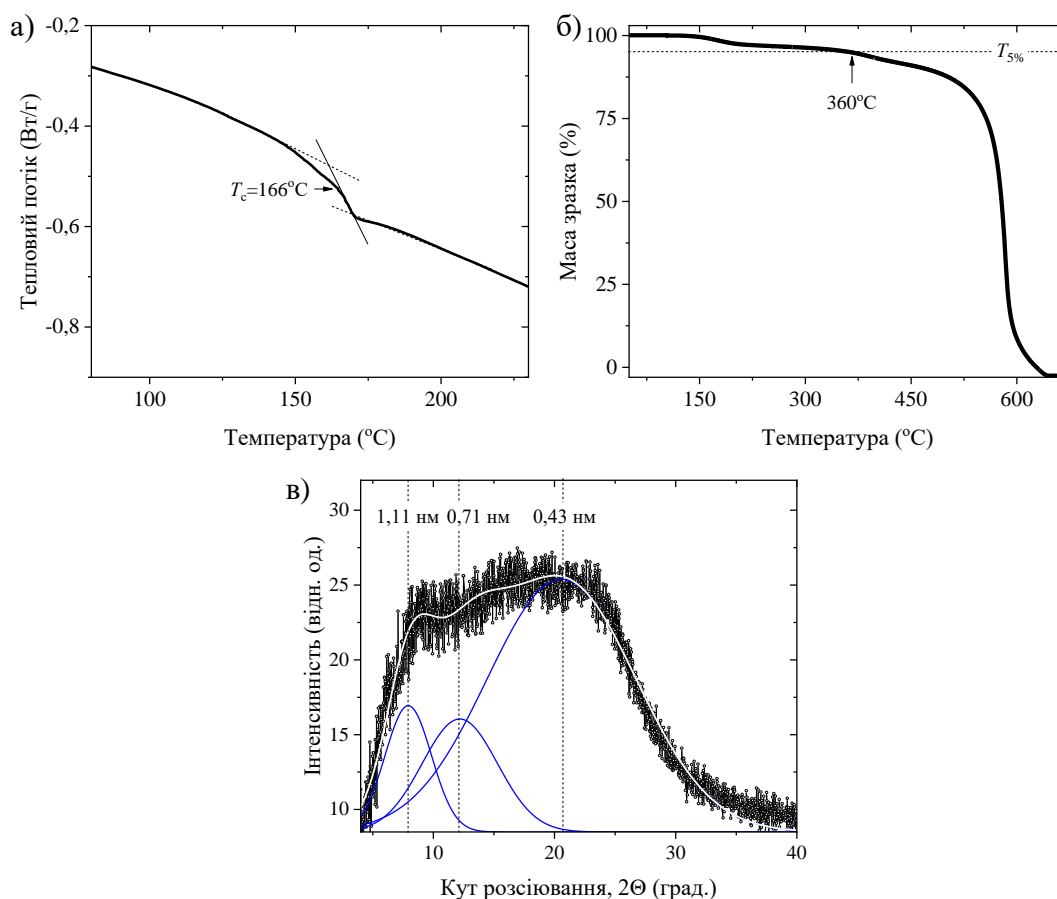
В ІЧ спектрах отриманого полімеру Азо-ФАПЕ смуги поглинання в діапазоні  $2850 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  відносяться до СН груп ароматичного кільця, а смуги поглинання при  $1630 \text{ cm}^{-1}$  вказують на присутність азометинового зв'язку (рис. 3.12). Наявність ароматичних  $-\text{C}=\text{C}-$  та етерних (Ar-O-Ar) зв'язків характеризують смуги поглинання в області  $1485 \text{ cm}^{-1}$  та  $1207 \text{ cm}^{-1}$ .

Присутність С-Ф зв'язку в структурі полімеру характеризує смуга поглинання в області  $975 \text{ cm}^{-1}$ .



**Рис. 3.12** ІЧ спектр Азо-ФАПЕ

Дослідження структури Азо-ФАПЕ було проведено методом ШКР (рис. 3.13, в). Із дифрактограми видно, що в діапазоні  $2\theta$  від  $7,9^\circ$  до  $21^\circ$  спостерігається дифузійний пік складного характеру, який свідчить про аморфну структуру отриманого Азо-ФАПЕ. Схожий характер розсіювання спостерігався для полімеру із азометиновими групами ФАПЕ-1, тому дифузійний пік було апроксимовано трьома піками по Гаусу, які розташовувалися приблизно на  $7,93^\circ$ ,  $12,4^\circ$  і  $20,8^\circ$  та відповідали  $d$ -відстаням 1,11, 0,71 та 0,43 нм відповідно. Згідно роботи [21] пік із  $d$ -відстанню 0,43 нм вказує на наявність міжцентрованих відстаней між перфлуорованими та нефлуорованими ароматичними кільцями ( $\pi\text{Ar}-\pi\text{ArF}$ ). Гало із  $d$ -відстанню 0,71 нм відповідає міжланцюговій відстані щільно упакованих макромолекулярних ланцюгів. Третій дифузійний пік з  $d$ -відстанню 1,11 нм свідчить про більш вільне упакування полімерних ланцюгів.



**Рис. 3.13** а – крива ДСК; б – крива ТГА; в – дифрактограма ШКР Азо-ФАПЕ

Для дослідження термічних властивостей отриманого полімеру використовували методи ДСК та ТГА. Аморфна структура Азо-ФАПЕ додатково підтверджена методом ДСК (рис. 3.13, а), оскільки на кривій ДСК не було виявлено піків, які б відповідали процесам плавлення чи кристалізації. Згідно з даних ДСК полімер характеризується однією температурою склування при  $166^\circ\text{C}$ , порівняно із полімером, що містить азометинову групу в головному ланцюзі, для якого характерна подвійна температура склування.

Отриманий Азо-ФАПЕ не поступається термічною стабільністю азометинового полімеру ФАПЕ-1: де 5%-ова втрата ваги спостерігалася при температурі  $360^\circ\text{C}$  (рис. 3.13, б), тоді як найбільш інтенсивна втрата ваги спостерігається близько  $550^\circ\text{C}$ .

### 3.4. Фотоізомеризація Азо-ФАПЕ

Полімери, які містять азобензольні фрагменти, здатні до фотоізомеризації, що відкриває можливості для регулювання їх оптичних властивостей. Так, для дослідження фотоізомеризації Азо-ФАПЕ у твердому стані, спочатку було виготовлено плівку на кварцовій підкладці, використовуючи метод «spin-coating»

При опроміненні плівок Азо-ФАПЕ УФ світлом спостерігали *транс-цис*-фотоізомеризацію (рис. 3.14, а), на що вказує зниження інтенсивності максимуму поглинання, характерного для *транс*-форми азобензольного фрагменту (330 нм). Як видно з рис. 3.14, а, фотостаціонарний стан для Азо-ФАПЕ настає приблизно через 400 секунд опромінення, після чого подальших змін у спектрі поглинання не спостерігається. Водночас, фотоізомеризація не була зафіксована для ФАПЕ-1, що містить азометинові групи.

Згідно з літературними даними [27], фотоізомеризація азобензольних фрагментів підпорядковується кінетиці першого порядку, де константу швидкості визначають за кутом нахилу прямої.

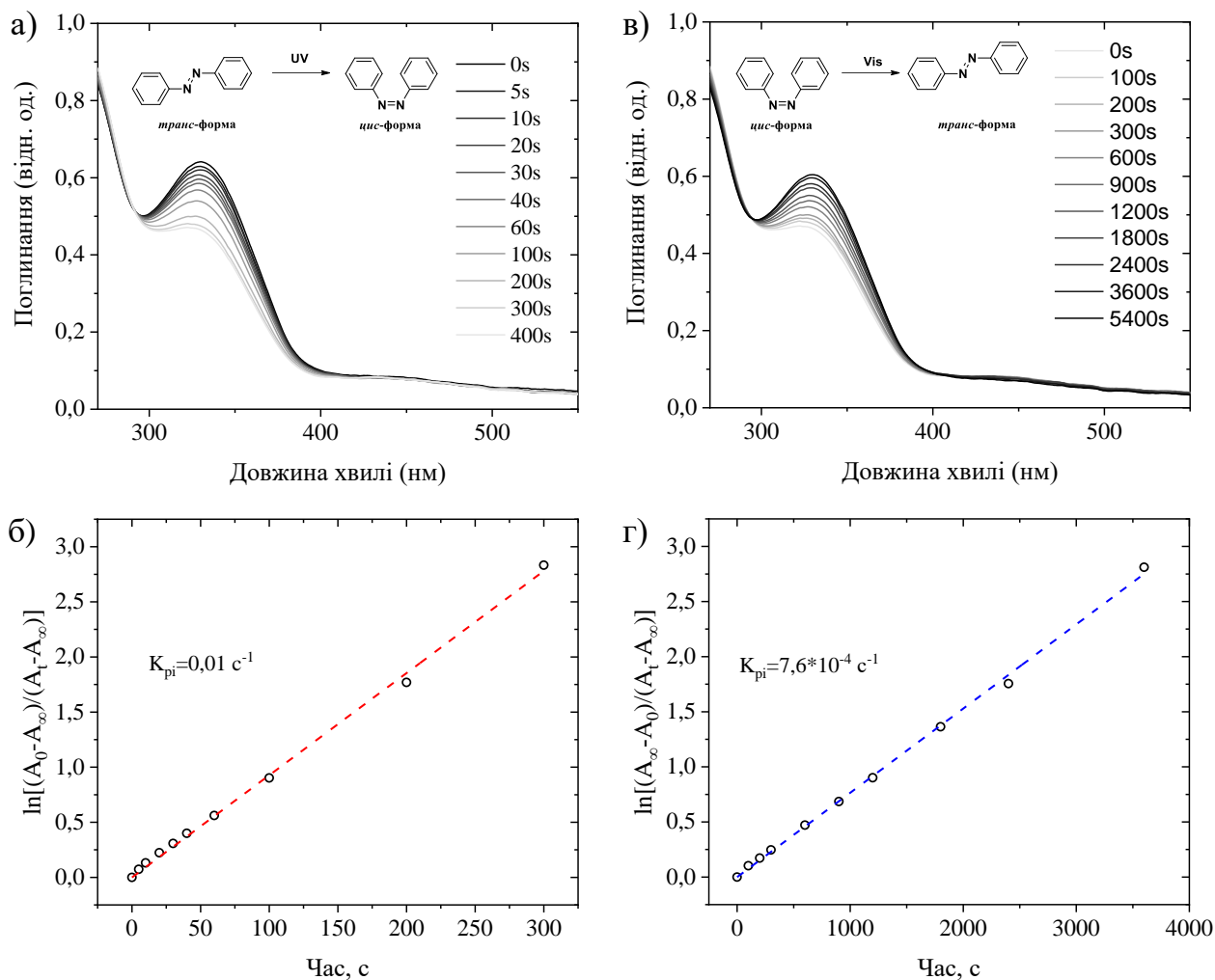
Для дослідження кінетики фотоізомеризації в азобензольних сполуках зазвичай використовують рівняння (2), яке описує залежність процесу від часу [28]:

$$\ln \frac{A_0 - A_\infty}{A_t - A_\infty} \quad (2)$$

де  $A_0$  – поглинання до опромінення;

$A_\infty$  - поглинання після досягнення фотостаціонарного стану;

$A_t$  – поглинання в певний момент часу;



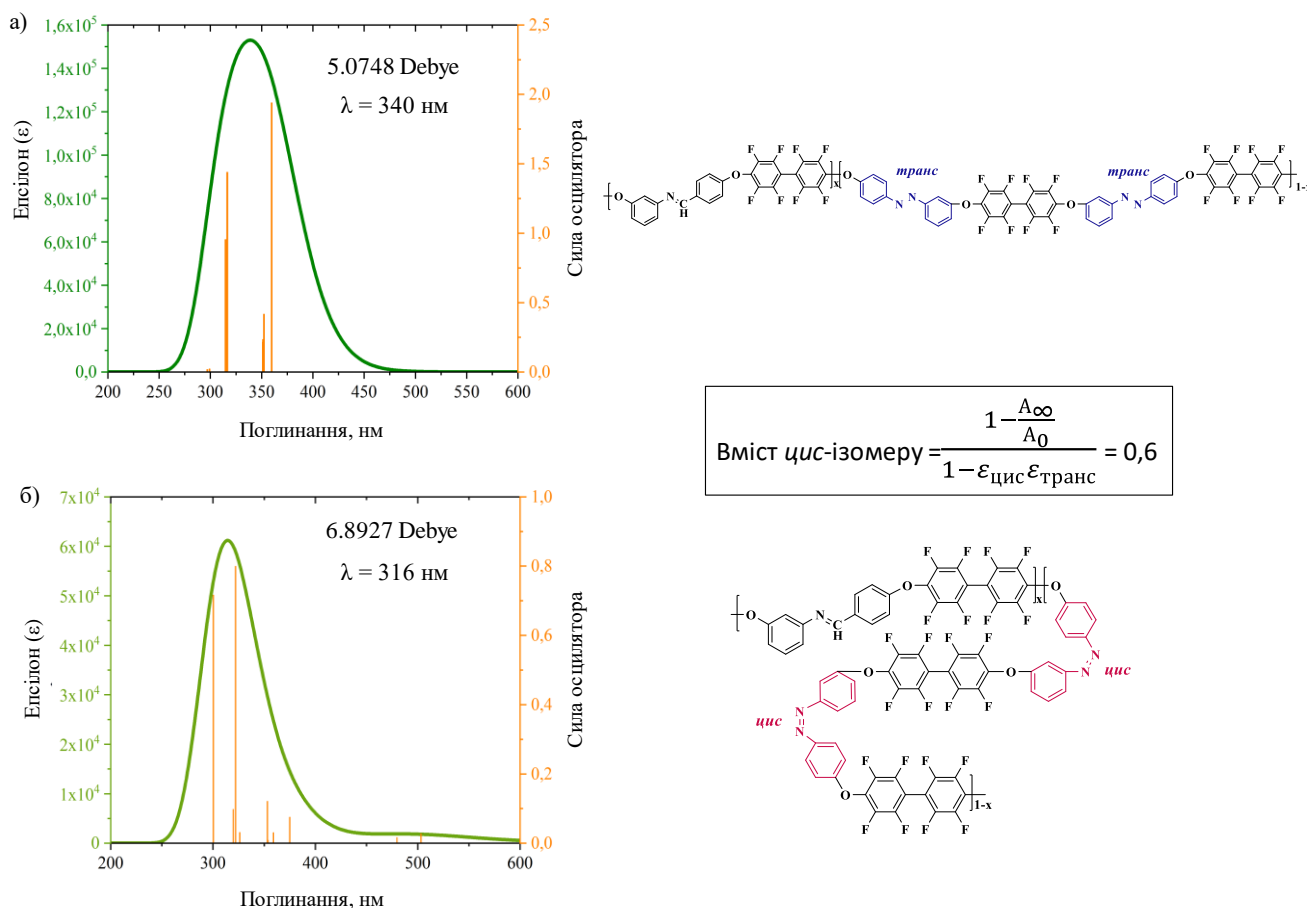
**Рис. 3.14** а – *транс-цис*-фотоізомеризація Азо-ФАПЕ в твердому стані ( $\lambda = 365$  нм); б – кінетика *транс-цис*-фотоізомеризації Азо-ФАПЕ; в – *цис-транс*-зворотна ізомеризація Азо-ФПАЕ в твердому стані (дейтерієва лампа  $\lambda = 275$  нм); г – кінетика *цис-транс*-фотоізомеризації Азо-ФАПЕ

Далі досліджували процес зворотної *цис-транс*-фотоізомеризації, який відбувався протягом 90 хвилин під час опромінення зразка плівки Азо-ФАПЕ білим світлом (рис. 3.14, в). Константу швидкості отримували із графіка залежності  $\ln[(A_{\infty}-A_0)/(A_{\infty}-A_t)]$  від часу.

Як і очікувалося, *транс-цис*-фотоізомеризація відбувається швидше, зі значенням константи швидкості  $K_{\text{фi}} 0,01 \text{ c}^{-1}$ , порівняно із зворотною *цис-транс*-ізомеризацією, де  $K_{\text{фi}}$  дорівнює  $7,6 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . Таким чином, отримані значення  $K_{\text{фi}}$

співвідносяться з константами швидкості фотоізомеризації для ароматичних поліетерів із азобензольними групами в головному ланцюзі [27].

На основі даних УФ спектрів синтезованого Азо-ФАПЕ та за квантово-хімічними розрахунками, знайдено кількість *цис*-ізомерів після опромінення плівки Азо-ФАПЕ УФ світлом з довжиною хвилі 365 нм (рис. 3.15).



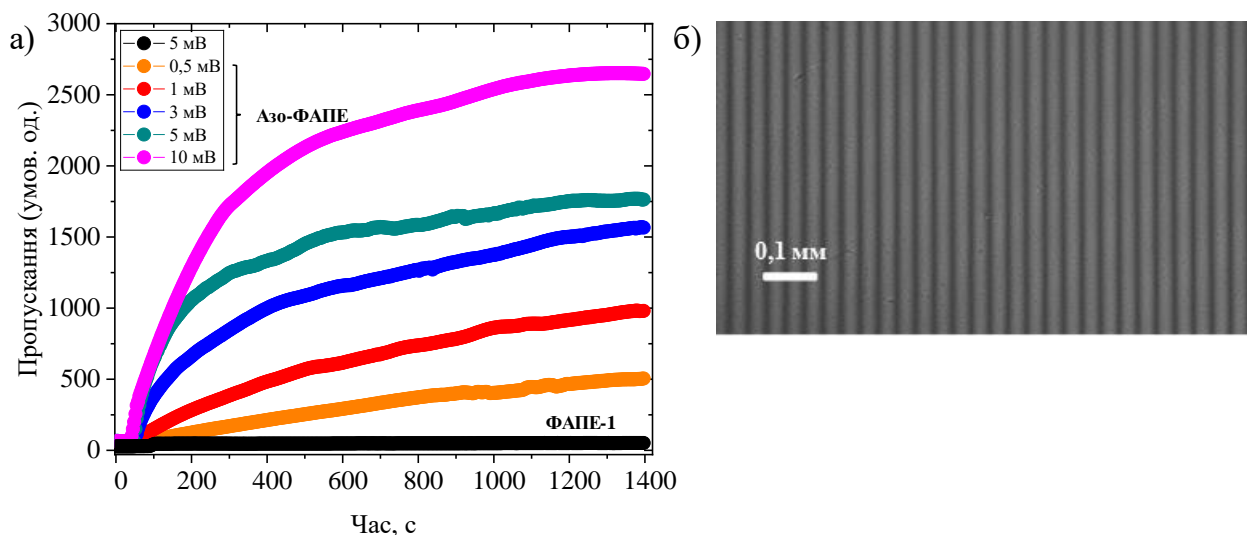
**Рис. 3.15** Теоретичні розрахунки повторюваної ланки Азо-ФАПЕ як модельного фрагмента полімеру для визначення вмісту *цис*-ізомеру в опроміненій плівці полімеру. а – УФ-спектр розрахований для *транс*-ізомеру (вміст *транс* – 100%) та хімічна структура полімеру (праворуч); б – УФ-спектр розрахований для *цис*-ізомеру (вміст *цис* – 100%) та хімічна структура (праворуч).

Згідно теоретичних розрахунків (рис. 3.15) молярний коефіцієнт поглинання для *транс*-ізомеру становить  $1,52 \times 10^5$ , тоді як для *цис*-ізомеру, це значення дорівнює  $6,2 \times 10^4$ . Відповідно, на основі отриманих значень молярних коефіцієнтів поглинання із використанням рівняння (1) було розраховано вміст *цис*-ізомерів, який становить 60 %.

### 3.5. Світлоіндуковане двопроменезаломлення Азо-ФАПЕ та запис дифракційної ґратки

Особливістю отриманого Азо-ФАПЕ, що містить у своїй структурі азобензолні групи, є здатність ставати анізотропними після опромінення поляризованим світлом. Дане явище відоме як фотоіндуковане двопроменезаломлення, що виникає в результаті фотоіндукованого вирівнювання азобензолних фрагментів перпендикулярно до напрямку поляризації падаючого світла, яке проходить крізь полімерну плівку, за рахунок *транс-цис-транс*-фотоізомеризації. Внаслідок цього, спостерігаються ознаки двопроменезаломлення. Залежність фотоіндукованого двопроменезаломлення, що виражене в показниках ефективності пропускання від часу показано на рис. 3.16, де чорна крива відповідає ФАПЕ-1 з азометиновими групами, а інші 5 кривих відповідають полімеру Азо-ФАПЕ.

Згідно літературних даних, молекули азобензолів при кімнатній температурі перебувають здебільшого у *транс*-стані і розподілені хаотично (ізотропно). Так, спочатку не спостерігалось пропускання світла (червоного променя) через поляризатори, проте після опромінення зразка поляризованим «зеленим» лазером (532 нм) спостерігали двопроменезаломлення, інтенсивність пропускання якого зростала із часом.



**Рис 3.16** а – криві фотоіндукованого двопроменезаломлення для плівки Азо-ФАПЕ та ФАПЕ-1 (чорна крива) в залежності від часу при опроміненні Аг-лазером з довжиною хвилі 532 нм; б – фотографія дифракційної ґратки на плівці Азо-ФАПЕ (роздільна здатність 30 ліній на 1 міліметр) у поляризаційному мікроскопі

Як видно із рис. 3.16 (а) зі збільшенням потужності «зеленого» лазера інтенсивність пропускання червоного тестового світла зростає, це свідчить про те, що двопроменезаломлення можна регулювати потужністю «зеленого» лазера. Схожа поведінка спостерігається і для інших Азо-ФАПЕ [23]. Однак, для ФАПЕ-1, що містить лише азометинові групи у головному ланцюзі, двопроменезаломлення не спостерігалось, як видно із рис. 3.16 (а) чорна крива. Це означає, що полімер є оптично ізотропним незалежно від впливу «зеленого» лазера.

Так як Азо-ФАПЕ здатний до фотоіндукованого двопроменезаломлення, це дозволило записати оптичну інформацію на полімерній плівці у вигляді дифракційної ґратки. Отримані дифракційні картини показували однакову інтенсивність у кожному порядку дифракції (+1; -1), яку реєстрували як функцію часу запису. На рис. 3.16 (б) зображена фотографія дифракційної ґратки записаної на Азо-ФАПЕ з роздільною здатністю 30 ліній на 1 міліметр, яка була зроблена за допомогою поляризаційного мікроскопа.

Отже, отриманий полімер з азобензольними та азометиновими групами в головному ланцюзі є перспективним у системах запису інформації, голографії, фотоорієнтуючих поверхонь для орієнтації рідких кристалів, а також у якості термостабільних оптично активних компонентах тощо.

## ВИСНОВОК

Аналіз літературних джерел підтвердив актуальність подальшого розвитку хімії ФАПЕ, що містять азобензольні та азометинові групи в головному ланцюзі, для широкого кола практичного застосування.

1. Взаємодією *para*-амінофенолу з *meta*-гідроксибензальдегідом та *meta*-амінофенолу із *para*-гідроксибензальдегідом отримано два азометинвмісні мономери, а саме АМ-1 та АМ-2.

2. Розроблено метод синтезу ізомерних флуорованих ароматичних поліетерів ФАПЕ-1 та ФАПЕ-2, за нуклеофільним ароматичним заміщенням, на основі ізомерних азометинвмісних мономерів АМ-1 або АМ-2 із декафлуорбіфенілом (ДФБ). Показано, що одночасне поєднання некомпланарних ароматичних ядер ОФБ та *meta*-/*para*- чи *para*/*meta*- феніленових фрагментів в структурі отриманих полімерів покращує їхню розчинність. Однак, за однакових умов синтезу, полімер на основі АМ-1 формує міцну плівку, порівняно із полімером на основі АМ-2, який утворює крихку плівку.

3. Розроблено спосіб синтезу Азо-ФАПЕ, що містить як азобензольні та азометинові групи, так і дифеніленперфлуоровані ароматичні фрагменти, за допомогою взаємодії декафлуорбіфенілу (ДФБ) із азометинвмісним (АМ-1) та азовмісним дигідроксизаміщеним мономером (АДМ). В результаті отриманий полімер характеризується розчинністю у ДМАА і хлороформі та здатністю формувати механічно міцні плівки.

4. Показано, що обидва полімери ФАПЕ-1 та Азо-ФАПЕ є аморфними та характеризуються високою термостабільністю, де  $T_{5\%}$ , становить близько 360 °С. За даними ДСК встановлено, що Азо-ФАПЕ має одну температуру склування ( $T_c$ ), яка дорівнює 166 °С, тоді як у ФАПЕ-1 більш чітко виражена подвійна температура склування:  $T_{c1} = 154$  °С та  $T_{c2} = 169$  °С.

5. Дослідження фотоізомеризації Азо-ФАПЕ показало, що введення азобензольних груп приводить до *транс-цис-транс*-фотоізомеризації під дією УФ та видимої частини світла в твердому стані, порівняно із ФАПЕ-1, в якому

фотоізомеризація не спостерігалася. Також було обчислено константи швидкості фотоізомериції, які свідчать про те, що *транс-цис*-фотоізомеризація Азо-ФАПЕ відбувається швидше, зі значенням константи швидкості ( $K_{\text{фi}}$ )  $0,01 \text{ c}^{-1}$ , порівняно із зворотною *цис-транс*-ізомеризацією, де  $K_{\text{фi}}$  складає  $7,6 \times 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ . За допомогою квантово-хімічних розрахунків та на основі даних УФ-спектрів Азо-ФАПЕ знайдено кількість *цис*-ізомерів після опромінення плівки УФ світлом, яка становила 60 %.

6. Показано, що синтезований Азо-ФАПЕ здатний до фотоіндукованого двопроменезаломлення «зеленим» лазером ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ) та запису дифракційної ґратки (роздільна здатність 30 ліній на 1 мм).

7. Отримані полімери ФАПЕ-1 та Азо-ФАПЕ є перспективними як рідкокристалічні матеріали, а також можуть застосовуватися у системах запису інформації, голографії та в якості фотоорієнтуючих матриць для орієнтації рідких кристалів.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Shevchenko V. V., Tkachenko I. M., Shekera O. V. Nucleus-fluorinated aromatic polyethers. *Polymer Science Series B*. 2010. Vol. 52, no. 7-8. P. 408-430. <https://doi.org/10.1134/s1560090410070055>
2. Kallitsis K. J. et al. (2018) “Crosslinked wholly aromatic polyether membranes based on quinolone derivatives and their application in high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Journal of Power Sources*, 379, pp. 144-154. <https://doi:10.1016/j.jpowsour.2018.01.034>.
3. Aboki, J. et al. (2017) “Highly proton conducting polyelectrolyte membranes with unusual water swelling behavior based on triptycene-containing poly(arylene ether sulfone) Multiblock copolymers”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 10(1), pp. 1173-1186. <https://doi:10.1021/acsami.7b13542>
4. Lin X. et al. (2018) Hydrophobic properties of poly(arylene ethers) derived from Linear Polydimethylsiloxanes and decafluorobiphenyl, *Journal of Applied Polymer Science*, 135(16). <https://doi:10.1002/app.46187>
5. Cheng L. et al. (2013) Modular synthesis and dielectric properties of high-performance fluorinated poly(arylene ether-1,3,4-oxadiazole)s, *Polymer Chemistry*, 4(8), p. 2436. <https://doi:10.1039/c3py00174a>.
6. Lin X. et al. (2018) Hydrophobic properties of poly(arylene ethers) derived from Linear Polydimethylsiloxanes and decafluorobiphenyl, *Journal of Applied Polymer Science*, 135(16). <https://doi:10.1002/app.46187>
7. Danyliv O. et al. (2016) Polyaromatic ionomers with a highly hydrophobic backbone and perfluorosulfonic acids for PEMFC, *Electrochimica Acta*, 214, pp. 182-191. <https://doi:10.1016/j.electacta.2016.07.148>.
8. Zhou L. et al. (2020) Tetra-alkylsulfonate functionalized poly(aryl ether) membranes with nanosized hydrophilic channels for efficient proton conduction, *Journal of Energy Chemistry*, 40, pp. 57-64. <https://doi:10.1016/j.jechem.2019.02.013>.

9. Li G. et al. (2010) Synthesis and characterization of partly fluorinated poly(phthalazinone ether)s crosslinked by allyl group for passive optical waveguides, *Polymer* 51(6), pp. 1524-1529. <https://doi:10.1016/j.polymer.2010.01.035>.
10. Lee K.S. et al. (2012) Fluorinated aromatic polyether ionomers containing perfluorocyclobutyl as cross-link groups for fuel cell application, *Chemistry of Materials*, 24(8), pp. 1443-1453. <https://doi:10.1021/cm203539m>.
11. Wang X.Q. et al. (2018) Alkali-stable partially fluorinated poly(arylene ether) anion exchange membranes with a claw-type head for fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 6(26), pp. 12455-12456. <https://doi:10.1039/c8ta03437k>.
12. Hao J. et al. (2017) Polymerization of polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with perfluoro-monomers and a kinetic study, *RSC Advances*, 7(18), pp. 10700-10706. <https://doi:10.1039/c6ra26183c>.
13. Xu, J. et al. (2017) 'Facile synthesis of fluorinated poly(arylene ether)s with pendant sulfonic acid groups for proton exchange membranes', *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(44), pp. 27100–27110. <https://doi:10.1016/j.ijhydene.2017.09.032>.
14. Chu, J.Y. et al. (2018) 'Improved physicochemical stability and high ion transportation of poly(arylene ether sulfone) blocks containing a fluorinated hydrophobic part for anion exchange membrane applications', *Polymers*, 10(12), p. 1400. [doi:10.3390/polym10121400](https://doi:10.3390/polym10121400).
15. Ganesh, S.D. et al. (2014) 'Fluorinated Poly(arylene ether-1,3,4-oxadiazole)s containing a 4-bromophenyl pendant group and its phosphonated derivatives: Synthesis, spectroscopic characterization, thermal and Dielectric Studies', *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 53(1), pp. 97–105. <https://doi:10.1080/03602559.2013.843694>.
16. Wang, L. et al. (2010) 'Synthesis and characterization of partially fluorinated poly(flourenyl ether ketone)s with different degrees of sulfonation as proton exchange membranes', *Polymer Bulletin*, 66(7), pp. 925–937. <https://doi:10.1007/s00289-010-0364-0>.

17. Chen, X. et al. (2018) 'Partially fluorinated poly(arylene ether)s bearing long alkyl sulfonate side chains for stable and highly conductive proton exchange membranes', *Journal of Membrane Science*, 549, pp. 12–22. <https://doi:10.1016/j.memsci.2017.11.066>.
18. Lu, Z. et al. (2004) 'Two novel fluorinated poly(arylene ether)s with pendant chromophores for second-order Nonlinear Optical Application', *Macromolecules*, 37(19), pp. 7089–7096. <https://doi:10.1021/ma048889h>.
19. Kobzar, Y. L, Synthesis, structure and properties of isomeric polyazomethines containing perfluorinated mono- and biphenylene cores, thesis for candidate of chemical sciences degree, Kyiv, (2015).
20. Altarawneh, S.S. et al. (2023) 'Synthesis, characterization, and environmental applications of novel per-fluorinated organic polymers with azo- and Azomethine-based linkers via nucleophilic aromatic substitution', *Polymers*, 15(20), p. 4191. <https://doi:10.3390/polym15204191>.
21. Tkachenko, I.M. et al. (2024) 'Development of a light-responsive fluorinated poly(arylene ether) copolymer containing azobenzene groups in the main polymer chain', *Molecular Systems Design & Engineering*, 9(2), pp. 149–157. [doi:10.1039/d3me00150d](https://doi:10.1039/d3me00150d).
22. Kovalchuk, A.I. et al. (2019) 'Photoactive fluorinated poly(azomethine)s with azo groups in the main chain for optical storage applications and controlling liquid crystal orientation', *ACS Applied Polymer Materials*, 2(2), pp. 455–463. <https://doi:10.1021/acsapm.9b00906>.
23. Tkachenko, I.M. et al. (2023) 'Azobenzene–N-salicylideneaniline based aromatic polymers as efficient light-responsive materials', *Polymer*, 279, p. 125991. <https://doi:10.1016/j.polymer.2023.125991>.
24. Kovalchuk A. I. Synthesis, structure and properties of nucleobased isomeric polyazomethines with azo groups in their composition. Kyiv, 2019. 138 c.
25. Lu, J. et al. (2012) 'The antioxidant effect of imine resveratrol analogues', *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 22(17), pp. 5744–5747. <https://doi:10.1016/j.bmcl.2012.06.026>.

26. Kovalchuk, A.I. et al. (2019) 'Photoactive fluorinated poly(azomethine)s with azo groups in the main chain for optical storage applications and controlling liquid crystal orientation', *ACS Applied Polymer Materials*, 2(2), pp. 455–463. <https://doi:10.1021/acsapm.9b00906>.
27. Zhang, Y. et al. (2022) 'The photoinduced back-and-forth deformation behavior of poly(arylene ether)s containing bis-azobenzene groups in the main chain', *Polymer Chemistry*, 13(4), pp. 569–576. <https://doi:10.1039/d1py01542g>.
28. Ledin, P.A. et al. (2014) 'Star-shaped molecules with polyhedral oligomeric silsesquioxane core and Azobenzene Dye Arms', *Langmuir*, 30(29), pp. 8856–8865. <https://doi:10.1021/la501930e>.