УДК 541.64

О.М. Крупка

НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АЗОПОЛІМЕРІВ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Синтезовано та досліджено ряд азобензеновмісних мономерів. Термоініційованою радикальною полімеризацією одержано азополімери. Будову мономерів і полімерів доведено методом ПМР спектроскопії. Показано, що азополімери здатні до оборотної транс-цис-транс ізомеризації без подальшої деструкції. Досліджено нелінійно-оптичні властивості другого та третього порядку для синтезованих полімерів.

Розвиток сучасних технологій не можливий без створення принципово нових матеріалів з прогнозованим комплексом фотофізичних і фотохімічних властивостей. Серед усіх напрямів наукових робіт все більше уваги приділяється дослідженню матеріалів, що мають нелінійно-оптичні (НЛО) властивості [1–4]. Матеріали з НЛО характеристиками є перспективними завдяки їх потенційній здатності використання в оптичній обробці сигналу та збереженні інформації [5–7]. Широкі можливості зміни їх структури, дозволяють керовано впливати на їх властивості. На даний час синтезовано різноманітні типи НЛО полімерів з хромофорами у бічному ланцюзі: поліметакрилати, поліалкілвінілові етери, полістироли, поліміди, поліакриламіди.

Найбільш цікавими матеріалами, що проявляють НЛО властивості, залишаються азосполуки. Завдяки здатності азосполук до зворотної транс-цис-транс ізомеризації, вони є перспективними для голографічного запису інформації [8,9]. В наданій роботі виконано синтез азобензенвмісних мономерів та полімерів на їх основі, фотохімічні дослідження серії азобензенових полі-мерів та приведені результати досліджень НЛО характеристик другого та третього порядку для цих сполук.

Обговорення експериментальних даних

Синтезовані та досліджені сполуки представлені на рис. 1.

4-(4-Нітрофенілазо)анілін, N-етил-N-(2-гідроксиетил)-4-(4-нітрофенілазо)анілін DR1, та 4-[4-(фенілазо)-1-нафтилазо]фенол (DO13) комерційно доступні сполуки. Перекристалізацію цих сполук проводили двічі з розчину абсолютизованого метанолу. Азобензенвмісні метакрилові мономери синтезовані ацилюванням гідроксипохідних хлорангідридом метакрилової кислоти у присутності триетиламіну. Одержані мономери полімеризували за радикальним механізмом у присутності азо-біс-ізобутиронітрилу (АІБН) як ініціатора полімеризації. Склад одержаних сполук підтверджено даними ПМР спектроскопії. Також, вихо-

© О.М. Крупка, 2012

дячи з даних ПМР спектроскопії, розраховано склад кополімерів за методикою [10]. Склад синтезованих кополімерів практично в усіх випадках співпадав з мольним співвідношенням азомономеру та метилметакрилату (ММА) у вихідній суміші, що було обрано як 1:3.

Оскільки відомо, що на нелінійно-оптичні властивості матеріалів впливають наступні фактори: ефект різних хромофорів, послідовність чергування одинарних та подвійних зв'язків, внесок коливання атомів та донорно-акцепторних замісників, а також важливим фактором впливу є середовище. Для досягнення значних показників кубічної гіперполяризації необхідно, щоб у молекулі існували низько-лежачі електронні переходи, які мають великі значення осцилятора, та електронні переходи, які пов'язані зі зміною дипольного моменту між основним і збудженим станами [11]. Нелінійно-оптичні властивості синтезованих полімерів підтверджувалися даними отриманими при генерації другої та третьої гармоніки.

Спектри поглинання одержаних полімерів характеризувалися двома максимумами поглинання, один з яких відповідає за наявність арома-

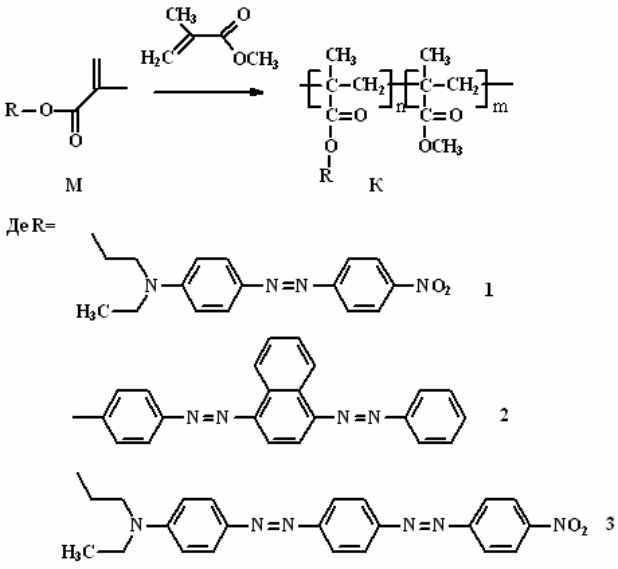

Рис. 1. Схема синтезу азобензеновмісних полімерів

тичних систем в складі макромолекули та інтенсивний довгохвильовий максимум, що відповідав n-π^* та π-π^* електронним переходам. Поява батохромного зсуву довгохвильового максимуму поглинання (рис. 2) в синтезованих полімерах, може бути пояснена впливом різних за електроно-акцепторністю замісників на ефективність π-π^* переходу. Слід відмітити, що для **К3** довгохвильовий максимум поглинання спостерігається на довжині хвилі близько 500 нм, таким чином значення батохромного зсуву для нього є найбільшим з усього ряду синтезованих полімерів, що може бути пояснено високою ефективністю переносу заряду від електронодонорної (аміно) до електроноакцепторної (нітро) групи, що і призводить до появи батохромних зсувів максимумів поглинання [12]. Такі ефекти можуть спостерігатися в «псевдо стильбенових» системах за класифікацією Г. Рау [13]. Більш ефективний внутрішньомолекулярний переніс заряду для **К3** у порівнянні з **К1** також може бути пояснений наявністю додаткового фенілдіазонового фрагменту в боковому ланцюзі [14].

Загальні фотохімічні властивості азобензенвмісних сполук та можливий механізм фотоізомеризації за зв'язком N=N докладно досліджено в роботі [15]. Здатність досліджених азополімерів до зворотної транс-цис-транс ізомеризації характеризує ці полімери як стійкі сполуки, що не піддаються деструкції та хімічним перетворенням під впливом багаторазового опромінення за даних умов [16]. Це є ключовим фактором вибору цих сполук для створення на основі останніх матеріалів, що можуть використовуватися як оптичні носії інформації, та характеризує їх як перспективні сполуки для оптоелектроніки.

Експериментальна частина

4-(N-Етил-N-(2-гідроксиетил)аміно)-42-(4-нітрофенілазо)-азобензен

4-(4-Нітрофенілазо)анілін (5 г, 0,02 М) розчинили в 10 мл концентрованої соляної кислоти та диметилформаміду (ДМФА) 80 мл. Реакційну суміш охолоджували до температури 273 К, та додавали при постійному перемішуванні протягом 15 хв 5 мл водного розчину $NaNO_2$ (1,45 г, 0,021 М). Суміш витримували протягом 2 год при температурі 273 К, після цього додавали N-етил-N-(2-гідроксиетил)анілін (3,5 г, 0,021 М) розчинений в 15 мл оцтової кислоти. Реакційну суміш витримували протягом 12 год при кімнатній температурі при постійному перемішуванні. Осад, що утворився, відфільтровували, та промивали розчином карбонату натрію (0,8 г в 40 мл води). Одержаний 4-(N-етил-N-(2-гідроксиетил)аміно)-42-(4-нітрофенілазо)-азобензен очистили від побічних продуктів на хроматографій колонці (силікагель толуол/ацетон 1/1,5). Темно-пурпурові кристали, $T_{пл.}$ 498 К, вихід: 62%. ПМР (500 мГц, ДМСО-d6, м.ч): δ 8,46 (д, 2Н, Ar–H), 8,00 (д, 2Н, Ar–H), 8,12 (д, 4Н, Ar–H), 7,85 (д, 2Н, Ar–H), 6,90 (д, 2Н, Ar–H), 4,85 (т, 1Н,ОН), 3,55–3,65 (м, 6Н, $-CH_2-$), 1,18 (с, 3Н, $-CH_3$). Максимуми поглинання (ТГФ): λ=346, 520 nm.

4-((2-Метакрилоксиетил)етиламіно)-4-нітроазобензен (М1)

Азомономер було синтезовано за раніше описаною методикою [17].Одержаний осад відфільтровували, очистку від домішок проводили перекристалізацією в розчині метанолу. Темно-червоні кристали $T_{пл.}$ 356 К, вихід: 80%.ПМР (500 мГц, ДМСО-d6, м.ч): δ 8,35 (д, 2Н, Ar–H), 7,92 (т, 4Н, Ar–H), 6,85 (д, 2Н, Ar–H), 6,1 (с, 1Н, CH_2), 5,6 (с, 1Н, CH_2), 4,38 (м, 2Н, OCH_2), 3,75 (м, 2Н, NCH2), 3,56 (м, 2Н, NCH_2), 1,94 (с, 3Н, CH_3), 1,24 (м, 3Н, CH_3). Максимум поглинання (ТГФ): λ=475 nm.

4-Метакрилокси-(4-(Фенілазо)-1-нафтилазо)феніл (М2)

Розчин 4(4(фенілазо-1-нафтилазо)фенолу (1,5 г, 0,0042 М) та триетиламіну (0,64 г, 0,0063 М) розчиняли в 40 мл ТГФ та охолоджували до температури 273 К . До реакційної суміші при постійному перемішуванні протягом 30 хв додавали розчин хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) (0,66 г, 0,006 М) в 40 мл ТГФ. Реакційну суміш витримували протягом 12 год при кімнатній температурі. Осад, що утворився, відфільтровували та промивали розчином карбонату натрію (0,8 г в 40 мл води). Одержаний мономер очистили від побічних продуктів на хроматографічній колонці (силікагель етилацетат/гексан 1/8). Темно-червоні кристали $T_{пл.}$ 363 К, вихід: 75%.

ПМР (500 мГц, ДМСО-d6, м.ч): δ 9,01–8.98 (м, 2Н, нафталіновий фрагмент), 8,14 (д, 2Н, Ar–H), 8,05 (д, 2Н, Ar–H), 7,92 (с, 2Н, нафталіновий фрагмент), 7,85 (д, 2Н, Ar–H), 7,78–7,81 (м, 2Н, нафталіновий фрагмент), 7,63–7,58 (м, 3Н, Ar–H), 6,35 (с, 1Н, CH_2), 5,9 (с, 1Н, CH_2), 2,07 (с, 3Н, CH_3). Максимуми поглинання (ТГФ): λ=325,428 нм.

4((2-Метакрилоксиетил)етиламіно)-4-

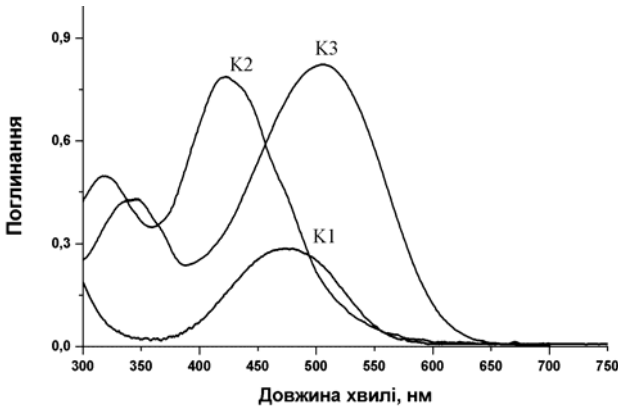

Рис. 2. Спектри поглинання розчинів кополімерів К1, К2, К3 у ТГФ

(4-нітрофенілазо)азобензен (М3)

Синтезовано за попередньою методикою аналогічно (**М2**). Темно-пурпурові кристали, $T_{пл.}$ 433 К, вихід: 60%.

ПМР (500 мГц, ДМСО-d6, м.ч): δ 8,40 (д, 2Н, Ar–H), 8,12–7,92 (м, 8Н, Ar–H), 6,85 (д, 2Н, Ar–H), 6,12 (с, 1Н, CH_2), 5,61 (с, 1Н, CH_2), 4,38 (т, 2Н, OCH_2), 3,75 (т, 2Н, NCH_2), 3,55 (м, 2Н, NCH_2CH_3), 1,97 (с, 3Н, CH_3), 1,28 (с, 3Н, CH_3). Максимуми поглинання (ТГФ): λ=340, 502 нм.

Полімеризація

Полімери було синтезовано за стандартною методикою здійснення термоініційованої радикальної полімеризації в атмосфері аргону, як розчинник використовувався толуол. Ко-полімеризацію **М1** та ММА з молекулярним співвідношенням 1:3, виконували в 10%-ному розчині попередньо перегнаного толуолу у присутності 1% АІБН від маси мономеру, як ініціатора радикальної полімеризації. Полімеризацію виконували при температурі 80^{0}С протягом 35 год. Полімер висаджували в розчин метанолу та переосаджували, розчиняючи в ТГФ та повторно висаджуючи в метанол, щоб позбавитись залишків мономеру, процедуру виконували декілька разів. Одержаний комополімер **К1** висушували від залишків розчинника у вакуумі при температурі 50^{0}С протягом 12 год.

Кополімеризацію **М2** та **М3** з ММА в мольних співвідношеннях 1:3 проводили за попередньої методикою, як розчинники використовували ДМФА та 1,4 діоксан відповідно.

Склад одержаних мономерів підтверджено даними ПМР спектроскопії, як розчинник для кополімерів **К1** та **К3** використовувався диметилсульфоксид-d6, для **К2** піридин-d5. Температури склування досліджували методом диференційно скануючої калориметрії (ДСК). Для синтезованих кополімерів **К1**, **К2**, **К3** вони склали 398, 383 та 413 К.

Приготування зразків

Приготування тонких плівок кополімерів **К1**, **К2**, **К3** для подальшого дослідження нелінійно-оптичних ефектів другого та третього порядку виконували за наступною методикою. Розчин досліджуваної речовини профільтровували через нейлоновий мембранний фільтр пористістю 0,4 μм. Скляні підкладинки ВК7 ретельно очищували з використанням ультразвукової бані. Після цього підкладинки витримували в сушильній шафі при 373 К протягом двох годин. Плівки одержували нанесенням декількох крапель розчину зразку на скляну підкладинку. Принцип формування плівок полягає в гомогенному розподіленню суміші з певною в'язкістю, що контролюється швидкістю обертання підкладинки. Для формування плівок з товщиною 0,4–0,5 μм використано швидкість 800 об./хв протягом 30 с. Як розчинник використовували 1,1,2-трихлоретан, в якому були приготовані розчини усіх кополімерів в концентрації 56 г/л. Після нанесення, плівки висушували у сушильній шафі при 313 К одну годину. Для визначення товщини плівок використано «Tencor Alfa Step» профілометр.

Дослідження нелінійно-оптичних властивостей

НЛО відклики другого та третього порядків досліджувались за допомогою добре відомого методу інтерференційних смуг Мейкера [18–20]. При цьому генерація другої гармоніки (ГДГ) та генерація третьої гармоніки (ГТГ) в досліджуваних зразках здійснювалася за допомогою 30 пс імпульсного лазера (YAG–Nd^{3+}).

Відомо, що для полімерів, що містять в своєму складі хромофори з НЛО властивостями, НЛО активність зростає (відповідні нелінійно-оптичні коефіцієнти збільшуються), якщо хромофори орієнтувати в певному порядку.

Орієнтацію азохромофорів необхідну для порушення центросиметричності системи хромофорів та збільшення нелінійного відклику генерації другої гармоніки виконували за допомогою техніки полінга. Під час дослідження зразок нагрівали до температур близьких до температур склування T_c, після чого до нього прикладалося потужне постійне зовнішнє електричне поле, яке утворюється за допомогою коронарного розряду. Далі в електричному полі, плівку охолоджували до кімнатної температури. У табл. 1–4 наведені ефективні значення величини НЛО сприйнятливості другого $\chi^{(2)}$ та третього $\chi^{(3)}$ порядку, які отримані у цих експериментах.

Таблиця 1

Значення $\chi^{(2)}$ для К1, К2 та К3 в ρ-ρ поляризації до (I) та після (II) орієнтації хромофору

Зразок	I	II
К1	0,10	26
К2	н.д*	0,56
К3	0,08	30

Таблиця 2

Значення $\chi^{(2)}$ для К1, К2 та К3 при поляризації ρ-ρ, s-ρ та s-s після орієнтації хромофора

Зразок	$\chi^{(2)}$(pm/V)		
	s-s	s-p	p-p
К1	3,26	10,79	26
К2	н.д*	0,08	0,56
К3	2,16	9	30

Відповідні виміри проводились при різних конфігураціях поляризації збудження-детектування (ρ-ρ, s-ρ та s-s) до та після орієнтації азохромофорів зразка. В останньому випадку вимірювання проводились безпосередньо після завершення процесу орієнтації хромофорів, щоб виключити можливу релаксацію з часом наведеної при полінгу поляризації. Під час досліджень було вияв-

лено достатньо повільний характер відповідних процесів релаксації-дезорієнтації хромофорів в часі після орієнтації.

Таблиця 3

Значення $\chi^{(3)}$ для К1, К2 та К3 при поляризації (р-р, s-р, р-s та s-s) до та після орієнтації хромофору

Зразок	$\chi^{(3)}$(pm/V)			
	p-p	s-s	s-p	p-s
К1	2432	2420	1584	1574
К2	147	148	118	112
К3	618	612	416	432

Таблиця 4

Значення $\chi^{(3)}$ для К1, К2, К3 до (I) та після (II) орієнтації хромофору

Зразок	$\chi^{(3)}(10^{-22}$ $m^2/V^2)$	
	I	II
К1	2432	2420
К2	147	144
К3	618	612

Високоінтенсивні сигнали відповідних НЛО-відкликів досліджуваних полімерних плівок також залишалися практично незмінними протягом довгого часу після завершення "полінгу".

Як і очікувалось, для всіх трьох полімерів **К1**, **К2**, **К3** в здійснених дослідженнях було виявлено значне збільшення відповідних значень нелінійних сприйнятливостей $\chi^{(2)}$ та $\chi^{(3)}$ після орієнтації хромофорів у порівнянні з їх вихідними значеннями для неорієнтованих електричним полем зразків.

Значення $\chi^{(2)}$ для систем **К1**, **К3** близькі між собою, але є значно більшими за величину $\chi^{(2)}$ для **К2,** а саме у випадку р-р конфігурації збудження-детекція значення $\chi^{(2)}$ в експерименті для зразків **К1**, **К3** приблизно в 50 разів є більшими, ніж для **К2** (табл. 1).

Така велика різниця ймовірно пов'язана з більшим ступенем переносу заряду між донорними та акцепторними фрагментами в азохромофорах полімерів **К1** та **К3** в порівнянні з **К2**, хромофори яких не містять ефективних за акцепторною здатністю груп. Значний «push-pull» характер хромофорів в **К1** та **К3** і обумовлює можливість спостереження високоінтенсивних НЛО-відкликів у цих системах.

Значення $\chi^{(2)}$ для полімеру **К1** знаходяться у відповідності з літературними даними [21–23]. Значення $\chi^{(3)}$ для **К1** в декілька разів вище, ніж для **К2** та **К3** різних конфігурацій поляризації. Отже одержані значення підтверджують передбачення, що ефективність генерації третьої гармоніки залежить від поляризації методом полінга в значно меншому ступені, ніж ефективність генерації другої гармоніки для досліджених систем.

Висновки

Термоініційованою радикальною полімеризацією синтезовано полімери з різною електроноакцепторністю замісників в пара положенні відносно азо-групи. У попередніх роботах [16] показано, що матеріали на їх основі здатні до зворотної транс-цис-транс ізомеризації без подальшої деструкції. Для синтезованих кополімерів визначено, що π-спряження в азобензольному фрагменті впливає на нелінійно оптичний відклик, підсилюючи його завдяки наявності електронноакцепторних та електроннодонорних фрагментів. Детальні дослідження нелінійно оптичних властивостей цих зразків, підтверджують перспективність синтезованих полімерів для виготовлення оптичних носіїв інформації, матеріалів для голографії та використання як оптичних перемикачів в мікроелектроніці.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Kajzar F., Swalan J.* Organic thin films for wavegniding nonlinear optics. — Gordon and Breach Publishers, 1996. — 311 p.

2. *Kuzyk M., Dirk C.* Characterization Techniques and tabulations for organic nonlinear optical materials. — Marcel Dekker. Inc., 1998. — 894 p.

3. *Moloney J.* Nonlinear optical materials. — New-York.: Springer, 1998. — 255 p.

4. *Kumar G.* Nonlinear optcs // Phis. Mat. — 2003. — № 12. — P.376.

5. *Eaton D.* Nonlinear Optical Materials // Science. — 1991. — № 253. — P.281.

6. *Kawata S., Kawata Y.* Three-Dimensional Optical Data Storage Using Photochromic Materials // Chem. Rev. — 2000. — № 100. — P.1777.

7. *Hagen R., Bieringer T.* Optically triggered Q-switched photonic crystal laser // Adv. Mater. — 2001. — № 13. — P.1805.

8. *Rewritable* optical data storage in azobenzene copolymers / Gindre D., Boeglin A., Fort A., Mager L., Dorkenoo K. // Opt. Express. — 2006. — № 14. — P.9896.

9. *Grating* inscription in picosecond regime in thin films of functionalized DNA / Czaplicki R., Krupka O., Essaidi Z., El.-Ghayoury A., Kajzar F., Grote J.G., Sahraoui B. // Opt. Express. — 2007. — № 15. — P.15268.

10. *Demirelli K., Kaya E., Coskun M.* Polymers based on phenyl methacrylate: Synthesis via atom transfer radical polymerization, characterization, monomer reactivity ratios, and thermal stabilities // J. of Applied Polymer Science. — 2006. —№ 99. — P.3344.

11. *Бломберген Н.* Нелинейная оптика. — М.: Мир, 1966. — 558 с.

12. *Synthesis* and the third-order nonlinear optical properties of soluble polymers with different substituted azobenzene side chains / Li N., Lu J., Xia X., Xu Q., Wang L. // Polymer. — 2009. — № 50. — P.428.

13. *Rau H.* Photochemistry and Photophysics // CRC

Press Inc., Boca Raton. — 1990. — P.119-141.

14. *Synthesis* and Z-scan measurements of third-order optical nonlinearity in push—pull molecules with dihydroxylethyl amino donor and nitro acceptor / Qian Y., Xiao G., Wang G., Lin B., Cui Y., Sun Y. // Dyes Pigm. — 2007. — № 75. — P.218.

15. *Xie S., Natansohn A., Rochoni P.* Recent developments in aromatic azo polymers research // Chem. Mater. — 1993. — № 5. — P.403.

16. *Synthesis* and non-resonant nonlinear optical properties of push-pull side-chain azobenzene polymers / K. Fedus, V. Smokal, O. Krupka, G. Boudebs // J. of Nonlinear Optical Physics & Materials. — 2011. — № 1. — P.1-13.

17. *Ho M.S., Natansohn A., Rochon P.* Azo polymers for reversible optical storage 7. The effect of the size of the photochromic groups // Macromolecules. — 1995. — № 28. — P.6124.

18. *Herman W. N., Hayden L. M.* Maker fringes revisited: second-harmonic generation from birefringent or absorbing materials // J. Opt. Soc. Am. B. — 1995. — № 12. — P.416.

19. *Jerphagnon J., Kurt, S.K.* Maker Fringes: A Detailed Comparison of Theory and Experiment for Isotropic and Uniaxial Crystals // J. Appl. Phys. — 1970. — № 41. — P.1667.

20. *Nonlinear* optics and surface relief gratings in alkynyl—ruthenium complexes / Sahraoui B., Luc J., Meghea A., Czaplicki R., Fillaut J.-L., Migalska-Zalas A. // J. Opt. A: Pure Appl. Opt. — 2009. — № 11. — P.1.

21. *Singer K.D., Sohn J.E., Lalama S.* Second harmonic generation in poled polymer films // J. Appl. Phys. Lett. — 1986. — № 49. — P.248.

22. *Quantitative* Determination of the Polar Order Induced under High Electric Field in Amorphous PDR1M Azobenzene Polymer Films / Rodriguez V., Adamietz F., Sanguinet L., Buffeteau T., Sourisseau C. // J. Phys. Chem. B. — 2003. — № 107. — P.9736.

23. *Second-harmonic* generation and absorption studies of polymer-dye films oriented by corona-onset poling at elevated temperatures / Mortazavi M.A., Knoesen A., Kowel S.T., Higgins B.G., Dienes A.J. // Opt. Soc. Am. B. — 1989. — № 6. — P.733.

Надійшла до редакції 6.02.2012