

УДК 678.746:547.556.3:66.095.34:547.63:547.539.1  
10.15407/polymerj.40.04.263

## Синтез и свойства азо-азометинсодержащего фторированного в ядро полимера

*А.И. Ковальчук, Я.Л. Кобзарь, И.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко*

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

*Взаимодействием фторсодержащего бис-гидроксibenзальдегида с гексаметилендиамином получен первый представитель азо-азометинсодержащих фторированных полимеров.*

*Синтезированный полимер растворим в ионных жидкостях на основе солей *N,N*-диалкилимидазола, не растворим в органических апротонных растворителях и стойкий к воздействию кислот и щелочей. Методом широкоугольной рентгенографии показано, что синтезированный полимер обладает аморфно-кристаллической структурой со степенью кристалличности около 50 %. Он характеризуется высокой термической стабильностью и отсутствием температуры стеклования вплоть до 300 °С. Особенности оптического поведения предложенной азо-азометинсодержащей хромофорной составляющей данного полимера в апротонных растворителях изучены на примере соединения, моделирующего его химическую структуру.*

**Ключевые слова:** перфторароматические азо-азометинсодержащие полимеры, тетрафторбензолные фрагменты, синтез, структура, оптические свойства.

### Введение.

Среди различных сопряженных высокомолекулярных соединений особый интерес привлекают азо-азометинсодержащие полимеры (ААП). Их отличительной характеристикой является одновременное сочетание высокой оптической чувствительности с рядом сопутствующих свойств, а именно: полупроводниковые, жидкокристаллические (ЖК), нелинейно-оптические (НЛО), способность к комплексообразованию и фотоизомеризации, а также высокая термическая стойкость. Эти свойства позволяют использовать ААП для создания фотоактивных реверсивных сред способных проявлять полиморфизм структуры, удваивать частоту лазерного излучения, а также катализаторов и красителей [1–5].

В настоящее время можно выделить два подхода к введению в состав полимеров сочетания азо- и азометиновых блоков. Первый из них основывается на использовании непосредственно реакции образования хромофорных групп, как правило, азометиновой группы, в реакциях формирования полимерной цепи ААП или процессов полимераналогичных превращений [1–4, 6]. В основе его лежит реакция азодифениламинов с альдегидами различного химического строения. Большинство ААП, полученные таким путем, характеризуются высокой термической стабильностью, полупроводниковыми, а также ЖК свойствами [1–3]. Приведенная информация позволяет рассматривать данный подход к построению полимерной цепи как

азометиновый. Формирование азогруппы при синтезе ААП отмечено только для поверхностной модификации аминоксодержащих полистиролов азометинсодержащими соединениями в реакции азосочетания [7].

Второй подход к синтезу ААП базируется на применении способных к реакции поликонденсации мономеров, сочетающих в своём составе азо- и азометинсодержащие фрагменты [8]. Он использован для синтеза как линейных, так и сетчатых, а также координационных ААП [8–10]. При этом рост цепи ААП реализуется за счет образования эфирных, сложноэфирных и других групп [8–10].

Однако помимо комплекса ценных свойств для ААП характерны недостаточная растворимость, низкие молекулярно-массовые характеристики и, как следствие, низкие физико-механические свойства, прежде всего хрупкость [1–3]. Поэтому синтез новых ААП идет в направлении устранения указанных недостатков при одновременном сохранении всего ценного комплекса их свойств. Так, для устранения выше указанных недостатков ААП используют исходные мономеры с дополнительными функциональными группами/фрагментами (эфирные связи, алифатические фрагменты и т.д.). Однако все это негативно сказывается, как правило, на термической, химической стойкости и других свойствах ААП [2, 3, 11].

Известно, что включение в состав полимеров атомов фтора, кроме ожидаемых повышения химической,

тепло- и термостойкости, позволяет улучшить их оптические (понижение значений коэффициента преломления и оптических потерь) характеристики [12]. В то же время наличие фторированных фрагментов ведет к росту свободного объема и полярности полимеров, что сказывается на их диэлектрической проницаемости (понижение диэлектрических постоянных и коэффициентов диэлектрических потерь) и ЖК свойствах (рост стабильности существования мезофазы) [12–14]. Реализация этих характеристик при синтезе ААП открывает перспективы придания новых свойств этому классу полимеров. Отметим, что в литературе отсутствуют сведения о фторированных ААП. Нами развивается направление создания фторированных ААП путем введения в их состав перфторированных ароматических фрагментов, исследования особенностей их структурной организации и свойств.

Целью представленной работы является разработка способа синтеза фторсодержащего ААП с тетрафторбензолными ядрами в полимерной цепи и его модельного аналога, исследование особенностей структурной организации, а также оптических, теплофизических и термических свойств полученных соединений.

#### Экспериментальная часть.

**Материалы.** Гексаметилендиамин (Acros Organics, 95,5 %), 1-аминогексан (Sigma-Aldrich, 99 %), 3,3'-(тетрафтор-1,4-фенил)бис[окси-4,1-фенилендиазен-2,1-дил]бис(6-гидроксибензальдегид) (АБА) синтезирован согласно методике [15]. Использованные в работе растворители очищены известными методами [16].

**Синтез ААП.** Раствор АБА (0,6 г; 0,9516 ммоль) и гексаметилендиамина (0,11 г; 0,9516 ммоль) в 3 мл диметилацетамида (ДМАА) помещали в реактор и перемешивали в атмосфере аргона при температуре 120 °С в течение 5 ч. После охлаждения реакционную смесь осаждали в метанол. Выделенный полимер промывали горячим метанолом и сушили в вакууме при температуре 50 °С в течение 8 ч. Выход 86 % (0,58 г). ИК-спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3600–3000 (ОН), 3000–2850 (СН), 1622 (СН=N), 1496 (Ph), 1218 (Ph–O–Ph), 995 (Ph–F).

**Синтез М-ААС.** Раствор АБА (0,5 г; 0,793 ммоль) и 1-аминогексана (0,16 г; 1,586 ммоль) в 3,8 мл ДМАА помещали в реактор и перемешивали в течение 4 ч при температуре 90 °С. После охлаждения реакционную смесь осаждали в метанол, выпавший продукт отфильтровывали, промывали горячим метанолом, а затем гексаном, сушили в вакууме в течение 6 ч при температуре 40 °С. Выход 88 % (0,56 г), <sup>1</sup>H ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 400 МГц,  $\delta$ , м.д.): 14,37 (с, 2H, ОН); 8,71 (с, 2H, СН=N);

8,01 (с, 2H, Ph); 7,91–7,85 (м, 6H, Ph); 7,41 (д, 4H,  $J = 8,4$  Гц, Ph); 6,84 (д, 2H,  $J = 9,3$  Гц, Ph); 3,63 (с, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,86 (с, 4H, CH<sub>2</sub>); 1,30 (с, 12H, CH<sub>2</sub>); 0,86 (с, 6H, CH<sub>3</sub>). <sup>19</sup>F ЯМР (ДМСО-d<sub>6</sub>, 376 МГц,  $\delta$ , м.д.): -154,93 (с, 4F, Ph). ИК-спектр (KBr),  $\nu$ , см<sup>-1</sup>: 3600–3200 (–ОН); 3000–2850 (СН); 1637 (–СН=N–); 1508, 1492 (–C=C–); 1218 (Ph–O–Ph); 1014, 985 (C–F). УФ-спектр:  $\lambda_{\text{макс.}}$  = 365 нм.

**Методы исследования.** ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием “TENSOR 37” в области поглощения 400–4000 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr. Спектры ЯМР записаны на приборе Bruker Avance-400 при комнатной температуре в дейтерированном диметилсульфоксиде (ДМСО-d<sub>6</sub>). Химические сдвиги для <sup>1</sup>H ЯМР-спектров приведены относительно остаточного сигнала растворителя в ДМСО-d<sub>6</sub> ( $\delta = 2,49$  м.д.). Для <sup>19</sup>F ЯМР как внутренний стандарт использован ССl<sub>3</sub>F. Особенности структурной организации синтезированного полимера исследовали методом широкоугольной рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра ДРОН-4-07, рентгенооптическая схема которого выполнена «на прохождение» первичного пучка излучения через исследуемый образец полимера. Исследования проводили в CuK $\alpha$ -облучении (длина волны  $\lambda = 0,154$  нм), монохроматизированного Ni-фильтром, при  $T = 22 \pm 2$  °С. УФ-спектры записаны на спектрофотометре Shimadzu UV-2450. Эксперименты по фотоизомеризации в тетрагидрофуране (ТГФ, С=0,0015 мг/мл) проводили путем облучения образцов на расстоянии 10 см ультрафиолетовым излучением 365 нм УФ лампой модели В-100 А UV lamp (100 W). Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе TA Instruments Q-2000 (США) при нагревании образца со скоростью 10 °С/мин. Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Du Pont Instruments (model 951 TGA) на воздухе при нагревании образца со скоростью 5 °С/мин.

#### Результаты исследования и их обсуждение.

С применением азометинового подхода нами разработан способ синтеза ААП. Он основывается на реакции азосодержащего фторированного в ядро бис-гидроксибензальдегида АБА с гексаметилендиамином (рис. 1).

Синтез ААП осуществляли в среде ДМАА при температуре 120 °С в течение 5 ч. В данных условиях ААП был получен с максимальным выходом. Как и в случае известных из литературы азометинсодержащих полимеров, ААП в процессе синтеза выпадает из реакционной среды [1, 17]. Он представляет собой коричневый порошок, который растворим в ионных жидкостях на основе солей N,N-диалкилимидазола (например

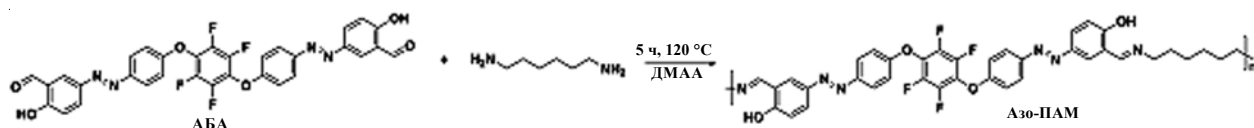


Рис. 1. Схема синтеза ААП

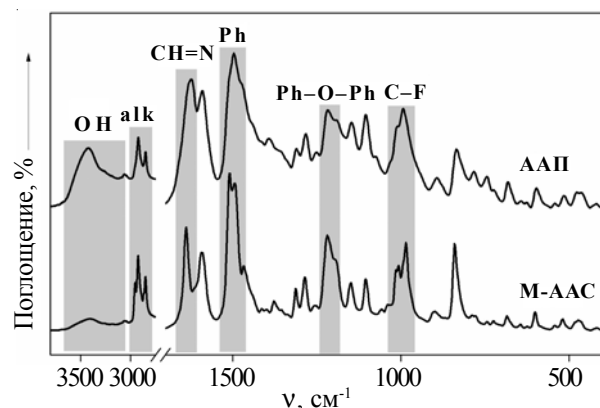


Рис. 2. ИК-спектры ААП и модельного соединения М-ААС

1-додecil-3-гексилимидазолия тетрафторборат) и нерастворим в органических растворителях, кислотах и щелочах. Нерастворимость ААП в органических растворителях может быть связана как с высокой плотностью упаковки его макромолекул вследствие сильных межмолекулярных взаимодействий полимерных цепей, так и с возможно высокими значениями его ММ [18].

Особенностью синтезированного ААП является сочетание в одной цепи сопряжения азо- и азометиновой хромофорных групп, которые чередуются с гибкими развязками и тетрафтор-1,4-оксифениленовыми фрагментами. Такой молекулярный дизайн открывает возможность достижения независимой функциональности азо-азометиновых хромофорных блоков в составе полимерной цепи при одновременном увеличении свободного объема полимера. Это является важными параметрами при создании фотоактивных реверсивных сред, способных к фотоиндуцированному дихроизму [19, 20].

Химическое строение синтезированного ААП подтверждается ИК-спектроскопией (рис. 2). Так, в ИК-спектре ААП присутствует полоса поглощения при  $1622\text{ см}^{-1}$ , характерная для  $-\text{CH}=\text{N}-$  групп [12]. Полосы поглощения в области  $3000\text{--}3600$  и  $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии  $-\text{OH}$  и  $-\text{CH}_2$ -групп соответственно. Присутствие полосы поглощения при  $1218\text{ см}^{-1}$  связано с валентными колебаниями связи  $\text{Ph}-\text{O}-\text{Ph}$ , а валентные колебания ароматических  $\text{C}-\text{C}$  связей наблюдаются при  $1496\text{ см}^{-1}$ . Полоса поглощения при  $995\text{ см}^{-1}$  характеризует присутствие групп  $\text{C}-\text{F}$  в составе синтезированного ААП [12] (Рис. 2).

Данные широкоугольной рентгенографии (рис. 3) показали, что ААП имеет слоистую аморфно-кристаллическую структуру. На это указывает проявление на рентгеновской дифрактограмме четкого дифракционного максимума высокой интенсивности, угловое положение ( $2\theta$ ) которого, составляет  $7,2^\circ$ , что отвечает расстоянию ( $d$ ) между слоями макромолекул, равному  $1,2\text{ нм}$ . Подтверждением аморфно-кристаллической структуры ААП является и проявление (на фоне

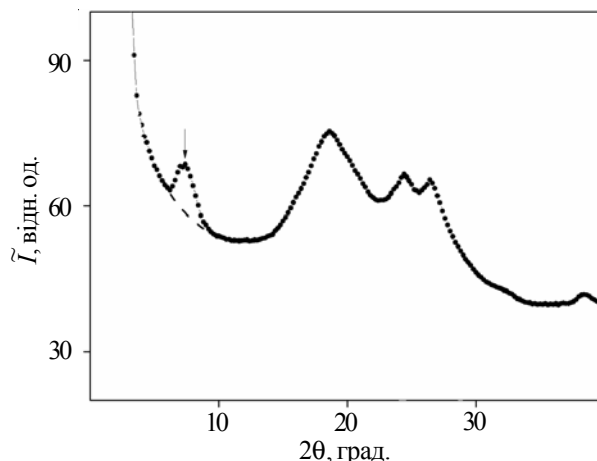


Рис. 3. Широкоугольная рентгеновская дифрактограмма ААП

условного аморфного гало при  $2\theta \sim 20^\circ$ ) трех интенсивных дискретных максимумов при  $2\theta = 18,6; 24,4$  и  $26,6^\circ$ . Согласно методу Метьюза [21], степень кристаллическости исследуемого полимера достигает  $50\%$ .

Переходов, связанных с температурой стеклования ( $T_g$ ) для ААП по данным ДСК не обнаружено вплоть до температуры  $295^\circ\text{C}$ . Из литературных данных известно, что ААП обладают высокими значениями  $T_g$ , которые часто превышают температуру разложения данных соединений [18].

Согласно данным ТГА (рис. 4), температура начала разложения ААП, соответствующая 5%-ной потере массы, равна  $300^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об его высокой термической стабильности. Необходимо подчеркнуть, что при температуре  $422^\circ\text{C}$  синтезированный полимер сохраняет более  $80\%$  своей массы. Потеря массы ААП осуществляется в три стадии. Первая находится в интервале  $170\text{--}290^\circ\text{C}$ , что отвечает разложению азогрупп и алифатических фрагментов [3, 11]. Вторая, в диапазоне  $305\text{--}470^\circ\text{C}$ , связана с разложением азометиновых групп [12]. На третьей стадии (от  $470$  до  $640^\circ\text{C}$ ) происходит разложение эфирных связей и

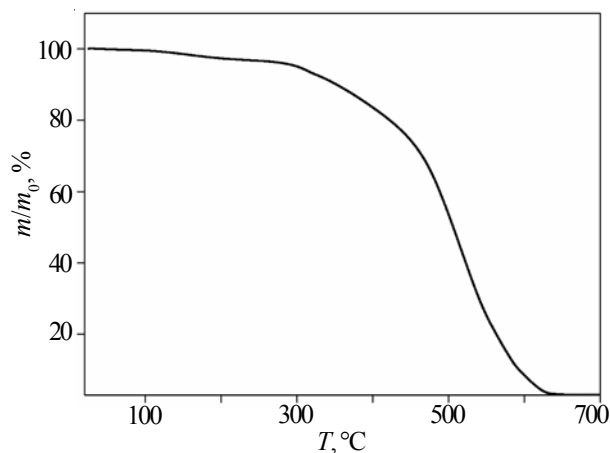


Рис. 4. Данные термогравиметрического анализа ААП

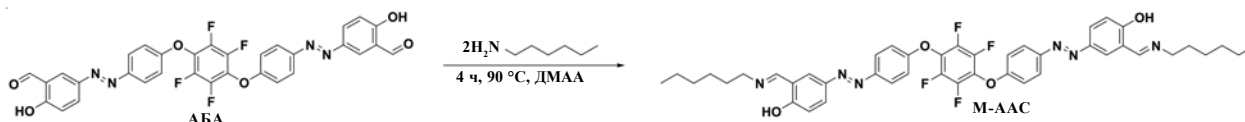


Рис. 5. Схема синтеза М-ААС

ароматических фрагментов [12].

В связи с нерастворимостью синтезированного ААП в органических растворителях и с целью выяснения особенностей фотооптического поведения содержащегося в нём дифильного азо-азометинсодержащего хромофорного фрагмента был разработан метод синтеза его низкомолекулярного модельного аналога М-ААС. Он синтезирован реакцией АБА и двукратного мольного избытка 1-аминогексана (рис. 5).

Как видно из приведенной формулы, соединение М-ААС содержит жесткоцепной азо-азометиновый фрагмент в сочетании с гибкоцепными концевыми углеводородными группами. Такая структура полностью отражает особенности строения повторяющегося звена в полученном ААП.

Синтезированный М-ААС хромофор растворим в широком спектре апротонных растворителей (ДМАА, диметилсульфоксиде, N,N-диметилформамиде и ТГФ). Строение М-ААС охарактеризовано методами  $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  ЯМР-, ИК-, УФ-спектроскопии. О прохождении реакции образования азометиновой группы свидетельствует появление в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре полученного М-ААС сигнала протонов азометиновой группы при 8,71 м.д. (b) и исчезновение сигналов, характерных для протонов  $\text{NH}_2$ - и альдегидных групп исходного амина и дильдегида соответственно (рис. 6a). Также в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР синтезированного соединения М-ААС протоны гидроксильных групп (a) проявляются при 14,37 м.д. Остальные сигналы в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре полученного М-ААС отвечают протонам алифатической и ароматической природы. В  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектре соединения М-ААС содержится один синглет, отвечающий четырем эквивалентным атомам фтора фрагмента ТФБ (рис. 6б). В ИК-спектре М-ААС присутствуют все

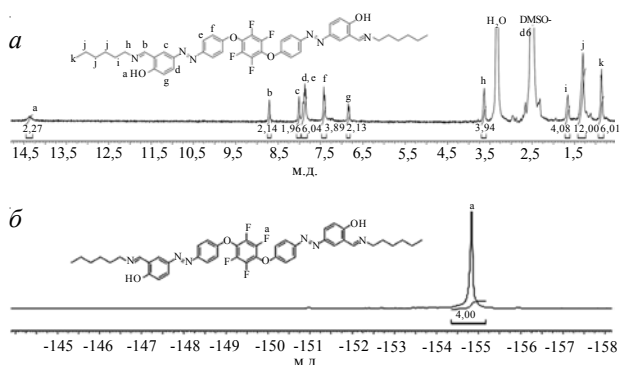


Рис. 6.  $^1\text{H}$  (a) и  $^{19}\text{F}$  (б) ЯМР-спектры модельного соединения М-ААС

характеристические полосы, которые отвечают предложенной структуре, и он во многом подобен ИК-спектру ААП (рис. 2).

В УФ-спектре М-ААС присутствует интенсивный максимум поглощения при 365 нм, что характерно для  $\pi$ - $\pi^*$  азо-азометиновой хромофорной системы, и менее интенсивный максимум при 452 нм, который указывает на ее  $n$ - $\pi^*$  переход (рис. 7). При этом, по сравнению с мономером АБА, для М-ААС наблюдается bathochromic shift (на 9 нм), который является следствием включения азометиновой группы в одну систему сопряжения с азогруппой [3]. Установлено, что облучение М-ААС ультрафиолетом (365 нм) ведет к *транс-цис*-переходу последнего за счёт азогрупп, о чем свидетельствует снижение в его УФ-спектре интенсивности максимума поглощения при 365 нм, и появление более отчетливого максимума при 446 нм, указывающего на поглощение *цис*-формы. Фотостационарное состояние для М-ААС наступает после 30 с облучения (рис. 7). Стоит подчеркнуть, что фотостационарное состояние для перфторароматического моноазосодержащего гидроксиальдегида наступает после 40 с облучения [22]. Последнее, как показывают литературные данные, может свидетельствовать, о том, что два азобензольных фрагмента в составе М-ААС функционируют независимо один от другого [20, 23].

Отметим, что синтезированный М-ААС может быть

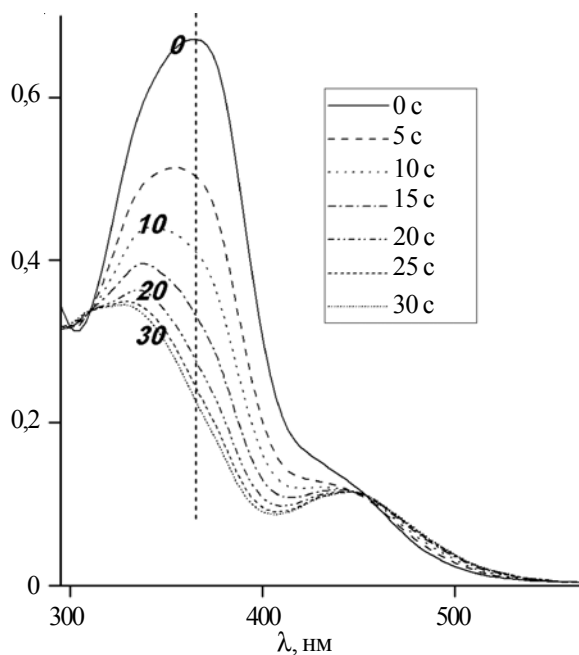


Рис. 7. УФ-спектры М-ААС



использован как допирующее вещество для создания полимерных композитов. В частности для различного применения в чувствительных к внешним воздействиям (stimuli-responsive) системах (оптические переключатели, сенсоры, дисплеи, голографические решетки, НЛО и ЖК системы) [20, 23].

#### Выводы.

Таким образом, разработан способ синтеза первого представителя азо-азометинсодержащих фторированных полимеров. Главной особенностью полученного ААП является сочетание азо- и азометиновой групп в составе одного сопряженного фрагмента, который разделен алифатическим спейсером и тетрафтор-1,4-оксифениленовым блоком. Синтезированный ААП характеризуется растворимостью в ионных жидкостях на основе солей N,N-диалкилимидазола, не растворим в органических растворителях и стойкий к

воздействию кислот и щелочей. Структурные исследования показали, что ААП имеет аморфно-кристаллическую структуру, степень кристалличности при этом составляет около 50 %. Установлено, что исследуемый ААП, является термостойким полимером, а его температура стеклования не проявляется вплоть до 300 °С. Особенности фотооптического поведения ААП смоделированы и изучены на примере модельного азо-азометинсодержащего хромофора. Показано, что синтезированный М-ААС характеризуется высокой оптической чувствительностью и способен под воздействием УФ-облучения к фотоизомеризации, фотостационарное состояние при этом для него наступает после 30 с облучения. Синтезированные соединения представляют интерес для создания термостойких фотоактивных материалов с НЛО и ЖК свойствами.

### Литература

1. *Gopal J., Srinivasan M.* Preparation and properties of polyazo Schiff-bases. *J. Polym. Sci. A*, 1986, **24**: 2789–2796. <https://doi.org/10.1002/pola.1986.080241108>
2. *Khattab A. F., Abbas M. F.* Studies on storing and releasing the optical energy via azo polymers and its relation with the electrical conductivity. *IJERSTE*, 2015, **4**, no. 8: 1–10.
3. *Cozan V., Iftime M., Sava I., Bronnikov S.* Synthesis and thermotropic properties of polyazomethines-containing side chain azobenzene moieties. *High Perform. Polym.*, 2015, **27**, no. 5: 661–668. <https://doi.org/10.1177/0954008315584179>
4. *Suh S. C., Shim S. C.* Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synth. Met.*, 2000, **114**: 91–95. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00234-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00234-4)
5. *Gao A., Zhang C., Song K., Hou A.* Preparation of multifunctional cellulose containing huge conjugated system and its UV-protective and antibacterial property. *Carbohydr. Polym.*, 2014, **114**: 392–398. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.038>
6. *Vyprachticky D., Cimrova V.* New synthesis, electroluminescence, and photophysical properties of poly[(formylphenyl)methylsilanediy] and its derivatives. *Macromolecules*, 2002, **35**: 3463–3473. <https://doi.org/10.1021/ma010736w>
7. *Jain V.K., Sait S.S., Shrivastav P., Agrawal Y.K.* Application of chelate forming resin amberlite XAD-2-*o*-vanillinthiosemicarbazone to the separation and preconcentration of copper(II), zinc(II) and lead(II). *Talanta*, 1997, **45**: 397–404. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(97\)00141-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(97)00141-0)
8. *Castell P., Galia M., Serra A.* Synthesis of new epoxy liquid-crystalline monomers with azo groups in the central mesogenic core. crosslinking with amines. *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**: 1649–1657. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010601\)202:9<1649::AID-MACP1649>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010601)202:9<1649::AID-MACP1649>3.0.CO;2-X)
9. *Rana A. K., Shah N. R., Patil M. S., Karampurwala A. M., Shah J. R.* Polychelates derived from 4,4'-(4,4'-biphenylenebisazo)di(salicylaldehyde oxime). *Makromol. Chem.*, 1981, **182**: 3387–3395. <https://doi.org/10.1002/macp.1981.021821203>
10. *Hajibeygi M., Shafiei-Navid S., Shabanian M., Vahabi H.* Novel poly(amide-azomethine) nanocomposites reinforced with polyacrylic acid-co-2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid modified LDH: synthesis and properties. *Appl. Clay Sci.*, 2018, **157**: 165–176. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.004>
11. *Zabulica A., Perju E., Bruma M., Marin L.* Novel luminescent liquid crystalline polyazomethines. synthesis and study of thermotropic and photoluminescent properties. *Liq. Cryst.*, 2014, **41**, no. 2: 252–262. <https://doi.org/10.1080/02678292.2013.852258>
12. *Kobzar, Ya L., Tkachenko I.M., Bliznyuk V.N., Shekera O.V., Turiv T.M., Soroka P.V., Nazarenko V.G., Shevchenko V.V.* Synthesis and characterization of fluorinated poly (azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. *Des. Monomers. Polym.*, 2016, **19**, no. 1: 1–11. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1092007>
13. *Tomilin M. G., Nevskaya G. E.* Photonics of liquid crystals. 2011, ISBN: 978-5-7422-3199-8
14. *Kim J.-P., Lee W.-Y., Kang J.-W., Kwon S.-K., Kim J.-J., Lee J.-S.* Fluorinated poly(arylene ether sulfide) for polymeric optical waveguide devices. *Macromolecules*, 2001, **34**, no. 22: 7817–7821. <https://doi.org/10.1021/ma010439r>
15. *Kovalchuk A.I., Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Tolstov A.L., Shekera O. V., Shevchenko V.V.* Synthesis and optical properties of new isomeric azo-containing bis(2-

- hydroxybenzaldehydes) with tetrafluorobenzene units. *Mendeleev Commun*, 2017, **27**: 599–601. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2017.11.020>
16. *Becker H. et al.* *Organicum-Practical Handbook of Organic Chemistry*. 1973. Addison-Wesley, Reading, MA.
17. Lee K.H., Lee D.C. Synthesis and characterization of poly(organophosphazenes) bearing Schiff's base linkages. *Polym. Bull*, 1999, **42**: 543–601. <https://doi.org/10.1007/s002890050500>
18. *Iwan A., Sek D.* Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Prog. Polym. Sci*, 2008, **33**: 289–345. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.09.005>
19. *Bleger D., Liebig T., Thiermann R., Maskos M., Raabe J.P., Hecht S.* Light-orchestrated macromolecular “accordions”: reversible photoinduced shrinking of rigid-rod polymers. *Chemie Int*, 2011, **50**: 12559–12563. <https://doi.org/10.1002/anie.201106879>
20. *Robertus J., Reker S.F., Pijper T.C., Deuzeman A., Browne W.R., Feringa B.L.*, Kinetic analysis of the thermal isomerisation pathways in an asymmetric double azobenzene switch, *Phys. Chem. Chem. Phys*, 2012, **14**, no. 13: 4374–4382. <https://doi.org/10.1039/c2cp23756c>
21. *Mathews J.L., Peiser H.S., Richards R.B.* The x-ray measurement of the amorphous content of polythene samples. *Acta Cryst*, 1949, **2**, no. 2: 85–90. <https://doi.org/10.1107/S0365110X49000199>
22. *Kovalchuk A.I., Kobzar Ya.L., Tkachenko I.M., Tolstov A.L., Shekera O. V., Shevchenko V.V.* Synthesis and optical properties of new isomeric core-fluorinated azo-containing bis(2-hydroxybenzaldehyde)s. submitted. *J. Mol. Struct.*, 2018, 1179: 671–678. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.07.041>
23. *Vapaavuori J., Goulet-Hanssens A., Heikkinen I.T.S., Barrett C.J., Priimagi A.* Are two azo groups better than one? investigating the photoresponse of polymer-bisazobenzene complexes. *Chem. Mater*, 2014, **26**: 5089–5096. <https://doi.org/10.1021/cm5023129>

Поступила в редакцию 4 июля 2018 г.

## Синтез і властивості азо-азометинвмісного фторованого в ядро полімеру

*А.І. Ковальчук, Я.Л. Кобзар, І.М. Ткаченко, О.В. Шекера, В.В. Шевченко*

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

*Взаємодією фторвмісного біс-гідроксибензальдегіду з гексаметилендіаміном отриманий перший представник азо-азометинвмісних фторованих полімерів. Синтезований полімер розчинний в іонних рідинах на основі солей N, N-діалкілімідазолу, не розчинний в органічних апротонних розчинниках і стійкий до дії кислот і лугів. Методом ширококутової рентгенографії показано, що синтезований полімер має аморфно-кристалічну структуру із ступенем кристалічності близько 50 %. Він характеризується високою термічною стабільністю і відсутністю температури склування до 300 °С. Особливості оптичної поведінки азо-азометинвмісної хромофорної складової даного полімеру в апротонних розчинниках вивчені на прикладі сполуки, що моделює його хімічну структуру.*

**Ключові слова:** перфторароматичні азо-азометинвмісні полімери, тетрафторбензолні фрагменти, синтез, структура, оптичні властивості.

## Synthesis and properties of azo-azomethine-containing core fluorinated polymer

*A.I. Kovalchuk, Ya.L. Kobzar, I.M. Tkachenko, O.V. Shekera, V.V. Shevchenko*

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

*The method of the synthesis of the first representative of azo-azomethine-containing fluorinated polymer is developed. The main peculiarity of the obtained polymer is the combination of azo- and azomethine groups within one conjugated unit, which is separated by an aliphatic spacer and a tetrafluoro-1,4-oxypheylene block. The synthesized polymer is characterized as well dissolved in ionic liquids, based on N,N-dialkylimidazolium salts, not dissolved in organic solvents and resistant to the acid and alkali impact.*

*The structural investigations have shown that azo-azomethine-containing fluorinated polymer has an amorphous crystalline structure, its degree of crystallinity makes up approximately 50%. It has been established that the investigated polymer is a thermostable polymer and its glass transition temperature does not emerge right up to 300 °C. The peculiarities of the photo-optical behavior of obtained polymer have been modeled and studied from the example of an azo-azomethine containing chromophore specimen. Its structure completely reflects the structure specificity of the repeated unit in the obtained polymer. It is shown that the synthesized azo-azomethine containing chromophore is characterized by high optical sensitivity and is able to perform photoisomerization under the influence of UV-irradiation. In doing so, the photostationary state for it comes after 30 sec of irradiation. The synthesized compounds are extremely interesting for creating the thermostable photo-active materials with nonlinear optical and liquid crystal properties.*

**Key words:** perfluoroaromatic azo-azomethine-containing polymers, tetrafluorobenzene fragments, synthesis, structure, optical properties.