

УДК: 678.746:66.095.34:547.63:547.539.1

DOI: 10.20535/iwccmm2025326500

СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІЗОМЕРНОГО ФТОРОВАНОГО АРОМАТИЧНОГО ПОЛІАЗОМЕТИНУ

Катерина ШВЕДЧИКОВА,

студент

Національний університет «Києво-Могилянська академія»,

katasvedchikova0@gmail.com

Ігор ТКАЧЕНКО,

Д.х.н., ст. дослідник

ІХВС НАН України,

ttkachenkoim@gmail.com

Валерій ШЕВЧЕНКО,

Д.х.н., проф., член-кор. НАН України,

ІХВС НАН України,

valpshevchenko@gmail.com

Анотація. Розроблено метод синтезу фторованого ароматичного поліазометину (ФПАМ) шляхом реакції декафторбіфенілу з пара-/мета-заміщеним азометинвмісним мономером фенольного типу за механізмом ароматичного нуклеофільного заміщення у присутності K_2CO_3 як основи. Отриманий полімер характеризується високою розчинністю у високополярних апротонних розчинниках та у хлороформі, з яких формує механічно стабільні плівки. Хімічну будову ФПАМ досліджено методами ІЧ-, УФ-, 1H та ^{19}F ЯМР-спектроскопії. За даними ширококутової рентгенографії встановлено, що полімер має аморфну структуру. Особливістю ФПАМ є наявність двох температур склування на його термограмі ДСК, що свідчить про формування у структурі полімеру як більш мобільної, так і жорсткої аморфних фаз. Полімер демонструє високу термоокислювальну стабільність ($T_{5\%} = 355\text{ }^\circ C$) і є перспективним для створення матеріалів, зокрема композитних, з метою подальшого дослідження їх в галузях електрооптики та фотоніки.

Ключові слова: поліазометини, фторовані фрагменти, ізомерія, термостабільність, синтез

Серед високомолекулярних сполук особливу увагу привертають поліазометини (ПАМ) [1-4], які володіють високою термічною стійкістю, електронною провідністю, рідкокристалічними та нелінійно-оптичними властивостями [4-6], а також здатні утворювати комплекси з іонами металів різних типів [1]. Класичним (традиційним) методом синтезу ПАМ є взаємодія діальдегідів із діамінами, в результаті чого утворюється азометиновий (іміновий) зв'язок. Також для синтезу ПАМ використовують мономери із вже

сформованим азометиновим зв'язком (альтернативний метод). При цьому ріст макромолекулярних ланцюгів відбувається за рахунок інших хімічних зв'язків, наприклад етерних, уретанових, імідних [2, 7].

В той же час, ПАМ мають обмежене практичне застосування через низькі молекулярні маси та механічні характеристики, а також погану розчинність в органічних розчинниках, що обумовлено підвищеною жорсткістю їхніх макромолекул [2]. Тому розробка методів синтезу нових ПАМ з покращеними фізико-хімічними властивостями та, зокрема, рідкокристалічними, оптичними характеристиками, є актуальним завданням в хімії полімерів. Одним із ефективних підходів до вирішення зазначених проблем є регулювання хімічної структури ПАМ за допомогою зменшення щільності упаковки їхніх макромолекул. Зазвичай для покращення розчинності ПАМ в їхню структуру, окрім гнучких зв'язків (наприклад, етерних), вводять аліфатичні фрагменти, які однак призводять до зниження термостабільності полімерів [2]. В даному аспекті перспективним є регулювання конфігурації полімерів за рахунок ізомерних ланок та, так званих, вузлів викривлення. Наприклад, відомо, що введення *мета*-ізомерних ланок та некомпланарних октафторбіфеніленових кілець покращує значним чином розчинність полімерів без втрати їхньої термостабільності [8]. Більш того, фторована компонента сприяє зниженню діелектричної проникності та покращенню оптичних, електрооптичних і рідкокристалічних властивостей полімерів [2].

Метою цієї роботи є синтез *мета*-ізомерного фторованого поліазометину з фрагментами октафторбіфеніле шляхом реакції етероутворення та дослідження його хімічної будови, структури та властивостей.

Для синтезу фторованого ароматичного поліазометину (ФПАМ) використано альтернативний підхід, що базується на реакції декафторбіфенілу з *пара*-/*мета*-заміщеним азометинвмісним мономером фенольного типу (АМ) за механізмом ароматичного нуклеофільного заміщення з утворенням етерного зв'язку (рис. 1а). Реакцію проводили в середовищі диметилацетаміду (ДМАА) при 90 °С протягом 4 годин у присутності K_2CO_3 . Вихід полімеру склав 89 %.

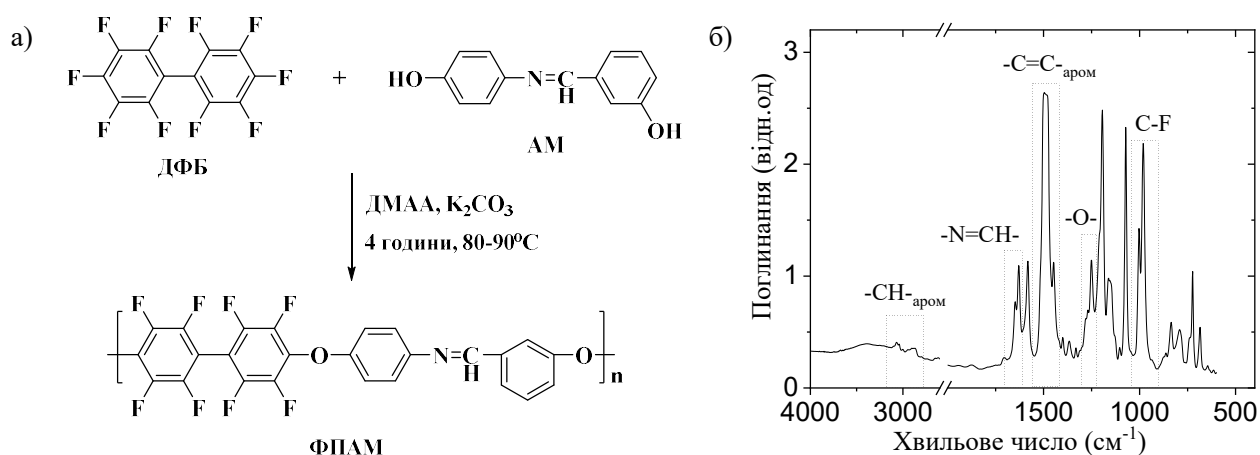


Рис. 1. Схема синтезу ФПАМ (а); ІЧ спектр ФПАМ (б)

Отриманий ФПАМ розчиняється у ДМАА, хлороформі та толуолі, однак нерозчинний у спиртах та гексані. Структуру отриманого полімеру було досліджено за допомогою методів ІЧ, ¹H ЯМР, ¹⁹F ЯМР та УФ-спектроскопії.

Наявність етерного ароматичного зв'язку в ІЧ спектрі ФПАМ спостерігається при 1250 см⁻¹ (Рис. 1б). Крім того, смуги в області 980 – 1004 см⁻¹ вказують на наявність валентних коливань зв'язків C–F, а присутність –CH=N– груп підтверджується смугою поглинання при 1629 см⁻¹. Валентні коливання ароматичних –C=C– зв'язків проявляються в діапазоні 1585 – 1470 см⁻¹. При цьому зникає широка смуга в області 3150 – 3400 см⁻¹, яка відповідає валентним коливанням ОН-груп азометинвмісного мономеру.

У спектрі ¹H ЯМР спостерігається хімічний зсув при 8,45 м.ч., що відповідає протонам групи CH=N (рис. 2). Відсутність сигналів, характерних для гідроксильних груп вихідного мономеру АМ (при 9,48 та 9,62 м.ч.; рис. 2), свідчить про участь цих груп у хімічній реакції. Інші хімічні зсуви вказують на наявність ароматичних протонів (a, b, c, d, e) ФПАМ (рис. 2).

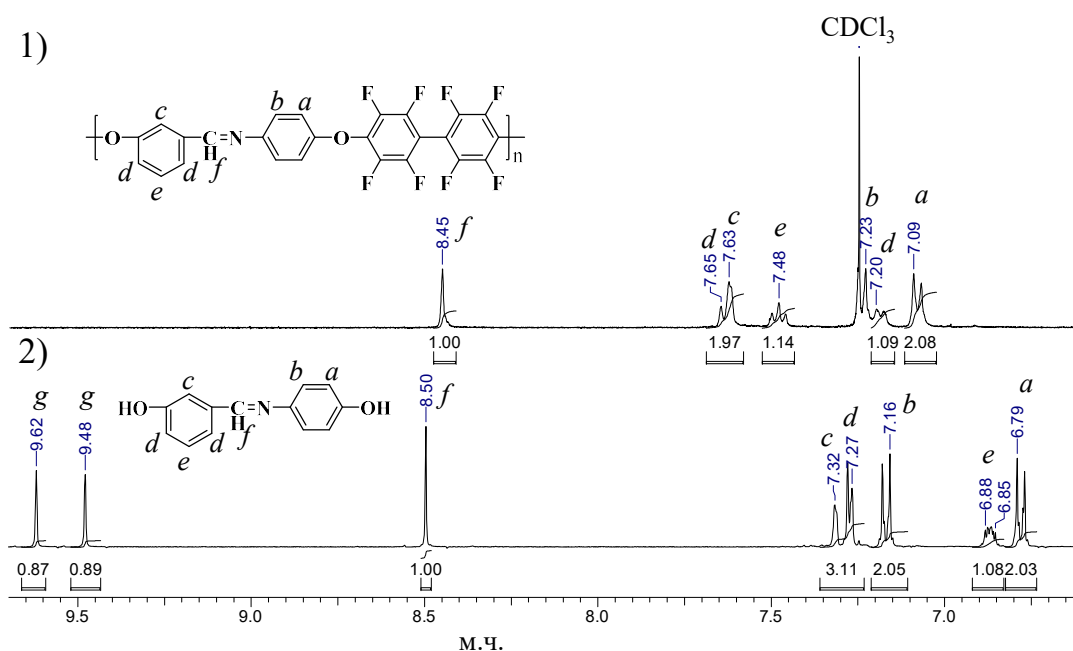


Рис. 2. ^1H ЯМР спектри ФПАМ (1) та азометинвмісного мономера (2)

В ^{19}F ЯМР спектрі ФПАМ міститься два сигнали у вигляді дублетів, що відповідають атомам фтору октафторбіфеніленового фрагменту в *орто*- та *мета*-положеннях відносно етерного зв'язку. Максимум поглинання для ФПАМ в розчині ДМАА згідно УФ спектроскопії складає 329 нм, тоді як для АМ – 322 нм, що додатково свідчить про заміщення гідроксильних груп у вихідному мономері.

Структурні особливості ФПАМ були досліджені методом ширококутового рентгенографічного (ШКР) аналізу. Як видно з рис. 3а, в діапазоні 2θ від 8° до 25° спостерігається широке гало асиметричної форми, що вказує на аморфну структуру ФПАМ з можливими локально впорядкованими областями. Оскільки дифузійний пік є асиметричним, його було апроксимовано трьома гауссовими компонентами, розташованими приблизно на $8,2^\circ$, $15,6^\circ$ та $23,3^\circ$. Вказані піки відповідають міжплощинним відстаням (*d*-відстаням) 1,08, 0,57 та 0,38 нм відповідно. Згідно роботи [9] пік при $23,3^\circ$ характерний при утворенні $\pi\text{Ar}-\pi\text{ArF}$ стекових взаємодій та агрегації хромофорів. Пік з *d*-відстанню 0,57 нм пов'язаний з міжланцюговою відстанню щільно упакованих

полімерних ланцюгів. Третій пік з d -відстанню близько 1,08 нм вказує на наявність менш щільно організованих полімерних ланцюгів.

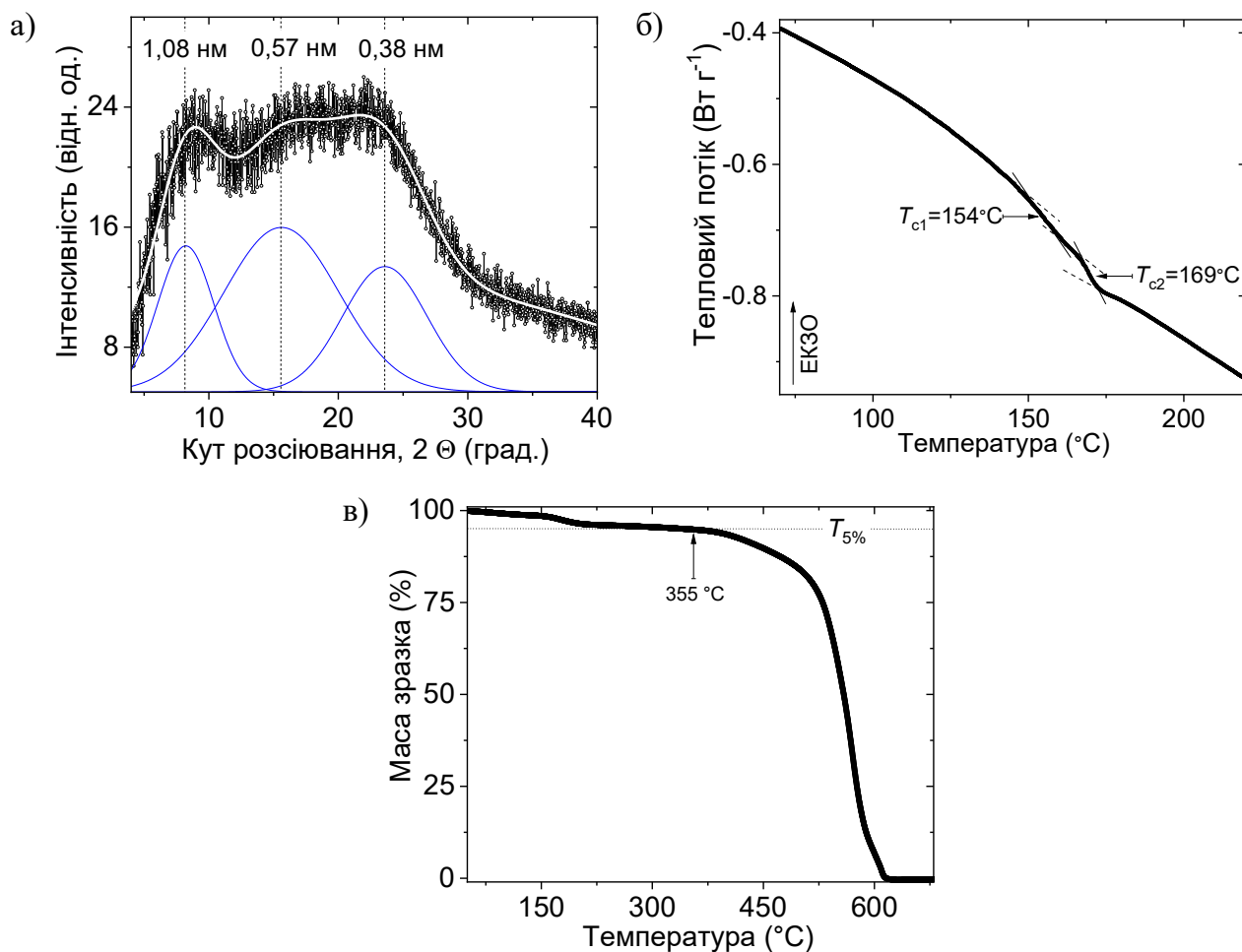


Рис. 3. ШКР дифрактограма (а), крива ДСК (б) та крива ТГА (в) ФПAM

Для дослідження термічних властивостей синтезованого полімеру використовували методи ДСК і ТГА. Дані ДСК підтверджують, що полімер має аморфну природу, оскільки не було зафіксовано переходів процесів кристалізації або плавлення (Рис. 3б). Однак на ДСК термограмі спостерігається два переходи, які відповідають двом температурам склування полімеру ($T_{c1} = 154^{\circ}\text{C}$ і $T_{c2} = 169^{\circ}\text{C}$). Подвійна температура склування зумовлена наявністю двох фаз – мобільної та більш жорсткої. Мобільна фаза формується за рахунок гнучкої етервмісної складової, тоді як жорстка фаза утворюється внаслідок π – π стекових взаємодій та агрегації азометинових груп. Така поведінка спостерігається і для інших ФПAM [2]. З даних ТГА видно, що

при 355 °С спостерігається 5% втрата маси полімеру, що свідчить про його високу термічну стабільність (Рис. 3в). Найбільш інтенсивна втрата ваги спостерігається при 520 °С.

ВИСНОВКИ

Отже, в результаті взаємодії декафторбіфенілу з ізомерним мономером, що містить азометинову групу, синтезовано фторований ароматичний поліазометин. Показано, що введення етерного зв'язку, а також ізомерних і перфторованих ароматичних фрагментів до структури поліазометину дозволяє отримати розчинний полімер із плівкоутворювальними властивостями. Отриманий полімер є аморфним і характеризується високою термічною стабільністю із значенням $T_{5\%}$, що складає 355°С. Синтезований ФПАМ може бути цікавим як рідкокристалічний матеріал з оптичними та електрооптичними властивостями, а також як матриця для подальшого допування, наприклад, йодом, з метою використанні таких композитних систем у фотовольтаїці.

Список літератури:

1. Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Gorecki, L., Sikora, A., Mazurek, B., & Pasciak, G. (2011). Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 162(1–2), 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.11.024>
2. Kobzar, Y. L., Tkachenko, I. M., Bliznyuk, V. N., Shekera, O. V., Turiv, T. M., Soroka, P. V., Nazarenko V.G., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis and characterization of fluorinated poly (azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. *Designed Monomers and Polymers*, 19(1), 1–11. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1092007>
3. Pron, A., & Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, 27(1), 135–190. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(01)00043-0)
4. Grigoras, M., & Catanescu, C. O. (2004). Imine oligomers and polymers. *Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews*, 44(2), 131–173. <https://doi.org/10.1081/mc-120034152>
5. Hussein, M. A., Abdel-Rahman, M. A., Asiri, A. M., Alamry, K. A., & Aly, K. I. (2012). Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization. *Designed Monomers & Polymers*, 15(5), 431–463. <https://doi.org/10.1080/1385772x.2012.688325>
6. Tsai, F., Chang, C., Liu, C., Chen, W., & Jenekhe, S. A. (2005). New Thiophene-Linked Conjugated Poly(azomethine)s: Theoretical Electronic Structure, Synthesis, and Properties. *Macromolecules*, 38(5), 1958–1966. <https://doi.org/10.1021/ma048112o>

7. Aly, K. I., & Ahmed, R. A. (2000). Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone. *Liquid Crystals*, 27(4), 451–458. <https://doi.org/10.1080/026782900202633>
8. Tkachenko, I. M., Belov, N. A., Yakovlev, Y. V., Vakuliuk, P. V., Shekera, O. V., Yampolskii, Y. P., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis, gas transport and dielectric properties of fluorinated poly (arylene ether)s based on decafluorobiphenyl. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.028>
9. Tkachenko, I. M., Kurioz, Y. I., Kravchuk, R. M., Shekera, O. V., Glushchenko, A. V., Nazarenko, V. G., & Shevchenko, V. V. (2023). Azobenzene–N-salicylideneaniline based aromatic polymers as efficient light-responsive materials. *Polymer*, 279, 125991. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125991>

References:

1. Iwan, A., Palewicz, M., Chuchmała, A., Gorecki, L., Sikora, A., Mazurek, B., & Pasciak, G. (2011). Opto(electrical) properties of new aromatic polyazomethines with fluorene moieties in the main chain for polymeric photovoltaic devices. *Synthetic Metals*, 162(1–2), 143–153. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.11.024>
2. Kobzar, Y. L., Tkachenko, I. M., Bliznyuk, V. N., Shekera, O. V., Turiv, T. M., Soroka, P. V., Nazarenko V.G., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis and characterization of fluorinated poly (azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers. *Designed Monomers and Polymers*, 19(1), 1–11. <https://doi.org/10.1080/15685551.2015.1092007>
3. Pron, A., & Rannou, P. (2002). Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Progress in Polymer Science*, 27(1), 135–190. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(01\)00043-0](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(01)00043-0)
4. Grigoras, M., & Catanescu, C. O. (2004). Imine oligomers and polymers. *Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews*, 44(2), 131–173. <https://doi.org/10.1081/mc-120034152>
5. Hussein, M. A., Abdel-Rahman, M. A., Asiri, A. M., Alamry, K. A., & Aly, K. I. (2012). Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization. *Designed Monomers & Polymers*, 15(5), 431–463. <https://doi.org/10.1080/1385772x.2012.688325>
6. Tsai, F., Chang, C., Liu, C., Chen, W., & Jenekhe, S. A. (2005). New Thiophene-Linked Conjugated Poly(azomethine)s: Theoretical Electronic Structure, Synthesis, and Properties. *Macromolecules*, 38(5), 1958–1966. <https://doi.org/10.1021/ma048112o>
7. Aly, K. I., & Ahmed, R. A. (2000). Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone. *Liquid Crystals*, 27(4), 451–458. <https://doi.org/10.1080/026782900202633>
8. Tkachenko, I. M., Belov, N. A., Yakovlev, Y. V., Vakuliuk, P. V., Shekera, O. V., Yampolskii, Y. P., & Shevchenko, V. V. (2016). Synthesis, gas transport and dielectric properties of fluorinated poly (arylene ether)s based on decafluorobiphenyl. *Materials Chemistry and Physics*, 183, 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.08.028>
9. Tkachenko, I. M., Kurioz, Y. I., Kravchuk, R. M., Shekera, O. V., Glushchenko, A. V., Nazarenko, V. G., & Shevchenko, V. V. (2023). Azobenzene–N-salicylideneaniline based aromatic polymers as efficient light-responsive materials. *Polymer*, 279, 125991. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.125991>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ISOMERIC FLUORINATED AROMATIC POLYAZOMETHINE

Kateryna SHVEDCHYKOVA

Student,
National University of "Kyiv-Mohyla Academy"

Ihor TKACHENKO

Doctor of Chemical Science, Head researcher,

Valeryi SHEVCHENKO

Doctor of Chemical Science, Professor, Member of NAS of Ukraine
Institute of Macromolecular Chemistry

Abstract. *A method is developed for the synthesis of fluorinated aromatic polyazomethine (FPAM). This is achieved through the reaction of decafluorobiphenyl with para-/meta-substituted azomethine-containing phenolic monomer via an aromatic nucleophilic substitution mechanism, using K_2CO_3 as a base. The resulting polymer is characterized by good solubility in highly polar aprotic solvents and in chloroform, from which it forms mechanically stable films. The chemical structure of FPAM is investigated by means of FTIR, UV, 1H and ^{19}F NMR spectroscopy techniques. Wide-angle X-ray diffraction data demonstrates that the polymer possesses an amorphous structure. A distinctive feature of FPAM is the presence of two glass transition temperatures (according DSC), indicative of the formation of both more mobile and rigid phases within its structure. The polymer demonstrates notable thermo-oxidative stability, with a $T_{5\%}$ of $355^\circ C$, making it a promising material for further study in the fields of electro-optics and photonics.*

Key words: *polyazomethines, fluorinated fragments, isomeric, thermostability*