

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

## Синтез фторированных азосодержащих бисфенолов

*Реакцією діазотування фторовмісних ізомерних діамінів з їх подальшим азосполученням з фенолом отримано нові фторовані бисфеноли, які містять у своєму складі дві азогрупи.*

Среди различных хромофорных групп, способных изменять под воздействием света свойства органических молекул, наиболее изучены азогруппы (G. Zimmerman et al., 1958). Благодаря способности таких соединений подвергаться обратимым переходам в результате поглощения УФ или видимой части света из более стабильной *транс*-формы в менее стабильную *цис*-форму [1, 2], открываются большие возможности конструирования фоточувствительных систем на их основе [3, 4]. Широкое применение азосоединения нашли и в полимерной химии, в частности при создании нелинейных оптических систем на основе полиимидов [2], полиуретанов [5–7], полиарилатов [6], полиэфиров [8], гиперразветвленных политриазолов [9], а также при получении жидкокристаллических полимеров [10]. Введение азогрупп в полимер осуществляют как в боковую [2, 6, 8], так и основную цепи [5, 7]. Полимеры последнего типа характеризуются стабильной дипольной ориентацией при повышенных температурах [7]. Введение в состав азосодержащих мономеров атомов фтора может повысить термоустойчивость полимеров на их основе, а также понизить их оптические потери [8, 11], что важно при создании нелинейно-оптических материалов [5, 7].

Авторами настоящего сообщения впервые синтезированы представители такого класса мономеров, как бисфенолы, содержащие в своем составе перфторированное фениленовое ядро и две симметрично расположенные азогруппы.

**Экспериментальная часть.** *Материалы.* 4,4'-бис(аминофениловый)эфир тетрафторгидрохинона (**1a**), 3,3'-бис(аминофениловый)эфир тетрафторгидрохинона (**1b**) и 2,2'-бис(аминофениловый)эфир тетрафторгидрохинона (**1c**) синтезировали в соответствии с [12]. Фенол, NaNO<sub>2</sub>, HCl (36%), NaOH брали марки "х. ч."

*Синтез бисфенолов 3a–3c.*

**(E, E)-1,1'-(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)бис(окси-4,1-фенилен)]бис((4-гидроксифенил) диазен) (3a).** Суспензию 2 г (0,0055 моль) диамина **1a** в 6,67 г 18%-м растворе HCl, охлажденную до 0 °C обрабатывали 4,4 мл 2,5 моль/л раствора NaNO<sub>2</sub> в течение 1–1,5 ч. Полученную соль диазония при интенсивном перемешивании прибавляли к раствору 1,03 г (0,0109 моль) фенола в 10,9 мл 2N NaOH, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не повышалась выше 5 °C и pH раствора оставался щелочным. Смесь перемешивали 1 ч, реакцию среды доводили до pH ≤ 7 18%-м раствором HCl и отфильтровывали выделившийся продукт.

Выход 90%. Т. пл. 262–263 °C. <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д.: 6,96 (д, 4H, J = 6,4 Гц, Ph); 7,39 (д, 1H, J = 7,3 Гц, Ph); 7,44 (д, 2H, J = 8,3 Гц, Ph); 7,62 (м, 3H, Ph); 7,82 (м, 4H, Ph); 7,89 (д, 2H, J = 8,3 Гц, Ph); 10,36 (с, 2H, OH). <sup>19</sup>F ЯМР, δ, м. д.: –156,24 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3600–3100 (OH); 3070, 3031, 2957, 2925, 2853 (CH); 1589 (Ph); 1502 (Ph–F); 1309 (Ph–OH); 1229 (Ph–O–Ph). УФ-спектр: λ<sub>макс</sub> = 362 нм. Масс-спектр: m/z = 575 (M<sup>+</sup> + 1).

(*E, E*)-1,1'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)бис(окси-3,1-фенилен)]бис((4-гидроксифенил) диазен) (**3b**) получили аналогично **3a** из диамина **1b**.

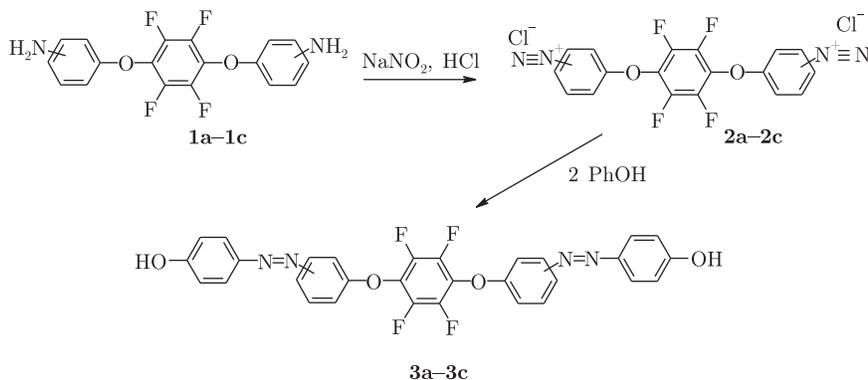
Выход 84%. Т. пл. 207–208 °С. <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д.: 6,95 (д, 4H, *J* = 7,3 Гц, Ph); 7,39 (м, 2H, Ph); 7,62 (м, 6H, Ph); 7,83 (д, 4H, *J* = 7,3 Гц, Ph); 10,41 (с, 2H, OH). <sup>19</sup>F ЯМР, δ, м. д.: -157,49 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3600–3100 (OH); 3070, 3030, 2957, 2927, 2851 (CH); 1590 (Ph); 1500 (Ph–F); 1306 (Ph–OH); 1231 (Ph–O–Ph). УФ-спектр: λ<sub>макс</sub> = 366 нм. Масс-спектр: m/z = 575 (M<sup>+</sup> + 1).

(*E, E*)-1,1'-[(2,3,5,6-тетрафтор-1,4-фенилен)бис(окси-2,1-фенилен)]бис((4-гидроксифенил) диазен) (**3c**) получали аналогично **3a** из диамина **1c**.

Выход 88%. Т. пл. 202–203 °С. <sup>1</sup>H ЯМР, δ, м. д.: 6,93 (д, 4H, *J* = 8,3 Гц, Ph); 7,23 (д, 2H, *J* = 8,3 Гц, Ph); 7,31 (т, 2H, *J* = 7,6 Гц, Ph); 7,46 (т, 2H, *J* = 7,8 Гц, Ph); 7,62 (д, 2H, *J* = 7,8 Гц, Ph); 7,69 (д, 4H, *J* = 8,3 Гц, Ph); 10,41 (с, 2H, OH). <sup>19</sup>F ЯМР, δ, м. д.: -157,48 (с, 4F, Ph). ИК-спектр, ν, см<sup>-1</sup>: 3600–3100 (OH); 3076, 3031, 2953, 2926, 2853 (CH); 1590 (Ph); 1500 (Ph–F); 1308 (Ph–OH); 1270 (Ph–O–Ph). УФ-спектр: λ<sub>макс</sub> = 365 нм. Масс-спектр: m/z = 575 (M<sup>+</sup> + 1).

**Методы исследования.** Спектры <sup>1</sup>H и <sup>19</sup>F ЯМР снимали на приборе Bruker Avance DRX 500 в растворе ДМСО-*d*<sub>6</sub>. В качестве внутреннего стандарта были использованы ТМС и CFCl<sub>3</sub> соответственно. ИК-спектры регистрировали на ИК-спектрометре с преобразованием Фурье “TENSOR 37” в области поглощения 400–4000 см<sup>-1</sup> в таблетках KBr. Масс-спектры с ионизацией пробы электрораспылением при атмосферном давлении записывали на приборе Agilent LC/MSD 1100 SL (масс-анализатор типа “ионная ловушка”). УФ-спектры снимали на приборе Specord 210 (Analytikjena) в диметилацетамиде. Термостабильность исследовали с помощью термогравиметрического анализа на приборе Du Pont Instruments model 951TGA на воздухе при скорости нагревания 5 град/мин.

**Результаты и их обсуждение.** В литературе отсутствуют данные о фтороароматических бисфенолах, которые содержат в своем составе азогруппы, хотя диазотирование фторосодержащих диаминов известно [13]. Разработанный нами способ синтеза новых бисфенолов **3a–3c**, которые содержат азогруппы, основывается на реакции диазотирования фторосодержащих изомерных диаминов **1a–1c** с последующим азосочетанием полученных соединений с фенолом в щелочной среде:



Поскольку фторосодержащие диамины **1a–1c** не растворяются полностью в кислоте, поэтому в реакции диазотирования использована суспензия их солей. При этом диазотирование диамина **1a** происходит труднее, нежели диаминов **1b** и **1c**, что объясняется несколько

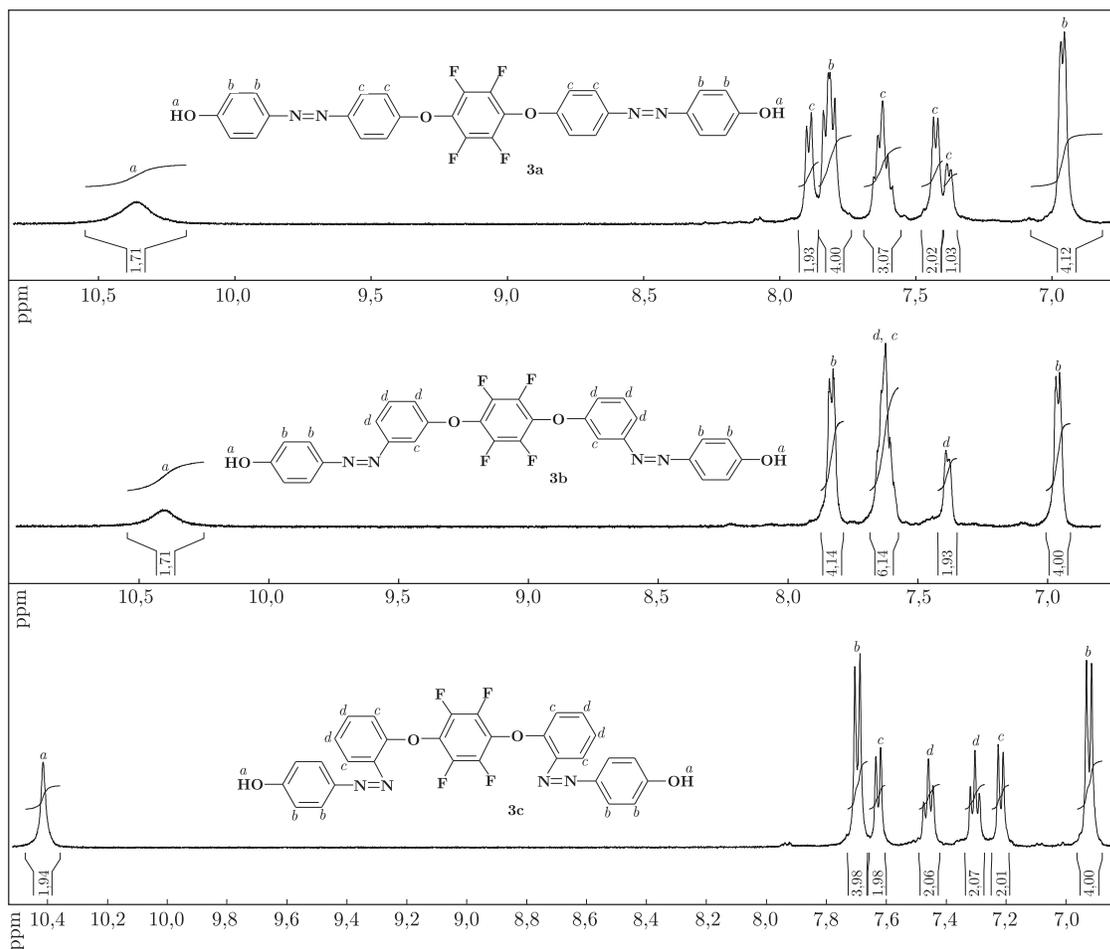


Рис. 1.  $^1\text{H}$  ЯМР-спектры бисфенолов **3a–3c**

лучшей их растворимостью в кислоте. Синтезированные бисфенолы **3a–3c**, в которых азогруппы находятся соответственно в *para*-, *meta*- и *ortho*-положениях, представляют собой окрашенные порошки, выход которых составляет 90, 84 и 88% соответственно.

Строение полученных веществ доказано с помощью  $^1\text{H}$  ЯМР,  $^{19}\text{F}$  ЯМР, ИК, УФ и масс-спектрологии.

Спектры  $^1\text{H}$  ЯМР синтезированных бисфенолов **3a–3c** соответствуют предложенным структурам (рис. 1). Все они содержат синглет в слабом поле в области 10,36–10,41 м. д., отвечающий двум протонам гидроксильных групп (a).

Протоны концевых фенильных ядер (b) полученных соединений проявляются на спектрах двумя дуплетами. Однако в случае бисфенола **3a** (в результате сопряжения) четыре эквивалентных протона вместо одного дуплета дают два, которые немного смещены относительно друг друга, образуя мультиплет. Восемь протонов фенильных ядер (c) **3a**, расположенных возле фторированного кольца, должны давать два дуплета, которые отвечают четырем эквивалентным протонам. При взаимодействии атомов фтора с одним из протонов, расположенным ближе всего к ним, его сигнал смещается в более сильную область (синергетический эффект). Остальные протоны (c) дают на спектре один мультиплет (7,39 м.д.) и два дуплета в области 7,89 и 7,34 м.д. Бисфенол **3b** характеризуется наличием еще

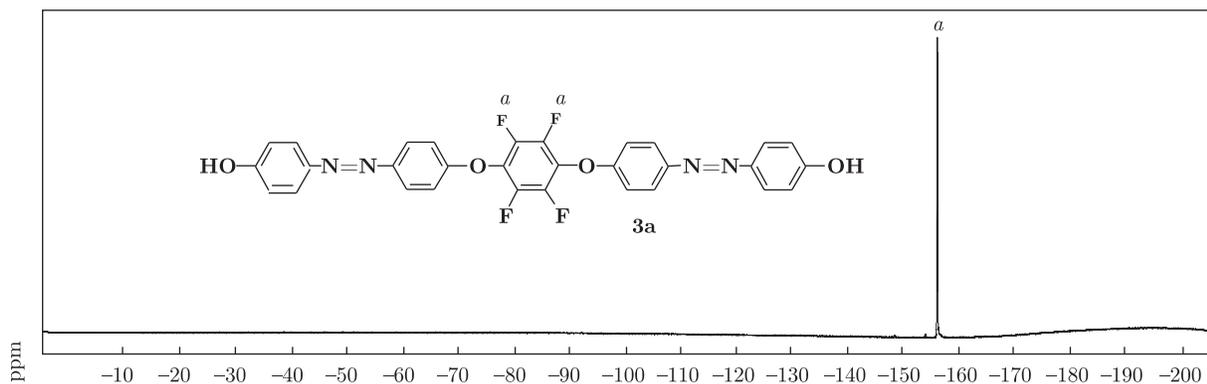


Рис. 2.  $^{19}\text{F}$  ЯМР-спектр бисфенола **3a**

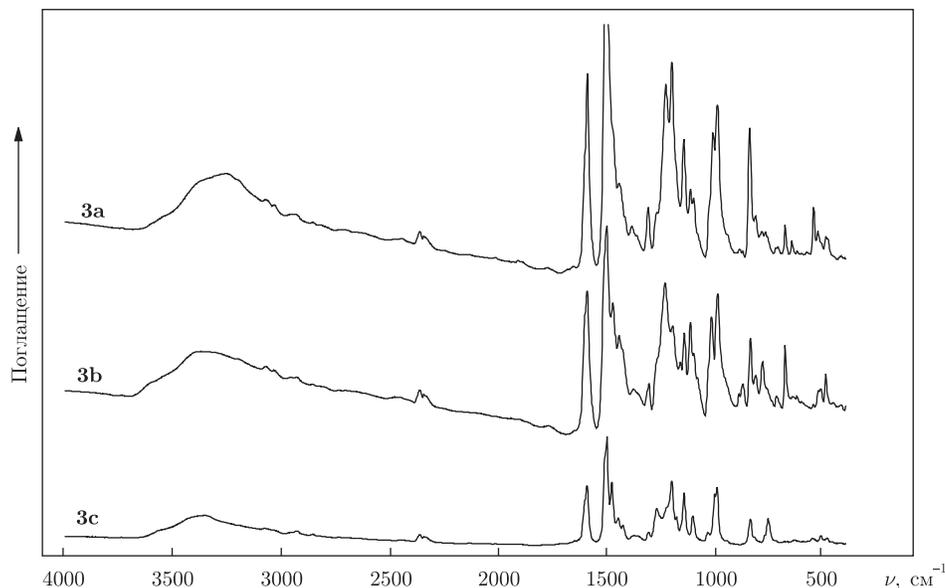


Рис. 3. ИК-спектры Фурье бисфенолов **3a–3c**

одного дублета, отвечающего протонам *d*, остальные шесть протонов (*c* и *d*) находятся в одной области и образуют мультиплет (7,62 м.д.). Расположение азогрупп бисфенола **3c** в *орто*-положении не вызывает наложения сигналов протонов. Поэтому, как и следовало ожидать, четыре протона *c* дают два дублета, а четыре протона *d* — два триплета.

Соединения **3a–3c** на спектрах  $^{19}\text{F}$  ЯМР содержат один синглет от четырех эквивалентных атомов фтора (в качестве примера приведен спектр соединения **3a** на рис. 2).

В ИК-спектрах синтезированных бисфенолов **3a–3c** (рис. 3) присутствуют полосы поглощения в области  $1229\text{--}1270\text{ см}^{-1}$ , что обусловлено наличием групп  $\text{Ar-O-Ar}$ . Деформационные плоскостные и внеплоскостные колебания ароматических колец представлены большим количеством полос во всей области  $500\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ . Это плоскостные колебания самого кольца ( $1589\text{--}1590\text{ см}^{-1}$ ), а также внеплоскостные колебания связей  $\text{Ar-H}$  ( $1100\text{--}1510$  и  $600\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ). Полосы поглощения при  $1500\text{--}1502\text{ см}^{-1}$  характеризуют присутствие групп  $\text{C-F}$  в составе синтезированных соединений.

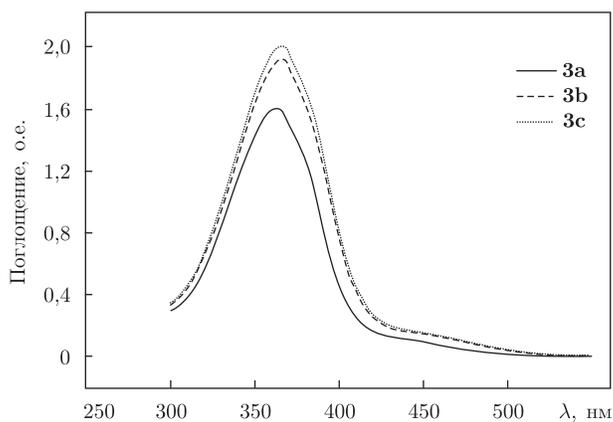


Рис. 4. УФ-спектры бисфенолов **3a–3c**

Валентные колебания связи Ar–OH находятся в области  $1306\text{--}1309\text{ см}^{-1}$ , тогда как широкие полосы на спектрах при  $3100\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии гидроксильных групп. Идентифицировать полосу азогруппы с помощью ИК-спектров не удалось, так как она слабая и перекрывается полосами поглощения ароматических колец, а в симметрических структурах вообще может отсутствовать.

На УФ-спектрах бисфенолов наблюдаются интенсивные пики, соответствующие  $\pi\text{--}\pi^*$  электронным переходам азобензольных фотохромов (рис. 4). Данные УФ спектроскопии показывают, что синтезированные азосодержащие соединения **3a–3c** находятся в стабильной *транс*-форме.

Известно, что фенол сочетается с солями диазония в основном в *пара*-положении, однако в небольшом количестве азосочетание может происходить и в *орто*-положении [14]. С помощью масс-спектрологии установлено, что в полученных продуктах **3a–3c** содержится два вещества с одинаковой молекулярной массой в соотношении около 94 : 6, что указывает на присутствие в продуктах смеси *пара*- и *орто*-изомеров соответственно.

Азосодержащие бисфенолы **3a–3c** хорошо растворимы в диметилформаиде, диметилацетаиде, тетрагидрофуране, N-метилпирролидоне, ацетоне, метиленхлориде.

Согласно данным термогравиметрического анализа, синтезированные бисфенолы **3a–3c** характеризуются интенсивной 10%-й потерей массы в диапазоне температур от 280 до 310 °С, что отвечает разложению азогрупп. Это открывает возможность использования данных мономеров в реакциях высокотемпературной поликонденсации. Быстрая потеря массы бисфенолов **3a–3c** происходит при их нагревании выше 450 °С, вследствие разрушения эфирных ароматических связей. Такой двухстадийный механизм потери массы аналогичен и для полимеров, в составе которых содержатся азогруппы [2].

Таким образом, показана возможность получения новых фторосодержащих бисфенолов с высокими выходами, которые содержат две симметричные азогруппы. Установлено, что азосочетание диаминов **1a–1c** с фенолом происходит в *пара*-положении и в значительно меньшей степени в *орто*-положении. Наличие двух гидроксильных групп открывает возможность использования таких соединений в макромолекулярной химии для синтеза широкого спектра фторосодержащих полимеров (полиарилаты, полиарилэферы, полиуретаны, полиимиды и др.), а присутствие атомов фтора и азогрупп может придать им новые свойства.

1. Wei W., Tomohiro T., Kodaka M., Okuno H. Selective synthesis and kinetic measurement of 1 : 1 and 2 : 2 cyclic compounds containing 1, 4, 7, 10-tetraazacyclododecane and azobenzene units // J. Org. Chem. – 2000. – **65**, No 26. – P. 8979–8987.
2. Sava I., Resmerita A.-M., Lisa G. et al. Synthesis and photochromic behavior of new polyimides containing azobenzene side groups // Polymer. – 2008. – **49**, No 3. – P. 1475–1482.
3. Takafuji M., Shirotsaki T., Yamada T. et al. Dendritic cyclotriphosphazene derivative with hexakis(alkyl-azobenzene) substitution as photosensitive trigger // Heterocycles. – 2004. – **63**, No 7. – P. 1563–1572.
4. Shinkai S., Honda Y., Minami T. et al. Photoresponsive crown ethers. 9. Cylindrical and plane crown ethers with azobenzene segments as a light-switch functional group // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1983. – **56**, No 6. – P. 1700–1704.
5. Li Q., Li Z., Ye C., Qin J. New indole-based chromophore-containing main-chain polyurethanes: architectural modification of isolation group, enhanced nonlinear optical property, and improved optical transparency // J. Phys. Chem. B. – 2008. – **112**, No 16. – P. 4928–4933.
6. Casalboni M., Caruso U., De Maria A. et al. New polyurethanes and polyesters for second-order nonlinear optical applications // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. – 2004. – **42**, No 10. – P. 3013–3022.
7. Li Q., Li Z., Zeng F. et al. From controllable attached isolation moieties to possibly highly efficient nonlinear optical main-chain polyurethanes containing indole-based chromophores // J. Phys. Chem. B. – 2007. – **111**, No 3. – P. 508–514.
8. Lu Z., Shao P., Li J. et al. Two novel fluorinated poly(arylene ether)s with pendant chromophore for second-order nonlinear optical application // Macromolecules. – 2004. – **37**, No 19. – P. 7089–7096.
9. Li Z., Yu G., Hu P. et al. New azo-chromophore-containing hyperbranched polytriazoles derived from AB<sub>2</sub> monomers via click chemistry under copper(I) catalysis // Ibid. – 2009. – **42**, No 5. – P. 1589–1596.
10. Sugiyama K., Shiraishi K. Thermal properties of liquid-crystalline polyitaconates with paired mesogens // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1991. – **64**, No 5. – P. 1715–1717.
11. Lee K.-S., Lee J.-S. Synthesis of highly fluorinated poly(arylene ether sulfide) for polymeric optical waveguides // Chem. Mater. – 2006. – **18**, No 18. – P. 4519–4525.
12. Бородин А. Е., Малмиченко Б. Ф. Ароматические фторированные диамины // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1978. – № 8. – С. 710–712.
13. Билая Е. Е., Обушак Н. Д., Гануцак Н. И. Взаимодействие  $\alpha, \beta, \beta$ -трифторстирола с хлоридами 4,4'-бисдiazонийдиарилов // Журн. орг. хим. – 1994. – **30**, No 3. – С. 401–403.
14. Zollinger H. Diazo chemistry I: aromatic and heteroaromatic compounds. – New York etc.: VCH, 1994. – 453 p.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений НАН Украины, Киев  
Институт фармакологии и токсикологии  
АМН Украины, Киев

Поступило в редакцию 23.10.2009

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

### Synthesis of fluorinated bisphenols with azo groups

*Fluorine-containing bisphenols with two azogroups in composition are obtained by diazotization of fluorine-containing aromatic isomeric diamines and by their following azocoupling reaction with phenol.*