

Lauma Laipniece

**DENDRONIZĒTU NELINEĀRI OPTISKO
AZOHROMOFORU SINTĒZE UN PĒTĪJUMI**

Promocijas darba kopsavilkums

**SYNTHESIS AND STUDIES OF DENDRONIZED
NONLINEAR OPTICAL AZOCHROMOPHORES**

Summary of the Doctoral Thesis



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Lietišķās ķīmijas institūts

RIGA TECHNICAL UNIVERSITY

Faculty of Materials Science and Applied Chemistry

Institute of Applied Chemistry

Lauma Laipniece

Doktora studiju programmas “Ķīmija” doktorante

Doctoral Student of the Study Programme “Chemistry”

**DENDRONIZĒTU NELINEĀRI OPTISKO
AZOHROMOFORU SINTĒZE UN PĒTĪJUMI**

Promocijas darba kopsavilkums

**SYNTHESIS AND STUDIES OF DENDRONIZED
NONLINEAR OPTICAL AZOCHROMOPHORES**

Summary of the Doctoral Thesis

Zinātniskais vadītājs / Scientific supervisor
profesors *Dr. habil. chem.* / Professor *Dr. habil. chem.*

VALDIS KAMPARS

Zinātniskais vadītājs / Scientific supervisor
profesors *Dr. chem.* / Professor *Dr. chem.*

VALDIS KOKARS

RTU Izdevniecība / RTU Press

Rīga 2023 / Riga 2023

Laipniece, L. Dendronizētu nelineāri optisko azohromoforu sintēze un pētījumi. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 80 lpp.

Laipniece, L. Synthesis and Studies of Dendronized Nonlinear Optical Azochromophores. Summary of the Doctoral Thesis. Riga: RTU Press, 2023. – 80 p.

Iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes “RTU P-01” 2023. gada 7. februāra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/37

Published in accordance with the decision of the RTU Promotion Council “RTU P-01” of 7 February 2023, Minutes No. 04030-9.1/37

Promocijas darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projektā Nr. 8.2.2.0/18/A/017 “Rīgas Tehniskās universitātes akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās”.

This work has been supported by the European Social Fund within the Project No. 8.2.2.0/18/A/017 “Strengthening of Academic Staff of Riga Technical University in Strategic Specialization Areas” of the Specific Objective 8.2.2 “To Strengthen Academic Staff of Higher Education Institutions in Strategic Specialization Areas” of the Operational Programme “Growth and Employment”.

NATIONAL
DEVELOPMENT
PLAN 2020



EUROPEAN UNION
European Social
Fund

INVESTING IN YOUR FUTURE

<https://doi.org/10.7250/9789934229053>

ISBN 978-9934-22-905-3 (pdf)

PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2023. gada 18. maijā plkst. 14 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors *Dr. chem.* Māris Turks,
Rīgas Tehniskā universitāte

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Aivars Vembris,
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Vadošā pētniece *Dr. chem.* Aiva Plotniece,
Latvijas Organiskās sintēzes institūts, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājusi šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Lauma Laipniece

(*paraksts*)

Datums:

Promocijas darbs ir sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa ar kopsavilkumu latviešu un angļu valodā. Promocijas darbs ietver četrus rakstus, kas publicēti zinātniskajos žurnālos, un divas publikācijas konferenču ziņojumu izdevumos (*proceedings*). Raksti zinātniskajos žurnālos, kā arī publikācijas konferenču ziņojumu izdevumos ir angļu valodā, to kopējais apjoms, ieskaitot pielikumus, ir 72 lpp.

SATURS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI	5
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	6
Tēmas aktualitāte	6
Pētījuma mērķis un uzdevumi	7
Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti	7
Darba struktūra un apjoms.....	8
Darba aprobācija un publikācijas.....	8
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	11
1. Dendrimēri ar azobenzola kodolu.....	11
1.1. Dendrimēru uzbūve un sintēzes paņēmieni	11
1.2. Dendrimēru ar azobenzola kodolu sintēze	12
1.3. Dendrimēru ar azobenzola kodolu īpašības	14
2. Dendronizēti monoazohromofori.....	18
2.1. Dendronizētu azohromoforu sintēze	18
2.2. Ar-Ar ^F mijiedarbību konstatēšana	24
2.3. Termiskās īpašības	25
2.4. Optiskās īpašības.....	27
2.5. Nelineārās optiskās īpašības.....	29
3. Poliazohromoforu organiskie molekulārie stikli	32
3.1. Poliazohromoforu dendronu sintēze	32
3.2. Poliazohromoforu dendronu īpašības	33
SECINĀJUMI	37
PATEICĪBAS	38
LITERATŪRAS SARAKSTS	39

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

ε	molārais ekstinkcijas koeficients
λ_{\max}	absorbcijas maksimuma viļņa garums
AEŠH	augsti efektīvā šķidrumu hromatogrāfija
Ar-Ar ^F	aromātiskie-perfluoraromātiskie fragmenti
d_{31}	nelineāri optiskais koeficients, kas noteikts, mērot otrās harmonikas ģenerācijas intensitāti p polarizētai gaismai, apstarojot paraugu ar s polarizētu gaismu
d_{33}	nelineāri optiskais koeficients, kas noteikts, mērot otrās harmonikas ģenerācijas intensitāti p polarizētai gaismai, apstarojot paraugu ar p polarizētu gaismu
$d_{33}(0)$	nelineāri optiskais koeficients d_{33} ekstrapolēts uz nulles frekvenci
DBU	1,8-diazabicyklo[5.4.0]undec-7-ēns
DCC	<i>N,N'</i> -dicikloheksilkarbodiimīds
DCM	dihlormetāns
DIAD	diizopropilazodikarboksilāts
DIPEA	diizopropiletilamīns
DMAP	4-(dimetilamino)piridīns
DMF	<i>N,N</i> -dimetilformamīds
DMSO	dimetilsulfoksīds
DSC	diferenciālā skenējošā kalorimetrija
EtOBz	etilbenzoāts
IPB	1,3-dioksa-2-(piridīnij-1-il)-2,3-dihidro-1 <i>H</i> -indēn-2-īds jeb 1,3-indāndionilpiridīnija betaīns
KMR	kodolu magnētiskā rezonanse
Ms	metānsulfonil- jeb mezil-
MS	masspektrometrija
n_{1064} un n_{532}	gaismas laušanas koeficienti norādītajā gaismas viļņa garumā
NLO	nelineārā optika / nelineāri optisks
PPTS	piridīnija p -toluolsulfonāts
SHI	otrās harmonikas ģenerācijas intensitāte
S _N Ar	nukleofilā aromātiskā aizvietošana
TBAB	tetrabutilamonija bromīds
THF	tetrahidrofurāns
THP	tetrahidro-2 <i>H</i> -pirān-2-il-
Trt	trifenilmetil- jeb tritil-
T_d	termiskā stabilitāte – temperatūra, kad termogravimetriskajā analīzē parauga masa samazinājusies par 5 %
T_g	stiklošanās temperatūra
$T_{\text{kuš}}$	kušanas temperatūra
TGA	termogravimetriskā analīze
T_{SHI50}	temperatūra, pie kuras, paraugu sildot, SHI samazinās par 50 % no sākotnējās intensitātes

PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte

Organisko nelineāri optisko (NLO) hromoforu sintēze un uz to bāzes veidoto materiālu īpašības pieder vienam no modernākajiem pētījumu virzieniem – elektrooptisko materiālu un informācijas nesēju izstrādei komunikāciju un fotonikas nozarēs. Jauni organiskie NLO materiāli, arī uz azohromoforu bāzes izstrādātie, ļautu izveidot vēl efektīvākas informācijas tehnoloģiju iekārtas, piemēram, elektrooptiskos modulatorus, kas varētu būt potenciāli labāki par pašlaik esošajām šāda veida iekārtām uz neorganisko materiālu bāzes [1–3]. Organisko NLO materiālu galvenā sastāvdaļa ir polāra hromofora fragments, kas kovalenti saistīts polimēra virknē vai molekulāra hromofora veidā ir dopēts polimērā. Tas var būt arī kovalenti saistīts dendrimērā vai veidot organiskos molekulāros stiklus – cietus amorfus materiālus, kas veidoti no viena organiskā savienojuma molekulām. Polārais hromofors ir molekula vai tās daļa, ko veido elektronu donors un elektronu akceptors fragments, kas ar konjugētu π elektronu tiltiņu ir savstarpēji kovalenti saistīti, jeb D– π –A tipa hromofors, dēvēts arī par *push-pull* hromoforu. Organiskos NLO hromoforus var modificēt, lai panāktu uz to bāzes izgatavoto materiālu vieglāku apstrādi un nodrošinātu atbilstību piecām galvenajām prasībām: vairākas reizes augstāki NLO koeficienti nekā neorganiskajiem materiāliem, lieli gaismas laušanas koeficienti, lieliska optiskā caurlaidība, ilglaicīga necentrosimetriski orientēto dipolu stabilitāte un augsta fotoķīmiskā stabilitāte ierīces lietošanas apstākļos [1, 4, 5].

Otrās kārtas NLO efekts ir novērojams tikai materiālam ar necentrosimetriski orientētiem hromofora dipoliem, ko visbiežāk panāk, iedarbojoties uz materiālu ar optisko vai elektrisko lauku. Tomēr D– π –A tipa hromoforiem visbiežāk ir lieli dipolmomenti, un notiek dipolu relaksācija centrosimetriska sakārtojuma virzienā, samazinot vai dzēšot NLO efektu [1, 6]. Tādējādi, lai saglabātu polāro kārtību, amorfajam NLO materiālam ir jābūt ar pēc iespējas augstāku stiklošanās temperatūru (T_g), hromofori ir jāizolē cits no cita, lai samazinātu elektrisko dipolu atgrūšanos [1, 6], vai arī jāizmanto piemērotas starpmolekulāras mijiedarbības starp molekulu fragmentiem, lai iesaldētu hromoforu savstarpējo novietojumu pēc orientēšanas [1]. Cits šo moderno materiālu NLO koeficienta paaugstināšanas ceļš ir tādu NLO hromoforu veidošana, kuru summārie dipolmomenti nebūtu lieli pat pie ļoti augstiem hiperpolarizējamības raksturojumiem, ko var panākt, izmantojot divus hromoforus ar pretēji vērštiem fragmentu dipolmomentu vektoriem, bet vienādi vērštiem hiperpolarizējamības vektoriem. Šis ceļš var efektīvi samazināt visas molekulas dipolmomentu, molekulu atgrūšanos un tieksmi veidot centrosimetriski orientētas struktūras amorfā organiskā molekulārā stikla fāzē [7, 8].

Zināms, ka molekulu perfluoraromātiskie fragmenti spēcīgi mijiedarbojas ar aromātiskajiem fragmentiem kristālos, šķidrājos kristālos, supramolekulārajās nanošķīdriņās, hidrogēlos un pat šķīdumos [9]. Aromātisko-perfluoraromātisko (Ar–Ar^F) fragmentu mijiedarbību var izmantot, lai iegūtu necentrosimetriski sakārtotas amorfas struktūras pēc orientēšanas un līdz ar to palielinātu to NLO īpašības [1, 4, 6, 10–13]. Dendrimēra un dendrona sintēzi izmanto, lai iegūtu struktūras ar telpiski izolētu hromoforu, kam piemīt liels dipolmoments, un uzlabotu materiāla termiskās īpašības [1, 4, 14, 15]. 1,2-Difenildiazēna jeb

azobenzola atvasinājumus ar dendroniem un dendrimēriem var kovalenti saistīt savā starpā dažādos veidos [16]: azobenzola fragmentu var kovalenti iekļaut dendrona vai dendrimēra kodolā, perifērijā vai viscaur dendrimēra zarojumā. Ar-Ar^F mijiedarbību izmantošanu un dendronu ievadīšanu molekulā var summēt, izmantojot dendronus ar aromātisko un pentafluorfenilfragmentu, lai palielinātu organisko molekulāro stiklu NLO koeficientus un orientācijas stabilitāti [10–12].

NLO īpašības vairumā gadījumu ir pētītas dendrimēriem, kas satur D- π -A tipa azobenzola fragmentus visā dendrimēra zarojumā [17–21]. Apjomīgi pētījumi par D- π -A tipa azobenzola NLO dendrimēriem veikti profesora *Zhen Li* grupā [6, 13, 15, 22–33]. Viņi arī konstatējuši NLO īpašību pastiprināšanos azobenzola dendronos un dendrimēros, izmantojot Ar-Ar^F mijiedarbības [13, 24–26]. D- π -A tipa azohromoforus saturoši NLO materiāli iepriekš nav pētīti, ja hromofors ir kovalenti saistīts dendrimēra vai dendrona kodolā.

Pētījuma mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir iegūt un raksturot jaunus, dendronizētus, organiskajiem NLO materiāliem izmantojamus D- π -A tipa azohromoforu atvasinājumus, izmantojot dendrona fragmentus ar apjomīgiem aromātiskiem un/vai perfluoraromātiskiem fragmentiem. Papildu mērķis ir sasniegt atbilstošas materiālu īpašības – stiklošanās temperatūru virs 100 °C [5] un NLO koeficienta d_{33} vērtību virs 25,2 pm·V⁻¹, kas pārspētu visefektīvāko no četriem visbiežāk lietotajiem neorganiskajiem kristāliem LiNbO₃ [34].

Darba mērķa īstenošanai definēti šādi uzdevumi:

- 1) veikt struktūras dizainu un sintezēt dendronizētus vienu vai vairākus azobenzola fragmentus saturošus savienojumus, kam piemīt organisko molekulāro stiklu īpašības;
- 2) raksturot sintezēto savienojumu un materiālu termiskās, optiskās un NLO īpašības;
- 3) izziņāt sakarības starp sintezēto savienojumu ķīmisko struktūru un to fizikālajām īpašībām, akcentējot NLO īpašības.

Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Promocijas darbā izstrādātas trīs pieejas D- π -A tipa azohromoforu saturošu organisko NLO materiālu sintēzei. Pirmkārt, iegūti azobenzola kodola dendrimēri, no kuriem veidotajos NLO materiālos azohromoforu fragmenti cits no cita ir atdalīti ar dendrimēra zarojumu, nepieļaujot centrosimetrisko hromofora sakārtošanos pēc tā orientēšanas elektriskajā laukā. Otrkārt, izmantota fenilgrupas un pentafluorfenilgrupas saturošo dendronizējošo fragmentu Ar-Ar^F mijiedarbība, lai stabilizētu amorfo fāzi organiskajam molekulārajam stiklam pēc tā hromoforu orientēšanas elektriskajā laukā. Treškārt, veikta vairāku kovalenti saistītu hromoforu saturoša organiskā molekulārā stikla summārā dipolmomenta samazināšana, vienlaikus palielinot molekulāro hiperpolarizējamību.

Promocijas darbā aprakstīti jauni dendronizēti hromofori, kuru sintēzē izmantoti 4-amino-4'-nitroazobenzols un 3,5-bis(2-hidroksietoksi)benzoksābes vai 3,5-dibenziloksibenzoksābes esteri un to atvasinājumi kā dendronizējošie fragmenti. Sintezēto savienojumu struktūrās

iekļautas arī telpiski apjomīgās tritilgrupas, kas veicina cietas amorfās fāzes veidošanu vienkomponenta organiskajam molekulārajam stiklam. Sintezēti azobenzola atvasinājumi ar vienu vai vairākām pentafluorfenilgrupām, kas spēj veidot iekšmolekulārus vai starpmolekulārus kompleksus ar aromātiskajiem fragmentiem, stabilizējot necentrosimetrisko kārtību pēc molekulu orientēšanas elektriskajā laukā un paaugstinot NLO parametrus. Ar rentgenstruktūranalīzes metodi pirmo reizi parādīta iekšmolekulāra Ar-Ar^F mijiedarbība liela dendronizēta NLO aktīva azohromofora kristālā, novērojama pentafluorfenilgrupas sadarbība ar azobenzola fragmentu. Pentafluorfenilfragmentus saturošo savienojumu optiskajās īpašībās novērota Ar-Ar^F mijiedarbība, kas sasaucas ar rentgenstruktūranalīzes rezultātiem. Sintezēti dendroni, kovalenti saistot azohromoforu ar indāndionilpiridīnija betaīnu vai citu azohromoforu ar pretēji vēršiem fragmentu dipolmomentiem.

Noteiktas visu sintezēto savienojumu stiklošanās, kušanas un sadalīšanās temperatūras un raksturota molekulas dendronu fragmentu un gala grupu ietekme uz savienojumu stiklošanās un sadalīšanās temperatūrām. Tika noteiktas sintezēto savienojumu NLO īpašības: NLO koeficienti d_{31} un d_{33} , kas noteikti, mērot otrās harmonikas ģenerācijas intensitāti (*SHI*) p polarizētai gaismai, apstarojot paraugu attiecīgi ar s vai p polarizētu gaismu, un NLO īpašību saglabāšanās, karsējot paraugu. Konstatēts, ka atsevišķu molekulas fragmentu savstarpējas mijiedarbības rezultātā NLO īpašības var tikt gan uzlabotas, ja tiek stabilizēta necentrosimetriskā hromoforu kārtība, gan būtiski pasliktinātas, kad tiek stabilizēta centrosimetriska hromoforu kārtība. Pētīto D- π -A tipa azohromofora fragmentu NLO īpašību un mijiedarbības veicinošo molekulas fragmentu sinerģijas dēļ tika iegūti 15 dendronizēto azohromoforu paraugi, no kuriem astoņu savienojumu paraugiem NLO koeficienti pārsniedz plaši izmantotā LiNbO₃ ($d_{33} = 25,2 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$) vērtību.

Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa par azobenzolu saturošu dendrimēru sintēzi un struktūras, optisko, termisko un NLO īpašību pētījumiem. Promocijas darbs apkopo sešas oriģinālpublikācijas *SCOPUS* un/vai *Web of Science* indeksētos zinātniskajos žurnālos un konferenču rakstu krājumos.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti publicēti čeros zinātniskajos rakstos un divos pilna teksta konferenču rakstos. Pētījumu rezultāti prezentēti 10 konferencēs, piedaloties ar 12 konferenču tēzēm.

Zinātniskās publikācijas

1. **L. Laipniece**, V. Kampars, S. Belyakov, A. Bundulis, A. Tokmakovs, M. Rutkis. Utilization of amorphous phase forming trityl groups and Ar-Ar^F interactions in synthesis of NLO active azochromophores. *Dyes Pigm.*, **2022**, *204*, 110395.

2. **L. Laipniece**, V. Kampars, S. Belyakov, A. Tokmakovs, E. Nitiss, M. Rutkis. Dendronized azochromophores with aromatic and perfluoroaromatic fragments: Synthesis and properties demonstrating Ar-Ar^F interactions. *Dyes Pigm.*, **2019**, *162*, 394–404.
3. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis and Thermal Properties of Azobenzene Core Polyester Dendrimers with Trityl Groups at the Periphery. *Key Eng. Mater.*, **2018**, *762*, 171–175.
4. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis, thermal and light absorption properties of push-pull azochromophores substituted with dendronizing phenyl and perfluorophenyl fragments. *Main Group Chem.*, **2015**, *14*, 43–58.
5. K. Traskovskis, E. Zarins, **L. Laipniece**, A. Tokmakovs, V. Kokars, M. Rutkis. Structure-dependent tuning of electro-optic and thermoplastic properties in triphenyl groups containing molecular glasses. *Mat. Chem. Phys.*, **2015**, *155*, 232–240.
6. A. Tokmakovs, M. Rutkis, K. Traskovskis, E. Zariņš, **L. Laipniece**, V. Kokars, V. Kampars. Nonlinear Optical Properties of Low Molecular Organic Glasses Formed by Triphenyl Modified Chromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2012**, *38*, 012034.

Konferenču tēzes, kurās atspoguļoti darba rezultāti

1. **L. Laipniece**, V. Kampars, A. Tokmakovs, A. Bundulis, M. Rutkis. Structurally perfect glassy azobenzene core first generation dendrimer and its non-linear optical properties. In: *Materials Science and Applied Chemistry 2019 Programme and Abstracts book*, Latvia, Riga, 24 October, 2019. Riga: <http://msac.rtu.lv/>, 2019, pp. 38.
2. **L. Laipniece**, V. Kampars, A. Ozols, P. Augustovs. Synthesis of Dendronized Chromophores and Holographic Recording in the Chromophores Containing Samples. In: *Abstracts of the 32nd Scientific Conference*, Latvia, Riga, 17–19 February, 2016. Riga: Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 2016, pp. 120.
3. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis of dendronized azobenzene 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl ether. In: *Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–16 October, 2015. Riga: RTU Press, 2015, pp. 18.
4. **L. Laipniece**, V. Kampars. Light Absorption and Thermal Properties of Dendronized Azochromophores with Benzyl and 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl Fragments. In: *Developments in Optics and Communications 2013, Book of Abstracts*, Latvia, Riga, 10–12 April, 2013. Riga: University of Latvia, 2013, pp. 128–129.
5. Z. Kalniņa, A. Tokmakovs, I. Mihailovs, K. Traskovskis, **L. Laipniece**, M. Rutkis. Thermo-induced non-centrosymmetric crystal growth in glassy thin films of azobenzene chromophore. In: *Book of Abstracts of the 15-th International Conference-School Advanced Materials and Technologies*, Lithuania, Palanga, 27–31 August, 2013. Kaunas: 2013, pp. 117.
6. A. Tokmakovs, M. Rutkis, K. Traskovskis, E. Zarins, **L. Laipniece**, V. Kokars, V. Kampars. Nonlinear optical properties of low molecular organic glasses formed by

- triphenyl modified chromophores. In: *Book of abstracts. International conference Functional materials and nanotechnologies 2012 (FM&NT-2012)*, Latvia, Riga, 17–20 April, 2012. Riga: 2012, pp. 196.
7. A. Tokmakovs, M. Rutkis, K. Traskovskis, E. Zarins, **L. Laipniece**, V. Kokars, V. Kampars. Properties of EO Active Molecular Glasses Based on Indandione and Azobenzene Chromophores. In: *Book of Abstracts of the 14-th International Conference-School. Advanced Materials and Technologies*; Lithuania, Palanga, 27–31 August, 2012. Palanga: 2012, pp. 96.
 8. V. Kampars, P. Pastors, J. Kreicberga, **L. Laipniece**, I. Neibolte, M. Plotniece, K. Teivena, R. Kampare. Nonlinear Optical Chromophores with 1,3-Indanedione Moiety. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Digest*; Latvia, Riga, 11–12 October, 2012. Riga: RTU, 2012, pp. 227.
 9. **L. Laipniece**, V. Kampars. Azobenzene Core Dendrimers with Trityl Groups in the Periphery. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Digest*, Latvia, Riga, 11–12 October, 2012. Riga: RTU, 2012, pp. 229.
 10. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis of Dendronized Azochromophores with Benzyl and 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl Fragments. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute / RTU Alumni: Digest*, Latvia, Riga, 11–12 October, 2012. Riga: RTU, 2012, pp. 230.
 11. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis of azobenzene derivatives for research of arene-perfluoroarene interactions. In: *Abstracts of the 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University. Section: Material Science and Applied Chemistry*, Latvia, Riga, 13–15 October, 2011. Riga: RTU Publishing House, 2011, pp. 20.
 12. V. Kampars, J. Kreicberga, P. Pastors, M. Roze, S. Gaidukovs, K. Balodis, M. Plotniece, J. Sirotkina, **L. Laipniece**, N. Kiričenko, K. Pīterāne, L. Vesjolaja, G. Bērziņa, B. Turovska, I. Muzikante, M. Rutks. Jaunu organisko hromoforu sintēze un to raksturojumi. No: *Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III un Letonikas IV kongress „Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte”. Sekcija „Tehniskās zinātnes”. Tēžu krājums*; Latvija, Rīga, 24.–27. oktobris, 2011. Rīga: RTU Izdevniecība, 2011, 90. lpp.

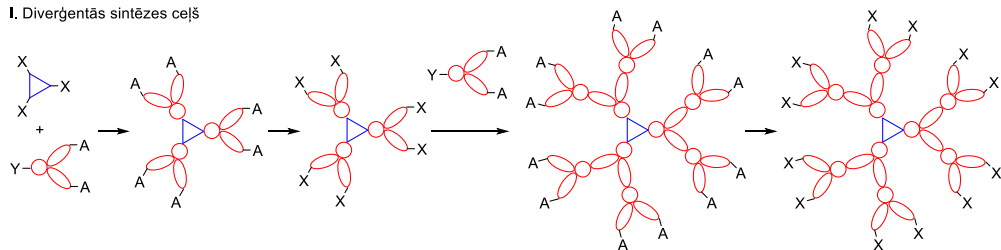
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

1. Dendrimēri ar azobenzola kodolu

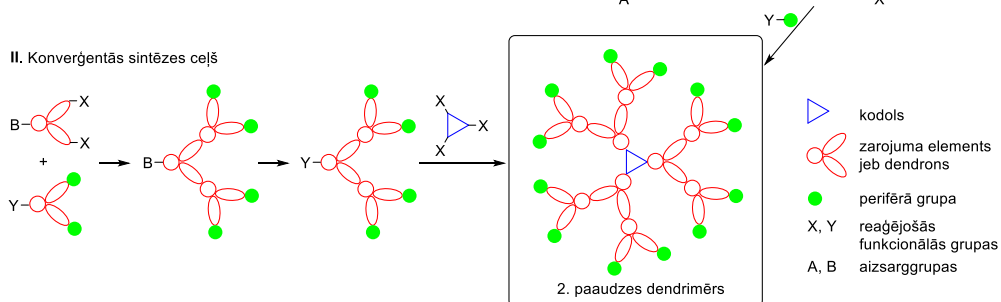
1.1. Dendrimēru uzbūve un sintēzes paņēmieni

Dendrimēri ir regulāri sazarotas makromolekulas ar skaidri definētu struktūru, kas nosaka molekulas sfērisku, tukšumus saturošu formu un raksturīgas fizikālās īpašības [35]. Dendrimēru iegūst vairākās secīgās reakcijās, lielākā daļa sintēzes paņēmienu saistīti ar pastāvīgu dendrimēra augšanas un funkcionālo grupu nomaiņas reakciju virkni, lai izvairītos no nekontrolējamas polimerizācijas. Dendrimēram ir trīs raksturīgi uzbūves elementi: centrālā daļa jeb kodols (\triangle), zarojums (☞) un gala grupas jeb perifērija (A, B, X, Y, \bullet) (1. att.) [35]. Viena veida dažāda izmēra dendrimērus iedala paaudzēs $G1$, $G2$, $G3$ utt. (angļu val. – *generation*), atbilstošā kontekstā dendrimēra kodols nereti iegūst nulles paaudzes $G0$ apzīmējumu. Ir divas klasiskās dendrimēru sintēzes metodes: diverģentā un konverģentā [35, 36].

I. Diverģentās sintēzes ceļš



II. Konverģentās sintēzes ceļš



1. att. Shematisks otrās paaudzes ($G2$) dendrimēra struktūras un tā diverģentās (I) un konverģentās (II) sintēzes ceļu attēlojums [35].

Vēsturiski pirmā dendrimēru sintēzē tika izmantota diverģentā metode (1. att. I), kurā molekulu veido, sākot ar kodolu, pēc tam pievienojot vienu kārtu monomēru ar ķīmiski inertām perifērijas grupām, ko vēlāk aktivizē nākamās kārtas pievienošanai. Šos divus soļus atkārto [35]. Dendrimēra perifēriju var funkcionalizēt ar kādām īpašām funkcionālajām grupām vai struktūrām, ko izvēlas atkarībā no plānotajiem pētījumiem vai lietojuma. Perifēro grupu skaits ar katru dendrimēra paaudzi pieaug eksponenciāli, tādēļ potenciāla problēma, nepilnīgi reaģējot perifērijas funkcionālajām grupām, ir struktūras defektu parādīšanās lielu paaudžu

dendrimēriem. Turklāt reakcijas veiksmīgai norisei nepieciešamais reaģentu pārākums var apgrūtināt produktu attīrīšanu [37].

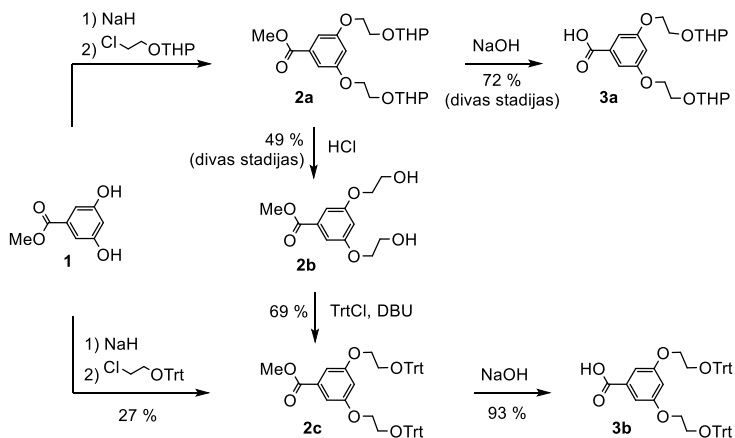
Konverģentajā metodē dendrimēra sintēzi sāk ar perifēriju un beidz ar kodolu (1. att. II). Ārējos slāņus pakāpeniski savieno, iegūstot sazarotas struktūras, ko dēvē par dendroniem. Kad dendroni sasnieguši izvēlēto paaudzi, tos pievieno piemērotam kodolam un iegūst dizainētās paaudzes dendrimēru [35]. Konverģentajā sintēzē ir maza blakusreakciju varbūtība katrā solī, un dendrona augšanā nepieciešamais reaģējošo grupu skaits ir viegli kontrolējams, tāpēc monodispersu dendrimēru sintēze iespējama ar lielāku precizitāti, jo katrā solī attīrīšana ir vienkāršāka nekā diverģentās sintēzes gadījumā [35, 36]. Konverģentās metodes lielākais trūkums ir stēriska kodola funkcionālās grupas aizsegšana lielākās paaudzēs, kas rada ļoti zemu dendrimēru galaproduktu iznākumus [37].

Konverģentās vai diverģentās sintēzes izmantošanu nosaka izvēlētais dendrimēra zarojuma un sintēzes reakcijas veids, perifērijas un kodola funkcionālo grupu stabilitāte un iespējamās blakusreakcijas. Kombinējot un pilnveidojot šīs klasiskās sintēzes stratēģijas, ir radītas arī paātrinātās jeb eksponenciālās lielu dendrimēru sintēzei piemērotas stratēģijas, izmantojot mazāku kopējo reakciju skaitu un iegūstot lielākus iznākumus [36, 38].

1.2. Dendrimēru ar azobenzola kodolu sintēze

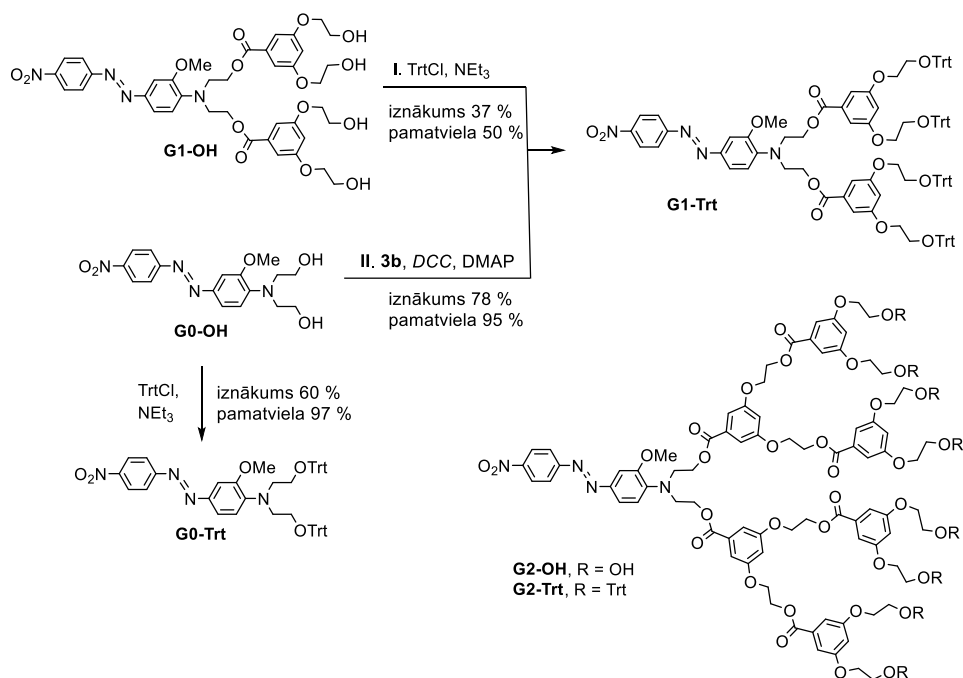
Iepriekšējos pētījumos tika sintezēti dendrimēri ar azobenzola kodolu līdz trešajai paaudzei, diverģentās sintēzes ceļā veidojot poliesteru zarojumu ar gala hidroksigrupām vai tetrahidropirānilgrupām (THP-grupām) [39]. Iegūtajiem dendrimēriem ar THP-grupām tika noteikta otrās kārtas hiperpolarizējamība šķīdumā [40]. Minētie dendrimēri tika iegūti viskozu vasku veidā, kuru stiklošanās temperatūras ir 15–27 °C [39], un tos nevarēja lietot cietu amorfu kārtiņu veidošanai NLO materiāliem. Tritilgrupu (Trt-grupu) ievadīšana organiskos hromoforus saturošajās molekulās sekmē visa savienojuma spēju veidot cietas amorfas kārtiņas [41], tāpēc tika veikta tādas dendrona zarojumu veidojošās molekulas sintēze, kas perifērijā satur Trt-grupas.

Iepriekš tika sintezēti 3,5-bis(2-hidroksietoksi)benzoksābes atvasinājumi **3a** ar THP-aizsarggrupām [39] (2. att.). Pēc analogas shēmas tika veikta dendrona **3b** ar gala Trt-grupām sintēze (2. att.). Vispirms metil-3,5-dihidroksibenzoāts (**1**) tika alkilēts ar 2-(tritoloksi)etilhlorīdu DMF šķīdumā NaH bāzes klātbūtnē, iegūstot savienojumu **2c**, tomēr reakcija notika lēni un ar mazu iznākumu. Visticamāk, stēriski apjomīgā tritilgrupa traucē nukleofilās aizvietošanās reakciju $-CH_2Cl$ fragmentā. Tādēļ tika izmantots cits sintēzes ceļš, un no savienojuma **2a** tika iegūts metil-3,5-bis(2-hidroksietoksi)benzoāts (**2b**), kuru funkcionalizējot ar Trt-grupām, iegūst savienojumu **2c**. Hidrolizējot savienojuma **2c** estera grupu, tika iegūta nepieciešamā tritilētā skābe **3b**.



2. att. 3,5-Dihidroksibenzoskābes atvasinājumu sintēze.

Izmantojot diverģentās sintēzes metodi, dendrimēru perifērās hidroksigrupas tika funkcionālizētas par Trt-grupām. Kodola **G0-OH** un pirmās paaudzes dendrimēra **G1-OH** reakcijā ar tritilhlorīdu piridīnā trietilamīna klātbūtnē attiecīgi tika iegūti produkti **G0-Trt** un **G1-Trt** (3. att.). Savienojums **G0-Trt** attīrīts, to kristalizējot, un iegūts ar vidēju iznākumu un augstu mērķa savienojuma jeb pamatvielas saturu. Paraugu pamatvielas saturs analizēta ar augstas efektivitātes šķīdumu hromatogrāfiju (AEŠH). Nulles paaudzes savienojums **G0-Trt** sintezēts, lai optisko un termisko īpašību pētījumos novērotu tā devēto “dendrimēra efektu”, kas rodas, pievienojot kodolam dendrimēra zarojumus vairākās paaudzēs. Dendrimērs **G1-Trt** tika attīrīts, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju, kur tika novērota Trt-grupu hidrolīze uz silikagela, rezultātā iegūstot tikai 37 % iznākumu un 50 % pamatvielas saturu. Dendrimēra **G1-Trt** paraugā bez mērķa savienojuma arī ir līdzīgas struktūras azosavienojums, kam notikusi vienas Trt-grupas hidrolīze. Analogā veidā no dendrimēra **G2-OH** ar tritilhlorīdu piridīnā trietilamīna klātbūtnē sintezēts dendrimērs **G2-Trt**, bet iegūtais paraugs ir piecu vielu (kopā 70–75 %), kurām ir ļoti līdzīgas struktūras, maisījums. Izolētais maisījums, kas apzīmēts ar **G2-Trt**, satur gan pamatvielu, gan dendrimēru tipa azosavienojumus ar mazāku Trt-grupu skaitu, kas varētu veidoties nepilnīgas hidroksigrupu funkcionālizēšanas dēļ. Vidēji visā dendrimēra **G2-Trt** paraugā pietrūkst vienas Trt-grupas. Funkcionālo grupu attiecība maisījumā esošajām vielām noteikta ar ¹H KMR spektrometriju. Trešās paaudzes dendrimēra ar perifērām Trt-grupām diverģentajā sintēzē tika iegūts paraugs, kas ir ļoti polidisperss vidēji ar sešu no 16 Trt-grupām iztrūkumu, tādēļ iegūtā parauga optiskās un termiskās īpašības promocijas darbā netiks apskatītas.



3. att. Savienojuma **G0-Trt** sintēze un dendrimēru **G1-Trt** diverģentā (I) un konverģentā (II) sintēze. Otrās paaudzes dendrimēru struktūras.

Tika secināts, ka diverģentās sintēzes metodei ir būtisks trūkums – palielinoties gala grupu skaitam, ir grūti nodrošināt to pilnīgu funkcionalizēšanu. Tāpēc dendrimēru ar Trt-grupām perifērijā sintēzi daudz efektīvāk varētu veikt, izmantojot konverģento dendrimēru sintēzes metodi. Skābes **3b** esterificēšanas ar azosavienojumu **G0-OH** reakcijā tika iegūts dendrimērs **G1-Trt** (3. att. II), kas tika attīrīts, izmantojot fracionētu izgulsnēšanu. Izmantojot konverģentās sintēzes paņēmieni, dendrimērs **G1-Trt** tika sintezēts vienā stadijā ar labu iznākumu (78 %) un augstu pamatvielas saturu (95 %), kas noteikts, izmantojot AEŠH un ¹H KMR spektrometriju. Jāatzīmē, ka šī metode ir daudz efektīvāka par iepriekš izmantoto diverģentās sintēzes metodi, kad tas pats dendrimērs **G1-Trt** tika iegūts ar kopējo iznākumu 37 %. Šajā darbā aprakstītie dendrimēri **G1-Trt** un **G2-Trt**, kas iegūti diverģentās sintēzes ceļā, sastāv no vairākām individuālām vielām – pamatvielas un līdzīgas struktūras azosavienojumiem, kas visi satur aktīvo azohromoforu un izolējošo dendrimēra zarojumu, atšķiras tikai precīza perifēro hidroksi- un Trt-grupu attiecība un novietojums. Interesējošās īpašības nosaka visos materiālos esošais azohromofors, tāpēc sintezētie produkti ir izmantojami kā materiāli to turpmākiem optisko, termisko un NLO īpašību pētījumiem.

1.3. Dendrimēru ar azobenzola kodolu īpašības

Sintezētajiem produktiem **G0-Trt**, **G1-Trt**, **G2-Trt** un to prekursoriem **G0-OH**, **G1-OH**, **G2-OH** acetonā gaismas absorbcijas maksimumi (λ_{\max}) un molārie ekstinkcijas koeficienti (ϵ)

atbilst zemākās frekvences lādiņa pārejas joslai (1. tab.). Savienojumu **G0-OH** un **G0-Trt** absorbcijas maksimumi acetona^a ir batohromi nobīdīti attiecībā pret pirmās un otrās paaudzes dendrimēriem (1. tab., 1., 4. rinda), jo trūkst dendrimēra zarojuma un tā veidotās lokālās vides, kas iespaido azohromofora absorbcijas spektru gan ar elektrostatisko mijiedarbību, gan telpiski ierobežojot šķīdinātāja molekulu piekļuvi kodola azohromoforam. Savukārt, analizējot vienas paaudzes dendrimēru ar abām gala grupām datus (1. tab., salīdzinot 2. ar 5. un 3. ar 6. rindu), netika novērota gala grupu ietekme uz absorbcijas maksimumu, kas liecina par to relatīvi tālu novietojumu no azohromofora fragmenta.

1. tabula

Sintezēto dendrimēru un to sintēzē izmantoto izejvielu optiskās un termiskās īpašības

Nr. p. k.	Dendrimērs	$\lambda_{\max, a}$ nm	ϵ, a M ⁻¹ ·cm ⁻¹	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kus}}, ^\circ\text{C}$	$T_d, ^\circ\text{C}$
1.	G0-OH	494	28 200	–	114	245
2.	G1-OH	467	23 400	53	129	289
3.	G2-OH	472	24 500	64	102	300
4.	G0-Trt	490	26 000	73	198	288
5.	G1-Trt	470	22 000	83	–	286
6.	G2-Trt	471	24 500	85	–	294

^a 30 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ acetona šķīdumā.

Tika pētītas arī sintezēto produktu **G0-Trt**, **G1-Trt**, **G2-Trt** un to prekursoru **G0-OH**, **G1-OH**, **G2-OH** termiskās īpašības, izmantojot diferenciālo skenējošo kalorimetriju (*DSC*) un termogravimetrisko analīzi (*TGA*). Termiskā stabilitāte (T_d) noteikta 5 % masas zuduma temperatūrā, kas pirmās un otrās paaudzes dendrimēriem ir lielāka par 285 °C (1. tab.). Azosavienojums **G0-OH** ir kristālisks ar kušanas temperatūru (T_{kus}) 114 °C, stiklošanās temperatūra (T_g) netika novērota arī otrajā karsēšanas etapā pēc straujas izkausētā parauga atdzesēšanas. Azosavienojums **G0-OH** ir arī termiski nestabilākais savienojums no aprakstītajiem, bet Trt-grupu vai dendrimēra zarojuma pievienošana palielina termisko stabilitāti. Dendrimēri ar Trt-grupām **G1-Trt**, **G2-Trt** ir amorfi, jo tiem ir novērojama T_g , bet nav novērojama T_{kus} . Dendrimēri **G1-OH**, **G2-OH** ar hidroksigrupām ir kristāliski, tomēr, izkausētos paraugus strauji atdzesējot, veidojas amorfā cietā fāze un atkārtotā karsēšanā var noteikt T_g . Dendrimēru T_g un T_d palielinās, pieaugot dendrimēra paaudzei sērijas ietvaros, dendrimēriem ar gala Trt-grupām T_g sasniedzot 85 °C. Dendrimēru **G1-Trt** optiskās un termiskās īpašības ir praktiski vienādas neatkarīgi no strukturāli līdzīgo azosavienojumu piejaukuma pakāpes jeb gala Trt- un hidroksigrupu attiecības, tādēļ 1. tabulā parādīti tikai konverģenti iegūtā dendrimēra dati.

Diverģenti un konverģenti sintezētajam dendrimēram **G1-Trt** konstatētas atšķirīgas NLO īpašības, tāpēc radās nepieciešamība atšķirīgi apzīmēt abos sintēzes ceļos iegūtos produktus, sasaistot ar parauga sastāvu. Iespējams, atšķirības noteica izmaiņas perifērijas Trt- un hidroksigrupu savstarpējā attiecībā. Konverģentās sintēzes ceļā iegūtais dendrimēra materiāls apzīmēts ar **G1-Trt-a**, un tas satur pamatvielu jeb mērķa savienojumu ar visām četrām Trt-grupām. Savukārt diverģentās sintēzes ceļā iegūtais dendrimēra materiāls apzīmēts ar

G1-Trt-b, un tas satur divus līdzīgas struktūras azosavienojumus līdzīgās proporcijās, kur vienam ir visas četras Trt-grupas, savukārt otram trīs Trt-grupas un viena hidroksigrupa, kas vidēji dod 3,5 Trt-grupas un pusi hidroksigrupas. Dendrimēra materiāla paraugs **G2-Trt** satur vidēji septiņas Trt-grupas un vienu hidroksigrupu.

NLO īpašības ir mērītas trijiem dendrimēru materiāliem **G1-Trt-a**, **G1-Trt-b** un **G2-Trt**, nosakot otrās harmonikas ģenerācijas intensitāti (*SHI*) šo materiālu plānām amorfām elektriskajā laukā orientētām kārtiņām *Maker fringe* eksperimentā (sadarbības partneri LU Cietvielu fizikas institūtā *Dr. phys. Mārtiņa Rutka* vadībā). Iegūtas lielas NLO koeficienta d_{33} vērtības (2. tab.), kas ir skaidrojamas ar alkoksiaizvietotāju esamību azohromofora donorajā daļā. Visiem paraugiem ir plašas absorbcijas joslas, un absorbcijas maksimums ir novērojams tuvu 500 nm, turklāt absorbcijas joslā ietilpst otrā harmoniskā viļņa garums 532 nm, kas nodrošina NLO efektivitātes rezonanses uzlabošanu. NLO koeficienti ir atkarīgi no frekvences, tāpēc tās ietekmes mazināšanai veikta ekstrapolācija uz nulles frekvenci ($d_{33}(0)$) saskaņā ar divu līmeņu modeli [42]. Amorfā stiklveida kārtiņā dendrimēru materiāliem **G1-Trt-a**, **G1-Trt-b** un **G2-Trt** ir par 14–18 nm batohromi nobīdīti gaismas absorbcijas maksimumi, salīdzinot ar maksimumu acetona šķīdumā, kas liecina par hromofora fragmentu agregāciju cietajā fāzē [43].

2. tabula

Dendrimēru materiālu plāno amorfo kārtiņu NLO īpašības

Nr. p. k.	Dendrimēru materiāls	Trt- un hidroksigrupu attiecība	d_{33} , ^a pm·V ⁻¹	$d_{33}(0)$, ^b pm·V ⁻¹	T_{SHI50} , ^c °C	λ_{max} , ^d nm
1.	G1-Trt-a	4 Trt / 0 OH	73	12	53	485
2.	G1-Trt-b	3,5 Trt / 0,5 OH	125	16	74	488
3.	G2-Trt	7 Trt / 1 OH	167	23	74	488

^a NLO koeficients noteikts pie 532 nm;

^b NLO koeficients ekstrapolēts uz nulles frekvenci;

^c temperatūra, pie kuras *SHI* ir 50 % no sākotnējās intensitātes, paraugu sildot;

^d absorbcijas maksimums mērīts plānai amorfai kārtiņai uz kvarca stikliņa.

Salīdzinot diverģentās sintēzes ceļā iegūtos dendrimēru materiālus **G1-Trt-b** un **G2-Trt** (2. tab., 2. un 3. rindas), redzams, ka otrās paaudzes dendrimēra materiālam **G2-Trt** ir augstākas NLO koeficienta d_{33} vērtības nekā pirmās paaudzes dendrimēra materiālam **G1-Trt-b**. To varētu skaidrot ar labāku azohromofora izolēšanu dendrimēra zarojumā, lielāku brīvību novietoties paralēli orientējošajam elektriskajam laukam, neskatoties uz hromofora koncentrācijas samazināšanos molekulas sastāvā, pieaugot dendrona apjomam molekulā. Salīdzināti arī dendrimēru materiāli **G1-Trt-a** un **G1-Trt-b** ar atšķirīgu gala grupu attiecību (2. tab., 1. un 2. rindas). Dendrimēra materiāls **G1-Trt-a** ar četrām Trt-grupām uzrāda tikai 58 % no NLO koeficienta d_{33} vērtības, salīdzinot ar materiāla **G1-Trt-b** paraugu, kam Trt/OH grupu attiecība ir 3,5/0,5. Atšķirību nevar skaidrot vienīgi ar aktīvā hromofora masas daļas samazināšanos pilnīgākā dendrimēra struktūrā, bet atšķirību varētu skaidrot ar sinerģiju, visiem molekulas fragmentiem savstarpēji mijiedarbojoties. Konverģentās sintēzes paņēmiena izmantošanas mērķis bija ne tikai gala produkta iznākuma palielināšana, bet arī ķīmiski tīrāka

jeb mērķa struktūru vairāk saturoša materiāla iegūšana, kam būtu jādarbojas efektīvāk nekā iepriekš iegūtajam paraugam, kas ir tikai daļēji funkcionalizēts ar Trt-grupām. Pretēji gaidītajam visas NLO īpašības konverģenti iegūtajam dendrimēra materiāla paraugam **G1-Trt-a** (2. tab., 1. rinda) bija vājākas nekā diverģenti iegūtajam paraugam **G1-Trt-b** (2. tab., 2. rinda).

Temperatūra T_{SHI50} ir noteikta NLO eksperimentā, kad, vienlaikus veicot parauga sildīšanu un *SHI* mērīšanu, novēro amorfā materiāla *SHI* samazināšanos uz pusi. Diverģenti iegūto dendrimēru materiālu **G1-Trt-b** un **G2-Trt** (2. tab., 2. un 3. rindas) T_{SHI50} vērtības ir par 8–9 °C mazākas nekā šo materiālu T_g vērtības, ko var skaidrot ar atšķirīgo molekulu sakārtojumu orientētā NLO aktīvā kārtiņā, atļaujot brīvākas hromofora fragmenta kustības nekā no šķīduma izgulsnētā amorfā paraugā. Savukārt dendrimēra paraugam **G1-Trt-a** (2. tab., 1. rinda), kas satur četras Trt-grupas, T_{SHI50} vērtība ir par 30 °C zemāka nekā atbilstošā T_g vērtība, un pat visa NLO aktivitāte ir zudusi pirms T_g sasniegšanas. Iespējams, amorfās fāzes struktūra pēc orientēšanas elektriskajā laukā ievērojami atšķiras no izkusušās amorfās fāzes *DSC* mērījumos, kā rezultātā samazinās nepieciešamais enerģijas daudzums molekulārajām kustībām un viegli notiek dezorientācija. Dendrimēra materiāla paraugam **G1-Trt-b** ar Trt/OH grupu attiecību 3,5/0,5 T_{SHI50} vērtība ir par 20 °C augstāka nekā materiālam **G1-Trt-a** ar četrām Trt-grupām, ko varētu skaidrot ar amorfās fāzes stabilizēšanos, izmantojot brīvās hidroksigrupas un ūdeņraža saites. Līdzīgus secinājumus izdarījuši profesora *Zhen Li* grupas zinātnieki [44]. Iepriekš minētais amorfo fāzi stabilizējošais efekts, visticamāk, ir noteicošais arī lielu NLO koeficientu d_{33} vērtībām. Sintezēto dendrimēru materiālu NLO koeficienti d_{33} ievērojami pārsniedz plaši izmantotā LiNbO₃ kristālu NLO koeficientu vērtības ($d_{33} = 25,2 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ [34]), izmantojot to pašu lāzera starojuma viļņa garumu – 1064 nm. Tomēr ekstrapolētie koeficienti $d_{33}(0)$ ir mazāki par LiNbO₃ kristālu koeficientu vērtību, bet pārsniedz divu citu no biežāk lietotajiem neorganiskajiem kristāliem KTiOPO₄ ($d_{33} = 14,6 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$) un LiB₃O₅ ($d_{33} = 0,04 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$) NLO koeficientu vērtības [34].

Oriģinālpublikācijas par šajā nodaļā aprakstītajiem pētījumiem – 1. un 3. pielikumā.

2. Dendronizēti monoazohromofori

Iepriekšējā nodaļā aprakstītie dendrimēri veidoja materiālus, kas lielākoties sastāvēja no vairākiem azosavienojumiem ar līdzīgu struktūru, tāpēc tika nolemts pārbaudīt aktīvā hromofora fragmentu izolēšanas koncepciju, izmantojot 1. nodaļā aprakstītā Trt-grupas saturošā dendrona pievienošanu azobenzola molekulas vienā pusē. Dendronizētā azohromofora molekulas otrā pusē ievadījām pentafluorfenilfragmentu, kas, iesaistoties Ar-Ar^F starpmolekulārās mijiedarbības, varētu ierobežot molekulu kustīgumu amorfajā fāzē, paaugstinot T_g vērtību un uzlabojot NLO parametrus. Tika sintezēti arī dendronizētie azohromofori, kuros Trt-grupas saturošā dendrona vietā ir THP- vai hidroksigrupas saturošs dendrons, lai, salīdzinot optiskās un termiskās īpašības, izprastu molekulas dažādo fragmentu ietekmi uz materiālu īpašībām.

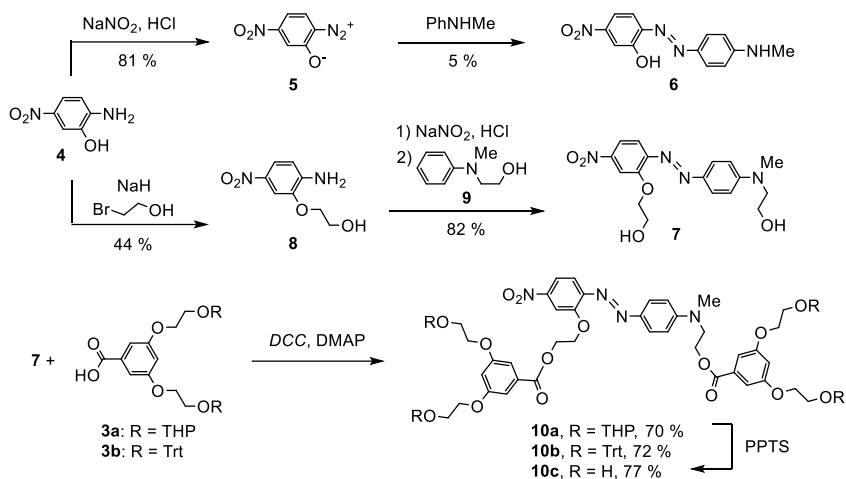
Lai uzlabotu NLO parametrus, tika sintezēti dendronizētie azohromofori, izmantojot dendronus ar divām benzilgrupām vai divām (pentafluorfenil)metilgrupām, kas savstarpēji mijiedarbotos, stabilizējot elektriskajā laukā orientētu plāno kārtiņu. Tika pievienoti atšķirīgi dendroni azohromofora donorajā vai akceptorajā daļā. Optisko, termisko un NLO īpašību salīdzināšanai tika sintezēti arī simetriskie azohromofori tādā izpratnē, ka azobenzola akceptora un donora daļas saistītas ar vienādiem dendronu fragmentiem. Pētījumu sākumposmā Trt-grupas saturošais dendrons un (pentafluorfenil)metilgrupas saturošais dendrons azohromofora donorajā pusē uzrādīja labas termiskās un NLO īpašības, tāpēc tika izlemts sintezēt arī tādu azohromoforu, kas apvieno šos abus fragmentus.

2.1. Dendronizētu azohromoforu sintēze

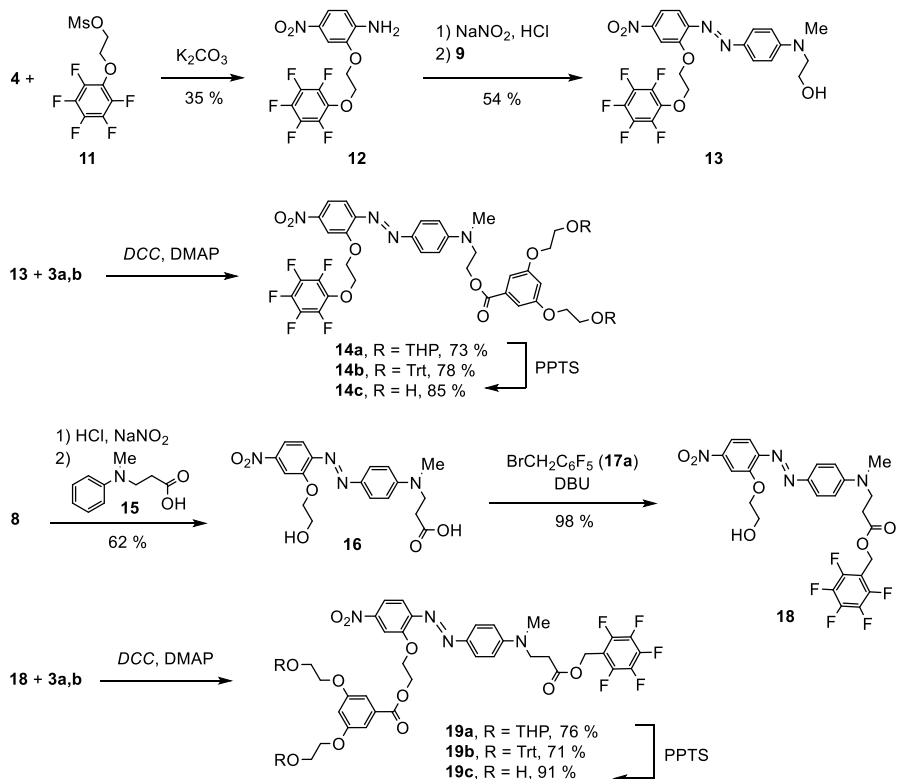
2-Amino-5-nitrofenols (**4**) kalpo kā izejviela visiem šajā nodaļā aprakstītajiem azosavienojumiem. Diazotējot aminofenolu **4**, tika iegūts diazonija betaīns **5** (4. att.), kas ir fotojutīga oranža kristāliska viela. Azosavienojums **6** ar nelielu iznākumu tika iegūts azosametināšanas reakcijā starp betaīnu **5** un *N*-metilanilīnu, kaut gan tika testēti vairāki azosametināšanas reakcijas apstākļi. Taču tālāku azosavienojuma **6** alkilēšanu ar 2-hloretanolu, lai iegūtu produktu **7**, realizēt neizdevās, notiekot izejvielas **6** sabrukšanai bāziskā vidē.

Azosavienojuma **7** iegūšanai tika izvēlēts cits sintēzes ceļš. Alkilējot savienojuma **4** fenolātu, tika iegūts 2-(2-hloretoksi)-4-nitroanilīns (**8**) ar 44 % iznākumu (4. att.). Diazotējot savienojumu **8** un tālākā azosametināšanas reakcijā ar savienojumu **9**, tika iegūts nepieciešamais divas hidroksigrupas saturošais azosavienojums **7**. Simetriski dendronizētie azohromofori **10a–c** tika sintezēti no azosavienojuma **7** un dendronizējošajiem fragmentiem **3a,b** esterificēšanas reakcijā, izmantojot DCC un DMAP [45, 46]. Hidroksigrupas saturošais azohromofors **10c** tika iegūts, nošķeļot THP grupas savienojumam **10a**.

Savienojumi **14a–c** ar pentafluorfenilgrupu molekulas akceptorajā daļā sintezēti atbilstoši 5. attēlā redzamajai shēmai. Alkilējot savienojumu **4** ar mezilatvasinājumu **11**, tika iegūts savienojums **12**, to tālāk diazotējot un azosametinot ar anilīna atvasinājumu **9**, tika iegūts azohromofors **13**. Dendronizējošo skābju pievienošana savienojumam **13** un THP grupu noņemšana veikta līdzīgi iepriekš aprakstītajiem savienojumiem **10a–c**, iegūstot azohromoforus **14a–c**.



4. att. Simetriski dendronizēto azobenzolu **10a–c** sintēzes shēma.

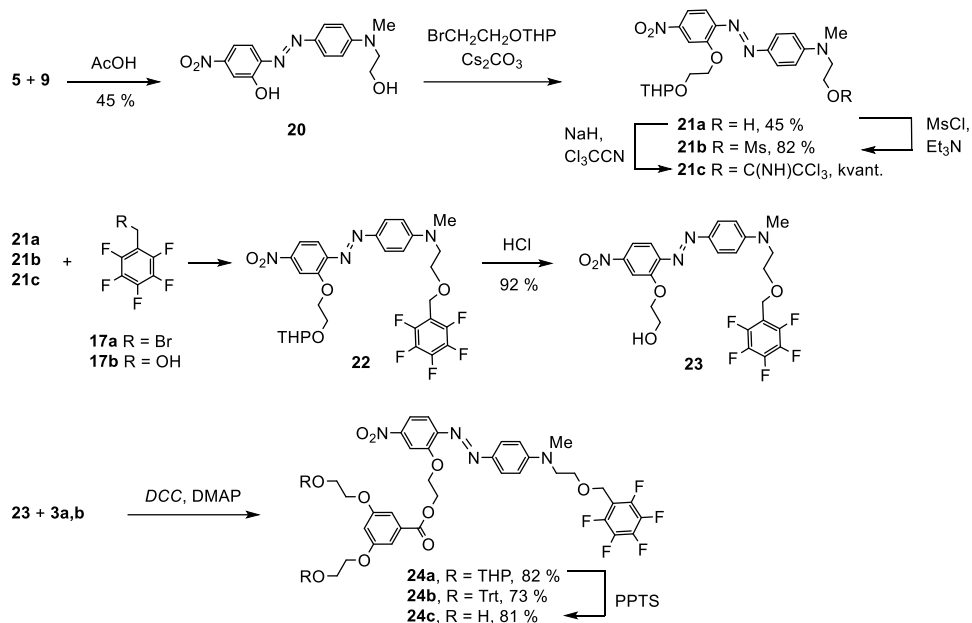


5. att. Azochromoforu **14a–c** un **19a–c** sintēzes shēma.

Savienojumu **19a–c** sintēzei fluoraromātiskā fragmenta un azochromofora kovalenta savienošana vispirms tika veikta ar estera saites palīdzību (5. att.). Anilīna atvasinājums **8** pēc diazotēšanas stājās azosametināšanas reakcijā ar savienojumu **15**, veidojot azobenzolu **16**.

Azobenzolam **16**, kas molekulas vienā galā satur skābes, otrā spirta grupu, bija jāveido divas jaunas estera saites. Vispirms, izmantojot DBU metodi [47], savienojums **16** tika apstrādāts ar bromīdu **17a** un kvantitatīvi tika iegūts benzilētais starpprodukts **18**. Galaprodukti **19a–c** tika iegūti, lietojot tādas pašas metodes kā savienojumu **10a–c** un **14a–c** iegūšanā.

Savienojumi **24a–c**, kuriem fluoraromātiskais fragments kovalenti saistīts ar benzilētera tipa saiti azohromofora donorajā daļā, sintezēti pēc 6. attēlā redzamās shēmas. Betaīna **5** azosametināšanas reakcija ar anilīna atvasinājumu **9** deva azosavienojumu **20**. Alkilējot savienojumu **20**, tika iegūts azosavienojums **21a**, no kura tālāk sintezēti aizejošās grupas saturošie mezilāts **21b** un trihloracetimidāts **21c**.



6. att. Azosavienojumu **24a–c** sintēzes shēma.

Reakcijas apstākļi savienojuma **22** sintēzes mēģinājumiem apkopoti 3. tabulā. Vispirms no azobenzola atvasinājumiem **21a,b** Viljamsona ēteru sintēzes reakcijās ar dažādiem (pentafluorfenil)metilatvasinājumiem **17a,b** tika mēģināts iegūt savienojumu **22** (3. tab., 1.–3. rinda). Tomēr tikai trešā eksperimenta AĒSH-MS analīze uzrādīja savienojuma **22** rašanās zīmes. Tā kā iespējamas arī nevēlamas blakusreakcijas kā fluora atoma nukleofilā aromātiskā aizvietošana (S_NAr) [48], tad tika mēģināts mainīt reakciju apstākļus (4.–6. eksperiments), tomēr mērķa produkts **22** neveidojās.

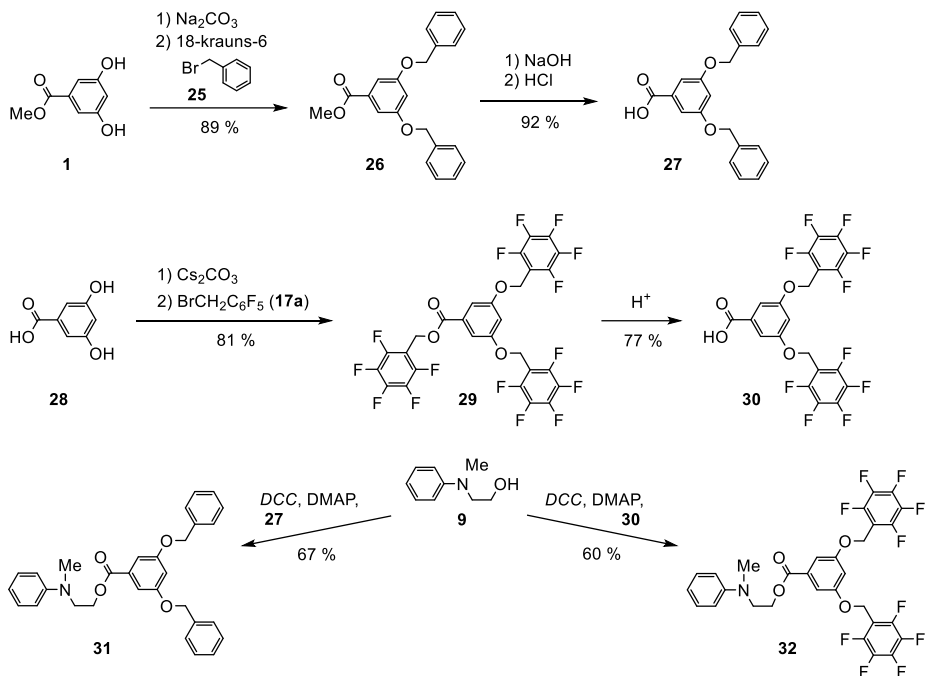
Reakcijas apstākļu variācijas savienojuma **22** iegūšanas eksperimentiem

Nr. p. k.	Reaģenti	Reakcijas apstākļi	Literatūra	Rezultāts
1.	21a, 17a	NaH, THF, 60 °C, 1 d.		S _N Ar blakusreakcija, produkts nav novērots
2.	21b, 17b	NaH, DMF, ist. temp., 2 d.		S _N Ar blakusreakcija, produkts nav novērots
3.	21a, 17a	NaN(SiMe ₃) ₂ , DMF, 70 °C, 1 d.		S _N Ar blakusreakcija, savienojuma 22 zīmes
4.	21c, 17b	BF ₃ ·Et ₂ O, CHCl ₃ , cikloheksāns, ist. temp., 1 d.	[49]	produkts nav novērots
5.	21c, 17b	HOSO ₂ CH ₃ , CHCl ₃ , cikloheksāns, ist. temp., 1 d.	[50]	produkts nav novērots
6.	21a, 17a	Ag ₂ O, DCM, ist. temp., 3 d.	[51]	blakusreakcija, produkts nav novērots
7.	21a, 17b	DIAD, PPh ₃ , DCM, ist. temp., 1 d.		savienojuma 22 zīmes
8.	21a, 17a	TBAB, KOH, KI, THF, 70 °C, 1 d.	[52]	savienojuma 22 zīmes
9.	21a, 17a	TBAB, KOH, DCM, H ₂ O, ist. temp., 1 d.	[53]	savienojums 22 , 60 %

Veicot sintēzi septītajā un astotajā eksperimentā uzrādītajos apstākļos, konstatētas savienojuma **22** zīmes, izmantojot AEŠH-MS. Tomēr savienojumu **22** ar 60 % iznākumu izdevās iegūt devītajā eksperimentā, piemērojot atbilstošus reakcijas apstākļus [53]. Eksperimenta būtiskākā atšķirība no visiem pārējiem ir reaģentu lielais pārākums pret savienojumu **21a**: 20 ekvivalenti savienojuma **17a** un 40 ekvivalenti KOH. Bromīds **17a** pēc reakcijas paliek reakcijas maisījumā un to var hromatogrāfējot atdalīt un lietot atkārtoti. Tika konstatēts, ka būtiska nozīme ir reaģentu lielajam stehiometriskajam pārākumam. Izmantojot savienojumus **17a** un **21a** molārajās attiecībās 1,2:1, reakcija norisinās, tomēr arī pēc divām dienām vēl ir novērojama izejvielu klātbūtne plānslāņa hromatogrāfijā. THP-aizsarggrupas noņemšana savienojumam **22** noris sālsskābes šķīdumā, un savienojums **23** iegūts ar 92 % iznākumu. No savienojuma **23** ar jau iepriekš lietotajām metodēm iegūti mērķa savienojumi **24a–c**.

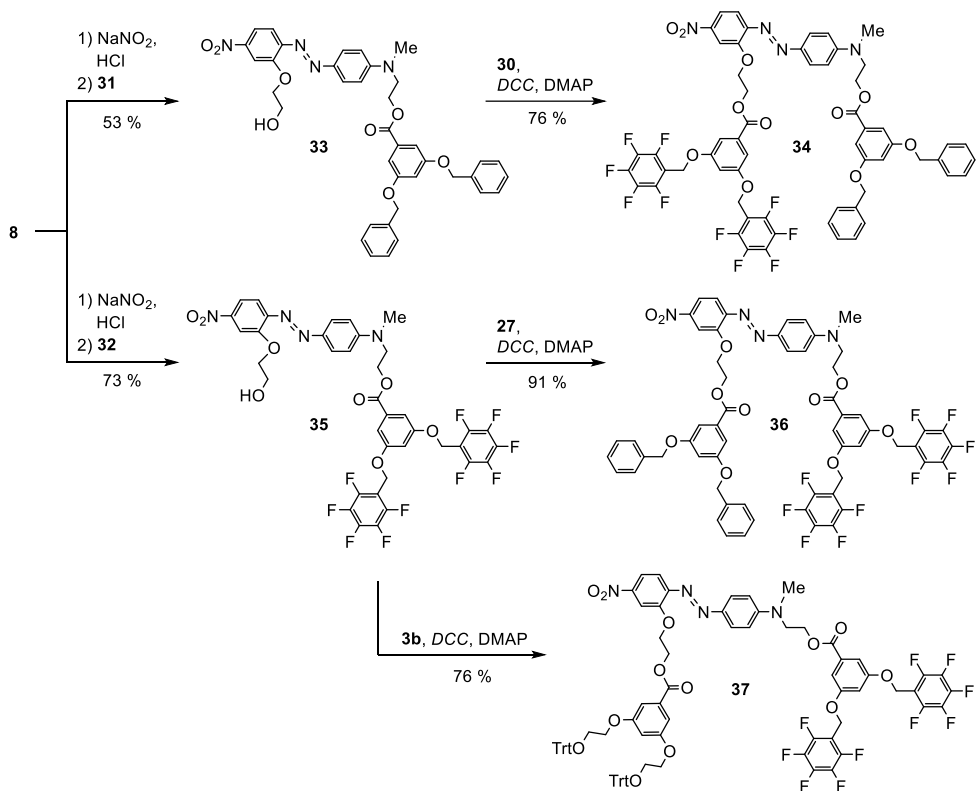
Benzilgrupas un (pentafluorfenil)metilgrupas saturošo dendronizēto azohromoforu **34**, **36–39** sintēzē var noteikt trīs posmus: 1) dendronizējošo fragmentu sintēze; 2) azohromofora sintēze; 3) dendronizējošo fragmentu un azohromofora kovalenta saistīšana vienā savienojumā. Atbilstoši 7. attēlā dotajai shēmai, vispirms tika lietota zināma dendrimēra sintēzes metode [35], kur savienojums **1** tika alkilēts ar benzilbromīdu (**25**) fāzu pārnese katalīzes apstākļos un tika iegūts esters **26**. Estera **26** hidrolīze bāziskos apstākļos deva skābi **27** ar 92 % iznākumu.

Fluorētā dendrona **30** sintēze tika realizēta atšķirīgi no dendrona **27** sintēzes, jo fluoraromātiskie savienojumi ir nestabili izteikti sārmainos šķīdumos [48]. 3,5-Dihidroksibenzoskābe (**28**) reaģēja ar 1-(brommetil)-2,3,4,5,6-pentafluorbenzolu (**17a**), veidojot pilnībā alkilētu esteri **29**, kas, hidrolizēts vārošā H₂SO₄/dioksāna šķīdumā, veidoja dendronizējošo skābi **30** (7. att.).



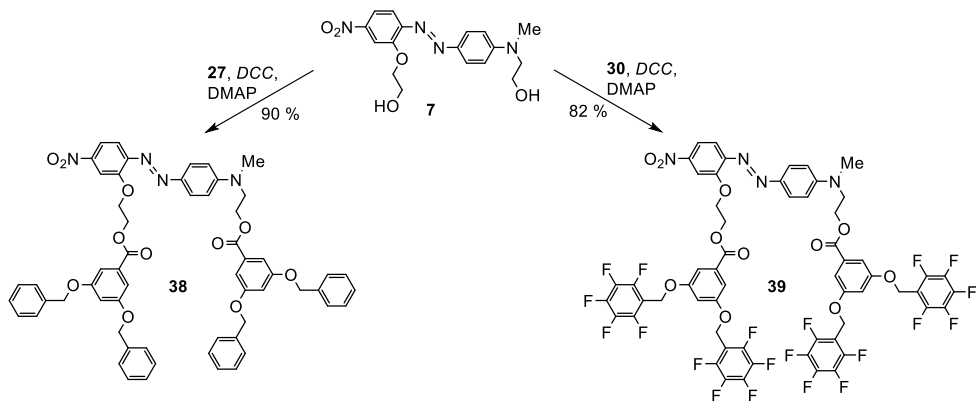
7. att. Dendronizējošo skābju un hromoforu prekursoru sintēze.

Asimetrisko azohromoforu **34**, **36** un **37** sintēzes pirmais solis bija hromofora prekursora **9** dendronizēšana (7. att.). Anilīna atvasinājums **9** reaģēja ar katru no dendronizējošajām skābēm **27** un **30**, izmantojot *DCC* un *DMAP*. Iegūtie esteri **31** un **32** azosametināšanas reakcijās ar diazotētu anilīna atvasinājumu **8** tālāk veidoja attiecīgos monodendronizētos azohromoforus **33** un **35** (8. att.). Asimetriskie hromofori **34** un **36** ar atšķirīgiem dendroniem katrā molekulas pusē iegūti no azosavienojumiem **33** un **35**, izmantojot *DCC* un *DMAP* ar attiecīgajām dendronizējošajām skābēm **30** un **27**. Tika sintezēts arī dendronizētais azohromofors **37** no azosavienojuma **35** un skābes **3b**, izmantojot iepriekš minēto karbodiimīdu metodi (8. att.). Savienojums **37** tika attīrīts, pārgulsnējot no *DCM* šķīduma ar metanolu, lai saglabātu skābā vidē hidrolītiski nestabilās *Trt*-grupas.



8. att. Nesimetrisko dendronizēto azohromoforu sintēze.

Azosavienojuma **7** esterificēšanā ar skābi **27** vai **30** tika iegūti simetriskie azohromofori **38** un **39** ar vienādiem dendronizējošiem fragmentiem molekulā (9. att.).

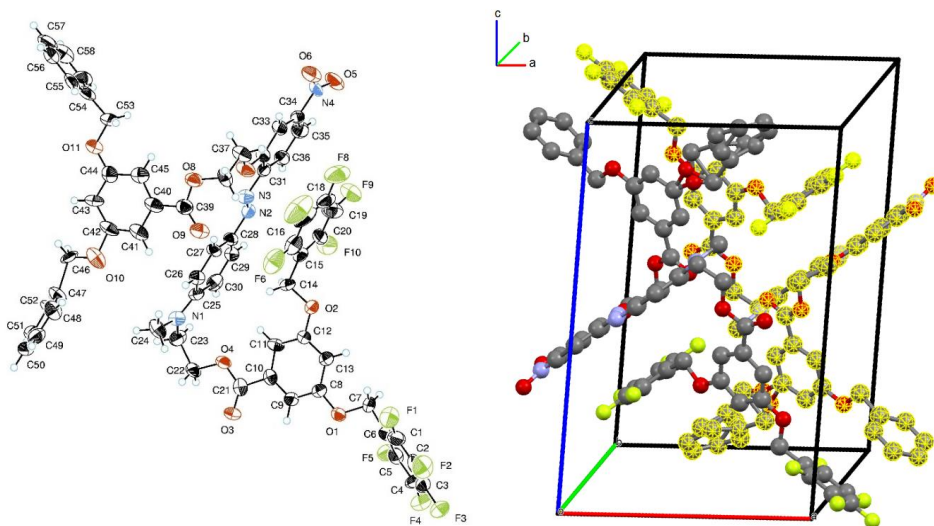


9. att. Simetrisko dendronizēto azohromoforu sintēze.

2.2. Ar-Ar^F mijiedarbību konstatēšana

Dendrimēriem, kas satur azobenzolu visā zarojumā, profesora *Zhen Li* grupā pētīta Ar-Ar^F mijiedarbību ietekme uz struktūras topoloģijām un NLO īpašībām [24, 25]. Balstoties ¹⁹F KMR spektros un kvantu ķīmiskajos aprēķinos, tika secināts, ka pentafluorfenilfragments piedalās Ar-Ar^F iekšmolekulārās mijiedarbībās ar azobenzola fragmenta donoro daļu [24, 25, 54, 55]. Tomēr literatūrā azobenzola dendrimēru un organisko molekulāro stiklu rentgenstruktūranalīzes rezultāti iepriekš nebija publicēti.

Lēnām ietvaicējot dendronizētā azohromofora **36** DCM/etilacetāta šķīdumu, tika iegūti tā monokristāli. Rentgenstruktūranalīzē (*Dr. sc. phys.* Sergejs Beļakovs) šajos monokristālos tika novērota iekšmolekulāra pentafluorfenilfragmenta Ar-Ar^F mijiedarbība ar azobenzola fragmenta akceptoru daļu. 10. attēlā redzamas divas savienojuma **36** molekulas, kas veido triklīnās singonijas normālās simetrijas kristālrežģi. Abu šo molekulu benzilgrupas un pentafluorfenilgrupas saturošo dendronu visi trīs aromātiskie gredzeni starpmolekulāri saistās, izmantojot Ar-Ar^F un aromātiskās π - π mijiedarbības, bet viens no pentafluorfenilfragmentiem, iekšmolekulāri mijiedarbojas ar azobenzola akceptoru daļu un azogrupu. Kristālisko struktūru stabilizē arī starpmolekulāras CH \cdots F un CH \cdots O mijiedarbības. Tomēr kristālā ir vērojama viena molekulas fragmenta nesakārtotība, un šķīdinātāja molekulas arī tiek ieslēgtas. Iespējams, nesakārtotības dēļ nav izdevies iegūt citu dendronizēto azosavienojumu monokristālus.



10. att. Molekulas **36** ORTEP shēma ar termiskajiem elipsoīdiem 50 % varbūtībā (pa kreisi), divu savienojuma **36** molekulu (viena ir iezīmēta) novietojums kristālrežģī (pa labi).

2.3. Termiskās īpašības

Tika noteiktas un analizētas sintezēto savienojumu termiskās īpašības, meklējot sakarības starp sintezēto molekulu struktūras elementiem un to stiklošanās, kušanas un sadalīšanās temperatūrām, izmantojot DSC un TGA eksperimentos iegūtos datus, kas apkopoti 4. tabulā. Ja vienā savienojuma molekulā ir iekļauti dažādi strukturāli atšķirīgi fragmenti, šāda savienojuma T_g vērtība ir atkarīga no visu dažādo iekļauto fragmentu īpašībām [56]. Pentafluorfenilfragmentu pievienošanas mērķis sintezēto azohromoforu struktūrā bija ar starpmolekulāru Ar-Ar^F mijiedarbību palīdzību stabilizēt orientēto molekulu novietojumu amorfajā kārtiņā NLO mērījumiem. Līdzīgi kā literatūrā aprakstīts fenil- un pentafluorfenilgrupas saturošiem NLO aktīviem organiskajiem molekulārajiem stikliem [10], to varētu novērot kā T_g un T_{SH150} vērtību palielināšanos, salīdzinot ar analogiem savienojumiem, kuriem pentafluorfenilfragmentu vietā ir fenilgrupas.

Tika novērots, ka THP grupu klātbūtne izteikti pazemina T_g vērtības. Nevienam no savienojumiem **10a**, **14a**, **19a** un **24a** T_g vērtību nebija iespējams novērot iekārtas darbības diapazonā (15–1000 °C). Visiem pārējiem pētītajiem savienojumiem T_g vērtības ir augstākas par 20 °C. Vismazākajam azohromoforam **7** T_g vērtība ir viszemākā (37 °C), ko var paaugstināt, funkcionalizējot azohromofora struktūru ar dendroniem un pentafluorfenilgrupas saturošiem fragmentiem. Dendrona ar terminālām hidroksigrupām (savienojumos **14c**, **19c** un **24c**) un dendrona ar benzilgrupām (savienojumos **33** un **38**) pievienošana azobenzola kodolam dod aptuveni vienādu un nebūtisku T_g vērtības palielinājumu par 0–9 °C. Savukārt divu dendronu ar terminālām hidroksigrupām izmantošana savienojumā **10c** dod salīdzinoši augstu T_g vērtību (60 °C). Ievērojami T_g vērtību palielina Trt-grupas saturošais dendrons savienojumos **14b**, **19b** un **24b**, savukārt divu šādu dendronu klātbūtne savienojumā **10b** dod T_g vērtības palielinājumu par 41 °C.

Ar-Ar^F mijiedarbību pētīšanai tika sagatavoti divi bināri ekvimolāri azosavienojumu maisījumi (**34** + **36**) un (**38** + **39**) no savienojumiem **34** un **36** un no savienojumiem **38** un **39** ar nolūku salīdzināt to termiskās un NLO īpašības ar azohromoforu **34**, **36**, **38**, **39** plānajām kārtiņām. Maisījumi (**34** + **36**) un (**38** + **39**) uzrādīja identiskas T_g vērtības (55 °C), kas bija aptuveni to sastāvdaļu vidējais rādītājs. Tika gaidīts, ka abas maisījuma sastāvdaļas mijiedarbosies un T_g vērtība būs lielāka par atsevišķo komponentu T_g vērtībām, kā aprakstīts literatūrā [10], taču efekts netika novērots. Benzilgrupas saturošais dendrons nav noteicošais, jo visaugstākās T_g vērtības starp azohromoforiem **33–39** ir novērojamas savienojumiem **35**, **37** un **39**, kuriem (pentafluorfenil)metilgrupas saturošais dendrons ir pievienots azohromofora donorajā daļā. To var izskaidrot ar Ar-Ar^F mijiedarbību starp pentafluorfenilfragmentiem un azobenzolu benzilfragmentu vietā, ko skaidri parāda savienojuma **36** kristāla struktūra. Vislielākā T_g vērtība novērojama, apvienojot Trt-grupas saturošo dendronu ar (pentafluorfenil)metilgrupas saturošo dendronu azohromofora donorajā daļā savienojumā **37**, kura struktūras dizains veikts, balstoties iepriekš iegūtajās savienojumu **10b**, **36** un **39** T_g vērtībās.

Promocijas darbā iegūtajiem savienojumiem ir novērotas zemākas T_g vērtības nekā nepieciešams esošo elektrooptisko ierīču izgatavošanā [57], tomēr materiāliem ar līdzīgām T_g

vērtībām ir potenciāls izmantošanai zemās temperatūrās. Augsta T_g vērtība nepieciešama materiāliem, ko izmanto istabas vai augstākās temperatūrās, savukārt materiāli ar zemu T_g var būt piemēroti izmantošanai Arktikā vai Antarktīkā valdošajās temperatūrās [22].

Kristālisko fāzi veido visi savienojumi, kas satur hidroksigrupas, pentafluorfeniloksigrupas un benzilgrupas vai (pentafluorfenil)metilgrupas saturošos dendronus. Kristālisko dabu, visticamāk, nosaka iespēja veidoties stabilizējošām ūdeņraža saitēm, kā arī Ar-Ar^F un CH...F mijiedarbībām. Pentafluorfeniloksigrupai piemīt spēcīga tieksme sakārtoties, kā rezultātā savienojums **14a** ir vienīgais kristāliskais THP-grupas saturošais savienojums, pārējie istabas temperatūrā ir amorfi un mīksti. Otrās sildīšanas ciklā *DSC* analizē savienojumiem **7** un **14c** novērojama spontāna kristalizēšanās, pēdējam ir arī visaugstākā novērotā T_{kus} vērtība (193 °C), iespējams, summējoties ūdeņraža saišu un Ar-Ar^F mijiedarbību ietekmei. Lielākā daļa no Trt-grupas saturošajiem savienojumiem ir amorfās cietas vielas, bet savienojumi **14b** un **37** ir iegūti arī kristāliski. Starp T_g un T_{kus} vērtībām nav korelācijas, kas liecina par ievērojamām telpiskās struktūras variācijām augstākās temperatūrās.

4. tabula

Sintezēto azohromoforu termiskās un optiskās īpašības

Savienojums	T_g , °C	T_{kus} , °C	T_d , °C	Absorbciņa CHCl ₃ ^a		Absorbciņa EtOBz ^a	
				λ_{max} , nm	ϵ , M ⁻¹ ·cm ⁻¹	λ_{max} , nm	ϵ , M ⁻¹ ·cm ⁻¹
7	37	146	264	489	35 200	499	24 500
10a	– ^b	– ^b	269	478	29 600	484	26 100
10b	78	– ^b	285	478	25 400	483	27 300
10c	60	150	268	479	26 400	485	– ^c
14a	– ^b	112	239	481	27 700	483	25 500
14b	66	138	247	479	31 900	483	29 400
14c	45	193	242	480	30 500	483	25 100
19a	– ^b	– ^b	264	476	25 600	478	29 500
19b	55	– ^b	282	474	29 700	481	26 600
19c	41	100	265	475	30 200	481	28 800
24a	– ^b	– ^b	266	483	29 700	485	22 300
24b	63	– ^b	274	484	32 300	486	28 800
24c	37	105	267	483	32 700	486	31 300
33	44	132, 156 ^d	260	483	30 000	482	30 200
34	53	147	282	479	28 900	481	30 800
35	60	166	287	482	32 900	486	29 800
36	58	119	284	480	26 600	487	31 600
37	79	103	277	480	29 300	486	36 800
38	46	130, 152 ^d	288	479	26 800	482	29 800
39	60	103	286	476	32 100	484	31 500

^a šķīduma koncentrācija 20 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

^b nav novērota;

^c neizšķīst pilnībā;

^d novēroti divi endotermiski maksimumi pirmajā sildīšanas ciklā.

Termiskā stabilitāte novērtēta, izmantojot sadalīšanās temperatūru (T_d), kad termogravimetrijas liknē ir novērojams masas zudums par 5 %. Visi sintezētie savienojumi ir stabili vismaz līdz 239 °C, augstākā T_d vērtība (288 °C) novērojama savienojumam **38**. Trt-grupa palielina molekulas termisko stabilitāti, un Trt-grupu saturošo vielu **10b**, **14b**, **19b** un **24b** T_d vērtības ir lielākas nekā to struktūras analogiem ar THP- un hidroksigrupām, kurām ir vienāda ietekme uz termisko stabilitāti. Augstu (282–288 °C) sadalīšanās temperatūru savienojumiem **34**, **36**, **38** un **39** nodrošina molekulas abās pusēs pievienotie (pentafluorfenil)metilgrupas un benzilgrupas saturošie dendroni. Pentafluorfeniloksifragmentu saturošajiem savienojumiem **14a–c** ir viszemākās T_d vērtības, salīdzinot ar pārējām savienojumu grupām.

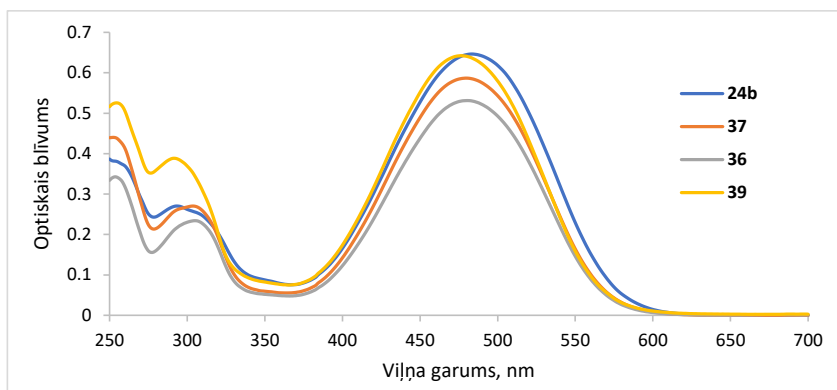
Organisko molekulāro stiklu iegūšanai no sintezētajiem azobenzola atvasinājumiem nav piemēroti savienojumi, kas satur THP-grupas mazo T_g vērtību dēļ un hidroksi-, pentafluorfeniloksi- funkcionālās grupas, jo savienojumi neveido amorfu plāno kārtiņu, bet pēc šķīdinātāja iztvaicēšanas kristalizējas. Savukārt Trt- un (pentafluorfenil)metilgrupas saturošie dendroni ir piemēroti azobenzola hromoforu saturošo organisko molekulāro stiklu sintēzei, jo spēj veidot stabilas amorfas kārtiņas.

2.4. Optiskās īpašības

Lai sintezētajiem pentafluorfenilfragmentus saturošajiem azohromoforiem pētītu iespējamās iekšmolekulārās un starpmolekulārās mijiedarbības, tika reģistrēti gaismas absorbcijas spektri CHCl_3 un etilbenzoāta (EtOBz) šķīdumos (4. tab.). CHCl_3 un EtOBz šķīdinātājiem ir ļoti tuvas empīrisko polaritātes parametru vērtības [58], bet atšķirīgas iespējas mijiedarboties ar izšķīdušo hromoforu saturošo vielu. Pentafluorfenilgrupas un azobenzola fragmentu iekšmolekulārā Ar-Ar^F mijiedarbība mainītu azobenzola hromofora absorbcijas maksimuma viļņa garumu un intensitāti CHCl_3 šķīdumā attiecībā pret EtOBz šķīdumu, kurā pentafluorfenilgrupa varētu veidot Ar-Ar^F vai π - π mijiedarbības ar šķīdinātāja EtOBz molekulām.

Spektros novēroti gaismas absorbcijas maksimumi (λ_{max}) un intensitāte zemākās frekvences lādiņa pārnesei. Absorbcijas joslas redzamās gaismas diapazonā izskatās ļoti līdzīgas visiem pilnībā dendronizētajiem azohromoforiem, visievērojamākās atšķirības ir 250–350 nm diapazonā. Šī spektra daļa atbilst dendronizējošiem un fluorētos gredzenus saturošajiem fragmentiem, kas pētītajiem savienojumiem ir atšķirīgi (11. att.).

Azohromofora **7** absorbcijas maksimums (λ_{max}) ir batohromi nobīdīts abos šķīdinātājos, salīdzinot ar pārējiem savienojumiem (4. tab.), jo hromofora **7** molekulai nav kovalenti pievienoti dendronu fragmenti, kas varētu telpiski mijiedarboties ar azohromoforu un šķīdinātāja molekulām, kā tas ir pārējo pētīto savienojumu gadījumā.



11. att. Dendronizēto azohromoforu **24b**, **36**, **37**, **39** absorbcijas spektri CHCl_3 šķīdumā ar parauga koncentrāciju $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Zemākās frekvences lādiņa pārnesei joslas absorbcijas maksimumi abos šķīdinātajos neatšķiras par vairāk nekā 3 nm katrā hromoforu sērijā **10a–c**, **14a–c**, **19a–c** vai **24a–c**. Tas nozīmē, ka dendronizējošā fragmenta terminālās grupas būtiski neietekmē hromofora absorbcijas enerģiju, to nosaka tikai kodola azohromofors, kas visos analizētajos savienojumos ir vienlīdz labi pieejams šķīdinātāja molekulām. Absorbcijas intensitāte mainās katrā hromoforu sērijā, lai gan molārie ekstinkcijas koeficienti (ϵ) ir vienas kārtas, kas atbilst viena un tā paša azohromofora esamībai molekulā (4. tab.).

Savienojumiem **19b,c**, **36**, **37** un **39** novērota vislielākā garāko viļņu λ_{max} nobīde, salīdzinot spektrus abos šķīdinātajos, tiem piemīt 6–8 nm hipsohroma nobīde CHCl_3 šķīdumā attiecībā pret EtOBz šķīdumu (4. tab.). To var skaidrot ar pentafluorfenilfragmentu kovalentu saistību pietiekami garā virknē vai caur dendrona fragmentu pie azohromofora donorās daļas un rezultējošo Ar–Ar^F mijiedarbību ar azohromofora akceptoru daļu, kad tās elektroni caur telpu tiek atvilkti un palielinās absorbcijai nepieciešamais enerģijas daudzums. Līdzīgi kā novērots savienojuma **36** monokristālā, visticamāk, iekšmolekulāras Ar–Ar^F vai π - π mijiedarbības var veidoties CHCl_3 šķīdumā, savukārt EtOBz šīs mijiedarbības izjūk. Savienojumu grupa **19a–c** izceļas ar hipsohromi nobīdītiem λ_{max} attiecībā pret pārējiem 4. tabulā redzamajiem savienojumiem abos šķīdinātajos, ko var izskaidrot ar (2-karboksietil)aminofragmentu pie azobenzola donorās daļas, kas vājina donoro spēku.

Cietas vielas gaismas absorbcijas spektri mērīti tikai to savienojumu plānajām kārtiņām, kurām veikti NLO mērījumi (5. tab.). Visiem savienojumiem spektrus novērota batohroma nobīde cietā stāvoklī, salīdzinot ar spektriem CHCl_3 šķīdumos. Batohromā nobīde cietā stāvoklī, salīdzinot ar spektriem EtOBz šķīdumos, ir mazāka, savukārt savienojuma **37** spektrā novērota hipsohroma nobīde cietā stāvoklī, salīdzinot ar spektru EtOBz šķīdumā, kas, visticamāk, ir saistīts ar atšķirīgu savienojuma **37** molekulu sakārtošanos amorfajā kārtiņā, kas varētu būt saistīts ar azosavienojuma **37** NLO īpašībām. Maisījumu (**34** + **36**) un (**38** + **39**) absorbcijas maksimumi ir identiski komponentam, kura λ_{max} ir garākos viļņos. Netika novērots sagaidāmais mijiedarbības efekts divu savienojumu maisījumiem (**34** + **36**) un (**38** + **39**).

2.5. Nelineārās optiskās īpašības

NLO īpašības tika pārbaudītas savienojumiem **34**, **36–39** un abiem maisījumiem (**34 + 36**), (**38 + 39**), kas satur dendronus ar divām benzil- un/vai divām (pentafluorfenil)metilgrupām (sadarbības partneri LU Cietvielu fizikas institūtā *Dr. phys.* Mārtiņa Rutka vadībā). NLO īpašības mērītas arī Trt-grupas saturošajiem savienojumiem **10b** un **24b**. NLO īpašības netika pārbaudītas savienojumiem ar THP- un hidroksigrupām, jo tie neveido stabilas amorfas kārtiņas.

Otrās kārtas NLO koeficienti d_{33} , d_{31} un $d_{33}(0)$ izmantoti, lai raksturotu NLO īpašības organiskajiem molekulārajiem stikliem, kas iegūti no sintezētajiem savienojumiem. Plāno kārtiņu NLO koeficientu d_{33} un d_{31} novērtēšanai nepieciešams noteikt materiāla gaismas laušanas koeficientus n_{1064} un n_{532} pie pamata un otrās harmonikas viļņa garuma, kas apkopoti 5. tabulā. Tiek pieņemts, ka elektriskajā laukā orientētu organisko molekulāro stiklu plānajām kārtiņām piemīt $C_{\infty v}$ simetrija un materiālu var raksturot ar trim no nulles atšķirīgiem NLO koeficientiem – d_{33} , d_{31} un d_{15} . Saskaņā ar Kleinmana simetriju [59] tiek pieņemts, ka $d_{31} = d_{15}$. Tātad organisko molekulāro stiklu plāno kārtiņu raksturošanai pietiek ar diviem NLO koeficientiem, ko nosaka, iedarbojoties uz paraugu ar polarizētu lāzera starojumu.

Visi pētītie paraugi ir NLO aktīvi (5. tab.). Efektīvā hromofora fragmenta daļa molekulā (N) aprēķināta no molmasas, par efektīvo hromoforu pieņemot vienkāršotu metilatvasinājumu 4'-(dimetilamino)-2-metoksi-4-nitrozobenzolu. NLO koeficienti ir atkarīgi no aktīvā hromofora daļas, molekulārās hiperpolarizējamības un polārās kārtības. NLO koeficientu d_{33}/d_{31} attiecība parāda polāro kārtību orientētās hromoforu kārtiņās. Visiem vienu hromoforu saturošajiem paraugiem **10b**, **24b**, **34**, **36–39** šī attiecība ir 3,2 līdz 3,9 un liecina par augstu polāro kārtību [60]. Abi maisījumi (**34 + 36**) un (**38 + 39**) uzrāda ievērojami zemāku attiecību 2,2 un 2,0, kas liecina par sliktu hromoforu molekulu sakārtošanos, kā rezultātā rodas zemas NLO koeficientu d_{33} un $d_{33}(0)$ vērtības. Abu molekulu starpmolekulārās mijiedarbības šajos maisījumos var izpausties tādā veidā, lai veicinātu sistēmā esošo hromoforu centrosimetrisko sakārtošanos. Tā rezultātā samazinās arī attiecīgie NLO koeficienti. Iegūtie rezultāti ir pretēji literatūras datiem, kur komplementāru hromoforu maisījumam, kas satur vienus un tos pašus dendronus, ir vairāk nekā divas reizes lielāka elektrooptiskā koeficienta r_{33} vērtība nekā atsevišķiem komponentiem [10].

Dendronizētie azohromofori **10b**, **24b** ar Trt-grupām un dendronizētie azohromofori **36**, **39** ar (pentafluorfenil)metilgrupām, kas saistītas ar azohromofora donoro daļu, uzrādīja relatīvi labākus NLO koeficientus, kas pārsniedz LiNbO₃ koeficienta d_{33} vērtību. Tādēļ pētījumu nobeigumā tika sintezēts abus atšķirīgos dendronus saturošais azohromofors **37**. Pretēji gaidītajam, savienojuma **37** NLO koeficientu vērtības bija ļoti zemas. Tas skaidrojams ar savienojuma **37** lielākās daļas molekulu atrašanos centrosimetriskā sakārtojumā pat pēc orientēšanas, un tas samazināja NLO koeficienta vērtību. Arī pentafluorfenilgrupu un tritilgrupu starpmolekulārā Ar-Ar^F mijiedarbība stiklveida kārtiņā, visticamāk, notika, veicinot centrosimetrisko sakārtošanos.

Sintezēto organisko molekulāro stiklu amorfo plāno kārtiņu NLO īpašības

Paraugš	d_{33} , ^a pm·V ⁻¹	d_{31} , ^a pm·V ⁻¹	$d_{33}(0)$, ^b pm·V ⁻¹	d_{33}/d_{31}	N , ^c %	T_{SHI50} , ^d °C	n_{1064} ^e	n_{532} ^e	λ_{max} , nm kārtiņa
10b	38	– ^f	5,7	– ^f	17	90	1,60	2,04	495
24b	43	11	5,1	3,9	24	66	1,63	1,69	490
34	10	2,8	1,1	3,6	22	51	1,63	1,72	492
36	35	11	3,9	3,2	22	59	1,61	1,67	496
(34 + 36)	19	8,5	1,6	2,2	22	50	1,64 ^g	1,72 ^g	497
37	14	3,8	1,9	3,7	19	78	1,62	1,80	482
38	20	5,4	2,1	3,7	26	46	1,65	1,70	498
39	26	7,2	3,3	3,6	19	54	1,60	1,69	489
(38 + 39)	20	10	1,7	2,0	22	54	1,63 ^f	1,70 ^f	498

^a NLO koeficienti noteikti pie 532 nm;

^b NLO koeficients ekstrapolēts uz nulles frekvenci;

^c efektīvā hromofora fragmenta daļa molekulā;

^d temperatūra, pie kuras otrās harmonikas intensitāte ir 50 % no sākotnējās intensitātes;

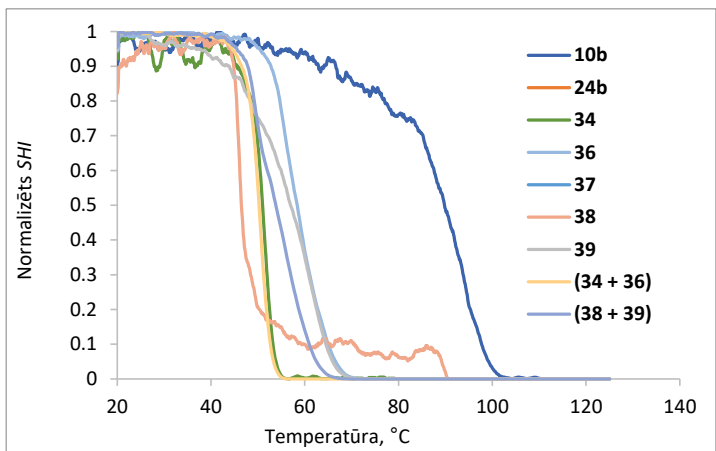
^e gaismas laušanas koeficients norādītajā viļņa garumā;

^f nav noteikts;

^g aprēķināts pēc Krāmēra–Kroniga absorbcijas spektru transformācijas [61].

Savienojumam **24b** piemīt lielākā NLO koeficienta d_{33} vērtība un otra lielākā koeficienta $d_{33}(0)$ vērtība. Salīdzinot savienojuma **24b** un savienojumu **36**, **37** un **39** struktūru, var izvirzīt hipotēzi, ka viens pentafluorfenilfragments, kas saistīts īsā virknē, nespēj veidot iekšmolekulāru saitī ar azobenzolu, kā tas ir iespējams savienojumā **36**. Tas nozīmē, ka šajā gadījumā pentafluorfenilfragments, visticamāk, iesaistās Ar-Ar^F mijiedarbībā ar blakus esošo molekulu, palīdzot stabilizēt elektriskajā laukā orientēto hromoforu kārtību, kas veicina lielāku NLO koeficientu vērtību sasniegšanu.

Lai novērtētu hromoforu kārtības pēc orientēšanas elektriskajā laukā termisko stabilitāti plānās kārtiņās, tika izmantots *SHI* mērījums. Temperatūra T_{SHI50} (5. tab. un 12. att.) raksturo stāvokli, kad, sildot paraugu, sākotnējā *SHI* vērtība ir samazinājusies uz pusi un tā lielākoties labi saskan ar T_g mērījumiem. Atšķirības starp T_g un T_{SHI50} vērtībām varētu rasties no atšķirīga hromoforu molekulu sakārtojuma kausētā molekulārajā stiklā *DSC* eksperimenta laikā un orientētā organiskā molekulārā stikla kārtiņā, kas izlieta no šķīduma un kurā nevar izslēgt iespostotu šķīdinātāja molekulu klātbūtni starp dendronu fragmentiem. Trijiem savienojumiem **10b**, **24b** un **36** T_{SHI50} vērtība ir nedaudz lielāka par T_g vērtību, un šiem savienojumiem izmērītas arī lielākās NLO koeficientu vērtības. Visticamāk, šiem savienojumiem ir atbilstoša molekulārā struktūra, kas nodrošina un veicina iekšmolekulāras un starpmolekulāras Ar-Ar^F un/vai π - π mijiedarbības, kas stabilizē orientēto necentrosimetrisko hromoforu kārtību plānās kārtiņās.



12. att. *SHI* signāla samazināšanās sildot NLO aktīvu amorfo molekulo stiklu paraugus.

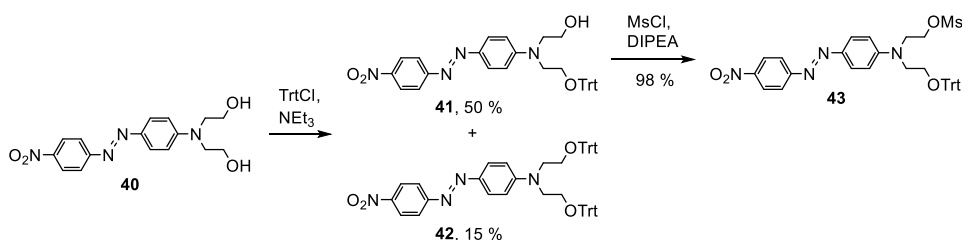
Orģinālpublikācijas par šajā nodaļā aprakstītajiem pētījumiem – 1., 2. un 4. pielikumā, atsevišķi darba fragmenti publicēti konferences rakstā 6. pielikumā.

3. Poliazohromoforu organiskie molekulārie stikli

Tika pārbaudīta arī trešā pieeja NLO aktīvu savienojumu sintēzei, lai iegūtu stabilus organiskos molekulāros stiklus, kuru pamatā ir dažādas struktūras hromofori ar atšķirīgiem dipolmomentu virzieniem. Tika sintezēti dendroni, kas satur trīs hromoforus: divus vienādus D- π -A tipa azobenzola atvasinājumus un trešo atšķirīgas struktūras azobenzolu vai 1,3-indāndionilpiridīnija betaīnu (IPB). Pamatstāvoklī neitrāliem hromoforiem kā azobenzolam molekulārās hiperpolarizējamības un dipolmomenta vektoru virzieni sakrīt, bet pamatstāvoklī betaīna tipa hromoforiem kā IPB molekulārās hiperpolarizējamības un dipolmomenta vektoru virzieni ir pretēji [8]. Ja vienā molekulā vai materiālā kombinē pamatstāvoklī neitrālu un betaīna tipa hromoforu, molekulas robežās fragmenti orientētos, summārajam dipolmomentam pēc iespējas samazinoties, bet molekulārajai hiperpolarizējamībai summējoties [7, 8], un tā rezultātā NLO pētījumos pieaugtu orientēšanas efektivitāte un orientētās molekulu kārtības saglabāšanās laikā.

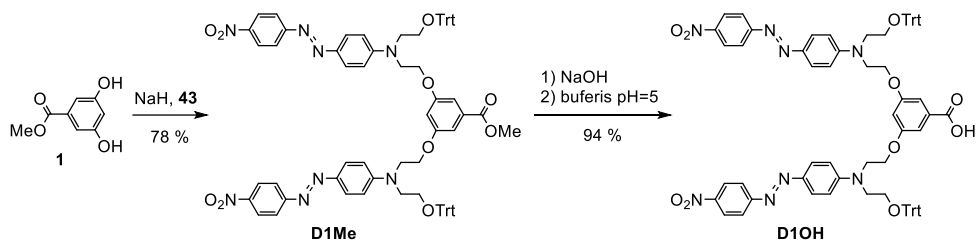
3.1. Poliazohromoforu dendronu sintēze

Sintezējamā dendrona struktūrā tika iekļauts azobenzola fragments un Trt-grupas. No azobenzola **40** ar divām identiskām hidroksigrupām tika iegūts atvasinājums **43**, kurā viena no hidroksigrupām pārvērsta par tritiloksi-, bet otra aktivēta ar mezilgrupu. Lai iegūtu tādu azobenzola molekulu, ir divi iespējamie ceļi: vai nu vispirms ievest mezilgrupu un pēc tam tritilgrupu, vai arī vispirms ievest tritilgrupu un pēc tam mezilgrupu. Tika izmēģinātas abas pieejas, ņemot izejvielas ekvimolāri. Kā sagaidāms, reakcijas beigās tika iegūts trīs vielu maisījums: izejviela, monoaizvietots produkts un diaizvietots produkts. Veiksmīgu preparatīvās hromatogrāfijas attīrīšanas procedūru izdevās realizēt tritilprodukta **41** gadījumā, tāpēc nepieciešamais azobenzols **43** tika sintezēts pēc 13. attēlā redzamās shēmas, iegūstot gandrīz kvantitatīvus iznākumus.



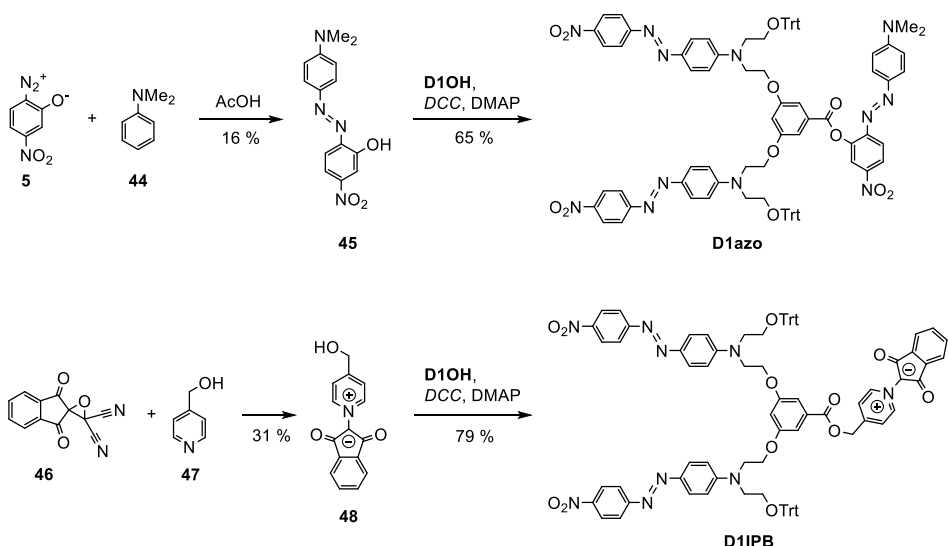
13. att. Azohromofora **40** abu hidroksigrupu funkcionalizēšana.

Alkilējot 3,5-dihidroksibenzoātu (**1**) ar azobenzola mezilatvasinājumu **43**, tika iegūts dendrons **D1Me**, kas satur divus vienādus azohromoforus (14. att.). Dendrons **D1Me** tika hidrolizēts ar NaOH DMF šķīdumā, starpprodukts nātrija sāls tika pārvērsts par skābi **D1OH**, izmantojot pietiekamas buferkapacitātes $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ buferšķīdumu ar aptuvenu pH vērtību 5, lai izvairītos no Trt-grupu hidrolīzes stipri skābā vidē.



14. att. Dendronu **D1Me** un **D1OH** sintēzes.

Esterificējot karboksilgrupu saturošo azodendronu **D1OH**, iespējams tam kovalenti pievienot jaunus atšķirīgas struktūras hromoforus. Šādā veidā tika pievienots D- π -A tipa azobenzols **45**, kas tika iegūts, azosametinant betaīnu **5** ar *N,N*-dimetilamīnu (**44**) etiķskābē (15. att.). Otrs pievienojamais hromofors ir 1,3-indānīdionilpiridīnija betaīns **48**, kas tika iegūts, kondensējot izejvielas **46** un **47**.



15. att. Dendronu **D1azo** un **D1IPB** sintēzes.

Esterificēšanas reakcija tika veikta, izmantojot *DCC/DMAP* metodi, un tika iegūti poliazohromofori dendroni **D1azo** un **D1IPB** (15. att.). Dendroni **D1azo** un **D1IPB** tika attīrīti, hromatografējot tos Al_2O_3 kolonnā, lai procesa gaitā nenotiktu Trt-grupu atšķelšanās, kas iepriekš tika novērota hromatogrāfijas procesā uz silikagela.

3.2. Poliazohromoforu dendronu īpašības

Lai noskaidrotu sintezēto dendronu **D1Me**, **D1OH**, **D1azo**, **D1IPB** un to izejvielu hromoforu **45**, **48** fāzu pārejas, tika veikta termiskā analīze, izmantojot *DSC* un *TGA* (6. tab.). Hromofori **45** un **48** ir kristāliskas vielas, kas neveido amorfo fāzi un kūstot sadalās. Turpretī azohromofors **42**, kas reprezentē dendronu vienādos azohromofora zarus, tika iegūts gan

amorfā, gan kristāliskā formā. Otrās sildīšanas *DSC* līknē tam novērojamas sekojošas pārejas, T_g pie 81 °C, kam seko spontāna kristalizēšanās pie 166 °C, kušana pie 244 °C un sadalīšanās pie 286 °C, kas noteikta 5 % masas zuduma temperatūrā. T_g izdevās novērot tikai dendroniem **D1Me** un **D1IPB**. *DSC* līknes T_g raksturīgais pakāpiens bija mazāk izteikts kā 1. nodaļā aprakstītajiem azobenzola dendrimēriem un 2. nodaļā aprakstītajiem dendronizētajiem monoazohromoforiem, pat izmantojot līdzīgu parauga masu. Visi dendroni **D1Me**, **D1OH**, **D1azo** un **D1IPB** ir cietas, vismaz daļēji kristāliskas vielas, kas labi veido amorfo fāzi, ko var novērot, uzlejot caurspīdīgu un viendabīgu plāno kārtiņu. Sintezētajiem dendroniem **D1Me** un **D1IPB** ir konstatētas vislielākās T_g vērtības no visiem promocijas darbā aplūkotojumiem, kas sasniedz un dendrona **D1IPB** gadījumā pat pārsniedz elektrooptisko ierīču izgatavošanā nepieciešamo 100 °C temperatūru [5]. Savukārt sintezēto savienojumu **D1Me**, **D1OH**, **D1azo** un **D1IPB** termiskā stabilitāte ir 240–267 °C robežās, kas ir mazāka kā iepriekšējās nodaļās aprakstītajiem savienojumiem.

6. tabula

Sintezēto produktu termiskās un optiskās īpašības

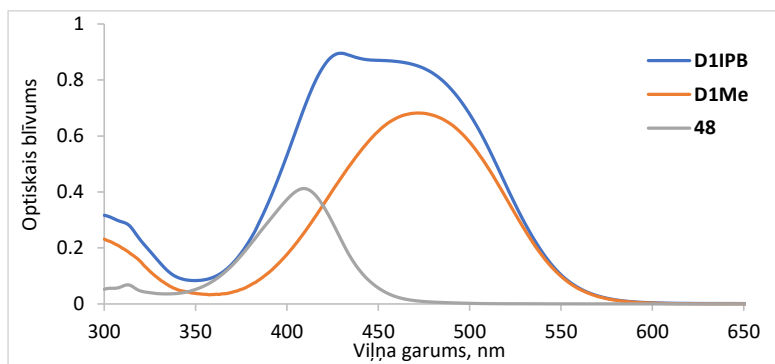
Savienojums	T_g , °C	$T_{kuš}$, °C	T_d , °C	λ_{max} , ^a nm	ϵ , M ⁻¹ ·cm ⁻¹
42	81	244	286	488	25 200
45	– ^b	– ^b	264	509	45 400
48	– ^b	– ^b	240	409	43 800
D1Me	100	207	260	472	62 600
D1OH	– ^b	148	254	474	66 500
D1azo	– ^b	223	267	475	94 500
D1IPB	113	179	242	429	91 400

^a CHCl₃ šķīdumā ar koncentrāciju 10 μmol·L⁻¹;

^b nav novērota.

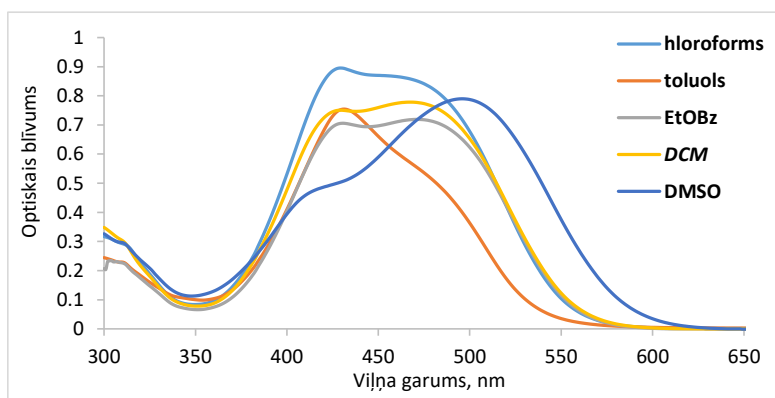
Sintezētajiem poliazohromoforajiem dendroniem **D1Me**, **D1OH**, **D1azo**, **D1IPB** un hromoforiem **42**, **45**, **48** reģistrēti gaismas absorbcijas spektri CHCl₃ šķīdumā (6. tab.). Absorbcijas joslas intensitāte ir proporcionāla hromoforu skaitam molekulā [62], tātad, saskaitot vienkāršo izejvielu hromoforu ϵ vērtības, jāiegūst galaprodukta dendrona ϵ skaitliskā vērtība. Izmantojot šādu vienkāršu summēšanas novērtējumu, dendronu ϵ vērtība aptuveni atbilst aprēķinātajam.

Salīdzinot savienojumu **D1Me**, **48** un **D1IPB** spektrus CHCl₃, var redzēt, ka dendrona **D1IPB** absorbcijas josla pēc savas būtības ir divu joslu pārklāšanās, kas veidojas, summējot savienojumu **D1Me** un **48** spektrus (16. att.). Tomēr piridīnija betaīnam **48**, kas satur brīvo hidroksigrupu, spektra garāko viļņu absorbcijas maksimums ir hipsohromi nobīdīts attiecībā pret ar estera saiti saistīta betaīna fragmenta spektra absorbcijas maksimumu dendrona **D1IPB** sastāvā.



16. att. Dendrona **D1IPB** un tā sastāvdaļu spektri CHCl_3 ar $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ koncentrāciju.

Savienojuma **D1IPB** spektri ir savdabīgi, un to forma ir atkarīga no izmantotā šķīdinātāja (17. att.). Dendrona **D1IPB** molekulā ir iesaistīti divi atšķirīgi hromofori: azobenzols, kam vērojama garo viļņu absorbcijas joslas bathroma nobīde, pieaugot šķīdinātāja polaritātei, un IPB, kam novērojama hipsohroma nobīde, pieaugot šķīdinātāja polaritātei. Šķīdinātāja polaritātei pieaugot, absorbcijas joslas bathromu nobīdi novēro, ja ierosinātais stāvoklis ir polārāks par pamata stāvokli, pretējā gadījumā novēro hipsohromu nobīdi [58]. Ņemot vērā to, ka abu veidu hromofori ir savienoti, izmantojot σ -saites, ievērojama elektronu blīvuma savstarpēja nobīde nav sagaidāma, līdz ar to, hromoforu joslām kombinējoties, dažādas polaritātes šķīdinātājos spektri būtiski atšķiras (17. att.). Napolārājā šķīdinātājā toluolā, kur atsevišķo hromoforu λ_{max} vērtību atšķirība ir vismazākā, savienojuma **D1IPB** absorbcijas josla ir visšaurākā, un vērojams maksimums absorbcijas joslas īso viļņu pusē. Polārā šķīdinātājā kā DMSO, kur atsevišķo hromoforu λ_{max} vērtību atšķirība ir vislielākā, savienojuma **D1IPB** absorbcijas josla ir visplatākā, un vērojams maksimums absorbcijas joslas garo viļņu pusē. Vidēji polāros šķīdinātājos novērojamā aina visvairāk līdzinās diviem absorbcijas maksimumiem vai vienai platai absorbcijas joslai.



17. att. Dendrona **D1IPB** solvatohromija.

NLO īpašības pētītas sintezētajiem dažādos hromoforus saturošajiem dendroniem **D1azo** un **D1IPB** un azohromoforam **42**, nosakot elektriskajā laukā orientētām kārtiņām NLO

koeficientu d_{33} , orientēšanas termisko stabilitāti T_{SH150} un aprēķinot $d_{33}(0)$ (7. tab.) (sadarbības partneri LU Cietvielu fizikas institūtā *Dr. phys. Mārtiņa Rutka vadībā*).

Vienkāršais tritilētais azohromofors **42** izrāda īpatnēju uzvedību karsēšanas laikā. Tā orientētai amorfai kārtiņai ir novērojama niecīga *SHI* vērtība, kas, paraugu karsējot apmēram 45 °C temperatūrā, izzūd, bet, turpinot karsēšanu, spontāni sākas kristalizēšanās. Veidojas azohromofora **42** necentrosimetriski sakārtoti kristāli, un pieaug *SHI*, maksimumu sasniedzot 127 °C temperatūrā. Tāda pati parādība novērojama, karsējot iepriekš neorientētu amorfo kārtiņu, taču tad azohromofora **42** kristalizēšanās sākas zemākā temperatūrā, maksimumu sasniedzot 111 °C temperatūrā. Tomēr izveidotās polikristāliskās kārtiņas ir necaurspīdīgas un neder praktiskajam lietojumam. Plēvītei, kas izveidota, savienojumu **42** iejaucot 10 % no masas poli(metilmetakrilātā) (PMMA), piemīt NLO aktivitāte, tomēr T_{SH150} ir tikai 45 °C, kas ir gandrīz divreiz mazāka nekā savienojuma **42** T_g un apmēram trīsreiz mazāka nekā PMMA T_g . Tādēļ šīs parādības skaidrojums ir savienojuma **42** īpatnības, ko novēro jau tā plānajā kārtiņā.

7. tabula

Sintezēto organisko molekulāro stiklu plāno kārtiņu optiskās un NLO īpašības

Savienojums	d_{33} , ^a pm·V ⁻¹	$d_{33}(0)$, ^b pm·V ⁻¹	T_{SH150} , °C	λ_{max} , ^d nm
42 ^c	26	3,3	45	487
D1azo	103	12	92	493
D1IPB	92	10	91	492

^a NLO koeficients noteikts pie 532 nm;

^b NLO koeficients ekstrapolēts uz nulles frekvenci;

^c 10 % iejaukts PMMA matricā;

^d absorbcijas maksimums mērīts plānai amorfai kārtiņai uz kvarca stikliņa.

Multihromoforus saturošie dendroni **D1azo** un **D1IPB** uzrāda mērenu NLO aktivitāti ar koeficienta d_{33} vērtībām apmēram 100 pm·V⁻¹, kas četras reizes pārsniedz LiNbO₃ koeficienta d_{33} vērtību. Tomēr šo savienojumu koeficienta d_{33} vērtības ir vidējs lielums starp dendrimēriem, kas aprakstīti 1. nodaļā, un abās azohromofora molekulas daļās dendronizētajiem savienojumiem, kas aprakstīti 2. nodaļā. Dendroniem **D1azo** un **D1IPB** ir visaugstākās T_{SH150} vērtības starp darbā aplūkotajiem savienojumiem. Tomēr, atšķirībā no dendrona **D1IPB** T_g vērtības, tā T_{SH150} vērtība nepārsniedz elektrooptisko ierīču darbībā nepieciešamo 100 °C temperatūru. Sintezēto dendronu struktūra ir piemērota NLO materiālu veidošanai tālākiem pētījumiem. Atšķirīgo hromoforu un telpiski izolējošo Trt-grupu mijiedarbība amorfajā stiklveida stāvoklī elektriskajā laukā veicina attiecīgā materiāla necentrosimetrisku orientāciju. Struktūras centrā esošais 3,5-dihidroksibenzoskābes fragments lieliski darbojas kā iekšmolekulāra izolējoša grupa, kas veicina necentrosimetriskās hromoforu kārtības saglabāšanos. Dendronam pievienotie azosavienojums un IPB ir atšķirīgi pēc struktūras, taču tiem nav atšķirīgas ietekmes uz dendronu **D1azo** un **D1IPB** NLO īpašībām, ko nosaka visa telpiskā dendrona struktūra kopumā, dodot augstas T_{SH150} un d_{33} vērtības.

Šajā nodaļā aprakstītie pētījumi atrodami publikācijā 5. pielikumā.

SECINĀJUMI

1. (Pentafluorfenil)metilgrupu kovalenti saistīt pie hromofora fragmenta ir efektīvāk, izmantojot estera, nevis ētera saites. Esterificēšanas reakcijas lietošana ļauj izvairīties no spēcīgu nukleofilu reaģentu izmantošanas, jo spēcīgs nukleofīls aizvietošanās reakcijā varētu aizvietot pentafluorfenilgrupas fluora atomus.
2. Ar rentgenstruktūranalīzes metodi pirmo reizi parādīta Ar-Ar^F mijiedarbība liela dendronizēta NLO aktīva azohromofora kristālā: pentafluorfenilfragments iekšmolekulāri mijiedarbojas ar azobenzola hromofora akceptoru daļu un azogrupu.
3. Tritilgrupu un (pentafluorfenil)metilgrupu izmantošana azohromoforu struktūrā paaugstina amorfās fāzes veidošanas spēju, kā arī stiklošanās un sadalīšanās temperatūras. Savukārt tetrahidropirānilgrupas klātbūtne samazina stiklošanās temperatūru zem 20 °C, bet hidroksigrupas un pentafluorfeniloksigrupas saturoši savienojumi neveido amorfu plāno kārtiņu.
4. Ja azohromofora donorā daļa ir kovalenti saistīta ar vienu pentafluorfenilgrupu pietiekami garā virknē vai ar divus pentafluorfenilfragmentus saturošu dendronu, novērojama relatīvi lielāka batohromā nobīde etilbenzoāta šķīdumā, salīdzinot ar CHCl₃ šķīdumu, ko var skaidrot ar iekšmolekulārām Ar-Ar^F vai π - π mijiedarbībām CHCl₃ šķīdumā.
5. Pat tad, ja azohromofora molekulā ietilpstošie fragmenti un funkcionālās grupas sinerģijas rezultātā nodrošina labas T_g un T_{SH150} vērtības, tas nenozīmē, ka iespējamās Ar-Ar^F vai π - π mijiedarbības veicinās necentrosimetriskas kārtības izveidošanos elektriskajā laukā un lielus NLO koeficientus. Mijiedarboties spējīgo fragmentu savstarpējais novietojums var veicināt centrosimetriska azohromoforu sakārtojuma saglabāšanos organiskajā molekulārajā stiklā arī pēc orientēšanas.
6. Dendrona struktūrā savienojot trīs hromoforus un divas tritilgrupas, izdodas iegūt materiālu ar NLO koeficienta d_{33} vērtībām apmēram 100 pm·V⁻¹ un visaugstākajām T_{SH150} vērtībām (virs 90 °C) starp promocijas darbā pētītajiem savienojumiem.

PATEICĪBAS

Paldies maniem pirmajiem zinātniskā darba vadītājiem profesoram *Dr. habil. chem.* [Valdim] [Kamparam] un asoc. profesorei *Dr. chem.* Janai Kreicbergai par ievadīšanu interesantās azobenzola un dendrimēru sintēzes virzienā! Liels paldies profesoram *Dr. chem.* Valdim Kokaram par uzņemšanos vadīt manu promocijas darbu pēc *Dr. habil. chem.* Valda Kampara pēkšņās aiziešanas!

Paldies Lietišķās ķīmijas institūta kolektīvam par morālu un praktisku atbalstu darba sagatavošanā, it sevišķi Rūtai Kamparei par KMR spektru uzņemšanu, Kristīnei Lazdovičai par infrasarkanā spektra iegūšanu un Ilzei Māliņai par elementu analīzes veikšanu! Izsku pateicību Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijas kolektīvam *Dr. phys.* Mārtiņa Rutka vadībā par ieguldījumu NLO mērījumu veikšanā. Paldies Latvijas Organiskās sintēzes institūta vadošajam pētniekam *Dr. phys.* Sergejam Beļakovam par kristālu rentgenstruktūranalīzes veikšanu!

Promocijas darbs sagatavots, izmantojot RTU doktorantu grantu Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes finansējumu.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas “Izaugsme un nodarbinātība” 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa “Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās” projektā Nr. 8.2.2.0/18/A/017 “Rīgas Tehniskās universitātes akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās”.

LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25–55.
- [2] F. Ullah, N. Deng, F. Qiu, *PhotonIX* **2021**, *2*, 13.
- [3] J. Liu, W. Wu, *Symmetry (Basel)*. **2022**, *14*, 882.
- [4] S.-H. Jang, A. K.-Y. Jen, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 20–31.
- [5] J. Liu, C. Ouyang, F. Huo, W. He, A. Cao, *Dyes Pigment.* **2020**, *181*, 108509.
- [6] W. Wu, J. Qin, Z. Li, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 4351–4382.
- [7] Y. Liao, S. Bhattacharjee, K. A. Firestone, B. E. Eichinger, R. Paranj, C. A. Anderson, B. H. Robinson, P. J. Reid, L. R. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6847–6853.
- [8] M. Rutkis, A. Tokmakovs, E. Jecs, J. Kreicberga, V. Kampars, V. Kokars, *Opt. Mater. (Amst)*. **2010**, *32*, 796–802.
- [9] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chemie – Int. Ed.* **2011**, *50*, 4808–4842.
- [10] T.-D. Kim, J.-W. Kang, J. Luo, S.-H. Jang, J.-W. Ka, N. Tucker, J. B. Benedict, L. R. Dalton, T. Gray, R. M. Overney, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 488–489.
- [11] X.-H. Zhou, J. Luo, S. Huang, T.-D. Kim, Z. Shi, Y.-J. Cheng, S.-H. Jang, D. B. Knorr Jr., R. M. Overney, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1976–1981.
- [12] T.-D. Kim, J. Luo, A. K.-Y. Jen, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 882–886.
- [13] W. Wu, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 630–641.
- [14] H. Ma, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1201–1205.
- [15] W. Wu, C. Li, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11019–11028.
- [16] R. Deloncle, A.-M. Caminade, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 25–45.
- [17] S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, S. Mashiko, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 1137–1138.
- [18] S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, S. Mashiko, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3174–3181.
- [19] Y. Yamaguchi, Y. Yokomichi, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, *578*, 35–45.
- [20] Y. Yamaguchi, Y. Yokomichi, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, *545*, 187–196.
- [21] W. Zhang, J. Xie, W. Shi, X. Deng, Z. Cao, Q. Shen, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 872–880.
- [22] W. Wu, L. Huang, C. Song, G. Yu, C. Ye, Y. Liu, J. Qin, Q. Li, Z. Li, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1256–1261.
- [23] W. Wu, Q. Huang, G. Xu, C. Wang, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3226–3234.
- [24] R. Tang, S. Zhou, W. Xiang, Y. Xie, H. Chen, Q. Peng, G. Yu, B. Liu, H. Zeng, Q. Li, et al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4545–4552.
- [25] W. Wu, G. Xu, C. Li, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6874–6888.
- [26] Z. Li, W. Wu, Q. Li, G. Yu, L. Xiao, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2010**, *49*, 2763–2767.
- [27] Z. Li, Q. Li, J. Qin, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2723–2740.
- [28] R. Tang, Z. Li, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 71–89.
- [29] W. Wu, C. Wang, R. Tang, Y. Fu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 717–728.
- [30] W. Wu, C. Wang, Q. Li, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6101.
- [31] W. Wu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7033–7041.
- [32] Z. Li, G. Yu, W. Wu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3864–3868.
- [33] W. Wu, Z. Xu, Z. Li, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6667–6670.

- [34] D. N. Nikogosyan, *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*, Springer-Verlag, New York, **2005**.
- [35] J. M. J. Frechet, D. A. Tomalia, Eds., *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, John Wiley & Sons, Ld: Chichester, **2001**.
- [36] O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1–56.
- [37] H.-F. Chow, T. K. K. Mong, M. F. Nongrum, C. Wan, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543–8660.
- [38] P. Patel, V. Patel, P. M. Patel, *J. Indian Chem. Soc.* **2022**, *99*, 100514.
- [39] L. Laipniece, J. Kreicberga, V. Kampars, *Sci. Proc. RTU Mater. Sci. Appl. Chem.* **2008**, *16*, 88–99.
- [40] G. Seniutinas, L. Laipniece, J. Kreicberga, V. Kampars, J. Gražulevičius, R. Petruškevičius, R. Tomašiūnas, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 034003.
- [41] K. Traskovskis, I. Mihailovs, A. Tokmakovs, A. Jurgis, V. Kokars, M. Rutkis, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11268.
- [42] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664–2668.
- [43] F. Cuétara-Guadarrama, M. Vonlanthen, K. Sorroza-Martínez, I. González-Méndez, E. Rivera, *Dyes Pigm.* **2021**, *194*, 109551.
- [44] R. L. Tang, S. M. Zhou, Z. Y. Cheng, H. Chen, L. Deng, Q. Peng, Z. Li, *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1040–1048.
- [45] A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4475–4478.
- [46] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1978**, *17*, 522–524.
- [47] N. Ono, T. Yamada, T. Saito, K. Tanaka, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2401–2404.
- [48] G. M. Brooke, *J. Fluor. Chem.* **1997**, *86*, 1–76.
- [49] A. Armstrong, I. Brackenridge, R. F. W. Jackson, J. M. Kirk, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2483–2486.
- [50] A. Nakazato, K. Sakagami, A. Yasuhara, H. Ohta, R. Yoshikawa, M. Itoh, M. Nakamura, S. Chaki, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4570–4587.
- [51] Y. Xiang, B. Hirth, J. L. Kane, J. Liao, K. Noson, C. Yee, *Inhibitors of Sphingosine Kinase 1*, **2010**, WO2010033701 (A2).
- [52] P. Hotchkiss, S. Marder, A. Giordano, T. D. Anthopoulos, *Electronic Devices Comprising Novel Phosphonic Acid Surface Modifiers*, **2010**, WO2010115854A1.
- [53] C. S. Chiu, M. Saha, A. Abushamaa, R. W. Giese, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3071–3075.
- [54] W. Wu, Q. Huang, C. Zhong, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 5655–5664.
- [55] Z. Li, P. Chen, Y. Xie, Z. Li, J. Qin, *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 1700138.
- [56] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Pochan, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1514–1519.
- [57] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, S. Hammond, B. C. Olbricht, H. Rommel, B. Eichinger, B. Robinson, in *Tutorials in Complex Photonic Media*, SPIE, Bellingham, USA, **2007**, pp. 525–574.
- [58] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [59] W. N. Herman, L. M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, *12*, 416–427.
- [60] R. Alicante, *Photoinduced Modifications of the Nonlinear Optical Response in Liquid Crystalline Azopolymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [61] K. Ohta, H. Ishida, *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 952–957.
- [62] A.-M. Caminade, R. Laurent, J.-P. Majoral, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2130–2146.

DOCTORAL THESIS PROPOSED TO RIGA TECHNICAL UNIVERSITY FOR THE PROMOTION TO THE SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCE

To be granted the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.), the present Doctoral Thesis has been submitted for the defence at the open meeting of RTU Promotion Council on May 18, 2023 at 14:00 at the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry of Riga Technical University, 3 Paula Valdena Street, Room 272.

OFFICIAL REVIEWERS

Professor Dr. chem. Māris Turks,
Riga Technical University

Senior Researcher Dr. phys. Aivars Vembris
Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Latvia

Senior Researcher Dr. chem. Aiva Plotniece
Latvian Institute of Organic Synthesis, Latvia

DECLARATION OF ACADEMIC INTEGRITY

I hereby declare that the Doctoral Thesis submitted for the review to Riga Technical University for the promotion to the scientific degree of Doctor of Science (Ph. D.) is my own. I confirm that this Doctoral Thesis had not been submitted to any other university for the promotion to a scientific degree.

Lauma Laipniece
(signature)

Date:

The Doctoral Thesis has been prepared as a collection of thematically related scientific publications complemented by summaries in both Latvian and English. The Doctoral Thesis includes four scientific publications and two publications in conference proceedings. The publications have been written in English, with the total volume of 72 pages, including supplementary data.

CONTENTS

ABBREVIATIONS.....	43
GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS	44
Introduction.....	44
Aims and Objectives.....	45
Scientific Novelty and Main Results	45
Structure and Volume of the Thesis	46
Publications and Approbation of the Thesis	47
MAIN RESULTS OF THE THESIS	50
1. Dendrimers with Azobenzene in the Core.....	50
1.1. Structure and Synthesis Methods of Dendrimers.....	50
1.2. Synthesis of Dendrimers with Azobenzene Core	51
1.3. Properties of Dendrimers with Azobenzene Core	54
2. Dendronized Monoazochromophores.....	57
2.1. Synthesis of Dendronized Azochromophores.....	57
2.2. Detection of Ar-Ar ^F Interactions.....	63
2.3. Thermal Properties	64
2.4. Optical Properties.....	66
2.5. Nonlinear Optical Properties.....	68
3. Organic Molecular Glasses of Polyazochromophores.....	71
3.1. Synthesis of Polyazochromophore Dendrons	71
3.2. Properties of Polyazochromophore Dendrons	72
CONCLUSIONS.....	77
ACKNOWLEDGEMENTS	78
REFERENCES.....	79

ABBREVIATIONS

ε	molar extinction coefficient
λ_{\max}	wavelength of absorption maximum
Ar-Ar ^F	aromatic-perfluoroaromatic fragments
d_{31}	nonlinear optical coefficient determined from the second harmonic generation intensity for p polarized light by irradiating the sample with s polarized light
d_{33}	nonlinear optical coefficient determined from the second harmonic generation intensity for p polarized light by irradiating the sample with p polarized light
$d_{33}(0)$	nonlinear optical coefficient d_{33} extrapolated to zero frequency
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene
DCC	N,N' -dicyclohexylcarbodiimide
DCM	dichloromethane
DIAD	diisopropylazodicarboxylate
DIPEA	diisopropylethylamine
DMAP	4-(dimethylamino)pyridine
DMF	N,N -dimethylformamide
DMSO	dimethyl sulfoxide
DSC	differential scanning calorimetry
EtOBz	ethyl benzoate
HPLC	high performance liquid chromatography
IPB	1,3-dioxo-2-(pyridinium-1-yl)-2,3-dihydro-1 <i>H</i> -indene-2-ide or 1,3-indane-dionylpyridinium betaine
mp	melting point
Ms	methanesulphonyl or mesyl
MS	mass spectrometry
n_{1064} and n_{532}	light refraction indices at the specified wavelength
NLO	nonlinear optics/nonlinear optical
NMR	nuclear magnetic resonance
PPTS	pyridinium <i>p</i> -toluenesulphonate
SHI	second harmonic generation intensity
S _N Ar	nucleophilic aromatic substitution
TBAB	tetrabutylammonium bromide
THF	tetrahydrofuran
THP	tetrahydro-2 <i>H</i> -pyran-2-yl
Trt	triphenylmethyl or trityl
T_d	thermal decomposition temperature – temperature at which the mass of the sample has decreased by 5 % in the thermogravimetric analysis
T_g	glass transition temperature
TGA	thermogravimetric analysis
T_{SHI50}	temperature at which the SHI decreases by 50 % of the initial intensity while heating the sample

GENERAL OVERVIEW OF THE THESIS

Introduction

The synthesis of organic nonlinear optical (NLO) chromophores and the properties of materials based on them belong to one of the modern research directions for the development of electro-optical materials and information carriers in the communication and photonics industries. New organic NLO materials, including those based on azochromophores, would allow for the creation of even more efficient information technology devices, such as electro-optical modulators, which could be potentially better than the existing devices of this type based on inorganic materials [1]–[3]. The main component of organic NLO materials is a polar chromophore fragment, which is covalently bound in a polymer chain or doped in a polymer as a molecular chromophore. It can also be covalently bound in a dendrimer structure or form organic molecular glasses – solid amorphous materials formed from molecules of a single organic compound. Polar chromophore is a molecule or a part of it, which is composed from an electron donor and an electron acceptor fragment that are covalently bound together by a conjugated π electron bridge, or D- π -A type chromophore, also known as a push-pull chromophore. Organic NLO chromophores could be modified to achieve easier processing of materials based on them and to ensure compliance with five main requirements at device application conditions: several times higher NLO coefficients than inorganic materials, high light refraction indices, excellent optical transparency, long-term stability of non-centrosymmetrically oriented dipoles, and high photochemical stability [1], [4], [5].

The second order NLO effect is observed only in a material with noncentrosymmetrically oriented chromophore dipoles, which is most often achieved by optical or electrical field poling. However, D- π -A type chromophores most often have large dipoles, and relaxation of dipoles takes place in the direction of centrosymmetric arrangement, reducing or erasing the NLO effect [1], [6]. Thus, in order to maintain the polar order, the amorphous NLO material must have the highest possible glass transition temperature (T_g), the chromophores must be isolated from each other to reduce the repulsion of electrical dipoles [1], [6], or appropriate intermolecular interactions between the fragments of molecules must be used to freeze the orientation of the chromophores after poling [1]. Another way of increasing the NLO coefficient of these modern materials is the formation of NLO chromophores whose summed dipole moments would not be large even at very high hyperpolarization characteristics, which can be achieved by using two chromophores with oppositely directed dipole moment vectors, but equally directed hyperpolarizability vectors. This way can effectively reduce the dipole moment of the entire molecule, the repulsion of molecules and the tendency to form centrosymmetrically oriented structures in the amorphous organic molecular glass phase [7], [8].

Perfluoroaromatic fragments are known to interact strongly with aromatic fragments of molecules in crystals, liquid crystals, supramolecular nanofibers, hydrogels, and even solutions [9]. The interactions of aromatic-perfluoroaromatic (Ar-Ar^F) fragments can be used to obtain noncentrosymmetrically arranged amorphous structures after orientation and thus increase their NLO properties [1], [4], [6], [10]–[13]. The synthesis of dendrimer and dendron

is used to obtain structures with spatially isolated chromophore having a large dipole moment and to improve the thermal properties of the material [1], [4], [14], [15]. Derivatives of 1,2-diphenyldiazene or azobenzene can be covalently linked to dendrons and dendrimers in different ways [16]: the azobenzene fragment can be covalently incorporated into the core, periphery, or entire branching of the dendron or dendrimer. The use of Ar-Ar^F interactions and the introduction of dendrons into the molecule can be summed up using dendrons with aromatic and pentafluorophenyl fragments to increase the NLO coefficients and orientation stability of organic molecular glasses [10]–[12].

The NLO properties have been studied in most cases for dendrimers containing azobenzene fragments of D- π -A type along the entire branching of the dendrimer [17]–[21]. Extensive studies on azobenzene NLO dendrimers of D- π -A type have been conducted in prof. Zhen Li group [6], [13], [15], [22]–[33]. They also found an enhancement of NLO properties in azobenzene dendrons and dendrimers using Ar-Ar^F interactions [13], [29]–[31]. NLO materials containing azochromophores of D- π -A type have not previously been studied if the chromophore is covalently bound in the core of a dendrimer or dendron.

Aims and Objectives

The aim of the Doctoral Thesis is to obtain and characterize new dendronized D- π -A type azochromophore derivatives, suitable for organic NLO materials, using dendron fragments with large aromatic and/or perfluoroaromatic fragments. Additional aim is to achieve the appropriate material properties – a glass transition temperature above 100 °C [5] and a NLO coefficient d_{33} value above 25.2 pm·V⁻¹, which would surpass the most efficient of the four most commonly used inorganic crystals, LiNbO₃ [34].

For the implementation of the aim of the Doctoral Thesis, the following objectives are set:

- 1) to carry out structural design and synthesize dendronized compounds containing one or more azobenzene fragments, which would have the properties of organic molecular glasses;
- 2) to characterize the thermal, optical, and NLO properties of synthesized compounds and materials;
- 3) to find out the relationships between the chemical structure of synthesized compounds and their physical properties, emphasizing the NLO properties.

Scientific Novelty and Main Results

In the Doctoral Thesis, three approaches are developed to the synthesis of organic NLO materials containing D- π -A type azochromophore. First, azobenzene core dendrimers are obtained, which formed NLO materials, where azochromophore fragments are separated from each other by the branching of the dendrimer, preventing the arrangement of the centrosymmetric chromophore order after orientation in the electric field. Second, the Ar-Ar^F interaction of the dendronizing fragments containing phenyl group and pentafluorophenyl group has been used to stabilize the amorphous phase of organic molecular glass after orientation of its chromophores in the electric field. Third, the reduction of the total dipole

moment has been carried out for organic molecular glass containing several covalently bound chromophores, while increasing the molecular hyperpolarizability.

The Thesis describes the synthesis of new dendronized chromophores based on 4-amino-4'-nitroazobenzene and esters of 3,5-bis(2-hydroxyethoxy)benzoic acid or 3,5-dibenzyloxybenzoic acid and their derivatives as dendronizing fragments. The structures of synthesized compounds also include spatially voluminous trityl groups, which contribute to the formation of a solid amorphous phase for one-component organic molecular glass. Azobenzene derivatives with one or more pentafluorophenyl groups capable of forming intra- or intermolecular complexes with aromatic fragments have also been synthesized, stabilizing the noncentrosymmetric order of molecules after poling in an electric field and increasing NLO parameters. The X-ray analysis shows for the first time the intramolecular Ar-Ar^F interaction in the crystal of a large dendronized NLO active azochromophore, a stacking is observed of the pentafluorophenyl group with the azobenzene fragment. In the optical properties of the compounds containing pentafluorophenyl fragments, an Ar-Ar^F interaction was observed, which corresponds to the results of X-ray structural analysis. Dendrons are synthesized by covalently binding azochromophore to indanedionylpyridinium betaine or another azochromophore with oppositely directed fragment dipole moments.

The glass transition, melting and decomposition temperatures of all synthesized compounds were studied and the influence of dendron fragments and end groups of the molecule on the glass transition and decomposition temperatures of the compounds was characterized. The NLO properties of the synthesized compounds were determined: NLO coefficients d_{31} and d_{33} , which are determined by measuring the second harmonic generation intensity (SHI) for p polarized light by irradiating the sample with s or p polarized light, respectively, and the stability of NLO properties when heating the sample. It was found that as a result of the interaction of individual fragments of the molecule, the NLO properties can be both improved by stabilization of the noncentrosymmetric chromophore order and significantly impaired when the centrosymmetric chromophore order is stabilized. Due to the synergy of NLO properties of the investigated D- π -A type azochromophore and of the interacting molecular fragments, we obtained fifteen samples of dendronized azochromophores, of which the NLO coefficients of eight samples exceed the value of the widely used LiNbO₃ ($d_{33} = 25.2 \text{ pm} \cdot \text{V}^{-1}$).

Structure and Volume of the Thesis

The Doctoral Thesis has been prepared as a collection of thematically related scientific publications dedicated to the synthesis of azobenzene containing dendrimers and studies of their structure, optical, thermal, and NLO properties. The Doctoral Thesis includes six original publications in SCOPUS and/or Web of Science indexed scientific journals and conference proceedings.

Publications and Approbation of the Thesis

The results of the Doctoral Thesis are reported in 4 scientific publications and 2 full-text conference proceedings. The results of the research were presented at 10 conferences with 12 conference abstracts.

Scientific publications:

7. **L. Laipniece**, V.Kampars, S.Belyakov, A.Bundulis, A.Tokmakovs, M.Rutkis. Utilization of amorphous phase forming trityl groups and Ar-Ar^F interactions in synthesis of NLO active azochromophores. *Dyes Pigm.*, **2022**, *204*, 110395.
8. **L. Laipniece**, V. Kampars, S. Belyakov, A. Tokmakovs, E. Nitiss, M. Rutkis. Dendronized azochromophores with aromatic and perfluoroaromatic fragments: Synthesis and properties demonstrating Ar-Ar^F interactions. *Dyes Pigm.*, **2019**, *162*, 394–404.
9. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis and Thermal Properties of Azobenzene Core Polyester Dendrimers with Trityl Groups at the Periphery. *Key Eng. Mater.*, **2018**, *762*, 171–175.
10. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis, thermal and light absorption properties of push-pull azochromophores substituted with dendronizing phenyl and perfluorophenyl fragments. *Main Group Chem.*, **2015**, *14*, 43–58.
11. K. Traskovskis, E. Zarins, **L. Laipniece**, A.Tokmakovs, V.Kokars, M.Rutkis. Structure-dependent tuning of electro-optic and thermoplastic properties in triphenyl groups containing molecular glasses. *Mat. Chem. Phys.*, **2015**, *155*, 232–240.
12. A. Tokmakovs, M. Rutkis, K. Traskovskis, E. Zariņš, **L. Laipniece**, V. Kokars, V. Kampars. Nonlinear Optical Properties of Low Molecular Organic Glasses Formed by Triphenyl Modified Chromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2012**, *38*, 012034.

Results of the Thesis have been presented in the following conference abstracts:

14. **L. Laipniece**, V. Kampars, A. Tokmakovs, A. Bundulis, M. Rutkis. Structurally perfect glassy azobenzene core first generation dendrimer and its non-linear optical properties. In: *Materials Science and Applied Chemistry 2019 Programme and Abstracts book*, Latvia, Riga, 24 October 2019. Riga: <http://msac.rtu.lv/>, 2019, p. 38.
15. **L. Laipniece**, V. Kampars, A. Ozols, P. Augustovs. Synthesis of Dendronized Chromophores and Holographic Recording in the Chromophores Containing Samples. In: *Abstracts of the 32nd Scientific Conference*, Latvia, Riga, 17–19 February 2016. Riga: Institute of Solid State Physics, University of Latvia, 2016, p. 120.
16. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis of dendronized azobenzene 2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl ether. In: *Abstracts of the Riga Technical University 56th International Scientific Conference*, Latvia, Riga, 14–16 October 2015. Riga: RTU Press, 2015, p. 18.

17. **L. Laipniece**, V. Kampars. Light Absorption and Thermal Properties of Dendronized Azochromophores with Benzyl and 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl Fragments. In: *Developments in Optics and Communications 2013, Book of Abstracts*, Latvia, Riga, 10–12 April 2013. Riga: University of Latvia, 2013, pp. 128–129.
18. Z. Kalniņa, A. Tokmakovs, I. Mihailovs, K. Traskovskis, **L. Laipniece**, M. Rutkis. Thermo-induced non-centrosymmetric crystal growth in glassy thin films of azobenzene chromophore. In: *Book of Abstracts of the 15th International Conference-School Advanced Materials and Technologies*, Lithuania, Palanga, 27–31 August 2013. Kaunas: 2013, p. 117.
19. A. Tokmakovs, M. Rutkis, K. Traskovskis, E. Zarins, **L. Laipniece**, V. Kokars, V. Kampars. Nonlinear optical properties of low molecular organic glasses formed by triphenyl modified chromophores. In: *Book of abstracts. International conference Functional materials and nanotechnologies 2012 (FM&NT-2012)*, Latvia, Riga, 17–20 April 2012. Riga: 2012, p. 196.
20. A. Tokmakovs, M. Rutkis, K. Traskovskis, E. Zarins, **L. Laipniece**, V. Kokars, V. Kampars. Properties of EO Active Molecular Glasses Based on Indandione and Azobenzene Chromophores. In: *Book of Abstracts of the 14th International Conference-School. Advanced Materials and Technologies*; Lithuania, Palanga, 27–31 August 2012. Palanga: 2012, p. 96.
21. V. Kampars, P. Pastors, J. Kreicberga, **L. Laipniece**, I. Neibolte, M. Plotniece, K. Teivena, R. Kampare. Nonlinear Optical Chromophores with 1,3-Indanedione Moiety. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute/RTU Alumni: Digest*; Latvia, Riga, 11–12 October 2012. Riga: RTU, 2012, p. 227.
22. **L. Laipniece**, V. Kampars. Azobenzene Core Dendrimers with Trityl Groups in the Periphery. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute/RTU Alumni: Digest*, Latvia, Riga, 11–12 October 2012. Riga: RTU, 2012, p. 229.
23. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis of Dendronized Azochromophores with Benzyl and 2,3,4,5,6-Pentafluorobenzyl Fragments. In: *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference: Dedicated to the 150th Anniversary and the 1st Congress of World Engineers and Riga Polytechnical Institute/RTU Alumni: Digest*, Latvia, Riga, 11–12 October 2012. Riga: RTU, 2012, p. 230.
24. **L. Laipniece**, V. Kampars. Synthesis of azobenzene derivatives for research of arene-perfluoroarene interactions. In: *Abstracts of the 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University. Section: Material Science and Applied Chemistry*, Latvia, Riga, 13–15 October 2011. Riga: RTU Publishing House, 2011, p. 20.
25. V. Kampars, J. Kreicberga, P. Pastors, M. Roze, S. Gaidukovs, K. Balodis, M. Plotniece, J. Sirotkina, **L. Laipniece**, N. Kiričenko, K. Pīterāne, L. Vesjolaža, G. Bērziņa,

B. Turovska, I. Muzikante, M. Rutks. Jaunu organisko hromoforu sintēze un to raksturojumi. No: *Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III un Letonikas IV kongress "Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte". Sekcija "Tehniskās zinātnes". Tēžu krājums*; Latvija, Rīga, 24.–27. oktobris, 2011. Rīga: RTU Izdevniecība, 2011, 90. lpp.

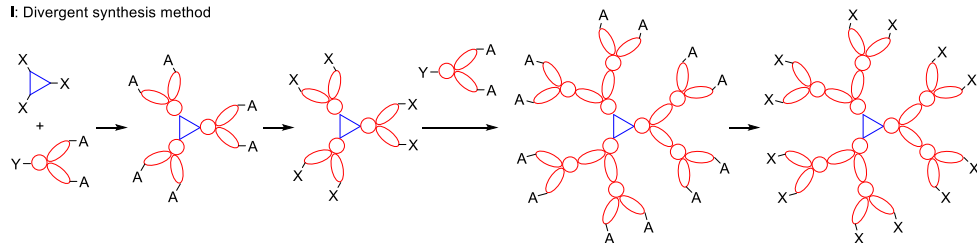
MAIN RESULTS OF THE THESIS

1. Dendrimers with Azobenzene in the Core

1.1. Structure and Synthesis Methods of Dendrimers

Dendrimers are regularly branched macromolecules with a well-defined structure that determines the spherical, void-containing shape and inherent physical properties of the molecule [35]. The dendrimer is obtained in several sequential reactions; most synthesis techniques involve a constant series of reactions of dendrimer growth and replacement of functional groups in order to avoid uncontrollable polymerization. The dendrimer has three characteristic structural elements: the central part or core (\triangle), branching (⊗), and the end groups or periphery (A, B, X, Y, \bullet) (Fig. 1) [35]. Dendrimers of different sizes of one type are divided into generations G1, G2, G3, etc., in the appropriate context, the core of the dendrimer often acquires the zero-generation G0 designation. There are two classical methods of dendrimer synthesis: divergent and convergent [35], [36].

I: Divergent synthesis method



II: Convergent synthesis method

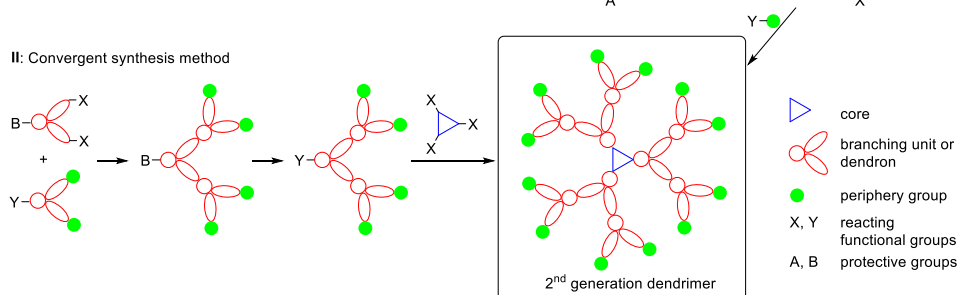


Fig. 1. Schematic representation of the structure of the second generation (G2) dendrimer and its divergent (I) and convergent (II) synthesis methods [35].

Historically, the divergent method was the first to be used in dendrimer synthesis (Fig. 1 I), where the molecule is formed starting with the core by adding a single layer of monomers with chemically inert periphery groups, which are afterwards activated to add the next layer. These two steps are repeated [35]. Any special functional groups or structures can be added to the periphery of the dendrimer, which are chosen depending on the intended research or application. The number of peripheral groups increases exponentially with each generation of dendrimer, so a potential problem is the formation of structural defects in large generations of

dendrimers, due to incomplete reactions of peripheral functional groups. In addition, the necessary excess of reagents for the success of the reaction may interfere in the purification of products [37].

In the convergent method, the synthesis of the dendrimer begins with the periphery and ends with the core (Fig. 1 II). The outer layers are gradually connected, acquiring branched structures called dendrons. When the dendrons reach the selected generation, they are attached to a suitable core and a dendrimer of the designed generation is obtained [35]. Convergent synthesis has a low probability of side reactions at each step, and the number of reactive groups required for dendron growth is easily controlled, so synthesis of monodisperse dendrimers with greater accuracy is possible, since purification at each step is simpler than in divergent synthesis [35], [36]. The greatest disadvantage of the convergent method is the steric hindrance of the core functional group in larger generations, which leads to very low yields of target dendrimer products [37].

The use of convergent or divergent synthesis is determined by the selected type of dendrimer branching and synthesis reaction, the stability of the functional groups of the periphery and core, and possible side reactions. By combining and refining these classical synthesis strategies, accelerated or exponential strategies suitable for the synthesis of large dendrimers have also been created, using a smaller total number of reactions and obtaining higher yields [36], [38].

1.2. Synthesis of Dendrimers with Azobenzene Core

In previous studies, we had synthesized azobenzene core dendrimers up to the third generation, forming a polyester branching by divergent synthesis with end hydroxy or tetrahydropyranyl (THP) groups [39]. We determined second-order hyperpolarizability in solution for obtained dendrimers with THP groups [40]. These dendrimers were obtained in the form of viscous waxes with glass transition temperature of 15–27 °C [39] and they could not be used to form solid amorphous films for NLO materials. Since the introduction of trityl (Trt) groups into molecules containing organic chromophores contributes to the ability of the entire compound to form solid amorphous films [41], we performed the synthesis of a dendritic branching unit that would have Trt groups at the periphery.

We had previously synthesized a 3,5-bis(2-hydroxyethoxy)benzoic acid derivative **3a** with THP end groups [39] (Fig. 2). According to analogous scheme, we performed a synthesis of dendron **3b** with Trt end groups (Fig. 2). We alkylated methyl 3,5-dihydroxybenzoate (**1**) with 2-(trityloxy)ethyl chloride in DMF solution with NaH base and obtained the compound **2c**, however, the reaction proceeded slowly and with a low yield. Most likely, the sterically large trityl group interferes with the nucleophilic substitution reaction in the $-\text{CH}_2\text{Cl}$ fragment. Therefore, we used a different synthesis route, and compound **2a** was used to obtain methyl 3,5-bis(2-hydroxyethoxy)benzoate (**2b**), which was functionalized with Trt groups to produce the compound **2c**. By hydrolysing the ester group of compound **2c**, we obtained the necessary tritylated acid **3b**.

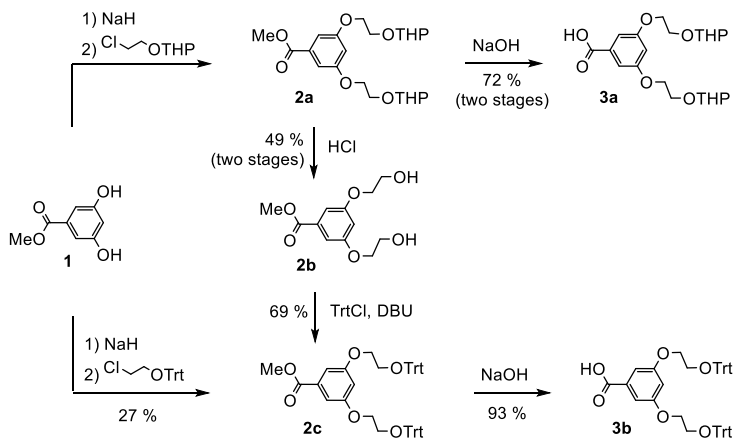


Fig. 2. Synthesis of derivatives of 3,5-dihydroxybenzoic acid.

Using divergent synthesis method, we functionalized peripheral hydroxy groups of dendrimers as Trt groups. In the reaction of the core **G0-OH** and the first-generation dendrimer **G1-OH** with trityl chloride in pyridine in the presence of triethylamine, we obtained the products **G0-Trt** and **G1-Trt**, respectively (Fig. 3). The compound **G0-Trt** was purified by crystallization and obtained with a medium yield and a high content of the target compound or principal substance. The analysis of the principal substance content of the samples was carried out by high performance liquid chromatography (HPLC). The zero-generation compound **G0-Trt** was synthesized to observe the so denoted “dendrimer effect” in the study of optical and thermal properties, which occurs by adding dendrimer branches to the core over several generations. We purified dendrimer **G1-Trt** using column chromatography, where we observed hydrolysis of the Trt groups on silica gel, as a result, we obtained only 37 % yield and the content of the principal substance was 50 %. In the dendrimer **G1-Trt** sample, without the target compound, there is also an azo compound of a similar structure that has hydrolysed one Trt group. Dendrimer **G2-Trt** was synthesized in analogous way from dendrimer **G2-OH** with trityl chloride in pyridine in the presence of triethylamine, but the resulting sample is a mixture of five substances (70–75 % in total) that have very similar structures. The isolated mixture, which we mark as **G2-Trt**, consists of both a principal substance and dendrimeric azo compounds with a smaller number of Trt groups probably due to the incomplete functionalization of hydroxy groups. One Trt group is missing on average throughout the dendrimer **G2-Trt** sample. The ratio of functional groups in the mixture is determined by the ¹H NMR spectrometry. The divergent synthesis of a third-generation dendrimer with peripheral Trt groups yielded a sample that is highly polydisperse with an average absence of six out of sixteen Trt groups, therefore the optical and thermal properties of the resulting sample will not be considered in the Doctoral Thesis.

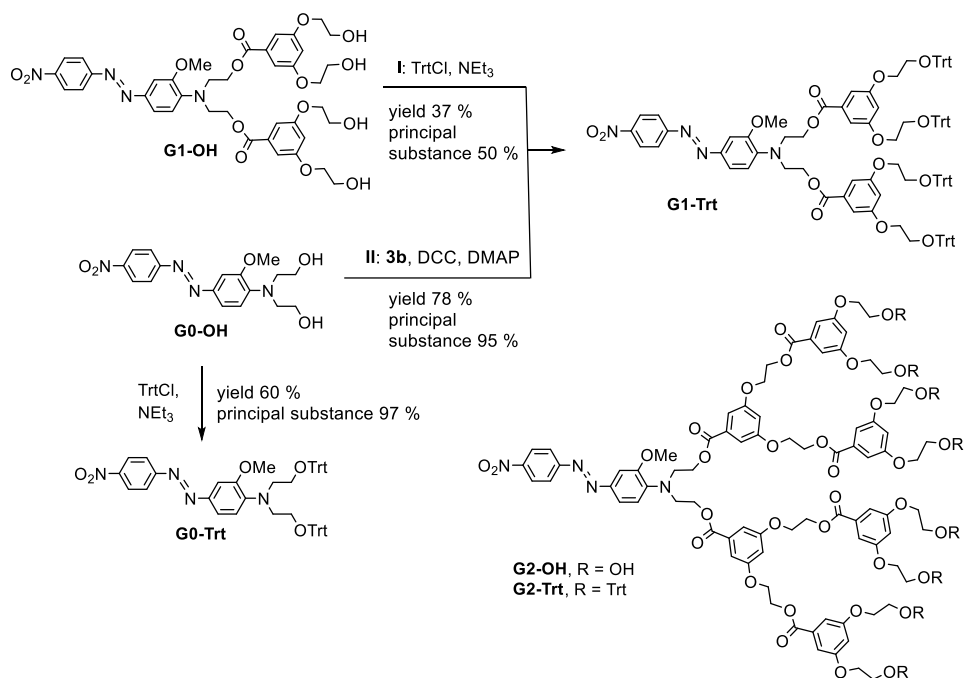


Fig. 3. Synthesis of compound **G0-Trt** and its divergent (I) and convergent (II) synthesis of dendrimer **G1-Trt**. Dendrimer structures of the second generation.

We concluded that the method of divergent synthesis has a significant drawback – with an increase in the number of end groups, it is difficult to ensure their complete functionalization. Therefore, the synthesis of dendrimers with Trt groups on the periphery could be carried out much more efficiently using the convergent method of dendrimer synthesis. In the esterification reaction of acid **3b** with the azo compound **G0-OH**, we obtained the dendrimer **G1-Trt** (Fig. 3 II), which we purified using fractional precipitation. Using the convergent synthesis technique, we synthesized dendrimer **G1-Trt** in one stage with a good yield (78 %) and a high content (95 %) of the principal substance, which is determined by HPLC and ¹H NMR spectrometry. It should be noted that this method is much more effective than the previously used divergent synthesis method, when we obtained the same dendrimer **G1-Trt** with a total yield of 37 %. The dendrimers **G1-Trt** and **G2-Trt** described in this work, obtained by divergent synthesis method, consist of several individual substances – principal substance and azo compounds of similar structure, all of which contain active azochromophore and insulating dendrimer branching, differing only in the exact peripheral hydroxy and Trt group ratio and position. Since the properties of interest are determined by the azo chromophore present in all materials, the synthesized products as materials are suited for further studies of their optical, thermal, and NLO properties.

1.3. Properties of Dendrimers with Azobenzene Core

For the synthesized products **G0-Trt**, **G1-Trt**, **G2-Trt** and their precursors **G0-OH**, **G1-OH**, **G2-OH**, the light absorption maxima (λ_{\max}) and molar extinction coefficients (ϵ) in acetone correspond to the lowest frequency charge transfer transition band (Table 1). The absorption peaks of the compounds **G0-OH** and **G0-Trt** in acetone are bathochromically shifted relative to the first and second generation dendrimers due to the lack of dendrimer branching and the local environment formed by it, which influences the absorption spectrum of the azochromophore both by electrostatic interactions and by spatially limiting the access of solvent molecules to the core azochromophore. On the other hand, when analyzing the data of dendrimers of the same generation with both end groups (Table 1, comparing rows 2 with 5 and 3 with 6), we do not observe the effect of the end groups on the absorption band, which indicates their relatively far position from the azochromophore fragment.

Table 1

Optical and Thermal Properties of Synthesized Dendrimers and their Starting Materials

Entry	Dendrimer	λ_{\max} , ^a nm	ϵ , ^a M ⁻¹ ·cm ⁻¹	T_g , °C	mp , °C	T_d , °C
1	G0-OH	494	28 200	–	114	245
2	G1-OH	467	23 400	53	129	289
3	G2-OH	472	24 500	64	102	300
4	G0-Trt	490	26 000	73	198	288
5	G1-Trt	470	22 000	83	–	286
6	G2-Trt	471	24 500	85	–	294

^a 30 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in acetone solution.

We also studied the thermal properties of the synthesized products **G0-Trt**, **G1-Trt**, **G2-Trt** and their precursors **G0-OH**, **G1-OH**, **G2-OH** using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Thermal stability (T_d) is determined at a temperature of 5 % loss of mass, which is higher than 285 °C for first and second generation dendrimers (Table 1). The azo compound **G0-OH** is crystalline with a melting point (mp) of 114 °C, but glass transition temperature (T_g) was not observed even in the second stage of heating after rapid cooling of the molten sample. The azo compound **G0-OH** is also the most thermally unstable compound of those described, but the addition of Trt groups or dendrimer branching increases thermal stability. Dendrimers with Trt groups **G1-Trt**, **G2-Trt** are amorphous because they have a registered T_g but no mp was observed. Dendrimers **G1-OH**, **G2-OH** with hydroxy groups are crystalline, however, when molten samples are rapidly cooled, amorphous solid phase is formed and T_g can be detected at repeated heating. The T_g and T_d of the dendrimers increase with increasing dendrimer generation within the series, with the T_g of dendrimers with Trt end groups reaching 85 °C. The optical and thermal properties of dendrimers **G1-Trt** are practically the same, regardless of the degree of admixture of structurally similar azo compounds, or the ratio of the peripheral Trt and hydroxy groups, therefore Table 1 contains only data of dendrimer from convergent synthesis.

The NLO properties were different for the dendrimer **G1-Trt** obtained in divergent and convergent synthesis, so it was necessary to label differently products obtained by both synthetic strategies relating to the sample composition. Possibly differences were determined by the changes in the ratio of peripheral Trt and hydroxy groups. We denote the dendrimeric material obtained by convergent synthesis method as **G1-Trt-a**, and it contains the target compound with all four Trt groups. On the other hand, we denote the dendrimeric material obtained by divergent synthesis as **G1-Trt-b**, and it contains two azo compounds of similar structure in similar proportions, where one has all four Trt groups and the other has three Trt groups and one hydroxy group, which gives an average of 3.5 Trt groups and half hydroxy group. A sample of dendrimeric material **G2-Trt** contains an average of seven Trt groups and one hydroxy group.

NLO properties have been measured for three dendrimeric materials **G1-Trt-a**, **G1-Trt-b** and **G2-Trt** by determining the intensity of second harmonic generation (SHI) for thin amorphous poled films of these materials in the *Maker fringe* experiment (partners at the Institute of Solid State Physics, University of Latvia, under the leadership of Dr. phys. Mārtiņš Rutkis). High values of the NLO coefficient d_{33} were obtained (Table 2), which is explained by the presence of alkoxy substituents in the donor part of the azochromophore. All samples have wide absorption bands and an absorption maximum close to 500 nm, in addition, absorption band includes the second harmonic wavelength of 532 nm, which contributes to resonance enhancement of NLO efficiency. Since NLO coefficients depend on frequency, extrapolation to zero frequency ($d_{33}(0)$) according to the two-level model was performed to reduce its influence [42]. In the amorphous glassy film, the light absorption maxima for dendrimeric materials **G1-Trt-a**, **G1-Trt-b** and **G2-Trt** are bathochromically shifted by 14–18 nm compared to maxima in acetone solution, indicating aggregation of chromophore fragments in the solid phase [43].

Table 2

NLO Properties of Thin Amorphous Films of Dendrimer Materials

Entry	Dendrimeric material	Ratio of Trt and hydroxy groups	d_{33} , ^a pm·V ⁻¹	$d_{33}(0)$, ^b pm·V ⁻¹	T_{SHI50} , ^c °C	λ_{max} , ^d nm
1	G1-Trt-a	4 Trt/0 OH	73	12	53	485
2	G1-Trt-b	3.5 Trt/0.5 OH	125	16	74	488
3	G2-Trt	7 Trt/1 OH	167	23	74	488

^a NLO coefficient determined at 532 nm.

^b NLO coefficient extrapolated to zero frequency.

^c Temperature at which SHI is 50% of the initial intensity when the sample is heated.

^d Absorption maxima measured for a thin amorphous film on a quartz glass.

Comparing the dendrimeric materials **G1-Trt-b** and **G2-Trt** obtained by divergent synthesis (Table 2, entries 2 and 3), it can be seen that the second-generation dendrimeric material **G2-Trt** has higher NLO coefficient d_{33} values than the first-generation dendrimeric material **G1-Trt-b**. This could be explained by better isolation of the azochromophore in the dendrimer branching, greater freedom to position itself parallel to the orienting electric field,

despite the decrease in the concentration of the chromophore in the molecule as the amount of dendron in the molecule increases. Dendrimeric materials **G1-Trt-a** and **G1-Trt-b** with different ratio of end groups were also compared (Table 2, entries 1 and 2). The dendrimeric material **G1-Trt-a** with four Trt groups shows only 58 % value of the NLO coefficient d_{33} comparing to the material **G1-Trt-b** with a Trt/OH group ratio of 3.5/0.5. The difference cannot be explained solely by the decrease in the mass fraction of the active chromophore in a more complete dendrimer structure, but the difference could be explained by the synergy of all fragments of the molecule interacting with each other. The purpose of using the convergent synthesis technique was not only to increase the yield of the final product, but also to obtain a chemically purer material or a material containing more of the target structure, this material should work more efficiently than the previously obtained sample, which is only partially functionalized with Trt groups. Contrary to expectations, all NLO properties of the convergently obtained sample of dendrimeric material **G1-Trt-a** (Table 2, entry 1) were weaker than those of the divergently obtained sample **G1-Trt-b** (Table 2, entry 2).

The temperature T_{SHI50} is determined in the NLO experiment, when simultaneously heating the sample and measuring the SHI, a halving of the SHI of the amorphous material is observed. The T_{SHI50} values of the divergently obtained dendrimeric materials **G1-Trt-b** and **G2-Trt** (Table 2, entries 2 and 3) are 8–9 °C lower than their T_g values, which can be explained by the different arrangement of molecules in the oriented NLO active film, allowing freer movements of the chromophore fragment than in an amorphous sample precipitated from solution. On the other hand, for the dendrimer sample **G1-Trt-a** (Table 2, entry 1) containing four Trt groups, T_{SHI50} value is 30 °C lower than corresponding T_g value, and even all NLO activity has disappeared before reaching T_g . Perhaps, the structure of the amorphous phase after orientation in the electric field is significantly different from the molten amorphous phase in DSC measurements, which results in a decrease in the amount of energy required for molecular motions and easy disorientation. The dendrimer material sample **G1-Trt-b** with a Trt/OH group ratio of 3.5/0.5 has a 20 °C higher T_{SHI50} value than the material **G1-Trt-a** with four Trt groups, which could be explained by the stabilization of the amorphous phase by free hydroxy groups and hydrogen bonds. Similar conclusions were made in Prof. Zhen Li group [44]. The above-mentioned stabilizing effect of the amorphous phase is most likely also the determining factor for high NLO coefficient d_{33} values. The NLO coefficients d_{33} of the synthesized dendrimer materials significantly exceed the values of the widely used LiNbO₃ crystal NLO coefficient values ($d_{33} = 25.2 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$ [34]) using the same laser radiation wavelength of 1064 nm. However, the extrapolated coefficients $d_{33}(0)$ are smaller than the value of LiNbO₃ crystal coefficient but exceeds the NLO coefficient values of two other commonly used inorganic crystals KTiOPO₄ ($d_{33} = 14.6 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$) and LiB₃O₅ ($d_{33} = 0.04 \text{ pm}\cdot\text{V}^{-1}$) [34].

Original publications of the studies described in this chapter can be found in Appendices 1 and 3.

2. Dendronized Monoazochromophores

Since the dendrimers described in the previous chapter formed materials that mostly consisted of several azo compounds with similar structure, we decided to test the concept of isolating fragments of the active chromophore using addition of the dendron containing Trt groups described in Chapter 1 to one side of the azobenzene molecule. On the other side of the dendronized azochromophore molecule, we introduced pentafluorophenyl fragment, which, by engaging in intermolecular Ar-Ar^F interactions, could limit the mobility of molecules in the amorphous phase, raising T_g value and improving NLO parameters. We also synthesized dendronized azochromophores, in which the dendron containing Trt groups is replaced by a dendron containing THP or hydroxy groups, in order to understand the influence of the different fragments of the molecule on the material properties by comparing the optical and thermal properties.

With the aim of improving NLO parameters, we synthesized dendronized azochromophores using dendrons with two benzyl groups or two (pentafluorophenyl)methyl groups, which would interact with each other stabilizing the poled thin film. We added different dendrons in the donor or acceptor part of the azochromophore. To compare optical, thermal, and NLO properties, we also synthesized symmetrical azochromophores in a way that the same dendron fragments are connected to the azobenzene acceptor and donor parts. In the early stages of the studies, the dendron containing Trt group and the dendron containing (pentafluorophenyl)methyl group on the donor side of the azochromophore showed good thermal and NLO properties, so we chose to synthesize also an azochromophore that combines these two fragments.

2.1. Synthesis of Dendronized Azochromophores

2-Amino-5-nitrophenol (**4**) serves as starting material for all azo compounds described in this chapter. In diazotization reaction of aminophenol **4** (Fig. 4), we obtained diazonium betaine **5**, which is a photosensitive orange crystalline substance. We obtained azo compound **6** in the azo coupling reaction between betaine **5** and *N*-methylaniline with a low yield, although several azo coupling reaction conditions were tested. However, further alkylation of azo compound **6** with 2-chloroethanol to obtain product **7** failed to be realized, starting material **6** decomposed in basic environment.

We chose a different synthesis path for azo compound **7**. By alkylation of the compound **4** phenolate, we obtained 2-(2-chloroethoxy)-4-nitroaniline (**8**) with a 44 % yield (Fig. 4). The required two hydroxy groups containing azo compound **7** was obtained by diazoting compound **8** and executing azo coupling reaction with compound **9**. We synthesized symmetrically dendronized azochromophores **10a–c** from azocompound **7** and dendronizing fragments **3a,b** in esterification reaction using DCC and DMAP [45], [46]. We obtained hydroxy-containing azochromophore **10c** by deprotection of THP groups of compound **10a**.

Compounds **14a–c** with the pentafluorophenyl group in the acceptor part of the molecule are synthesized according to the scheme shown in Fig. 5. By alkylating compound **4** with mesyl derivative **11**, we obtained compound **12**, which was further diazotized and azo coupled with

aniline derivative **9** to obtain azochromophore **13**. The addition of dendronizing acids to compound **13** and the removal of THP groups were carried out in a similar way to the compounds **10a–c** described above, obtaining azochromophores **14a–c**.

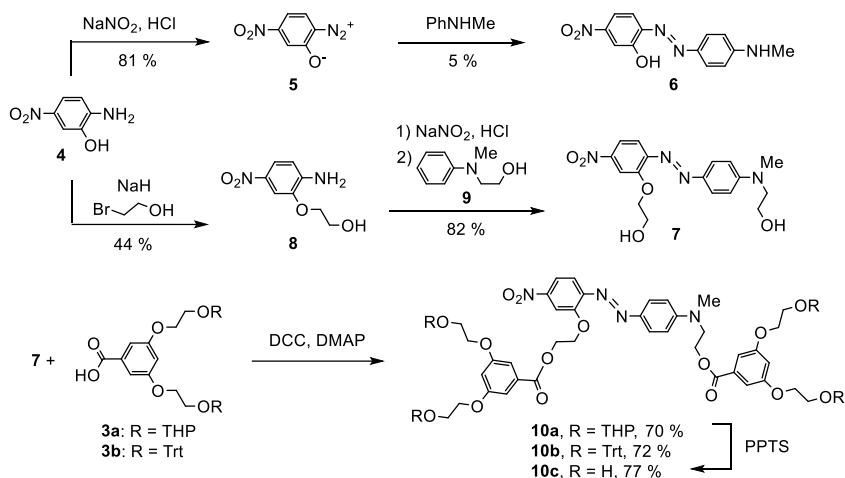


Fig. 4. Synthesis of symmetrically dendronized azobenzenes **10a–c**.

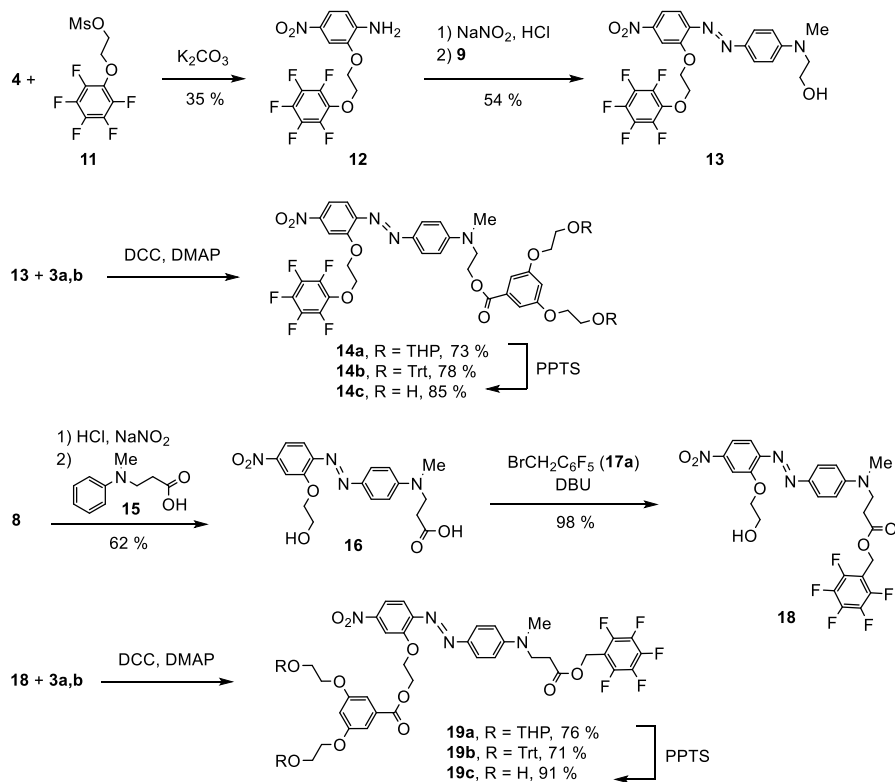


Fig. 5. Synthesis of azochromophores **14a–c** and **19a–c**.

For the synthesis of compounds **19a–c**, we first performed covalent bonding of the fluoroaromatic fragment and the azochromophore by means of an ester bond (Fig. 5). Aniline derivative **8** after diazotization entered into an azo coupling reaction with compound **15**, forming azobenzene **16**. Azobenzene **16**, which contains acid functionality at one end of the molecule and an alcohol group at the other, had to form two new ester bonds. First, using the DBU method [47], we treated compound **16** with bromide **17a** and quantitatively obtained the benzylated intermediate **18**. We obtained the target products **19a–c** using the same methods as in obtaining compounds **10a–c** and **14a–c**.

Compounds **24a–c** in which the fluoroaromatic fragment is covalently bound to the donor part of the azochromophore using benzylether type bond are synthesized according to the scheme shown in Fig. 6. Betaine **5** in azo coupling reaction with aniline derivative **9** gave azo compound **20**. By alkylating compound **20**, we obtained azocompound **21a**, from which the leaving group containing mesylate **21b** and trichloroacetimidate **21c** were further synthesized.

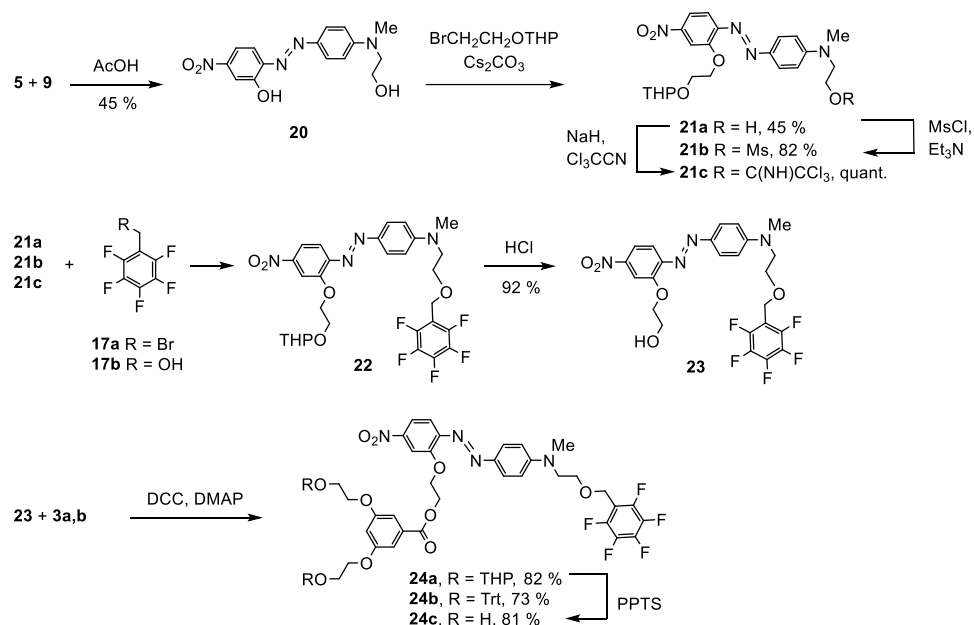


Fig. 6. Synthesis of azocompounds **24a–c**.

The reaction conditions for the synthesis attempts of compound **22** are summarized in Table 3. First, using Williamson's ether synthesis reactions, we tried to obtain compound **22** from azobenzene derivatives **21a,b** and various (pentafluorophenyl)methyl derivatives **17a,b** (Table 3, entries 1–3). However, the HPLC-MS analysis showed signs of the compound **22** only in the third experiment. Since undesirable side reactions such as nucleophilic aromatic substitution of the fluorine atom [48] are also possible, we tried to change the reaction conditions (Experiments 4–6), but even then the target product **22** did not form.

Table 3

Variations in Reaction Conditions for the Experiments of Obtaining the Compound **22**.

Entry	Reagents	Reaction conditions	Reference	Result
1	21a, 17a	NaH, THF, 60 °C, 1 d.		S _N Ar side reaction, product not observed
2	21b, 17b	NaH, DMF, r. t., 2 d.		S _N Ar side reaction, product not observed
3	21a, 17a	NaN(SiMe ₃) ₂ , DMF, 70 °C, 1 d.		S _N Ar side reaction, signs of compound 22
4	21c, 17b	BF ₃ ·Et ₂ O, CHCl ₃ , cyclohexane, r. t., 1 d.	[49]	product not observed
5	21c, 17b	HOSO ₂ CH ₃ , CHCl ₃ , cyclohexane, r. t., 1 d.	[50]	product not observed
6	21a, 17a	Ag ₂ O, DCM, r. t., 3 d.	[51]	side reaction, product not observed
7	21a, 17b	DIAD, PPh ₃ , DCM, r. t., 1 d.		signs of compound 22
8	21a, 17a	TBAB, KOH, KI, THF, 70 °C, 1 d.	[52]	signs of compound 22
9	21a, 17a	TBAB, KOH, DCM, H ₂ O, r. t., 1 d.	[53]	compound 22 , 60 %

When the synthesis was performed under the conditions presented in Experiments 7 and 8, signs of the compound **22** was found by HPLC-MS. However, the compound **22** with 60 % yield was obtained in Experiment 9 by applying the appropriate reaction conditions [53]. The most significant difference of the experiment from all others is the high excess of the reagents to the compound **21a**: 20 equivalents of the compound **17a** and 40 equivalents of KOH. Bromide **17a** remains in the reaction mixture after the reaction and may be separated by chromatography and reused. We found that the high stoichiometric excess of reagents is of fundamental importance. Using compounds **17a** and **21a** in molar ratio 1.2:1, the reaction occurs, however, even after two days, the presence of starting materials was still observed in thin-layer chromatography. Removing the THP protective group from the compound **22** proceeded in hydrochloric acid solution, and the compound **23** was obtained with 92 % yield. Target compounds **24a–c** were obtained from compound **23** by previously applied methods.

In the synthesis of dendronized azochromophores **34, 36–39** containing benzyl and (pentafluorophenyl)methyl groups, three stages can be distinguished: 1) synthesis of dendronizing fragments, 2) synthesis of azochromophore, 3) covalent binding of dendronizing fragments and azochromophore in a single compound. According to the scheme given in Fig. 7, we began with a known method of dendrimer synthesis [35], where compound **1** was alkylated with benzyl bromide (**25**) in phase transfer catalysis conditions and ester **26** was obtained. The hydrolysis of ester **26** under basic conditions gave acid **27** with 92 % yield.

The synthesis of fluorinated dendron **30** was realized differently from the synthesis of dendron **27** due to the instability of fluoroaromatic compounds in highly alkaline solutions [48]. 3,5-Dihydroxybenzoic acid (**28**) reacted with 1-(bromomethyl)-2,3,4,5,6-pentafluorobenzene (**17a**) to obtain a fully alkylated ester **29**, which was hydrolysed in boiling H₂SO₄/dioxane solution to form dendronizing acid **30** (Fig. 7).

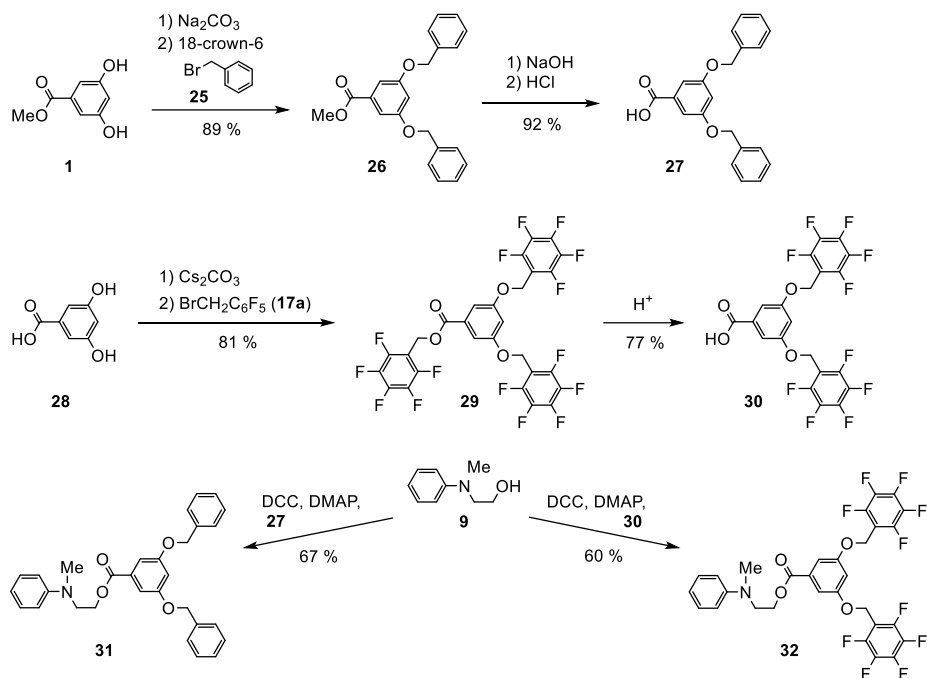


Fig. 7. Synthesis of precursors of dendronizing acids and chromophores.

The first step in the synthesis of asymmetric azochromophores **34**, **36**, and **37** was the dendronization of the chromophore precursor **9** (Fig. 7). Aniline derivative **9** reacted with each of the two dendronizing acids **27** and **30** using DCC and DMAP. The resulting esters **31** and **32** in the azo coupling reactions with aniline derivative **8** further formed the corresponding monodendronized azochromophores **33** and **35** (Fig. 8). Asymmetric chromophores **34** and **36** with different dendrons on each side of the molecule are derived from azo compounds **33** and **35** using DCC and DMAP with the corresponding dendronizing acids **30** and **27**. We also synthesized dendronized azochromophore **37** from azocompound **35** and acid **3b** using the carbodiimide method mentioned above (Fig. 8). Compound **37** was purified by precipitation from a DCM solution with methanol to preserve the hydrolytically unstable Trt groups in an acidic environment.

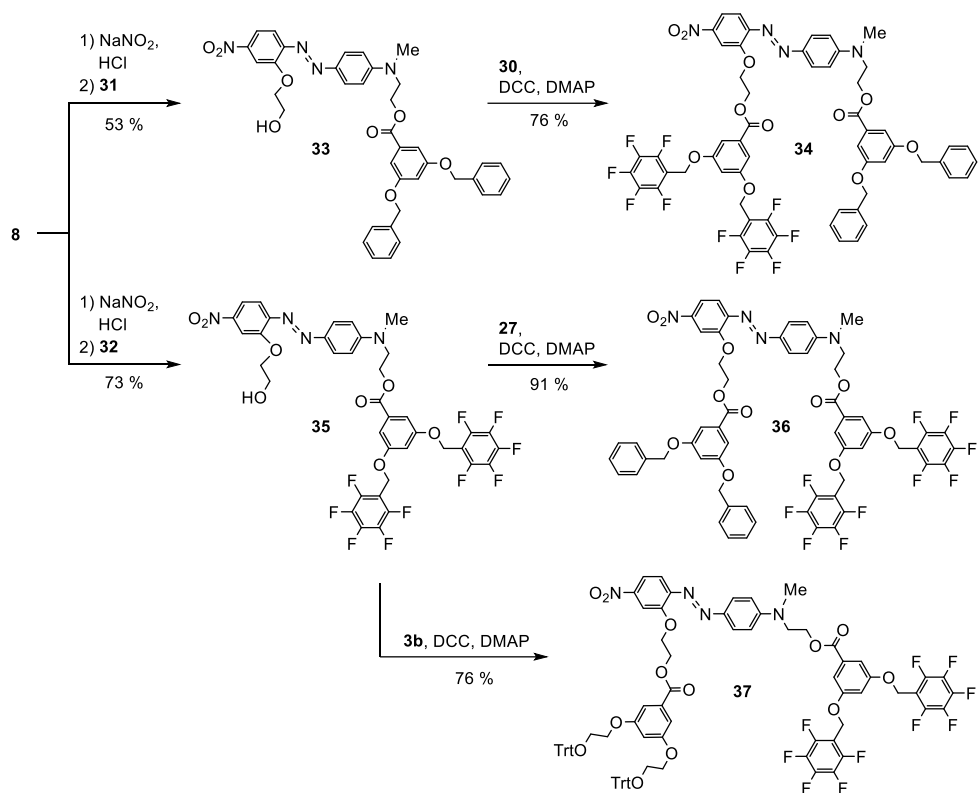


Fig. 8. Synthesis of nonsymmetrical dendronized azochromophores.

Synthesis of symmetrical azochromophores **38** and **39** with equal dendronizing fragments in the molecule was performed by esterification of azocompound **7** with acid **27** or **30** (Fig. 9).

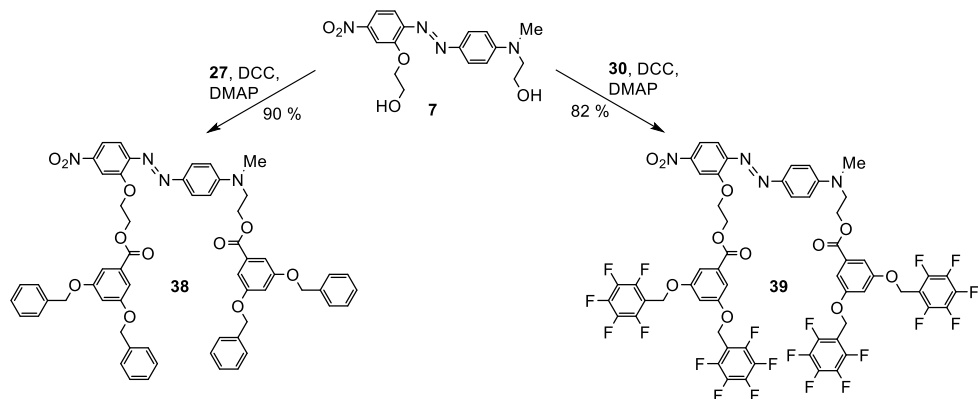


Fig. 9. Synthesis of symmetrical dendronized azochromophores.

2.2. Detection of Ar-Ar^F Interactions

For dendrimers containing azobenzene throughout the branching, Prof. Zhen Li studied the effect of Ar-Ar^F interactions on structure topologies and NLO properties [29], [30]. Based on ¹⁹F NMR spectra and quantum chemical calculations, it was concluded that pentafluorophenyl fragment participates in intramolecular Ar-Ar^F interactions with the donor part of the azobenzene fragment [29], [30], [54], [55]. However, the results of X-ray analysis of azobenzene dendrimers and organic molecular glasses had not previously been published in the literature.

By slowly evaporating a DCM/ethyl acetate solution of dendronized azochromophore **36**, we obtained its monocrystals. In X-ray analysis (Dr. sc. phys. Sergey Belyakov) in these monocrystals, the intramolecular Ar-Ar^F interaction of the pentafluorophenyl fragment with the acceptor part of the azobenzene fragment was observed. Figure 10 shows two molecules of the compound **36** that form the crystal lattice of triclinic normal crystal system. The two dendrons of both these molecules containing benzyl and pentafluorophenyl rings bind intermolecularly through the Ar-Ar^F and aromatic π - π interactions, while one of the pentafluorophenyl fragments interacts intramolecularly with the acceptor part of azobenzene and the azo group. The crystalline structure is also stabilized by intermolecular CH \cdots F and CH \cdots O interactions. However, in the crystal, a partial fragment disorder of the molecule is observed, and the solvent molecules are also disordered. It may not have been possible to obtain monocrystals of other dendronized azo compounds due to the disorder.

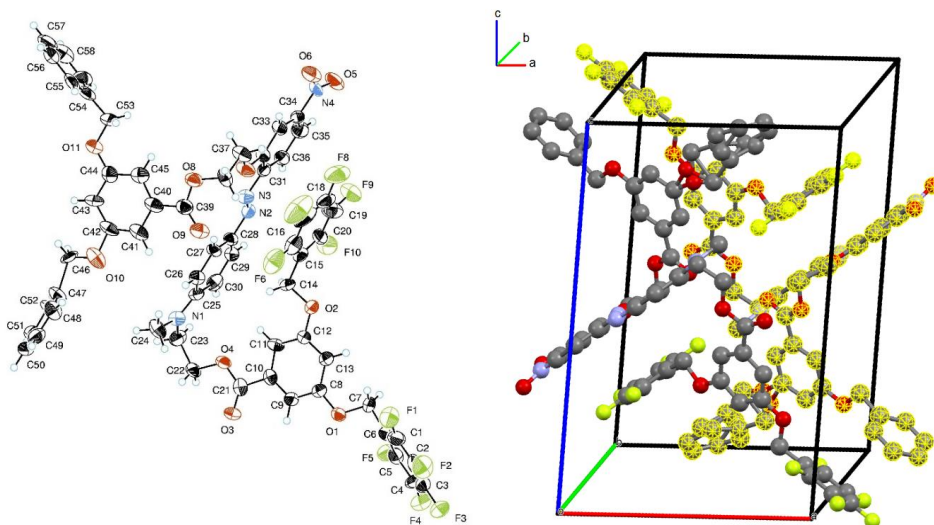


Fig. 10. The ORTEP drawing of the molecule **36** with thermal ellipsoids in 50 % probability (left) and the position of two molecules of the compound **36** (one is marked) in the crystal lattice (right).

2.3. Thermal Properties

We determined and analyzed the thermal properties of the synthesized compounds, looking for relationships between the structural elements of the synthesized molecules and their glass transition, melting, and decomposition temperatures. We used the data obtained from the DSC and TGA experiments, which are summarized in Table 4. If various structurally different fragments are included in the same molecule, T_g value of such a compound depends on the properties of all the various fragments included [56]. The purpose of adding pentafluorophenyl fragments to the structure of synthesized azochromophores was to stabilize the position of the oriented molecules by means of intermolecular Ar-Ar^F interactions in the amorphous film for NLO measurements. Similar to what is described in the literature for NLO active organic molecular glasses containing phenyl and pentafluorophenyl groups [10], this could be observed as an increase in T_g and T_{SH50} values compared to analogous compounds that have phenyl groups instead of pentafluorophenyl fragments.

We observed that the presence of THP groups strongly lowers T_g values. It was not possible to observe T_g values for any of the compounds **10a**, **14a**, **19a**, and **24a** within the operating range of the equipment (15–1000 °C). For all other compounds studied, T_g value is higher than 20 °C. The smallest azochromophore **7** has the lowest T_g value (37 °C), which can be elevated by functionalization of the structure of the azochromophore with dendrons and fragments containing pentafluorophenyl group. The addition of a dendron with terminal hydroxy groups (in compounds **14c**, **19c**, and **24c**) and a dendron with benzyl groups (in compounds **33** and **38**) to the core azobenzene gives approximately the same and insignificant increase in T_g value by 0–9 °C. In turn, the use of two dendrons with terminal hydroxy groups in the compound **10c** gives a relatively high T_g value of 60 °C. Significantly T_g value is increased by the Trt group containing dendron in compounds **14b**, **19b**, and **24b**, but the presence of two such dendrons in compound **10b** gives an increase of T_g value by 41 °C.

Two binary equimolar blends of azo compounds (**34+36**) and (**38+39**) were prepared: from compounds **34** and **36**, and from compounds **38** and **39**. These blends were used for the study of Ar-Ar^F interactions to compare their thermal and NLO properties with thin films of azochromophores **34**, **36**, **38**, **39**. The blends (**34+36**) and (**38+39**) showed identical T_g values (55 °C), which was approximately the average of their constituents. We expected that the two components of the mixture would interact and T_g value would be greater than T_g values of the individual components as described in the literature [10], but no such effect was observed. The dendron containing the benzyl group is not determinative, since the highest T_g values between azochromophores **33–39** are observed for compounds **35**, **37**, and **39**, to which the dendron containing the (pentafluorophenyl)methyl group is attached to the donor part of the azochromophore. This can be explained by the Ar-Ar^F interaction between pentafluorophenyl fragments and azobenzene instead of benzyl fragments, which is clearly shown by the crystal structure of the compound **36**. The highest T_g value is observed by combining the dendron containing Trt groups with the dendron containing the (pentafluorophenyl)methyl group in the donor part of the azochromophore in compound **37**, the structure design of which was carried out on the basis of the beforehand obtained T_g values of compounds **10b**, **36**, and **39**.

The compounds obtained in the Thesis have lower T_g values than is required for the design of existing electro-optical devices [57]; however, materials with similar T_g value have a potential for use at low temperatures. High T_g value is required for materials used at room or higher temperature, while materials with low T_g value may be suitable for use at temperatures prevailing in the Arctic or Antarctic [27].

Table 4

Thermal and Optical Properties of Synthesized Azochromophores.

Compound	T_g , °C	mp , °C	T_d , °C	Absorption in CHCl_3^a		Absorption in EtOBz^a	
				λ_{max} , nm	ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	λ_{max} , nm	ϵ , $\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$
7	37	146	264	489	35 200	499	24 500
10a	– ^b	– ^b	269	478	29 600	484	26 100
10b	78	– ^b	285	478	25 400	483	27 300
10c	60	150	268	479	26 400	485	– ^c
14a	– ^b	112	239	481	27 700	483	25 500
14b	66	138	247	479	31 900	483	29 400
14c	45	193	242	480	30 500	483	25 100
19a	– ^b	– ^b	264	476	25 600	478	29 500
19b	55	– ^b	282	474	29 700	481	26 600
19c	41	100	265	475	30 200	481	28 800
24a	– ^b	– ^b	266	483	29 700	485	22 300
24b	63	– ^b	274	484	32 300	486	28 800
24c	37	105	267	483	32 700	486	31 300
33	44	132, 156 ^d	260	483	30 000	482	30 200
34	53	147	282	479	28 900	481	30 800
35	60	166	287	482	32 900	486	29 800
36	58	119	284	480	26 600	487	31 600
37	79	103	277	480	29 300	486	36 800
38	46	130, 152 ^d	288	479	26 800	482	29 800
39	60	103	286	476	32 100	484	31 500

^a Concentration of the solution $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

^b Not observed.

^c Does not dissolve completely.

^d Two endothermic peaks are observed in the first heating cycle.

The crystalline phase is formed by all compounds containing hydroxy group, pentafluorophenoxy group, and dendrons containing benzyl or (pentafluorophenyl)methyl groups. The crystalline nature is most likely determined by the possibility of the formation of stabilizing hydrogen bonds, as well as the $\text{Ar}\text{-Ar}^{\text{F}}$ and $\text{CH}\cdots\text{F}$ interactions. The pentafluorophenoxy group has a strong tendency to order in crystalline state, as a result of which the compound **14a** is the only crystalline compound containing the THP group, the rest are amorphous and soft at room temperature. In the second heating cycle, spontaneous crystallization is observed in DSC analysis for compounds **7** and **14c**, the latter also having the highest observed mp of 193°C , possibly summing up the effects of hydrogen bonds and $\text{Ar}\text{-Ar}^{\text{F}}$

interactions. Most of the compounds with the Trt group are amorphous solids, but compounds **14b** and **37** are also obtained crystalline. There is no correlation between T_g value and mp , indicating significant variations in spatial structure at higher temperatures.

Thermal stability is estimated using the decomposition temperature (T_d), when a mass loss of 5 % is observed in the thermogravimetry curve. All synthesized compounds are stable to at least 239 °C, the highest T_d value of 288 °C is observed for compound **38**. The Trt group increases the thermal stability of the molecule, and the substances **10b**, **14b**, **19b**, and **24b** with the Trt group have greater T_d values than their structural analogues with OH and THP groups, which have the same effect on thermal stability. Compounds **34**, **36**, **38**, and **39** have high T_d values (282–288 °C) due to (pentafluorophenyl)methyl and benzyl groups containing dendrons on both sides of the molecules. Pentafluorophenoxy fragment containing compounds **14a–c** have the lowest T_d compared to other groups of compounds.

For the use as organic molecular glasses from the synthesized azobenzene derivatives, compounds containing THP groups are not suitable due to the small T_g values, and the hydroxy, pentafluorophenoxy functional groups are not suitable, since the compounds do not form an amorphous thin film but crystallize after evaporation of the solvent. In turn, dendrons containing Trt and (pentafluorophenyl)methyl groups are suitable for the synthesis of organic molecular glasses containing azobenzene chromophores due to their ability to form stable amorphous films.

2.4. Optical Properties

In order to study possible intramolecular and intermolecular interactions with synthesized pentafluorophenyl fragments of azochromophores, light absorption spectra were recorded in CHCl_3 and ethyl benzoate (EtOBz) solutions (Table 4). The CHCl_3 and EtOBz solvents have very close values of empirical polarity parameters [58], but different possibilities for interaction with the dissolved chromophore-containing substance. The Ar-Ar^F intramolecular interaction of the pentafluorophenyl group and the azobenzene fragments would change the wavelength and intensity of the absorption peak of azobenzene chromophore in CHCl_3 solution relative to the EtOBz solution in which the pentafluorophenyl group could form Ar-Ar^F or π - π interactions with solvent EtOBz molecules.

The spectra show maxima of light absorption (λ_{max}) and the intensity of the lower frequency charge transfer band. Absorption bands in the visible light range look very similar to all fully dendronized azochromophores, the most noticeable differences are in the range of 250–350 nm, this part of the spectrum corresponds to dendronizing and fluorinated ring containing fragments, which are different for the studied compounds (Fig. 11).

The absorption band (λ_{max}) of azochromophore **7** has bathochromic shift in both solvents compared to the other compounds (Table 4), since the chromophore **7** molecule does not have covalently attached dendron fragments that could spatially interact with azochromophore and solvent molecules, as in the case of the other compounds studied.

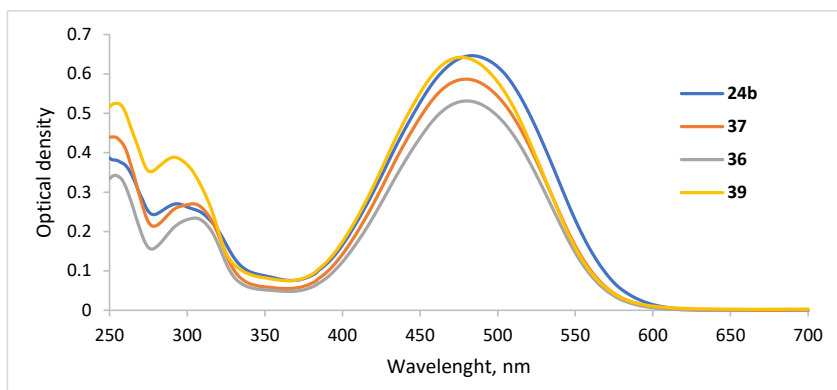


Fig. 11. Absorption spectra of dendronized azochromophores **24b**, **36**, **37**, **39** in CHCl_3 solution with a sample concentration of $20 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

The absorption peaks of the lower frequency charge transfer band in the two solvents does not differ by more than 3 nm in each series of chromophores **10a–c**, **14a–c**, **19a–c**, or **24a–c**. This means, that the terminal groups of the dendronizing fragment do not significantly affect the absorption energy of the chromophore, it is determined only by the core azochromophore, which is equally accessible to solvent molecules in all analyzed compounds. The intensity of absorption varies with each series of chromophores, although the molar extinction coefficients (ϵ) are in the same order, corresponding to the presence of the same azochromophore in the molecule (Table 4).

The greatest λ_{max} shift was observed for compounds **19b,c**, **36**, **37**, and **39** when comparing spectra in both solvents, they exhibit a 6–8 nm hypsochromic shift in CHCl_3 solution relative to EtOBz solution (Table 4). This can be explained by the covalent bonding of pentafluorophenyl fragments in a sufficiently long chain or through the dendron fragment to the donor part of the azochromophore and the resulting Ar-Ar^{F} interaction with acceptor part of azochromophore, when its electrons are pulled through space and the amount of energy required for absorption increases. Similar to what has been observed in the monocrystal of compound **36**, it is more likely that intramolecular Ar-Ar^{F} or $\pi-\pi$ interactions can form in a solution of CHCl_3 , but in EtOBz these interactions break down. The group of compounds **19a–c** is distinguished by hypsochromic shift of λ_{max} relative to the other compounds shown in Table 4 in both solvents, which can be explained by the (2-carboxyethyl)amino fragment at the donor part of the azobenzene, which weakens the donor strength.

The light absorption spectra of a solid are measured only for thin films of compounds that have undergone NLO measurements (Table 5). All compounds have observable bathochromic shift in the solid state compared to spectra in CHCl_3 solutions. The bathochromic shift in the solid state relative to the EtOBz solution is less, while a hypsochromic shift in the solid state was observed in the spectrum of the compound **37** relative to the spectrum in EtOBz solution, which is most likely due to the different arrangement of the molecules of the compound **37** in the amorphous film, which could be related to the NLO properties of the azo compound **37**. The absorption maxima for blends (**34+36**) and (**38+39**) are identical to a component whose

λ_{\max} is present in longer wavelength. The expected effect of interactions between two compounds in blends (**34+36**) and (**38+39**) could not be observed.

2.5. Nonlinear Optical Properties

NLO properties were tested for compounds **34**, **36–39**, and both blends (**34+36**), (**38+39**) containing dendrons with two benzyl and/or two (pentafluorophenyl)methyl groups (partners at the Institute of Solid State Physics, University of Latvia, under the leadership of Dr. phys. Mārtiņš Rutkis). Similarly, NLO properties have also been measured for Trt group containing compounds **10b** and **24b**. NLO properties were not tested for compounds with THP and hydroxy groups because they do not form stable amorphous films.

The second-order NLO coefficients d_{33} , d_{31} , and $d_{33}(0)$ are used to characterize the NLO properties of the organic molecular glasses, which were obtained from synthesized compounds. For the evaluation of the NLO coefficients d_{33} and d_{31} of thin films, it is necessary to determine the refractive indices n_{1064} and n_{532} of the material at the fundamental and second harmonic wavelength, which are reported in Table 5. The poled thin films of organic molecular glass are assumed to have $C_{\infty v}$ symmetry, and the material can be characterized by three non-zero NLO coefficients – d_{33} , d_{31} , and d_{15} . However, according to Kleinman's symmetry [59], it is assumed that $d_{31} = d_{15}$. So, two NLO coefficients are sufficient for the characterization of thin films of organic molecular glasses, which are determined when the sample is exposed to polarized laser radiation.

All samples studied are NLO active (Table 5). The loading density of the effective chromophore fragment in the molecule (N) is calculated from the molar mass by assuming the simplified methyl derivative 4'-(dimethylamino)-2-methoxy-4-nitroazobenzene as the effective chromophore. NLO coefficients depend on the loading density of the effective chromophore, molecular hyperpolarizability, and polar order. The ratio of NLO coefficients d_{33}/d_{31} shows the polar order in oriented chromophore films. For all samples containing a single chromophore, **10b**, **24b**, **34**, **36–39**, this ratio is 3.2 to 3.9 and indicates a high polar order [60]. Both blends (**34+36**) and (**38+39**) show significantly lower ratios of 2.2 and 2.0, indicating poor arrangement of chromophore molecules, resulting in low values of NLO coefficients d_{33} and $d_{33}(0)$. The intermolecular interaction of the two molecules in these blends can manifest itself in such a way as to contribute to the centrosymmetric arrangement of the chromophores present in the system. As a result, the corresponding NLO coefficients are also reduced. The results obtained are contrary to literature data, where a mixture of complementary chromophores containing the same dendrons has more than twice the value of the electro-optical coefficient r_{33} than the individual components [10].

Dendronized azochromophores **10b**, **24b** with Trt groups and dendronized azochromophores **36**, **39** with (pentafluorophenyl)methyl groups connected to the donor part of the azochromophore showed relatively better NLO coefficients above coefficient d_{33} value of LiNbO_3 . Therefore, at the end of the studies, we synthesized azochromophore **37**, which contains the two different dendrons. However, contrary to expectations, the values of the NLO coefficients of the compound **37** were very low. We explain this by the presence of the majority

of the molecules of the compound **37** in centrosymmetric arrangement even after poling, which reduced the value of the NLO coefficient. Also, the intermolecular Ar-Ar^F interactions of pentafluorophenyl and trityl groups in the glassy film were likely to occur by promoting centrosymmetric arrangement.

Table 5

Amorphous Thin Film NLO Properties of Synthesized Organic Molecular Glasses

Sample	d_{33} , ^a pm·V ⁻¹	d_{31} , ^a pm·V ⁻¹	$d_{33}(0)$, ^b pm·V ⁻¹	d_{33}/d_{31}	N , ^c %	T_{SHI50} , ^d °C	n_{1064} ^e	n_{532} ^e	λ_{max} , nm film
10b	38	– ^f	5.7	– ^f	17	90	1.60	2.04	495
24b	43	11	5.1	3.9	24	66	1.63	1.69	490
34	10	2.8	1.1	3.6	22	51	1.63	1.72	492
36	35	11	3.9	3.2	22	59	1.61	1.67	496
(34+36)	19	8.5	1.6	2.2	22	50	1.64 ^g	1.72 ^g	497
37	14	3.8	1.9	3.7	19	78	1.62	1.80	482
38	20	5.4	2.1	3.7	26	46	1.65	1.70	498
39	26	7.2	3.3	3.6	19	54	1.60	1.69	489
(38+39)	20	10	1.7	2.0	22	54	1.63 ^f	1.70 ^f	498

^a LO coefficients determined at 532 nm.

^b NLO coefficient extrapolated to zero frequency.

^c Loading density of the effective chromophore moiety.

^d Temperature at which the intensity of the second harmonic is 50 % of the initial intensity.

^e Refractive index of light at the specified wavelength.

^f Not determined.

^g Calculated from the Kramers-Kronig transformation of absorption spectrum [61].

Compound **24b** has the highest NLO coefficient d_{33} value and the second highest coefficient $d_{33}(0)$ value. Comparing the structure of compound **24b** and compounds **36**, **37**, and **39**, one can hypothesize that a single pentafluorophenyl fragment bound in a short chain is not capable of forming an intramolecular bond with azobenzene, as is possible in compound **36**. That is, in this case, pentafluorophenyl fragment is more likely to engage in the Ar-Ar^F interaction with an adjacent molecule, aiding to stabilize the poled order of chromophores, which contributes to the achievement of higher NLO coefficient values.

To assess the thermal stability of the poled order of chromophores in thin films, we used the SHI measurement. The temperature T_{SHI50} (Table 5 and Fig. 12) describes a condition in which the initial SHI value has been halved when the sample is heated, and it agrees mostly well with the T_g measurements. The differences between T_g and T_{SHI50} values could result from a different arrangement of chromophore molecules in molten molecular glass during the DSC experiment and in a poled film of organic molecular glass cast from the solution in which the presence of trapped solvent molecules between dendron fragments cannot be excluded. Compounds **10b**, **24b**, and **36** have T_{SHI50} value slightly higher than T_g value and these compounds also have shown the highest NLO coefficient values. Most likely, these compounds have an appropriate molecular structure that provides and promotes intramolecular and

intermolecular Ar-Ar^F and/or π - π interactions that stabilize the poled order of noncentrosymmetric chromophores in thin films.

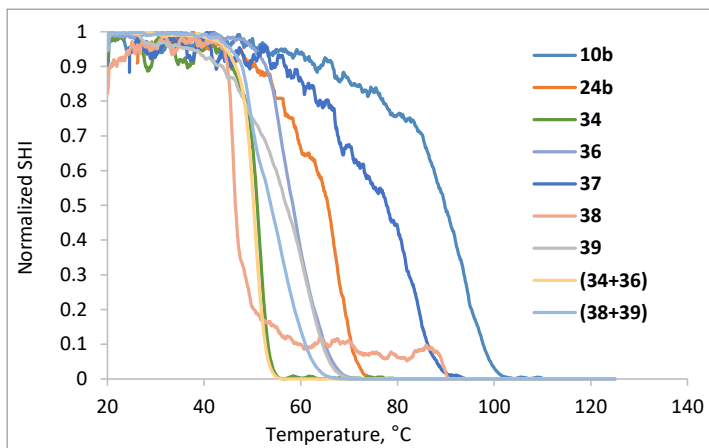


Fig. 12. Decrease in SHI signal when heating samples of NLO active amorphous molecular glasses.

Original publications on the studies described in this chapter can be found in Appendices 1, 2, and 4, and individual excerpts of the work are published in conference proceedings in Appendix 6.

3. Organic Molecular Glasses of Polyazochromophores

We also examined a third approach to the synthesis of NLO active compounds to achieve stable organic molecular glasses based on chromophores of different structures with different dipole moment directions. We synthesized dendrons containing three chromophores: two identical D- π -A type azobenzene derivatives and a third azobenzene of different structure or 1,3-indanedionylpyridinium betaine (IPB). Directions of the molecular hyperpolarizability and dipole moment vectors coincide for in the ground state neutral chromophores such as azobenzene, while betaine type chromophores such as IPB have opposite directions of the vectors of molecular hyperpolarizability and dipole moment in the ground state [8]. If a neutral and betaine-type chromophore are combined into a single molecule or material, the fragments within the molecule would orient themselves by minimizing the resulting dipole moment as much as possible, while the molecular hyperpolarizability would be summed up [7], [8], resulting in increased poling efficiency and the preservation of poled order in NLO studies.

3.1. Synthesis of Polyazochromophore Dendrons

We included the azobenzene fragment and the Trt groups in the structure of the synthesizable dendron. From azobenzene **40** with two identical hydroxy groups, we obtained a derivative **43**, in which one of the hydroxy groups was converted to trityloxy, and the other was activated with a mesyl group. To obtain such an azobenzene molecule, there are two possible paths: first to bring in a mesyl group, and then a trityl group, or to bring in a trityl group first, and then a mesyl group. We tried both approaches taking equimolar quantities of starting materials. As expected, at the end of the reaction we obtained a mixture of three substances: starting material, monosubstituted product, and disubstituted product. A successful preparative chromatography purification procedure was realized in the case of trityl product **41**, so we synthesized the necessary azobenzene **43** in almost quantitative yield according to scheme in Fig. 13.

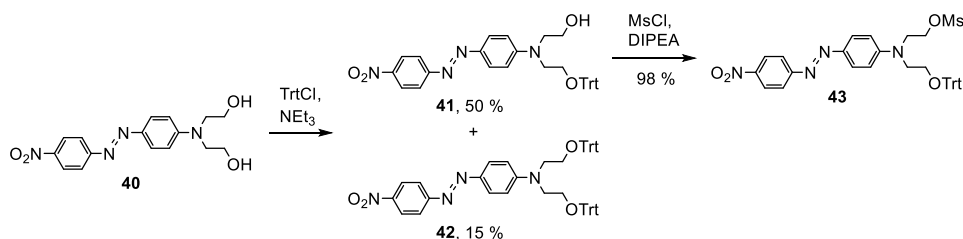


Fig. 13. Functionalization of both hydroxy groups of azochromophore **40**.

By alkylating 3,5-dihydroxybenzoate (**1**) with azobenzene mesyl derivative **43**, we obtained dendron **D1Me**, which contains two identical azochromophores (Fig. 14). We hydrolysed the dendron **D1Me** with NaOH in DMF solution, turned the intermediate sodium salt into acid **D1OH** using a HPO₄²⁻/H₂PO₄⁻ buffer of sufficient buffer capacity with a pH value of approximately 5 to avoid hydrolysis of the Trt groups in a strongly acidic environment.

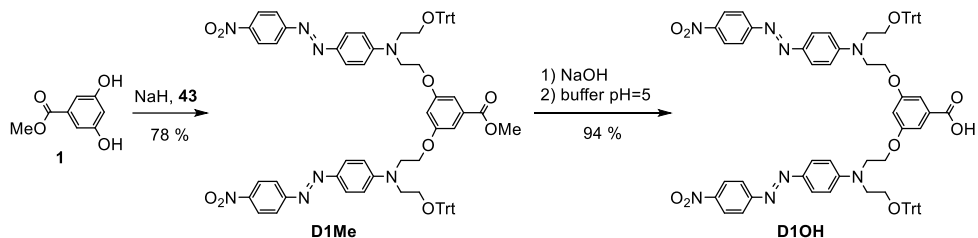


Fig. 14. Syntheses of dendrons **D1Me** and **D1OH**.

By esterifying the carboxyl-containing azodendron **D1OH**, it is possible to covalently add new chromophores of a different structure to it. In this way, we added D- π -A type azobenzene **45**, which we obtained by azo coupling of betaine **5** with *N,N*-dimethylaniline (**44**) in acetic acid (Fig. 15). The second chromophore to be added is 1,3-indanedionylpyridinium betaine **48**, which we obtained by condensing starting materials **46** and **47**.

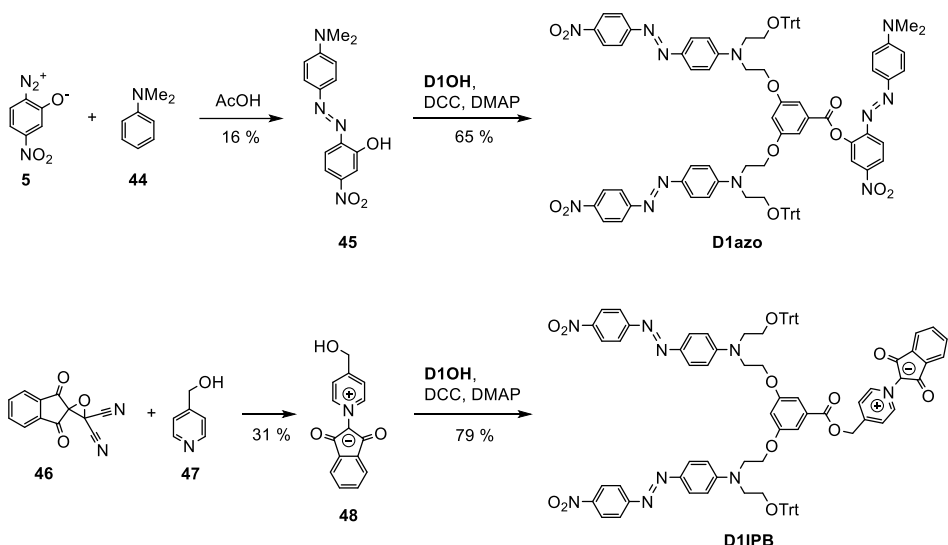


Fig. 15. Syntheses of dendrons **D1azo** and **D1IPB**.

We performed the esterification reaction using the DCC/DMAP method and obtained polyazochromophoric dendrons **D1azo** and **D1IPB** (Fig. 15). We purified the dendrons **D1azo** and **D1IPB** by Al_2O_3 column chromatography so that to avoid cleavage of the Trt groups during the process, which was previously observed during chromatography on silica.

3.2. Properties of Polyazochromophore Dendrons

To find out the phase transitions of the synthesized dendrons **D1Me**, **D1OH**, **D1azo**, **D1IPB** and their starting materials chromophores **45** and **48**, we conducted a thermal analysis using DSC and TGA (Table 6). Chromophores **45** and **48** are crystalline substances that do not form the amorphous phase and decompose as they melt. In contrast, we obtained the azochromophore

42, representing the equal azochromophore branches of the dendrons, in both amorphous and crystalline form. In the DSC curve of the second heating, it shows the following transitions, T_g at 81 °C, followed by spontaneous crystallization at 166 °C, melting at 244 °C and decomposition at 286 °C determined at 5 % mass loss temperature. T_g could be observed only for dendrons **D1Me** and **D1IPB**. The characteristic T_g step of the DSC curve was less pronounced than that of the azobenzene dendrimers described in Chapter 1 and the dendronized monoazochromophores described in Chapter 2, even using a similar sample mass. All dendrons **D1Me**, **D1OH**, **D1azo**, and **D1IPB** are solid, at least semi-crystalline substances that well form the amorphous phase, which can be observed by casting a transparent and homogeneous thin film. Synthesized dendrons **D1Me** and **D1IPB** have been found to have the highest T_g values of all the compounds considered in the Thesis, which reach and in the case of dendron **D1IPB** even exceed the temperature of 100 °C required for the manufacture of electro-optical devices [5]. On the other hand, the thermal stability of the synthesized compounds **D1Me**, **D1OH**, **D1azo**, and **D1IPB** is in the range of 240–267 °C, which is less than that of the compounds described in the previous chapters.

Table 6

Thermal and Optical Properties of Synthesized Products

Compound	T_g , °C	mp , °C	T_d , °C	λ_{max} , ^a nm	ϵ , M ⁻¹ ·cm ⁻¹
42	81	244	286	488	25 200
45	– ^b	– ^b	264	509	45 400
48	– ^b	– ^b	240	409	43 800
D1Me	100	207	260	472	62 600
D1OH	– ^b	148	254	474	66 500
D1azo	– ^b	223	267	475	94 500
D1IPB	113	179	242	429	91 400

^a CHCl₃ solution with a concentration of 10 μmol·L⁻¹.

^b Not observed.

Light absorption spectra in CHCl₃ solutions were recorded for the synthesized polyazochromophoric dendrons **D1Me**, **D1OH**, **D1azo**, **D1IPB** and chromophores **42**, **45**, **48** (Table 6). The intensity of the absorption band is proportional to the number of chromophores in the molecule [62], so by adding up the ϵ values of the chromophores of the simple starting materials, the numerical value of ϵ of the final product dendron must be obtained. Using such a simple summation estimate, the dendron ϵ value approximates the calculated one.

Comparing the spectra of the compounds **D1Me**, **48**, and **D1IPB** in CHCl₃, it can be seen that the absorption band of the dendron **D1IPB** is by its nature an overlap of two bands, which is formed by summing the spectra of the compounds **D1Me** and **48** (Fig. 16). However, for pyridine betaine **48**, which contains the free hydroxy group, the absorption maximum of the longest wavelength of the spectrum is hypsochromic shifted relative to the absorption maximum of the spectrum for ester-bonded betaine fragment in the composition of the dendron **D1IPB**.

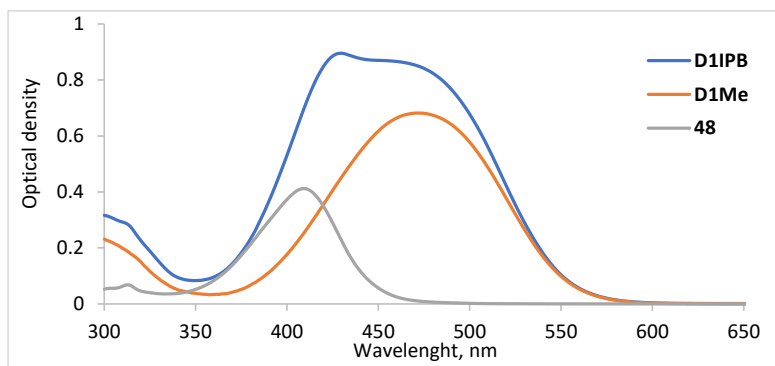


Fig. 16. Spectra of dendron **D1IPB** and its components in CHCl_3 with $10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ concentration.

The spectra of the compound **D1IPB** are peculiar and their shape depends on the solvent used (Fig. 17). Two distinct chromophores are involved in the dendron **D1IPB** molecule: azobenzene, which exhibits a bathochromic shift of the long-wave absorption band with increasing solvent polarity, and IPB, which exhibits a hypsochromic shift as the solvent polarity increases. As the polarity of the solvent increases, a bathochromic shift of the absorption band is observed if the excited state is more polar than the ground state, otherwise a hypsochromic shift is observed [58]. Since the two types of chromophores are connected using σ -bonds, a significant shift in electron density between them is not expected, so that when the chromophore bands combine, the spectra differ significantly in solvents of different polarity (Fig. 17). In the non-polar solvent toluene, where the difference in λ_{max} values of the individual chromophores is smallest, the absorption band of dendron **D1IPB** is the narrowest and the maximum is observed on the short-wave side of the absorption band. In a polar solvent like DMSO, where the difference in the λ_{max} values of the individual chromophores is greatest, the absorption band of the compound **D1IPB** is the widest and a maximum on the long-wave side of the absorption band is observed. In moderately polar solvents, the observed picture is most similar to two absorption maxima or one wide absorption band.

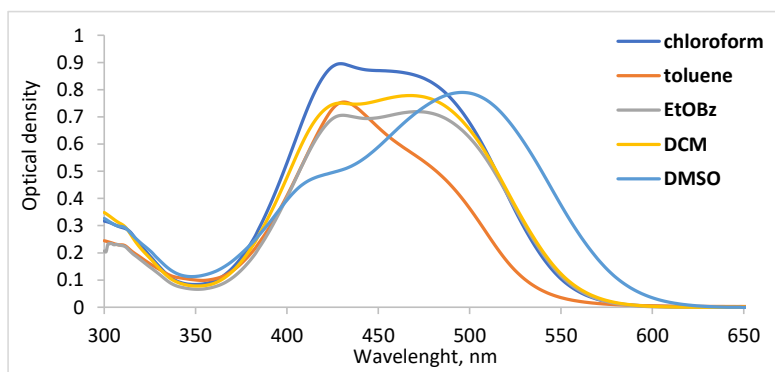


Fig. 17. Solvatochromism of dendron **D1IPB**.

NLO properties have been studied for synthesized dendrons **D1azo** and **D1IPB** containing various chromophores and azochromophore **42**, determining the NLO coefficient d_{33} , the thermal stability T_{SHI50} , and calculating $d_{33}(0)$ for electric field poled films (Table 7) (partners at the Institute of Solid State Physics, University of Latvia, under the leadership of Dr. phys. Mārtiņš Rutkis).

The simple tritylated azochromophore **42** exhibits a peculiar behavior during heating. Its poled amorphous film exhibits a minute SHI value, which disappears when the sample is heated at about 45 °C, but crystallization spontaneously begins as the heating continues. Noncentrosymmetrically arranged crystals of azochromophore **42** are formed, and SHI rises, peaking at 127 °C. The same phenomenon is observed when heating a previously unpoled amorphous film, but then the crystallization of azochromophore **42** begins at a lower temperature, reaching a maximum at 111 °C. However, the formed polycrystalline films are opaque and are not suitable for practical use. The film formed by mixing 10 wt% of compound **42** in poly(methyl methacrylate) (PMMA) is NLO active; however, T_{SHI50} is only 45 °C, which is almost half the T_g of compound **42** and about three times lower than T_g of PMMA. Therefore, the explanation for this phenomenon is the peculiarities of the compound **42**, which is observed in its thin film.

Table 7

Optical and NLO Properties of Thin Films of Synthesized Organic Molecular Glasses

Compound	d_{33} , ^a pm·V ⁻¹	$d_{33}(0)$, ^b pm·V ⁻¹	T_{SHI50} , °C	λ_{max} , ^d nm
42 ^c	26	3,3	45	487
D1azo	103	12	92	493
D1IPB	92	10	91	492

^a NLO coefficient determined at 532 nm.

^b NLO coefficient extrapolated to zero frequency.

^c 10 wt% in the PMMA matrix.

^d Absorption maxima measured for a thin amorphous film on a quartz glass.

Multichromophore-containing dendrons **D1azo** and **D1IPB** show moderate NLO activity with coefficient d_{33} values of about 100 pm·V⁻¹, which is four times the value of the coefficient d_{33} of the LiNbO₃. However, the coefficients d_{33} of these compounds have average values between the dendrimers described in Chapter 1 and at both sides of the azochromophore dendronised compounds described in Chapter 2. Dendrons **D1azo** and **D1IPB** have the highest T_{SHI50} values among the compounds considered in the Thesis. However, unlike the T_g value of the dendron **D1IPB**, its T_{SHI50} value does not exceed the temperature of 100 °C required for the operation of electro-optical devices. The structure of synthesized dendrons is suitable for the design of NLO materials for further research. The interaction of different chromophores and spatially insulating Trt groups in the amorphous glassy state promotes a non-centrosymmetric orientation of the poled material. The 3,5-dihydroxybenzoic acid fragment at the center of the structure works perfectly as an intramolecular insulating group, which contributes to the

preservation of the order of noncentrosymmetric chromophores. The azo compound and IPB attached to the dendron are different in structure, but they do not have a different effect on the NLO properties of the dendrons **D1azo** and **D1PB**. NLO properties are determined by the entire spatial structure of the dendron giving high values of T_{SH150} and d_{33} .

The studies described in this chapter can be found in publication in Appendix 5.

CONCLUSIONS

7. It is more efficient to bind the (pentafluorophenyl)methyl group covalently to the chromophore fragment by ester rather than ether bonds. The use of an esterification reaction avoids the use of strong nucleophilic reagents, since a strong nucleophile could replace fluorine atoms of the pentafluorophenyl group in the substitution reaction.
8. Ar-Ar^F interaction in a large dendronized NLO active azochromophore crystal was demonstrated for the first time by X-ray diffraction method: the pentafluorophenyl fragment interacts intramolecularly with the azobenzene acceptor part and the azo group.
9. The use of trityl and (pentafluorophenyl)methyl groups in the structure of azochromophores increases the ability to form an amorphous phase, as well as the temperatures of glass transition and decomposition. The presence of tetrahydropyranyl groups, on the other hand, reduce the glass transition temperature below 20 °C, while compounds containing the hydroxy group and pentafluorophenoxy group do not form an amorphous thin layer.
10. If the donor part of the azochromophore is covalently bound to one pentafluorophenyl group in a sufficiently long chain or to a dendron containing two pentafluorophenyl fragments, a relatively larger bathochromic shift in the ethyl benzoate solution is observed compared to the CHCl₃ solution, which can be explained by intramolecular Ar-Ar^F or π - π interactions in CHCl₃ solution.
11. Even if the fragments contained in the azochromophore molecule and the functional groups provide good values of T_g and T_{SH150} as a result of synergy, this does not mean that possible Ar-Ar^F or π - π interactions will contribute to the formation of a non-centrosymmetric order in the electric field and large NLO coefficients. The mutual position of the interacting fragments can contribute to the preservation of the centrosymmetric order of azochromophores in organic molecular glass, even after poling.
12. By connecting three chromophores and two trityl groups in the structure of the dendron, it is possible to obtain a material with NLO coefficient d_{33} values of about 100 pm·V⁻¹ and the highest values of T_{SH150} (above 90 °C) among the compounds studied in the Doctoral Thesis.

ACKNOWLEDGEMENTS

I thank my first scientific supervisors Professor Dr. habil. chem. Valdis Kampars and Assoc. Professor Dr. chem. Jana Kreicberga for the introduction in the direction of the interesting synthesis of azobenzene and dendrimers. Many thanks to Professor Dr. chem. Valdis Kokars for taking the supervision of my Doctoral Thesis after Dr. habil. chem. Valdis Kampars sudden departure.

Thanks to the team of the Institute of Applied Chemistry for moral and practical support in the preparation of the work, especially to Rūta Kampare for the taking of NMR spectra, Kristīne Lazdoviča for obtaining infrared spectra and Ilze Māliņa for performing the elemental analysis. I would like to express my gratitude to the team of the Laboratory of Organic Materials of the Institute of Solid State Physics of the University of Latvia under the leadership of Dr. phys. Mārtiņš Rutkis for contribution to NLO measurements. Thanks to the leading researcher of the Latvian Institute of Organic Synthesis Dr. phys. Sergey Belyakov for X-ray analysis of crystals.

The Doctoral Thesis has been prepared using the funding from the RTU Doctoral Student Grant for doctoral students of the Faculty of Materials Science and Applied Chemistry.

This work has been supported by the European Social Fund within the Project No. 8.2.2.0/18/A/017 “Strengthening of Academic Staff of Riga Technical University in Strategic Specialization Areas” of the Specific Objective 8.2.2 “To Strengthen Academic Staff of Higher Education Institutions in Strategic Specialization Areas” of the Operational Programme “Growth and Employment”.

REFERENCES

- [1] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 25–55.
- [2] F. Ullah, N. Deng, F. Qiu, *PhotonIX* **2021**, *2*, 13.
- [3] J. Liu, W. Wu, *Symmetry (Basel)*. **2022**, *14*, 882.
- [4] S.-H. Jang, A. K.-Y. Jen, *Chem. Asian J.* **2009**, *4*, 20–31.
- [5] J. Liu, C. Ouyang, F. Huo, W. He, A. Cao, *Dyes Pigment.* **2020**, *181*, 108509.
- [6] W. Wu, J. Qin, Z. Li, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 4351–4382.
- [7] Y. Liao, S. Bhattacharjee, K. A. Firestone, B. E. Eichinger, R. Paranj, C. A. Anderson, B. H. Robinson, P. J. Reid, L. R. Dalton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 6847–6853.
- [8] M. Rutkis, A. Tokmakovs, E. Jecs, J. Kreicberga, V. Kampars, V. Kokars, *Opt. Mater. (Amst)*. **2010**, *32*, 796–802.
- [9] L. M. Salonen, M. Ellermann, F. Diederich, *Angew. Chemie – Int. Ed.* **2011**, *50*, 4808–4842.
- [10] T.-D. Kim, J.-W. Kang, J. Luo, S.-H. Jang, J.-W. Ka, N. Tucker, J. B. Benedict, L. R. Dalton, T. Gray, R. M. Overney, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 488–489.
- [11] X.-H. Zhou, J. Luo, S. Huang, T.-D. Kim, Z. Shi, Y.-J. Cheng, S.-H. Jang, D. B. Knorr Jr., R. M. Overney, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1976–1981.
- [12] T.-D. Kim, J. Luo, A. K.-Y. Jen, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 882–886.
- [13] W. Wu, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Chem. – A Eur. J.* **2013**, *19*, 630–641.
- [14] H. Ma, A. K.-Y. Jen, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1201–1205.
- [15] W. Wu, C. Li, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11019–11028.
- [16] R. Deloncle, A.-M. Caminade, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2010**, *11*, 25–45.
- [17] S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, S. Mashiko, *Chem. Lett.* **1997**, *26*, 1137–1138.
- [18] S. Yokoyama, T. Nakahama, A. Otomo, S. Mashiko, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3174–3181.
- [19] Y. Yamaguchi, Y. Yokomichi, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2002**, *578*, 35–45.
- [20] Y. Yamaguchi, Y. Yokomichi, S. Yokoyama, S. Mashiko, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2001**, *545*, 187–196.
- [21] W. Zhang, J. Xie, W. Shi, X. Deng, Z. Cao, Q. Shen, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 872–880.
- [22] W. Wu, L. Huang, C. Song, G. Yu, C. Ye, Y. Liu, J. Qin, Q. Li, Z. Li, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1256–1261.
- [23] W. Wu, Q. Huang, G. Xu, C. Wang, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3226–3234.
- [24] R. Tang, S. Zhou, W. Xiang, Y. Xie, H. Chen, Q. Peng, G. Yu, B. Liu, H. Zeng, Q. Li, et al., *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 4545–4552.
- [25] W. Wu, G. Xu, C. Li, G. Yu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 6874–6888.
- [26] Z. Li, W. Wu, Q. Li, G. Yu, L. Xiao, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Angew. Chemie – Int. Ed.* **2010**, *49*, 2763–2767.
- [27] Z. Li, Q. Li, J. Qin, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2723–2740.
- [28] R. Tang, Z. Li, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 71–89.
- [29] W. Wu, C. Wang, R. Tang, Y. Fu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 717–728.
- [30] W. Wu, C. Wang, Q. Li, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6101.
- [31] W. Wu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 7033–7041.
- [32] Z. Li, G. Yu, W. Wu, Y. Liu, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3864–3868.
- [33] W. Wu, Z. Xu, Z. Li, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6667–6670.

- [34] D. N. Nikogosyan, *Nonlinear Optical Crystals: A Complete Survey*, Springer-Verlag, New York, **2005**.
- [35] J. M. J. Frechet, D. A. Tomalia, Eds. , *Dendrimers and Other Dendritic Polymers*, John Wiley & Sons, Ld: Chichester, **2001**.
- [36] O. A. Matthews, A. N. Shipway, J. F. Stoddart, *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1–56.
- [37] H.-F. Chow, T. K. K. Mong, M. F. Nongrum, C. Wan, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8543–8660.
- [38] P. Patel, V. Patel, P. M. Patel, *J. Indian Chem. Soc.* **2022**, *99*, 100514.
- [39] L. Laipniece, J. Kreicberga, V. Kampars, *Sci. Proc. RTU Mater. Sci. Appl. Chem.* **2008**, *16*, 88–99.
- [40] G. Seniutinas, L. Laipniece, J. Kreicberga, V. Kampars, J. Gražulevičius, R. Petruškevičius, R. Tomašiūnas, *J. Opt. A Pure Appl. Opt.* **2009**, *11*, 034003.
- [41] K. Traskovskis, I. Mihailovs, A. Tokmakovs, A. Jurgis, V. Kokars, M. Rutkis, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11268.
- [42] J. L. Oudar, D. S. Chemla, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2664–2668.
- [43] F. Cuétara-Guadarrama, M. Vonlanthen, K. Sorroza-Martínez, I. González-Méndez, E. Rivera, *Dyes Pigm.* **2021**, *194*, 109551.
- [44] R. L. Tang, S. M. Zhou, Z. Y. Cheng, H. Chen, L. Deng, Q. Peng, Z. Li, *CCS Chem.* **2020**, *2*, 1040–1048.
- [45] A. Hassner, V. Alexanian, *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 4475–4478.
- [46] B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chemie Int. Ed. English* **1978**, *17*, 522–524.
- [47] N. Ono, T. Yamada, T. Saito, K. Tanaka, A. Kaji, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1978**, *51*, 2401–2404.
- [48] G. M. Brooke, *J. Fluor. Chem.* **1997**, *86*, 1–76.
- [49] A. Armstrong, I. Brackenridge, R. F. W. Jackson, J. M. Kirk, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2483–2486.
- [50] A. Nakazato, K. Sakagami, A. Yasuhara, H. Ohta, R. Yoshikawa, M. Itoh, M. Nakamura, S. Chaki, *J. Med. Chem.* **2004**, *47*, 4570–4587.
- [51] Y. Xiang, B. Hirth, J. L. Kane, J. Liao, K. Noson, C. Yee, *Inhibitors of Sphingosine Kinase 1*, **2010**, WO2010033701 (A2).
- [52] P. Hotchkiss, S. Marder, A. Giordano, T. D. Anthopoulos, *Electronic Devices Comprising Novel Phosphonic Acid Surface Modifiers*, **2010**, WO2010115854A1.
- [53] C. S. Chiu, M. Saha, A. Abushamaa, R. W. Giese, *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3071–3075.
- [54] W. Wu, Q. Huang, C. Zhong, C. Ye, J. Qin, Z. Li, *Polymer (Guildf)*. **2013**, *54*, 5655–5664.
- [55] Z. Li, P. Chen, Y. Xie, Z. Li, J. Qin, *Adv. Electron. Mater.* **2017**, 1700138.
- [56] K. L. Wooley, C. J. Hawker, J. M. Pochan, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1514–1519.
- [57] L. R. Dalton, P. A. Sullivan, D. H. Bale, S. Hammond, B. C. Olbricht, H. Rommel, B. Eichinger, B. Robinson, in *Tutorials in Complex Photonic Media*, SPIE, Bellingham, USA, **2007**, pp. 525–574.
- [58] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2003**.
- [59] W. N. Herman, L. M. Hayden, *J. Opt. Soc. Am. B* **1995**, *12*, 416–427.
- [60] R. Alicante, *Photoinduced Modifications of the Nonlinear Optical Response in Liquid Crystalline Azopolymers*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [61] K. Ohta, H. Ishida, *Appl. Spectrosc.* **1988**, *42*, 952–957.
- [62] A.-M. Caminade, R. Laurent, J.-P. Majoral, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2005**, *57*, 2130–2146.



Lauma Laipniece dzimusi 1985. gadā Liepājā. Rīgas Tehniskajā universitātē (RTU) ieguvusi dabaszinātņu bakalaura grādu (2008) un maģistra grādu ķīmijā (2010). Kopš 2005. gada strādā RTU un nodarbojas ar nelineārās optikas materiāliem paredzētu azosavienojumu un dendrimēru sintēzi un īpašību pētījumiem, kopš 2017. gada pēta arī biodīzeļdegvielas iegūšanas reakcijas un rūpniecisko atkritumu izmantošanas iespējas jaunu produktu izveidē. Patlaban ir RTU Lietišķās ķīmijas institūta pētniece. Zinātniskās intereses saistītas ar rūpniecisko atkritumu valorizāciju, izmantojot tos biodegvielas un pārtikas piedevu ražošanā.

Lauma Laipniece was born in 1985 in Liepāja. She obtained a Bachelor's degree (2008) and a Master's (2010) degree of Natural Sciences in Chemistry from Riga Technical University (RTU). Since 2005, she has been working at RTU and is engaged in the synthesis and properties of azo compounds and dendrimers intended for nonlinear optical materials. Since 2017, she has also been researching biodiesel production reactions and the use of industrial waste as raw materials. Currently, she is a researcher at RTU Institute of Applied Chemistry. Her scientific interests are related to the valorization of industrial waste into biofuels and food additives.