

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Lietišķās ķīmijas institūts

Kaspars TRASKOVSKIS
Doktora studiju programmas „Ķīmija” doktorants

**FOTONIKAS UN OPTOELEKTRONIKAS
IERĪČU MATERIĀLIEM PERSPEKTĪVU
AMORFO ORGANISKO SAVIENOJUMU
SINTĒZE UN ĪPAŠĪBAS**

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs
Dr. chem., profesors
Valdis KOKARS

Rīga 2014

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu projektā
«Atbalsts RTU doktora studiju īstenošanai».



PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ĶĪMIJAS DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs ķīmijas doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2014. gada 30. jūnijā plkst. 15:00 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 7, 272. auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Profesors, *Dr. habil. chem.* Andris ZICMANIS
Latvijas Universitāte

Asociētais profesors, *Dr. chem.*, Edgars SŪNA
Latvijas Organiskās sintēzes institūts

Vadošais pētnieks, *Dr. chem.*, Aivars KRAUZE
Latvijas Organiskās sintēzes institūts

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis doto promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē ķīmijas doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Kaspars Traskovskis (Paraksts)

Datums:

Darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, un tā apjoms ir 153 lapaspuses. Tas satur 76 attēlus, 8 tabulas un 11 pielikumus. Darbā citēti 149 literatūras avoti.

ANOTĀCIJA

MOLEKULĀRIE STIKLI, STIKLOŠANĀS TEMPERATŪRA, AZOHROMOFORI, BENZILIDĒN-1,3-INDĀNDIONS, ORGANISKIE HROMOFORI, NELINEĀRI OPTISKAIS EFEKTS, HOLOGRĀFISKAIS IERAKSTS

Darbā prezentēta jauna molekulāro stiklu jeb zemas molmasas amorfu fāzi veidojošu organisko savienojumu iegūšanas strukturālā pieeja, kas ļauj iegūt fotonikā izmantojamus materiālus. Metode balstīta uz trifenilmetoksi-, trifenilsililoksi- vai 1,1,1-trifenilpentilaizvietotāju kovalentu ievadīšanu relatīvi zemas molmasas savienojumos. Stiklveida fāzi veidojoši savienojumi iegūti no strukturāli atšķirīgiem polāriem „donors- π elektronu tilts- akceptors” tipa hromoforiem: azobenzoliem, stilbēna atvasinājumiem, poliēniem, kā arī pārejas metālu kompleksiem. Atkarībā no struktūras, iegūto materiālu stiklošanās temperatūra ir 50-120° C robežās.

Sintezētajiem materiāliem veikta to gaismas absorbcijas un termoplastisko īpašību raksturošana. Materiālu praktiskais pielietojums demonstrēts, veicot ar tiem nelineāri optiskā efekta, kā arī hologrāfiskā ieraksta eksperimentus. Plašais sintezēto struktūru apjoms ļāvis veikt būtiskus secinājumus par materiālu struktūras un to fizikālo parametru kopsakarībām.

Darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, un tā apjoms ir 153 lapaspuses. Tas satur 76 attēlus, 8 tabulas un 11 pielikumus. Darbā citēti 149 literatūras avoti.

ANNOTATION

MOLECULAR GLASSES, GLASS TRANSITION TEMPERATURE,
AZOCHROMOPHORES, BENZYLIDENE-1,3-INDANEDIONE, ORGANIC
CHROMOPHORES, NON-LINEAR OPTICAL EFFECT, HOLOGRAPHIC RECORDING

A new structural approach to obtaining glassy, low-molecular organic materials or molecular glasses suitable for photonic applications has been presented. The method is based on a covalent introduction of triphenylmethoxy, triphenylsilyl or 1,1,1-triphenylpentyl modifying groups to different low-molecular compounds. Amorphous materials have been obtained from structurally different polar donor- π bridge-acceptor type chromophores: azobenzene, stilbenes, polyenes and also transition metal complexes. Glass transition values of materials vary in the range of 50-120° C depending on structure.

Light absorption and thermoplastic properties of materials were characterized. The practical application of materials was demonstrated by carrying non-linear optical and holographic recording experiments. The wide structural selection of synthesized compounds allowed establishing several important relations between structure of materials and their physical properties.

The thesis is written in Latvian on 153 pages, contains 76 figures, 8 tables. 11 Supplements are given; 149 literature references are cited.

IZMANTOTIE SAĪSINĀJUMI UN APZĪMĒJUMI

Ac ₂ O	etiķskābes anhidrīds
AcOH	etiķskābe
DCC	dicikloheksilkarbodiimīds
DCM	dihlormetāns
DE	difrakcijas efektivitāte
DIBAL-H	diizobutilalumīnija hidrīds
DMABI	N,N-dimetilaminobenzilidēn-indān-1,3-dions
DMFA	N,N-dimetilformamīds
DNS	dezoksiribonukleīnskābe
DR1	N-Etil-N-(2-hidroksietil)-4-(4-nitrofenilazo)anilīns, krāsviela DR1 (angl. Disperse Red 1)
DS	diazonija sāļi
DSC	diferenciāli skenējošā kalorimetrija
D- π -A	„donors- π elektronu tilts- akceptors” tipa savienojums
EFISH	elektriskā lauka inducēta otrās harmonikas ģenerācija (angl. Electric Field Induced Second Harmonic)
ekso	eksotermisks process
endo	endotermisks process
ESI	elektrosmidzināšanas jonizācija
EtOH	etanols
HRS	hiper-Releja izkliede
i.t.	istabas temperatūra
IS	infrasarkanā spektroskopija
ITO	indija-alvas oksīds (angl. Indium-Tin oxide)
KMR	kodolu magnētiskā rezonanse
M ⁺	pozitīvi lādēts molekulārais jons
Me	metil-
MeOH	metanols
MS	masspektroskopija
MTB	metil- <i>tert</i> -butilēteris
N	hromoforu skaitliskais blīvums

nBuLi	butillitijs
NLO	nelineāri optisks
NMP	N-metil-2-pirolidons
OLED	organiskā gaismu emitējošā diode (angl. organic light emitting diode)
Ph	fenil-
Py	piridīns
r	elektrooptiskais koeficients
REF	hologrāfiskā ieraksta efektivitātes faktors (angl. recording efficiency factor)
Re	Ni- Reneja niķelis
SDE	pašdifrakcijas efektivitāte (ang. self diffraction efficiency)
SH	otrā harmonika (angl. second harmonic)
SHI	otrās harmonikas intensitāte (angl. second harmonic intensity)
SRG	virsmas reljefa režģis (angl. surface relief grating)
t-Bu	<i>terc</i> -butil-
T _c	kristalizācijas temperatūra
TCF	2-diciānometilēn-3-ciāno-4,5,5-trimetil-2,5-dihidrofurāns
T _g	stiklošanās temperatūra
THF	tetrahidrofurāns
T _m	kušanas temperatūra
Tr	trifenilmetil-
UV	ultravioletais starojums
UV-VIS	ultravioletais un redzamās gaismas starojums
v.t.	viršanas temperatūra
β	hiperpolarizējamība
λ	starojuma viļņa garums
μ	dipola moments
χ	dielektriskā uzņēmība

SATURS

Izmantotie saīsinājumi un apzīmējumi	6
Ievads.....	10
1. Literatūras apskats	15
1.1. Nelineāri optiskais efekts.....	15
1.1.1. Organiskie NLO materiāli	18
1.1.2. Materiālu ķīmiskās struktūras un NLO īpašību kopsakarības	19
1.1.3. Hromoforu molekulārā hiperpolarizējamība	20
1.1.4. Materiālu makroskopiskā NLO efektivitāte	24
1.1.5. NLO materiālu strukturālo pieeju piemēri.....	29
1.2. Hologrāfiskais ieraksts azobenola tipa hromoforus saturošos organiskajos materiālos	34
1.2.1. Azobenzolu fotoķīmiskā izomerizācija	34
1.2.2. Virsmas reljefa režģa veidošanās azobenzolus saturošos materiālos	35
1.2.3. Virsmas reljefa režģa veidošanās iespējamie mehānismi.....	38
1.2.4. Hologrāfisko ierakstu raksturojošie parametri	40
1.2.5. Materiāla īpašību un hologrāfiskā ieraksta kopsakarības	43
1.3. Mazmolekulāri, amorfu fāzi veidojoši savienojumi	46
1.4. Galvenie secinājumi	51
2. Rezultātu izvērtējums	52
2.1. Ievads.....	52
2.2. Tritiloksi- un trifenilsililoksi- aizvietotājus saturošu molekulāro stiklu sintēze	53
2.2.1. Azobenzolus saturoši molekulārie stikli.....	53
2.2.2. Benzilidēn-1,3-indāndiona fragmentu saturoši molekulārie stikli	55
2.2.3. Stilbēna-azobenzola tipa hromoforu saturošs molekulārais stikls.....	56
2.2.4. Izoforona fragmentu saturoša poliēna sintēze	57
2.2.5. Vairākus azohromoforus saturošu, sazarotas struktūras molekulāro stiklu sintēze.....	59

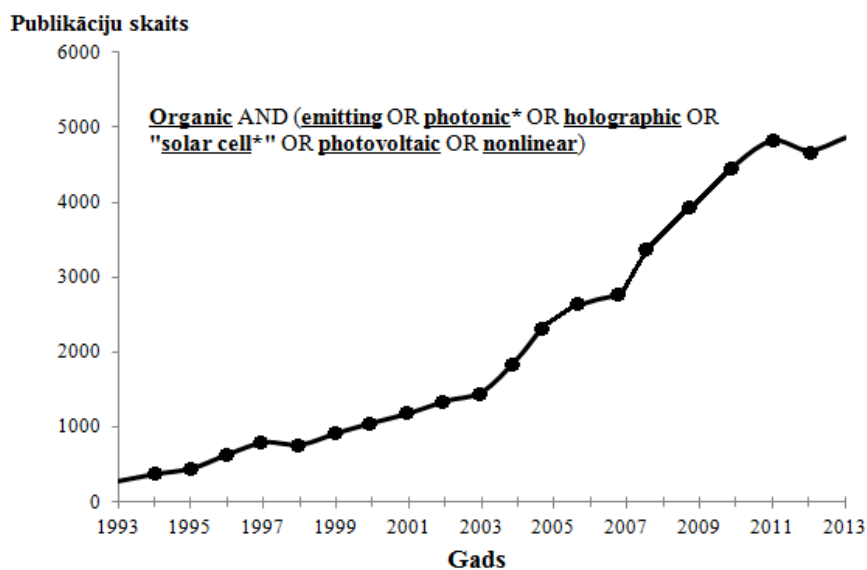
2.3. Trifenil- aizvietotājus saturošu molekulāro stiklu sintēze uz difenilamīna atvasinājumu bāzes	61
2.4. Modificētas struktūras 1,1,1-trifenilalkil- fragmentus saturošu molekulāro stiklu sintēze	64
2.4.1. Sazarotas struktūras, azohromoforus saturošu dendrimēru tipa savienojumu sintēze	69
2.4.2. Amorfu fāzi veidojoša Ir(III) organiskā kompleksa sintēze	70
2.5. Materiālu termoplastiskās un optiskās īpašības	72
2.5.1. Savienojumu UV-VIS absorbcija	72
2.5.2. Materiālu termoplastiskās īpašības un termiskā stabilitāte	79
2.5.3. Sintezēto savienojumu nelineāri optiskās īpašības	89
2.5.4. Sintezēto savienojumu hologrāfiskā ieraksta īpašības	100
3. Eksperimentālā daļa	106
3.1. Plānu kārtiņu pagatavošana	106
3.2. Lineāri un nelineāri optisko īpašību mērījumi plānās filmās	106
3.3. Kvantu ķīmiskie aprēķini	107
3.4. Savienojumu termisko īpašību noteikšana	107
3.5. Hologrāfiskie mērījumi	107
3.6. Materiālu raksturošana un sintēžu apraksti	108
Secinājumi	136
Literatūras saraksts	138
Pielikumi (publicētie raksti)	152

IEVADS

Tēmas aktualitāte

Fotonika ir zinātnes nozare, kas apskata gaismas emisijas, caurlaidības, modulācijas, signālapstrādes, pastiprināšanas un detekcijas procesus, savukārt optoelektronika ir uzskatāma par fotonikas apakšvirzienu, un tā pēta elektronisku starojuma detekciju un kontroli. Minēto pētniecības virzienu aizsākums meklējams pagājušā gadsimta 60. gados un saistāms ar lāzera izgudrošanu. Līdz 80. gadu beigām jēdziens fotonika pārsvarā tika lietots, lai apzīmētu datu pārraides procesus optiskajās šķiedrās, taču pēdējās desmitgadēs tajā ietilpstošo virzienu skaits ir ievērojami pieaudzis, un skar tādas sfēras kā telekomunikācija, skaitļošana, datu uzglabāšana, apgaisme, saules enerģija, medicīniskā diagnostika, militārās tehnoloģijas u.c. Lai gan sākotnēji vairums fotonikā izmantoto materiālu bija neorganiskas izcelsmes, pēdējās divās desmitgadēs ir strauji pieaudzis organisko materiālu pielietojums. Tas skaidrojams ar virkni faktoru. Organisko savienojumu plašais ķīmisko struktūru klāsts un to neierobežotās modifikācijas iespējas ļauj iegūt materiālus ar specifiskām vēlamajām īpašībām un paaugstinātu veiktspēju. Atšķirībā no neorganiskajiem materiāliem, kas vairumā gadījumu ir cietas, kristāliskas vielas, organiskie savienojumi var tikt iestrādāti polimēru kompozītmateriālos, no kuriem iespējams iegūt elastīgus un tehnoloģiski viegli ražojamus optiski aktīvos elementus. Izplatītākie organisko savienojumu fotonikas pielietojuma virzieni ir gaismu emitējošās diodes (OLED), hologrāfiskā ieraksta materiāli, nelineāri optiskie materiāli un saules enerģijas šūnas. 1. attēlā ir dots no zinātnisko rakstu bibliogrāfiskās datubāzes SCOPUS iegūts grafiks, kas apkopo minētajos virzienos publicēto rakstu ikgadējo kopskaitu. Kā redzams, tieši pēdējā desmitgadē pētījumu apjoms ir vairākkārtīgi pieaudzis.

Vairums fotonikā lietoto organisko materiālu ir pieskaitāmi polimērmateriālu klasei, kur praktiskajam pielietojumam nepieciešamā augstas optiskās kvalitātes stiklveida fāzes veidošanās tiek panākta, fotoaktīvo komponenti kovalenti saistot ar polimēru vai to dopējot lielmolekulāros savienojumos. Atšķirībā no polimērmateriāliem, molekulārajiem stikliem piemīt virkne priekšrocību: atvieglota attīrīšana un struktūras pierādīšana, viegli atkārtojama sintēze bez iespējamām molmasas variācijām un atvieglota materiālu struktūras-optisko īpašību kopsakarību konstatēšana. Tomēr praksē šī materiālu klase ir salīdzinoši maz izplatīta, kam par iemeslu minams fakts, ka stiklveida fāzes veidošanās mazmolekulāriem savienojumiem ir vāji izprasta, un šādu materiālu iegūšana lielā mērā balstās uz mēģinājumu un kļūdu metodi.



1. att. Ikgadējais datubāzē SCOPUS atrodamo rakstu skaits, kuros apskatīti organisko materiālu fotonikas pētījumu daži novirzieni.

Pētījumu mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir jaunas, universālas molekulāro stiklu iegūšanas metodes izveide, kas balstīta uz stēriski apjomīgo un nepolāro trifenilmetil- un trifenilsilil- aizvietotāju kovalentu ievadīšanu fotoaktīvās molekulās. Šāda modulāra pieeja ļautu prognozējami iegūt amorfu fāzi veidojošus, mazmolekulārus, fotonikā pielietojamus savienojumus. Kā sintezēto materiālu praktiskā pielietojuma demonstrācijas virzieni paredzēti nelineāri optiskā (NLO) efekta un hologrāfiskā ieraksta pētījumi.

Darba uzdevumi:

1) Veikt tādu „donors- π elektronu tilts- akceptors” (D- π -A) tipa trifenilmetil- vai trifenilsilil- aizvietotājus saturošu molekulāro stiklu sintēzi, kas ir piemēroti NLO un hologrāfiskā ieraksta pētījumu veikšanai.

2) Analizēt iegūto savienojumu UV-VIS absorbcijas, termoplastisko, NLO un hologrāfiskā ieraksta īpašību atkarību no to struktūras.

Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Izstrādāta jauna molekulāro stiklu iegūšanas metode, kas pielietojama dažādu struktūru polāriem organiskajiem hromoforiem. Savienojumu praktiskais pielietojums demonstrēts, iegūstot materiālus ar nelineāri optisko aktivitāti, un tajos sekmīgi veicot hologrāfisko ierakstu.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti atspoguļoti 11 publikācijās. Visi publicētie darbi indeksēti zinātnisko rakstu bibliogrāfiskajā datubāzē SCOPUS.

Publicētie raksti:

1. Traskovskis, K., Lazdovica, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Modular approach to obtaining organic glasses from low-molecular weight dyes using 1,1,1-triphenylpentane auxiliary groups: Nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments*. 2013, 99(3), 1044-1050.
2. Ozols, A., Augustovs, P., Kokars, V., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of holographic grating period on its relaxation in a molecular glassy film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013, 49(1), art. no. 012043.
3. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Jurgis, A., Kokars, V., Rutkis, M. Triphenyl moieties as building blocks for obtaining molecular glasses with nonlinear optical activity. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 11268-11276.
4. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Saharov, D. Holographic studies of photoinduced anisotropy in molecular glassy films containing diphenylamine azochromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012011.
5. Tokmakovs, A., Rutkis, M., Traskovskis, K., Zarins, E., Laipniece, L., Kokars, V., Kampars, V. Nonlinear optical properties of low molecular organic glasses formed by triphenyl modified chromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012034.
6. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. An improved molecular design of obtaining NLO active molecular glasses using triphenyl moieties as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2012, 8434, art. no. 84341P.
7. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of light polarization on holographic recording in glassy azocompounds and chalcogenides. *Central European Journal of Physics*. 2011, 9(2), 547-552.

8. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Kampars, V., Rutkis, M. Synthesis and nonlinear optical properties of novel N,N-dihydroxyethyl based molecular organic glasses using triaryl substitutes as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2011, 8113, art. no. 81130Z.
9. Traskovskis, K., Kokars, V., Ozols, A., Augustovs, P. Synthesis and properties of new glassy molecular and oligomer azocompounds suitable for holographic recordings. *Advanced Materials Research*. 2011, 222, 267-270.
10. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Polarization dependence of holographic recording in glassy azocompounds. *Lithuanian Journal of Physics*. 2010, 50(1), 17-25.
11. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Green and red laser holographic recording in different glassy azocompounds. *Optical Materials*. 2010, 32(8), 811-817.

Promocijas darba rezultāti prezentēti **7 starptautiskās zinātniskajās konferencēs**:

1. Traskovskis, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Dendrimeric and Molecular Approach Designing Triphenyl Groups Containing Organic Glass NLO Materials. 9th International Conference on Organic Electronics ICOE, Francija, Grenoble, 18.-20. jūnijs, 2013.
2. Traskovskis, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Triphenylpentane Substituents Containing Molecular Glasses with Nonlinear Optical Activity. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2013 (FM&NT 2013). Igaunija, Tartu, 21.-24. aprīlis, 2013.
3. Traskovskis, K., Kokars, V., Tokmakovs, A., Mihailovs, I., Rutkis, M. Use of Modular Approach to Obtain Molecular Glasses for Photonics: Triphenyl Moieties. Riga Technical University 53rd International Scientific. Latvija, Rīga, 11.-12. oktobris, 2012.
4. Traskovskis K., Mihailovs I., Tokmakovs A., Kokars V., Rutkis M. An improved molecular design of obtaining NLO active molecular glasses using triphenyl moieties as amorphous phase formation enhancers. SPIE Photonics Europe. 2012, Brisele, Beļģija, 16.-19. aprīlis, 2012.

5. Traskovskis K., Mihailovs I., Tokmakovs A., Kokars V., Kampars V., Rutkis M. Synthesis and Nonlinear Optical Properties of Novel N,N-Dihydroxyethyl Based Molecular Organic Glasses Using Triaryl Substitutes as Amorphous Phase Formation Enhancers. SPIE Optics+Photonics 2011, Photonic Devices + Applications. Amerikas Savienotās Valstis, Sandjēgo, Kalifornija, 21.-25. augusts, 2011.
6. Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Small Molecular Azobenzene and Indanedione Based Chromophores as Potential Non Linear Optics Materials. International Conference Functional Materials and Nanotechnologies 2011 (FM&NT). Latvija, Rīga, 5.-8. aprīlis, 2011.
7. Traskovskis, K., Kokars, V., Augustovs, P., Ozols, A. Synthesis and Properties of New Glassy Molecular and Oligomers Azocompounds Suitable for Holographic Recordings. The 9th International Conference on Global Research and Education. Latvija, Rīga, 9.-12. augusts, 2010.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Nelineāri optiskais efekts

Ārēja elektromagnētiskā lauka iedarbība uz atsevišķām vielu molekulām nelielas intensitātes pieliktā starojuma gadījumā var tikt izteikta ar sakarību [1]:

$$p = \varepsilon_0 \alpha E, \quad (1.1)$$

kur p – molekulas polarizācija;
 ε_0 – dielektriskā caurlaidība vakuumā;
 α – molekulas lineārā polarizējamība;
 E – pieliktais elektromagnētiskais lauks.

Makroskopiskā mērogā šo sakarību raksturo vienādojums:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E, \quad (1.2)$$

kur P – materiāla polarizācija;
 $\chi^{(1)}$ – materiāla lineārā dielektriskā uzņēmība.

Elektriskā lauka nobīdi D matemātiski var aprakstīt sekojoši:

$$D = \varepsilon_0 E + P = \varepsilon_0 (1 + \chi^{(1)}) E = \varepsilon_0 \varepsilon E, \quad (1.3)$$

Un, tā kā materiāla dielektriskā caurlaidība ε var tikt izteikta kā gaismas laušanas koeficienta n kvadrāts, tad spēkā ir sakarība:

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)}}, \quad (1.4)$$

Lai gan starojuma un matērijas iedarbība vienmēr ir nelineāras dabas, zemas starojuma intensitātes gadījumā nelineārie efekti praktiski nav novērojumi, un ir pielietojami iepriekšminētie vienādojumi. Ja viela tiek apstarota ar spēcīgu starojuma avotu, piemēram, lāzeru, nelineārie efekti var tikt novēroti arī eksperimentāli. Molekulārā līmenī šādu nelineāru starojuma izsaukto polarizāciju apraksta rinda:

$$p = \varepsilon_0 \alpha E + \varepsilon_0 \beta E^2 + \varepsilon_0 \gamma E^3 + \dots, \quad (1.5)$$

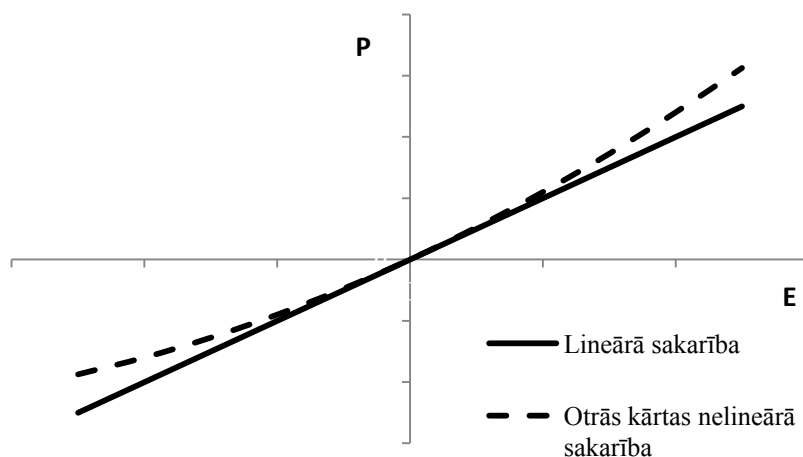
kur β – pirmās kārtas hiperpolarizējamība;
 γ – otrās kārtas hiperpolarizējamība.

Pārrakstot vienādojumu makroskopiskām sistēmām, iegūst sakarību:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} E + \varepsilon_0 \chi^{(2)} E^2 + \varepsilon_0 \chi^{(3)} E^3 + \dots, \quad (1.6)$$

kur $\chi^{(2)}$ – otrās kārtas dielektriskā uzņēmība;
 $\chi^{(3)}$ – trešās kārtas dielektriskā uzņēmība.

Elektromagnētiskā lauka ietekmes uz polarizāciju grafiskais attēlojums lineārajai un otrās kārtas nelineārajai sakarībai dots 1.1. attēlā. Salīdzinot šīs līknes, redzams, ka pie spēcīga pozitīva pieliktā elektriskā lauka otrās kārtas līkne uzrāda lielāku pozitīvu P pieaugumu par lineāro līkni, savukārt, pie negatīvām E vērtībām lielāku negatīvo nobīdi uzrāda lineārā sakarība. No šī novērojuma izriet svarīgs secinājums: starojumam iedarbojoties uz vielu, otrās kārtas nelinearitātes gadījumā materiālā izsauktā polarizācija ir atkarīga no pieliktā elektromagnētiskā lauka virziena. Tas nozīmē, ka materiālam vienā telpas virzienā jābūt strukturāli atšķirīgam kā citā virzienā. Sistēmām ar šādu strukturālo īpatnību nav simetrijas centra, un to elementi ir noteiktā virzienā sakārtoti. No ķīmisko struktūru viedokļa molekulām materiālā jābūt sakārtotām tā, ka to dipoli ir vienādā virzienā vērsti. Šādu sakārtojumu sauc par polāro kārtību, un tas ir priekšnoteikums, lai realizētos pāra kārtas nelineārie efekti ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, ...), kamēr nepāra kārtas nelineārie efekti novērojami arī centrosimetriskām struktūrām.

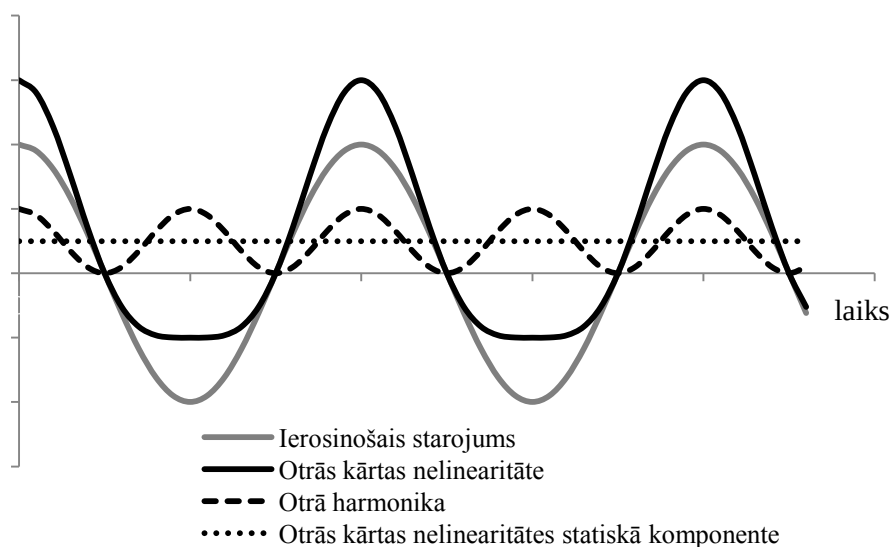


1.1. att. Polarizācijas atkarība no pieliktā elektromagnētiskā lauka.

Ja pielikto elektromagnētisko lauku izsaka formā $E = A \cos \omega t$, vienādojumu (1.5), ņemot divus pirmos locekļus, var izrakstīt sekojoši [1]:

$$P = \varepsilon_0 \chi^{(1)} A \cos \omega t + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} A^2 (1 + \cos 2\omega t), \quad (1.7)$$

Ja apskata tikai otrās kārtas polarizāciju, tad to izsaka divas komponentes $\frac{1}{2} \chi^{(2)} A^2$ un $\frac{1}{2} \chi^{(2)} A^2 \cos 2\omega t$. Pirmā komponente rada statisku, laikā nemainīgu elektrisko lauku, kamēr otrā rada emitētu starojumu ar divreiz lielāku frekvenci kā ierosinošajam starojumam. Šādu frekvences dubultošanas procesu sauc par otrās harmonikas ģenerāciju. Grafiski otrās kārtas nelinearitāte atspoguļota 1.2. attēlā.



1.2. att. Otrās kārtas nelinearitāte kosinusodiāla ierosinošā starojuma gadījumā.

No nelineāri optisko parādību praktiskā pielietojuma viedokļa nozīmīgs ir Pokelsa efekts. Ja uz polāri sakārtotu materiālu vienlaicīgi iedarbojas ar līdzstrāvas elektrisko lauku A_0 un elektromagnētisko starojumu $E = A \cos \omega t$, vienādojuma (1.6) locekļus, kas izsaka ierosinošā starojuma frekvenci ω , var izrakstīt sekojoši:

$$P = \varepsilon_0(\chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}A_0)A \cos \omega t + \dots, \quad (1.8)$$

Pēc analogijas ar sakarībām (1.3) un (1.4) var rakstīt, ka:

$$n = \sqrt{1 + \chi^{(1)} + 2\chi^{(2)}A_0}, \quad (1.9)$$

Tādejādi Pokelsa efekts izpaužas kā materiāla gaismas laušanas koeficienta izmaiņa atkarībā no tam pieliktā elektriskā lauka sprieguma. Tas ļauj šādus materiālus izmantot elektrooptiskos modulatoros, ierīcēs, kas elektriskos signālus spēj pārvērst optiskos. Viens no šādu iekārtu piemēriem ir Maha-Zēndera interferometrs (skatīt 1.3 attēlu). Ieejošās gaismas stars tiek ievadīts nelineāri optiska materiāla viļņvadā, kas tālāk sazarojas divās daļās. Vienā no zariem materiāla posms- Pokelsa šūna- tiek pakļauts elektriskajam laukam, kas izmaina tā laušanas koeficientu, kā rezultātā nobīdās ienākošās gaismas fāze. Viļņvadiem atkal savienojoties, gaismas interferences rezultātā mainās tās intensitāte. Fāzes nobīdi $\Delta\phi$ un pielikto spriegumu V saista vienādojums [2]:

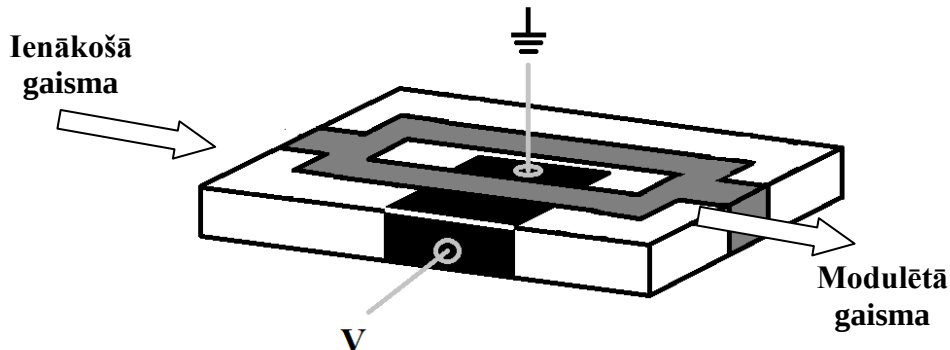
$$\Delta\phi = \frac{\pi n_0^3 r V l}{\lambda d}, \quad (1.10)$$

kur n_0 – sākotnējais laušanas koeficients;

r – materiāla elektrooptiskais koeficients;

λ – starojuma viļņa garums brīvā vidē;

l – optiskā ceļa garums Pokelsa šūnā;
 d – attālums starp elektrodiem.



1.3. att. Maha-Zēndera interferometra shematisks attēlojums.

Elektrooptisko ierīču raksturošanai bieži tiek lietots lielums V_π (pusviļņa spriegums), kas apraksta spriegumu, kāds nepieciešams, lai gaismas fāzi nobīdītu par π radiāniem. Šo lielumu izsaka formula:

$$V_\pi = \frac{d}{l} \frac{\lambda}{rn_0^3}, \quad (1.11)$$

NLO materiāla efektivitāti raksturojošo elektrooptisko koeficientu r un otrās kārtas dielektrisko uzņēmību $\chi^{(2)}$ saista sakarība:

$$r = \frac{-2\chi^{(2)}}{n^4}. \quad (1.12)$$

1.1.1. Organiskie NLO materiāli

Līdz ar strauji pieaugošo datu apstrādes ātrumu un pārraidāmo apjomu jaunu materiālu meklējumi informācijas apstrādes tehnoloģijās kļūst arvien aktuālāki. Viens no šādu pētījumu mērķiem ir atteikšanās no elektroniska datu transporta vados, tā vietā izmantojot optiskus signālus viļņvados. Nozīmīgi elementi šajās sistēmās ir elektrooptiskie elementi. Pašlaik tirgū dominējoša loma ir uz anizotropu litija niobāta (LiNbO_3) kristālu bāzes izstrādātām iekārtām. Šo neorganisko materiālu raksturo elektrooptiskais koeficients $r_{33} = 32,2 \text{ pm/V}$, un efektīvākajām ierīcēm ir sasniegts pusviļņa spriegums $V_\pi \approx 5 \text{ V}$ [3]. Lai būtiski uzlabotu esošo iekārtu datu pārraides ātrumu un praktiski realizētu optisko modulāciju 100 GHz diapazonā, nākošās paaudzes materiāliem jāuzrāda raksturlielumi $r_{33} = 300 \text{ pm/V}$ un $V_\pi \approx 0,1\text{-}0,2 \text{ V}$

robežās. No pašlaik pētītajiem materiāliem par perspektīvākajiem jāuzskata organiskie NLO savienojumi, kam sasniegtā elektrooptiskā aktivitāte tuvojas 500 pm/V atzīmei [4], kā arī ir demonstrēti modulatori ar pusviļņa spriegumu zem 1 V [5]. Kā papildus priekšrocības organisko materiālu gadījumā jāmin to atvieglotā mehāniskā apstrāde un iespēja radīt elastīgus optiskos elementus.

1.1.2. Materiālu ķīmiskās struktūras un NLO īpašību kopsakarības

Makroskopiskā mērogā materiāla, kas sastāv no nelineāri optiski aktīvām elementārdaļiņām, otrās kārtas nelineāri optisko aktivitāti var izteikt ar sekojošu sakarību [4]:

$$\chi^{(2)} = N\beta_0(\cos^3\theta)F, \quad (1.13)$$

kur N – daļiņu skaitliskais blīvums (molekulu skaits/cm³);

β_0 – molekulārā hiperpolarizējamība;

$\cos^3\theta$ – parametrs, kas apraksta vidējo molekulu polārās kārtības pakāpi;

F – lokālo lauku faktors.

Savukārt molekulu polāro kārtību aprakstošo parametru gadījumos, kad nenotiek mijiedarbība starp atsevišķām molekulām, var izteikt ar sekojošu vienādojumu:

$$\cos^3\theta = \frac{\mu F}{5kT}, \quad (1.14)$$

kur μ – molekulas dipola moments;

F – daļiņas orientējošais ārējais lauks;

k - Bolcmaņa konstante;

T – temperatūra, pie kuras notiek hromoforu orientācija.

No vienādojumiem izriet, ka maksimāli efektīva NLO materiāla iegūšanai nepieciešams panākt pēc iespējas lielāku daļiņu blīvumu, palielināt molekulāro hiperpolarizējamību un paaugstināt daļiņu polāro kārtību. Praksē vienlaicīga šo parametru palielināšana ir apgrūtināta, jo minētie lielumi pēc savas fizikālās būtības ir saistīti, un viena parametra vērtības palielināšana var izsaukt kāda cita parametra pazemināšanos.

1.1.3. Hromoforu molekulārā hiperpolarizējamība

Lai molekulai novērotu hiperpolarizējamību, tai jāpiemīt elektronu blīvuma sadalījuma asimetrijai neierosinātā stāvoklī, kas ir raksturīgs „elektronu donors- π elektronu tilts- akceptors” (D- π -A) tipa savienojumiem. Vispārīga šādu organisko savienojumu struktūra dota 1.4. attēlā. Ja pieņem, ka molekulas elektroniskās īpašības atkarīgas tikai no neierosinātā un zemas enerģijas ierosinātā stāvokļa, hiperpolarizējamību D- π -A sistēmās var izteikt ar divu līmeņu modeli [6]:

$$\beta = \frac{3e^2\hbar^2}{2m} \frac{W}{(W^2 - (2\hbar\omega)^2)(W^2 - (\hbar\omega)^2)} f \Delta\mu, \quad (1.15)$$

kur e – elektrona elementārlādiņš;

$\hbar$ - Planka konstante;

m – elektrona miera masa;

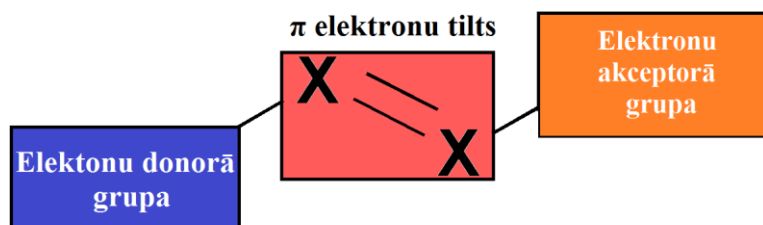
W - lādiņu pārnese enerģija no neierosināta uz ierosinātu stāvokli;

$\hbar\omega$ – ierosinošā starojuma enerģija;

f – elektronu pārejas oscilatora spēks;

$\Delta\mu$ – starpība starp ierosinātas un neierosinātas sistēmas dipola momentiem.

No vienādojuma secināms, ka augstāka β vērtība molekulām sasniedzama, palielinot lādiņa sadalījuma nobīdi hromofora ierosinātajā stāvoklī (lielums $\Delta\mu$). Hiperpolarizējamības paaugstināšanās gaidāma arī palielinot hromoforu ekstinkcijas koeficientu- lielumu, kas saistāms ar oscilatora spēku f . Tomēr, tā kā šie molekulārie parametri ir grūti prognozējami, praksē ir apgrūtināši strikti no teorijas viedokļa modelēt vēlamās organiskās molekulas struktūru. Tā vietā ir veikti sistemātiski NLO organisko hromoforu hiperpolarizējamības mērījumi, kas sniedz priekšstatu par savienojumu vēlamu uzbūvi.



1.4. att. Vispārīga NLO pētījumos izmantoto organisko hromoforu struktūra.

Izplatītākās metodes eksperimentālai β vērtību iegūšanai ir EFISH (elektriskā lauka inducēta otrās harmonikas ģenerācija) un HRS (hiper-Releja izkliede). Abas metodes ļauj

mērījumus veikt pētāmo vielu šķīdumos. EFISH procedūra balstās uz to, ka pētāmais šķīdums tiek pakļauts ārējam statiskam elektriskajam laukam, kā rezultātā dipolārās daļiņas tiek orientētas vienā virzienā. Tādejādi makroskopiskā mērogā ir panākta polārā kārtība, un caurejoša starojuma gadījumā var tikt novērota un mērīta otrās harmonikas ģenerācija [7]. EFISH gan neļauj praktiski iegūt tiešu β vērtību, bet gan lielumu, kas izsakāms kā summa $\gamma + \mu\beta$, tādejādi jau iepriekš jāzina mēramās vielas otrās kārtas hiperpolarizējamība un dipola moments.

HRS metode balstās uz gaismas izkliedes principu. Starojuma viļņiem saduroties ar atsevišķu molekulu novērojama ne tikai lineāra tā atstarošana, bet arī otrās kārtas izkliede, kas izpaužas kā otrās harmonikas starojums. Šī starojuma intensitāte ir proporcionāla lielumam β^2 , kas ļauj noteikt hiperpolarizējamību bez papildus parametru mērīšanas, turklāt metodei nav nepieciešama daļiņu orientēšana elektriskajā laukā, kas atvieglo eksperimentālo procedūru [8].

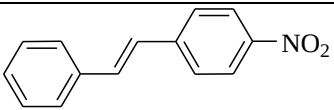
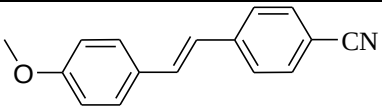
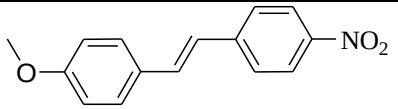
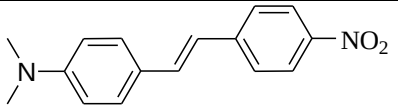
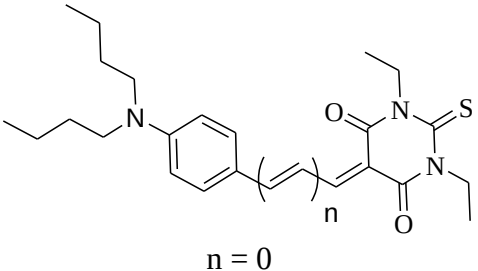
1.1. tabulā doti atsevišķu organisku hromoforu sistemātisku β mērījumu rezultāti. Pētījumā [9] apskatīta elektronu donoro un akceptoru grupu ietekme uz hiperpolarizējamību stilbēna tipa hromoforā. Kā uzskatāmi redzams no dotajiem piemēriem, β vērtība paaugstinās, palielinot gan akceptoru ($-\text{NO}_2 > -\text{CN}$), gan donoro ($-\text{NMe}_2 > -\text{OMe}$) aizvietotāju spēku. Savukārt pētījumā [10] parādīts, ka šāds rezultāts sasniedzams arī palielinot dubultsaišu skaitu donors-akceptors tipa poliēnu hromoforos. Hiperpolarizējamības pieaugums šādas strukturālās izmaiņas iespaidā ir ļoti augsts, tāpēc tieši konjugācijas ķēdes garuma palielināšana jāuzskata par vienu no svarīgākajiem faktoriem augstas veiktspējas NLO materiālu iegūšanai.

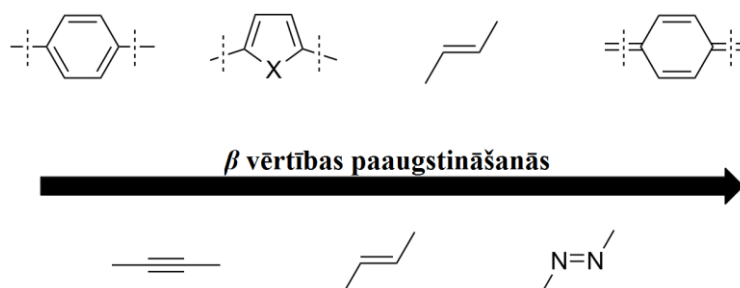
Lielumu β ietekmē arī izvēlēta elektronu tilta struktūra (1.5. attēls). Šim struktūrelementam ir jākalpo kā lādiņa nesējam no molekulas elektronu donorā fragmenta uz akceptoru, un tā efektivitāte atkarīga no tā, cik enerģētiski viegli šāda elektronu pāreja var noritēt. Šādam procesam nepieciešamā enerģija samazinās rindā benzola gredzens, pieclocekļu heterocikls, C-C dubultsaite un benzohinona struktūranalogs. Hīnoīdu gadījumā elektronu pāreja ir pat enerģētiski izdevīga, jo lādiņu pārnese rezultātā izveidojas stabilizētā benzola gredzena mezomērā forma [11]. Praksē benzohinona atvasinājumu pielietojums NLO vajadzībām ir ierobežots to zemās ķīmiskās stabilitātes dēļ. Atsevišķi izvērtējot acetilēn-, vinil- un diazo- fragmentus, visaugstākā β vērtība sasniedzama pēdējā gadījumā [12]. Viszemākos rezultātus uzrāda acetilēna fragments, ko var izskaidrot ar šīs grupas sp hibridizēto orbitāļu π -elektronu enerģijas līmeņu un ar to konjugēto sp^2 hibridizēto molekulas

fragmentu π -elektronu enerģijas līmeņu nepietiekamu pārklāšanos, kas apgrūtina konjugācijas īstenošanos [13]. 1.2. tabulā apkopoti iepriekšminētās likumsakarības ilustrējoši struktūru piemēri.

1.1. tabula

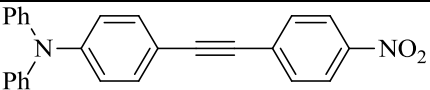
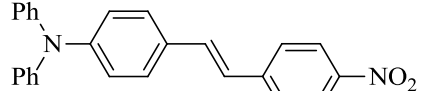
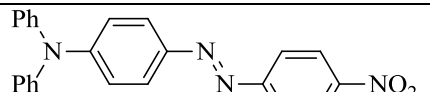
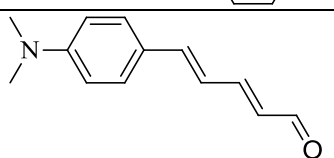
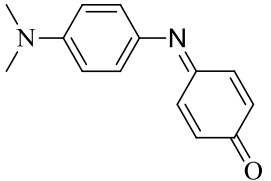
Dažu organisko hromoforu eksperimentāli iegūtās hiperpolarizējamības, dipola momenta un UV-VIS absorbcijas maksimuma vērtības.

Struktūra	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{ nm}$	$\mu, \text{ D}$	$\beta, 10^{-30} \text{ esu (EFISH)}$	lit. avots
	345	4,2	11	[9]
	340	3,8	19	
	364	4,5	28	
	427	6,6	73	
 n = 0	505	7,2	65	[10]
n = 1	587	7,9	150	
n = 2	641	8,6	300	
n = 3	650	8,8	500	
n = 4	659	9,0	1000	

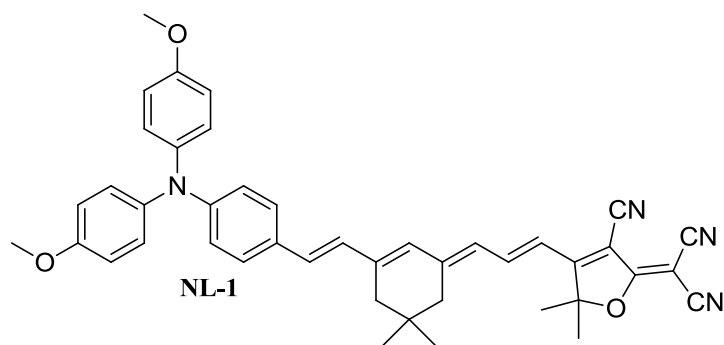


1.5. att. Elektronu tiltiņa struktūras ietekme uz hiperpolarizējamības vērtību.

Dažādu elektronu tiltiņu ietekme uz hromoforu hiperpolarizējamības vērtību.

Struktūra	$\lambda_{\text{maks.}}, \text{ nm}$	$\mu, \text{ D}$	$\beta_0, 10^{-30} \text{ esu (EFISH)}$	lit. avots
	418	4,84	28,2	[14]
	436	4,75	37,3	[14]
	486	5,87	54,3	[14]
	412	-	40	[11]
	590	-	106	[11]

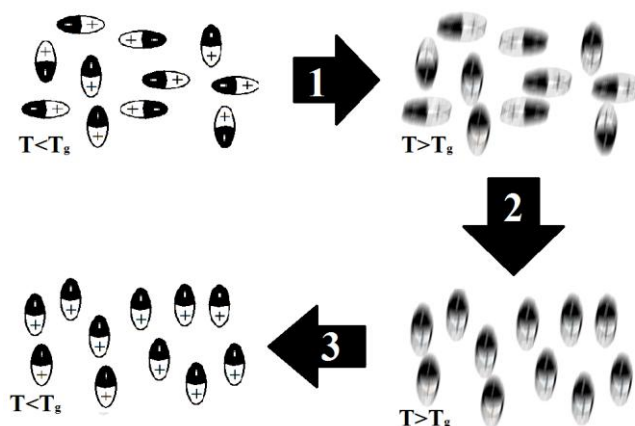
Viena no augstākajām literatūrā minētajām β vērtībām ($4000 \cdot 10^{-30}$ esu) sasniegta hromoforam **NL-1** (1.6. attēls) [15]. Kā efektīvs elektronu donors šīnī gadījumā ir izmantots anilīna atvasinājums, kam donoro spēku palielina ar elektroniem bagātie 4-metoksifenil-aizvietotāji pie slāpekļa. Četrus dubultsaišu garais π -elektronu tilts ir savienots ar vienu no spēcīgākajiem zināmajiem elektronu akseptoriem tricianofurānu (TCF). Tomēr hiperpolarizējamības palielināšanai ir arī praktiskais limits. Līdz ar β vērtības pieaugumu uz sarkano pusi nobīdās hromoforu gaismas absorbcija, un labākie zināmie hromofori ir sasnieguši absorbcijas maksimuma vērtību virs 800 nm, un to platās absorbcijas joslas pārsniedz 1200 nm atzīmi [16]. Tā kā vairumā telekomunikāciju iekārtu tehnoloģisku iemeslu dēļ datu pārraide tiek nodrošināta ar starojuma frekvenci 1,3 vai 1,55 μm , hromoforu absorbcija pie šiem viļņu garumiem radītu optiskos zudumus un veicinātu materiālu fotoķīmisko degradāciju.



1.6. att. Augstas hiperpolarizējamības hromofora **NL-1** struktūra.

1.1.4. Materiālu makroskopiskā NLO efektivitāte

Kā redzams (1.13) vienādojumā, materiālu makroskopiskās NLO efektivitātes paaugstināšana iespējama, palielinot β vērtību, daļiņu skaitlisko blīvumu N un polārā sakārtojuma pakāpi. Praksē cietajā fāzē vairumam organisko vielu dipolu orientācijas virzienam nav noteiktas preferences, un daļiņas ir sakārtojušās pēc statistiskās varbūtības. Rezultātā veidojas centrosimetriska sistēma, kam nepiemīt otrās kārtas nelinearitāte. Lai panāktu nepieciešamo dipolu sakārtojumu, cietās fāzes materiālos bieži tiek veikta hromoforu orientēšana ārēja elektriskā lauka iedarbībā [4]. Sākotnēji ciets materiāls tiek uzsildīts līdz tā stiklošanās temperatūrai, un tam tiek pielikts ārējs, statisks elektriskais lauks. Polārie hromofori orientējas elektriskā lauka virzienā, pēc kā materiāls tiek atdzesēts. Samazinātās daļiņu mobilitātes dēļ dipoli vairs nevar orientēties atpakaļ uz enerģētiski izdevīgāko centrosimetrisko sakārtojumu. Procesa shematisks attēlojums dots 1.7. attēlā.



1.7. att. Hromoforu orientēšana ārēji pielikta elektriskā lauka ietekmē. Procesa fāzes: 1) materiāla uzsildīšana virs stiklošanās temperatūras, 2) orientēšana elektriskajā laukā, 3) atdzesēšana zem stiklošanās temperatūras.

Hromoforu polārā sakārtojuma pakāpe ir cieši saistīta ar lielumu N . Pieaugot hromoforu telpiskajai koncentrācijai, tie cietajā fāzē ciešāk sapakojas. Rezultātā dipolu sadarbība var kļūt tik spēcīga, ka ārējais elektriskais lauks tos vairs nespēj pietiekami efektīvi orientēt [17]. Hromoforu starpmolekulāro sadarbību nosaka Van der Vālsa spēki, ko pēc Londona [18] var iedalīt trijās kategorijās: dipola-dipola sadarbība, dipola-inducētā dipola sadarbība un inducētā dipola-inducētā dipola sadarbība. Dipola-dipola sadarbība starp divām punktveida daļiņām ir atkarīga no tā, kādā virzienā šie dipoli ir vērsti. Pieņemot, ka makroskopiskā mērogā daļiņu dipola virzienam ir gadījuma raksturs, vidējā dipola-dipola sadarbības enerģija būtu nulle. Tomēr pēc statistiskā sadalījuma antiparalēls dipolu novietojums ir vairāk sagaidāms, jo tam ir zemāka enerģija. Vidējo dipola-dipola sadarbības enerģiju diviem vienādiem dipoliem materiālā tādejādi var izteikt sekojoši [19]:

$$U_{dd} = -\frac{3\mu^4}{2r^6} \frac{1}{kT}, \quad (1.16)$$

kur U_{dd} – dipola-dipola sadarbības enerģija;
 k – Bolcmaņa konstante;
 r – attālums starp dipoliem.

Kā redzams, šāda veida molekulārā sadarbība ir atkarīga no temperatūras, un, to paaugstinot, daļiņu siltumkustība spēj pārvarēt dipolu pievilkšanos.

Kā apskatīts (1.1) vienādojumā, ārējs pieliktais elektriskais lauks izraisa molekulu polarizāciju. Tā kā elektrisko lauku spēj radīt arī daļiņas ar dipola momentu, to tuvumā esošās molekulas polarizējas. Polarizācijas rezultātā rodas inducētais dipola moments, kas ir pretēji vērsts ierosinošās daļiņas dipola momentam. Rezultātā starp identiskām daļiņām rodas pievelkošais spēks ar enerģiju [20]:

$$U_{di} = -\frac{2\alpha\mu^2}{r^2}, \quad (1.17)$$

kur U_{di} – dipola-inducētā dipola pievilkšanās enerģija;
 α – lineārā polarizējamība.

Šinī gadījumā lieluma vērtība nav atkarīga no temperatūras, un starpmolekulārā sadarbība nav novēršama, sildot materiālu.

Inducētā dipola- inducētā dipola sadarbība skaidrojama ar kvantu mehānikas principiem. Tā kā elektronu sadalījums un no tā izrietošais dipola moments molekulās nav konkrēti lielumi, bet pēc statistiskās varbūtības sagaidāmās vērtības, molekulu dipola moments ir pastāvīgi virzienā un intensitātē mainīgs lielums. Katrā atsevišķā laika vienībā konkrētais molekulas dipols ar savu elektrisko lauku inducē dipola momentu blakus esošā

molekulā. Abi dipoli atrodas vienā fāzē, kas nozīmē, ka tālākas izmaiņas laikā vienā dipolā izsauc identiskas izmaiņas arī otras molekulas dipolā. Līdz ar to starp molekulām pastāv pievilkšanās spēks, kura enerģiju var izteikt ar sakarību [18]:

$$U_{ii} = -\frac{1}{r^6} \frac{3\alpha^2 I}{4}, \quad (1.18)$$

kur U_{ii} - inducētā dipola- inducētā dipola sadarbības enerģija;

I – molekulas jonizācijas enerģija.

Arī šajā gadījumā starpmolekulārās sadarbības spēks nav atkarīgs no temperatūras.

Starp molekulām iespējama arī elektrostatiska atgrūšanās, ja attālums starp tām kļūst pietiekami neliels, tomēr praksē izmantojamu materiālu gadījumā šāda molekulu sadarbība neizpaužas, jo tā novērojama tikai pie ekstremāli augsta spiediena. Kopējo vidējo sadarbības enerģiju starp divām molekulām var izteikt ar iepriekš apskatīto parametru summu:

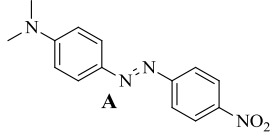
$$U_{kopējais} = U_{dd} + U_{di} + U_{ii}. \quad (1.19.)$$

Minētajam vienādojumam ir arī limitējošie faktori. Pirmkārt, tas apskata tikai dipolārās sadarbības, ignorējot multipolu sadarbību. Tomēr NLO materiālu gadījumā, kur vairums izmantoto hromoforu ir lineāras un viendimensionālas sistēmas, multipolu sadarbības enerģija ir pietiekami neliela, lai to ignorētu. Otrkārt, vienādojums apskata sadarbību tikai starp divām molekulām jeb dimēru tipa agregātiem. Cietajā fāzē materiālos iespējama arī sarežģītāku struktūru veidošanās, un kopējo molekulu sadarbības enerģiju vairs nevar izteikt kā dimēru sadarbības summu. Arī šo faktoru var ņemt vērā, ja materiālam ir salīdzinoši neliels hromoforu koncentrācijas lielums N . 1.3. tabulā doti atsevišķu hromoforu aprēķinātie starpmolekulārās sadarbības enerģijas lielumi vienam molam dimēru, kas atrodas 9 Å atstatumā viens no otra [21, 22].

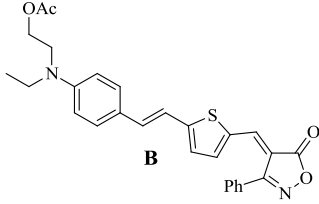
1.3. tabula

Atsevišķu savienojumu aprēķinātā starpmolekulārās sadarbības enerģija [21, 22].

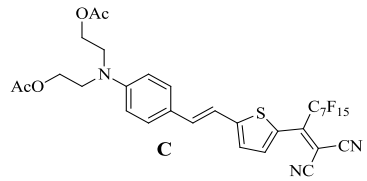
Struktūra	μ , D	α , 10^{-23} cm^3	I , 10^{-19} J	β , 10^{-30} esu	U_{dd} , kJ/mol	U_{di} , kJ/mol	U_{ii} , kJ/mol	$U_{kop.}$, kJ/mol
A	7,0	3,8	8,26	55	-3,52	-0,42	-1,01	-4,96
B	8,0	7,6	7,90	153	-6,01	-1,10	-3,88	-10,99
C	9,0	10,3	7,77	201	-9,62	-1,89	-7,01	-18,52



A



B



C

Salīdzinājumam, termiskā enerģija, ko iegūst daļiņas pie 100° C temperatūras, ir 4,65 kJ/mol. Kā redzams A hromofora gadījumā, līdz ar temperatūras paaugstināšanu daļiņu savstarpējo pievilkšanos būtu iespējams pārvarēt. B un C hromoforu gadījumā šī pievilkšanās jau kļūst tik spēcīga, ka nepieciešamā temperatūra agregātu sagraušanai pārsniegtu savienojumu termiskās izturības robežu. Otrs svarīgs secinājums no dotajiem aprēķiniem ir fakts, ka hromoforiem ar augstu polarizējamību un hiperpolarizējamību starpmolekulāro saistību lielā mērā nosaka arī inducētā dipola radītie pievilkšanās spēki, kas arī jāņem vērā, izstrādājot efektīvus NLO aktīvus savienojumus. Tādejādi materiāliem eksistē optimālais hromoforu skaitliskais blīvums N , pie kura sasniedzama maksimālā efektivitāte. No vienas puses N paaugstināšana palielina materiāla NLO koeficienta vērtību (1.13.vienādojums), taču sasniedzot noteiktu vērtību hromofori tiek tā satuvināti, ka vairs nav iespējama efektīva to orientēšana elektriskajā laukā. Izstrādājot jaunus organiskos NLO materiālus, viens no galvenajiem mērķiem ir ar ķīmisko struktūru modifikāciju palīdzību apvienot augstu β vērtību ar maksimāli lielu hromoforu koncentrāciju un to polāro sakārtojumu.

Makroskopiskās NLO aktivitātes noteikšanai organiskos materiālos ir vairākas metodes. Viena no pirmajām ir Maker Fringe procedūra, kas balstās uz otrās harmonikas intensitātes mērīšanu polāri sakārtotu materiālu plānās kārtiņās, uz kurām iedarbojas ar ierosinošu lāzera starojumu [23]. Otrās harmonikas ģenerācijas intensitāte (SHI) ir atkarīga no ierosinošā starojuma krišanas leņķa. Eksperimentālās procedūras laikā tiek iegūta SHI atkarība no krišanas leņķa θ pie s - p un p - p (ierosinošā-nolasītā) starojuma polarizācijas, no kuras matemātiski var aprēķināt materiālus raksturojošus nelineāri optiskos koeficientus. Elektriskā laukā orientētu organisko materiālu gadījumā tos var raksturot ar diviem no 0 atšķirīgiem lielumiem d_{31} un d_{33} . Otrās harmonikas signāla jaudu var izteikt ar vienādojumu [24]:

$$P_{2\omega} = \frac{128\pi^3 (t_{gp}^\omega)^4 (t_{ps}^{2\omega})^2 (t_{sg}^{2\omega})^2}{c A n_{2\omega}^2 c_{2\omega}^2} P_\omega^2 \left[\frac{2\pi l}{\lambda} \right]^2 e^{-2\delta_{2\omega}} \frac{\sin^2 \Psi + \sinh^2 \delta_{2\omega}}{\Psi^2 + \delta_{2\omega}^2} d_{ef}^2, \quad (1.20.)$$

kur t_{jk}^l - Frenela gaismas caurlaidības koeficienti ierosinošā (ω) vai SH (2ω) starojuma gadījumā pie dažādām vides robežvirsmām (g-gaiss; p-paraugš; s-substrāts);

c – gaismas ātrums gaisā;

A – lāzera apgaismotā apgabala laukums;

$n_{2\omega}$ – gaismas laušanas koeficients materiālā pie SH viļņa garuma;

$c_{2\omega}$ - gaismas ātrums paraugā;

P_ω - ierosinošā starojuma jauda;

l – koherences garums paraugā;

$\delta_{2\omega}$ – materiāla absorbcijas koeficienta pie SH frekvences un optiskā ceļa garuma reizinājums;

Ψ – fāzes nobīdes parametrs ($\Psi = (2\pi l/\lambda)(n_\omega \cos\theta_\omega - n_{2\omega} \cos\theta_{2\omega})$);

$d_{ef.}$ – pētāmā parauga efektīvais nelineāri optiskais koeficients, ko ar otrās kārtas dielektrisko uzņēmību saista sakarība: $d = \chi^{(2)}/2$.

Lai kalibrētu mērījumos izmantoto aparāturu, paralēli tiek veikti kādas standartvielas, parasti neorganiska kristāla, nelineāri optisko koeficientu mērījumi.

S - p režīmā efektīvo NLO koeficientu var izteikt ar sakarību:

$$d_{ef.} = d_{31} \sin\theta. \quad (1.21.)$$

No eksperimentāli iegūtās SHI un θ līknes ar korelācijas palīdzību tiek atrasts lielums d_{31} . Savukārt p - p režīmā $d_{ef.}$ vērtība ir atkarīga gan no d_{31} , gan d_{33} koeficientiem:

$$d_{ef.} = d_{31}(\sin\theta_{2\omega} \cos^2\theta_\omega + \cos\theta_{2\omega} \sin 2\theta_\omega) + d_{33} \sin\theta_{2\omega} \sin^2\theta_\omega. \quad (1.22.)$$

Zinot koeficientu d_{31} un doto sakarību, no eksperimentālajiem datiem iespējams iegūt koeficientu d_{33} .

Kā vēl viena izplatīta metode materiāla makroskopisko NLO īpašību raksturošanai jāmin Teng-Man procedūra [25]. Uz caurspīdīga substrāta ar indija-alvas oksīda (ITO) pārklājumu tiek uznesta pētāmā parauga filma, kas savukārt tiek pārklāta ar zelta pārklājumu. No caurspīdīgās puses paraugs tiek apstarots ar polarizētu lāzera staru, kas pret zelta pārklājuma slāni atstarojas uz polarizācijas analizatoru un detektoru. Pieliekot spriegumu ITO un zelta elektrodēm, elektrooptiskā efekta dēļ paraugā notiek polarizācijas plaknes griešana, kuras pakāpi fiksē detektors. Elektrooptisko koeficientu var noteikt pēc sekojošas sakarības:

$$r_{33} = \frac{3\lambda I_m}{4\pi V_m I_c n^2} \frac{(n^2 - \sin^2\theta)^{\frac{3}{2}}}{(n^2 - 2\sin^2\theta)} \frac{1}{\sin^2\theta}, \quad (1.23.)$$

kur λ - lāzera viļņa garums;

I_m – lāzera starojuma intensitātes modulācijas amplitūda materiālam pieliktā sprieguma rezultātā;

I_c – lielums, kas atbilst pusei no lāzera starojuma maksimālās intensitātes;

V_m – modulējošais spriegums;

n – materiāla gaismas laušanas koeficients pie lāzera starojuma viļņa garuma;

θ – lāzera starojuma krišanas leņķis.

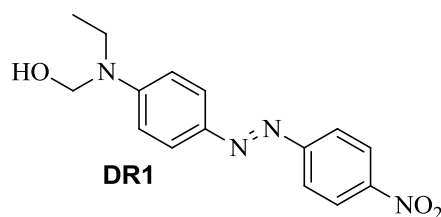
Teng-Man procedūra ļauj noteikt NLO īpašības jau orientētiem materiāliem, kā arī vienlaicīgi veikt orientēšanu un NLO efektivitātes mērīšanu.

1.1.5. NLO materiālu strukturālo pieeju piemēri

Lai NLO materiālus varētu sekmīgi izmantot fotonikas iekārtās, tiem jāatbilst virknei kritēriju. Kā svarīgākie no tiem jāmin spēja veidot amorfu stiklveida cieto fāzi ar augstu optisko kvalitāti, laba šķīdība organiskajos šķīdinātājos, kā arī termiskā un fotoķīmiskā stabilitāte. Vairums organisko D- π -A hromoforu šīs prasības nespēj apmierināt, jo to augstā polaritāte nosaka, ka vairumā gadījumu šie savienojumi ir kristāliskas vielas ar samērā zemu šķīdību. Tāpēc praktiskiem pētījumiem tiek izmantoti NLO aktīvi organiskie hromofori, kas ir ķīmiski modificēti vai kalpo kā aktīvās komponentes kompozītmateriālos. Atkarībā no strukturālās pieejas, pētītos materiālus var iedalīt trīs grupās: viesis-saimnieks (angl. guest-host) tipa materiāli (aktīvais hromofors ir sajaukts ar amorfu fāzi veidojošu palīgvielu), polimēru tipa materiāli un mazmolekulāri, amorfu fāzi veidot spējīgi savienojumi jeb molekulārie stikli.

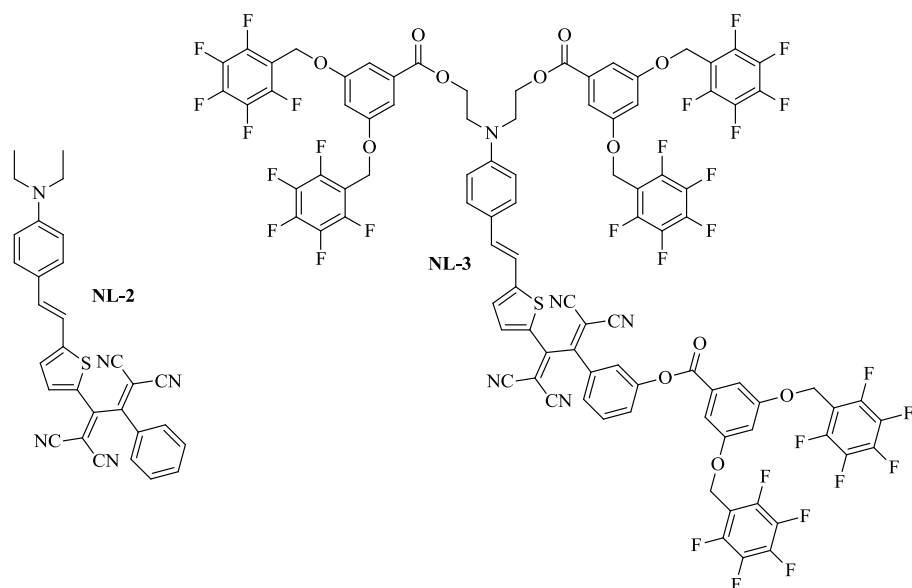
Viesis-saimnieks tipa materiālu iegūšana īstenojama visvieglāk, jo ļauj pagatavot NLO aktīvus paraugus no plaša klāsta strukturāli atšķirīgu savienojumu, tos sajaucot ar pietiekamu hromoforu „šķīdību” nodrošinošiem komerciāli pieejamiem polimēriem. Šī iemesla dēļ metode tiek bieži pielietota, lai raksturotu jauniegūtu vielu makroskopiskās nelineāri optiskās īpašības [26, 27]. Tomēr šādām sistēmām piemīt virkne trūkumu, kas liedz tās izmantot praksē pielietojamu materiālu izstrādē. Tos uzskatāmi parāda pētījums [28], kur raksturotas hromofora N-etil-N-(2-hidroksietil)-4-(4-nitrofenilazo)anilīna (**DR1**) nelineāri optiskās īpašības dažādu polimēru matricās (1.8. attēls). Mērot materiāla elektrooptiskā koeficienta vērtību atkarībā no hromofora masas koncentrācijas polimetilmetakrilāta matricā, tika secināts, ka maksimālā r_{33} vērtība 8 pm/V sasniedzama pie 20% atzīmes, un tālāka koncentrācijas palielināšana izraisa šī koeficienta samazināšanos. Tas izskaidrojams ar to, ka, pieaugot koncentrācijai, polimēru matrica nespēj nodrošināt pietiekamu polāro hromoforu telpisko izolāciju, un cietajā fāzē notiek šo daļiņu agregācija. Rezultātā samazinās ārējā elektriskā lauka orientēšanas procesa efektivitāte un attiecīgi hromoforu polārā sakārtojuma pakāpe. Kā otrs nozīmīgs viesis-saimnieks tipa materiālu trūkums jāmin zemā elektrooptiskā efekta noturība orientētā materiālā. Fotonikas ierīcēs lietotiem materiāliem polārajam sakārtojumam jā saglabājas visu to ekspluatācijas mūžu, ņemot vērā, ka ierīču darbības laikā

to temperatūras režīms var pārsniegt 100° C. Mērot 10% **DR1** polimetilmetakrilāta maisījuma elektrooptisko koeficientu pie 30° C temperatūras, tika konstatēts, ka tas ir samazinājies par 30% jau pēc 8 stundu uzglabāšanas [28]. Šāda optiskās nelinearitātes samazināšanās novērojama lielākajai daļai saimnieks-viesis tipa materiālu pat temperatūrās, kas zemākas par stiklošanās temperatūru (T_g). NLO aktivitātes krišanos pēc mehānisma var iedalīt divās stadijās [29]. Pirmajā etapā notiek strauja, bet relatīvi neliela otrās kārtas nelinearitātes krišanās, kas saistīta ar orientēšanas procedūrā radušos virsmas lādiņu izzušanu un hromoforu rotāciju brīvajā tilpumā. Otrā stadija raksturojama ar zemu ātrumu, bet tās rezultātā notiek pilnīga nelinearitātes izzušana. To rada zemas frekvences matricas polimēru pamatķēžu svārstības, kas laika gaitā samazina orientēto daļiņu polāro kārtību. Jāpiemin, ka šī zemas temperatūras molekulārā kustība ne tikai samazina materiāla elektrooptisko aktivitāti, bet arī veicina hromoforu agregāciju, un laika gaitā novērojama fāzu atdalīšanās.



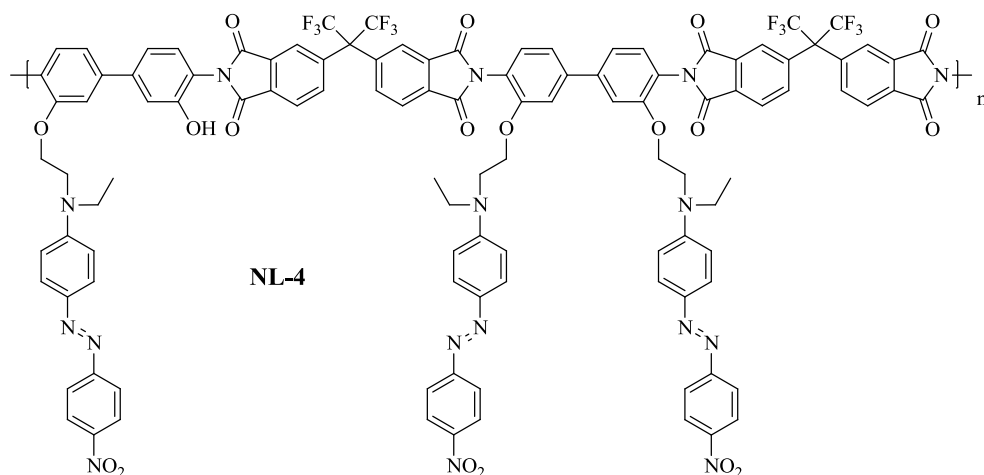
1.8. att. Hromofora **DR1** (Disperse Red 1) struktūra.

Hromoforu dipolu savstarpējo sadarbību iespējams samazināt, izmantojot tā saukto izolējošo grupu principu. NLO aktīvā molekula tiek ķīmiski modificēta, ievadot nepolārus, dipolu sadarbību kavējošus aizvietotājus telpiski tuvu hromoforam. Rezultātā tiek būtiski palielināta orientācijas procesa rezultātā sasniedzamā materiāla polārās kārtības pakāpe. Pētījumā [30] salīdzināta hromofora **NL-2** un tā ar izolējošajām grupām modificētā analoga **NL-3** (1.9. attēls) NLO aktivitāte polikarbonāta polimēra matricā. Pie vienādas aktīvā hromofora masas koncentrācijas 12% savienojumu **NL-2** un **NL-3** uzrādītās elektrooptiskā koeficienta r_{33} vērtības bija attiecīgi 10 un 30 pm/V.



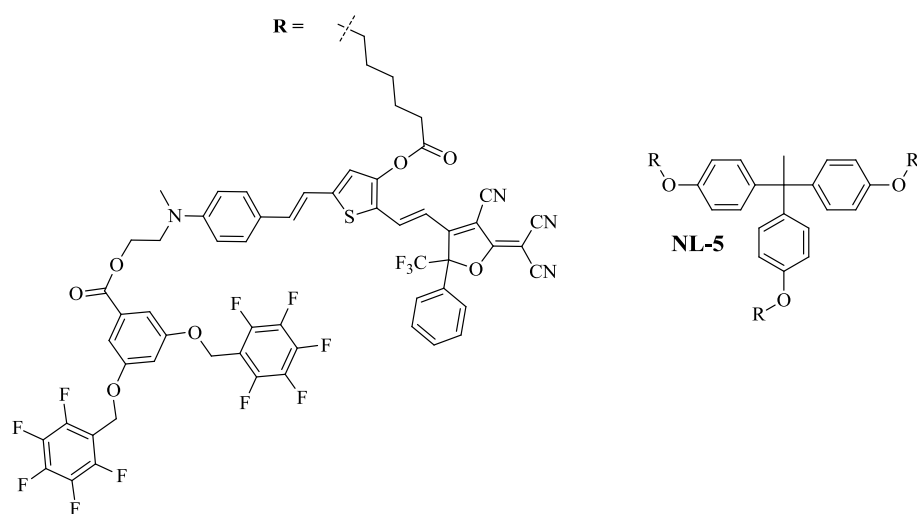
1.9. att. Hromofora **NL-2** un tā ar izolējošajām grupām modificētā analoga **NL-3** struktūras.

Izplatīti un plaši pētīti ir polimēru tipa materiāli, kuros NLO aktīvie hromofori tiek kovalenti saistīti ar attiecīgā polimēra pamatķēdi. Tā kā šādi tiek ierobežota hromoforu mobilitāte cietajā fāzē, iespējams panākt daudz augstāku to koncentrāciju materiālā un elektrooptiskā efekta noturību uzglabāšanas laikā. Strukturāli NLO hromofori var būt kovalenti saistīti ar polimēru sānu ķēdi vai arī būt iesaistīti pamatķēdē [31]. Pirmajā gadījumā materiāliem ir iespējams sasniegt augstāku orientēšanas efektivitāti, jo hromofori ir salīdzinoši mobilāki. Savukārt pamatķēdē hromoforus saturoši polimēri ir grūtāk orientējami, bet to elektrooptiskā efekta noturība ir augstāka, jo tie ir strukturāli saistīti mazkustīgajā polimēra pamatvirknē. Sānu virknē hromoforu saturoša NLO polimērmateriāla piemērs ir dots 1.10. attēlā [32]. Redzams, ka polimēram **NL-4** sānu ķēdē kovalenti ir saistīts iepriekšminētais azohromofors **DR1**, kura kopējais masas saturs sastāda 42%. Materiāls raksturojams ar elektrooptisko koeficientu $r_{33} = 7 \text{ pm/V}$, stiklošanās temperatūru $T_g = 228^\circ \text{C}$ un elektrooptiskā efekta noturību 95% robežās no sākotnējās efektivitātes pēc 500 stundu ilgas sildīšanas 100°C temperatūrā. Augstā termiskā noturība materiālam izskaidrojama ar to, ka tā pamatķēde veidota no „cietiem”, konformacionāli mazkustīgiem aromātiskajiem fragmentiem. Kā trūkumi polimērmateriāliem jāmin grūti atkārtojamā iegūšana, jo no sintēzes uz sintēzi mainās iegūstamā produkta molmasu sadalījums, kas var ietekmēt materiāla raksturlielumus. Apgrūtināta ir arī polimēru struktūras pierādīšana un galaproduktu attīrīšana. Arī maksimālā sasniedzamā hromoforu orientēšanas pakāpe šāda tipa materiāliem ievērojami atpaliek no teorētiski iespējamās, jo kovalentā saistība ar pamatķēdi samazina to mobilitāti.



1.10. att. NLO aktīvā polimēra **NL-4** struktūra.

Trešā pieeja NLO materiālu iegūšanai ir amorfu fāzi veidot spējīgu mazmolekulāru savienojumu sintēze. Tā kā NLO hromofori ir polāri savienojumi, kristalizācijas novēršanai tie tiek ķīmiski modificēti. Izplatītākā literatūrā minētā metode ir hromoforu iesaiste Freheta tipa dendrimēru molekulās [33], kur kristalizāciju kavē molekulu sarežģītā ģeometriskā forma un palielinātā molmasa. Uzskatāms piemērs šādai pieejai ir redzams 1.11. attēlā [34]. Trīsstaru zvaigžņveida dendrimērs **NL-5** veido stiklveida fāzi bez papildus plastifikatoru pievienošanas un ir raksturojams ar stiklošanās temperatūru 96° C un augstu elektrooptisko koeficientu 140 pm/V. Augstā NLO efektivitāte materiālam saistīta ar palielinātu hromoforu mobilitāti cietajā fāzē orientēšanas laikā, ko nosaka augsts brīvā tilpuma īpatsvars mazmolekulāros materiālos. Kā trūkums molekulāriem materiāliem jāmin pazeminātā elektrooptiskā efekta temperatūras noturība to zemās stiklošanās temperatūras dēļ.

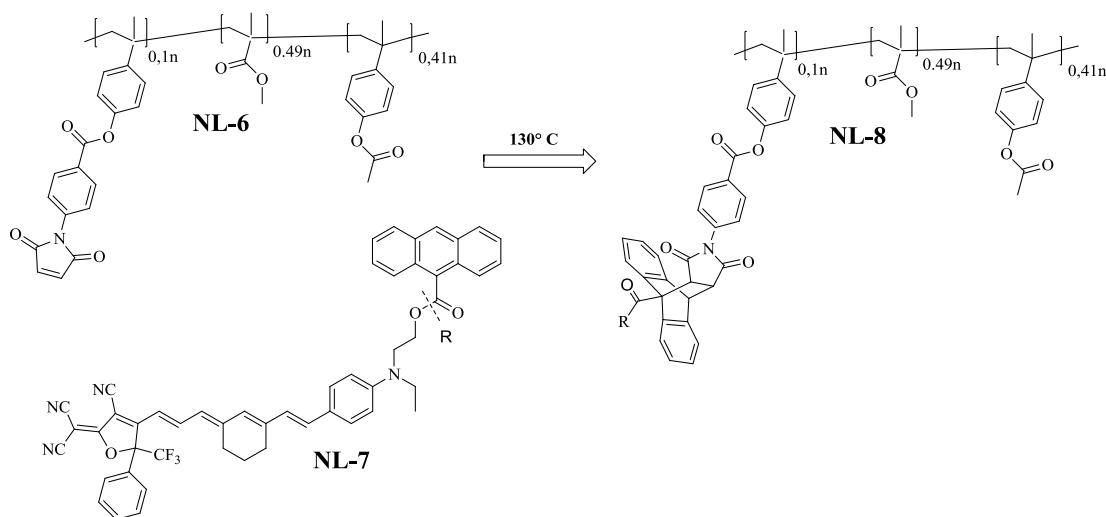


1.11. att. Molekulārā dendrimēra tipa savienojma **NL-5** ķīmiskā struktūra.

No iepriekš aprakstītajiem piemēriem redzams, ka katrai no strukturālajām pieejām ir savas priekšrocības, tāpēc ir veikti daudzi pētījumi, kur mēģināts apvienot to labākās īpašības,

izgatavojot hibrīdmateriālus. Ir parādīts, ka, izveidojot viesis-saimnieks tipa materiālu no NLO aktīva savienojuma un polimēru matricas, kam kovalenti piesaistīts kāds cits hromofors, iespējams iegūt materiālu ar lielāku kopējo NLO efektivitāti, kā katram materiāla tipam atsevišķi [35]. No vienas puses šādiem materiāliem ir augsta polimēru matricas un pievienotā savienojuma saderība, jo abi savienojumi satur dipolāras π -elektronu sistēmas. No otras puses anizotropisku dipolāro sadarbību rezultātā notiek materiāla polārās kārtības pieaugšana, kas palielina elektrooptisko efektu.

Kā viens no perspektīvākajiem virzieniem termiski stabilu NLO materiālu izstrādē ir jāmin orientētu materiālu ķīmiska šķērssaūšana [4, 36]. Metode veiksmīgi izmantojama savienojumiem, kam raksturīga zema elektrooptiskā efekta temperatūras noturība, bet augsta hromoforu mobilitāte orientācijas procesa laikā. Uzskatāms šādas pieejas piemērs dots 1.12. attēlā [37]. Polimēru matrica **NL-6** un hromofors **NL-7** satur savstarpējā Dīlsa-Aldera reakcijā reaģētspējīgos maleīnskābes imīda un antracēna aizvietotājus. Uzsildot šādu viesis-saimnieks sistēmu līdz 130°C temperatūrai un pieliekot ārēju elektrisko lauku, notiek vienlaicīgs hromoforu orientācijas un hromoforu-polimēra saūšanas process. Rezultātā tiek iegūts materiāls **NL-8**, ko raksturo augsts elektrooptiskais koeficients $r_{33} = 263\text{ pm/V}$ un termiskā noturība 87% apmērā no sākotnējās vērtības pēc 550 stundu uzglabāšanas 85°C temperatūrā.

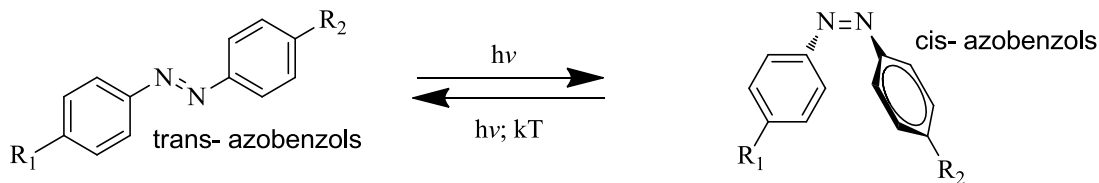


1.12. att. Dīlsa-Aldera reakcijas pielietojums termiski izturīga NLO aktīvā materiāla **NL-8** iegūšanai.

1.2. Hologrāfiskais ieraksts azobenola tipa hromoforus saturošos organiskajos materiālos

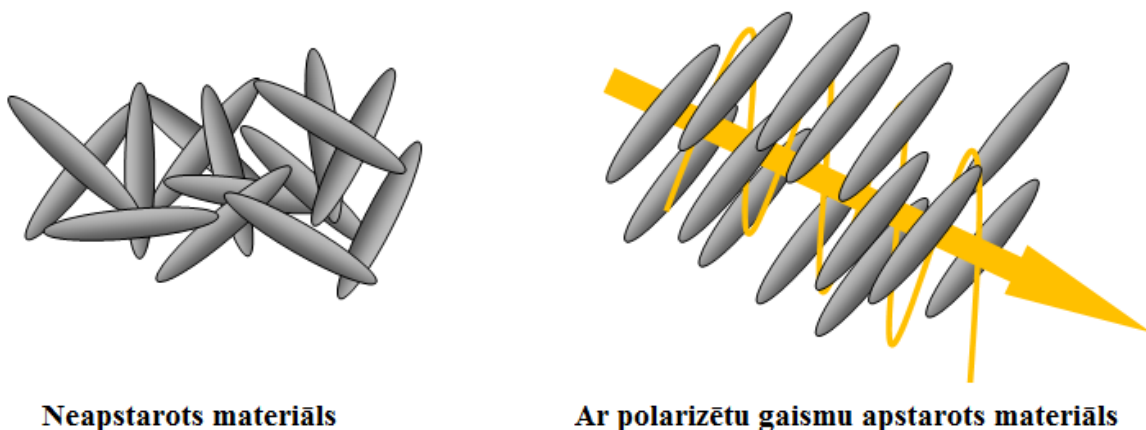
1.2.1. Azobenzolu fotoķīmiskā izomerizācija

Azobenzola atvasinājumi kā savienojumu klase ir zināmi jau vairāk kā 150 gadus. To augstā ķīmiskā, termiskā un fotoķīmiskā stabilitāte, kā arī intensīvais un strukturālo modifikāciju rezultātā viegli variējamais krāsojums līdz šim ir noteicis savienojumu plašo izmantošanu krāsvielu ražošanā. Pēdējās desmitgadēs azobenzolu pētījumi ir piedzīvojuši jaunu uzplaukumu, pamatojoties uz to potenciālo pielietojumu dažādu fotonikas materiālu izstrādē. Pastiprinātā interese par šīs klases savienojumiem lielā mērā ir saistīta ar to spēju fotoķīmiski izomerizēties. Šī procesa shematisks attēlojums dots 1.13. attēlā. Izomerizācija no termodinamiski stabilākās *trans*- uz *cis*- konformāciju vienmēr notiek fotoķīmiskas ierosināšanas rezultātā, kamēr apgrieztais process var notikt arī termiski. Ģeometriski benzola gredzeni *trans*- izomērā atrodas vienā plaknē, kamēr *cis*- izomēram to plaknes ir nobīdītas par aptuveni 30°. Fotoķīmisko izomerizāciju nosaka azobenzolu UV-VIS absorbcija, kas saistīta ar π - π^* un n - π^* molekulāro orbitāļu enerģētiskajām pārejām. Šī procesa mehānisms līdz galam vēl nav izprasts, taču vairāki hipotētiskie modeļi paredz, ka atkarībā no aizvietotājiem molekulā vai apkārtējās vides īpašībām azobenzola molekulā ierosinātā stāvoklī notiek saišu inversija pie slāpekļa vai arī N=N dubultsaites kārtas samazināšanās ar sekojošu rotāciju [38]. Azobenzoliem, kuros nav elektronu donoro vai akceptoru aizvietotāju, π - π^* un n - π^* pārejas ir enerģētiski atšķirīgas, un ir iespējams selektīvi ierosināt katru no tām. Apstarojot neaizvietotu azobenzolu ar π - π^* pāreju ierosinošu starojumu, tika iegūts izomēru maisījums, kas saturēja 80% *cis*- izomēra, kamēr, ierosinot n - π^* pāreju, iegūstams maisījums ar 90% *trans*- izomēra saturu [39]. Jāpiemin, ka neaizvietotiem azobenzoliem *cis*- izomēra stabilitāte ir samērā augsta, un termiska spontānā izomerizācija uz *trans*- stāvokli notiek tikai pēc vairāku stundu uzglabāšanas. Aizvietojot azobenzolus 4 un 4' pozīcijās ar, attiecīgi, elektronu donoru un elektronu akceptoru aizvietotāju, to īpašības ievērojami mainās. Šādu savienojumu π - π^* un n - π^* elektronu pārejas pārklājas un ir ierosināmas ar viena viļņa garuma starojumu, nosakot, ka starojuma rezultātā realizēsies ciklisks *trans*-*cis* izomerizācijas process. Viena šāda cikla realizācijas laiks ir izsakāms pikosekunžu mērogā. Elektronu akceptoru un donoro aizvietotāju mezomērā efekta dēļ N-N dubultsaite šādos savienojumos ir pavājināta, kas nosaka, ka fotoizomerizācija īstenojas ar N-N saites rotācijas mehānismu [38].



1.13. att. Azobenzola cis-trans izomerizācija.

No praktiskā pielietojuma viedokļa optisko materiālu izstādei svarīgi ir *trans-cis* izomerizācijas izsauktie molekulārās kustības efekti [40, 41]. Ja D- π -A tipa azobenzolu saturošu materiālu apstaro ar polarizētu lāzera starojumu, hromofori pēc neilga laika orientējas tā, ka to dipolu ass novietojas perpendikulāri gaismas polarizācijas virzienam (1.14. attēls). Tas izskaidrojams ar faktu, ka gaismas absorbcija hromoforā iespējama tikai tad, ja tā elektronu pārejas dipola momenta virziens sakrīt ar elektromagnētiskā viļņa virzienu. *Trans-cis* izomerizācijas cikla laikā azobenzola ass telpiski nedaudz nobīdās, un vairākkārtīgas šāda cikla atkārtošanās rezultātā hromofors orientējas tā, ka pieliktais starojums uz to vairs neiedarbojas. Šāda molekulu orientācija apstarotajās vietās rada materiāla gaismas laušanas koeficienta maiņu, ko var izmantot hologrāfisku ierakstu veikšanai [42]. Efekts pielietojams lokālai šķidro kristālu tipa materiālu struktūrelementu orientēšanai, ja notiek azohromofora un matricas elementu dipolu mijiedarbība [43], kā arī NLO aktīvu materiālu iegūšanai, apvienojot optisko un elektriskā lauka hromoforu orientēšanas procesu [44].

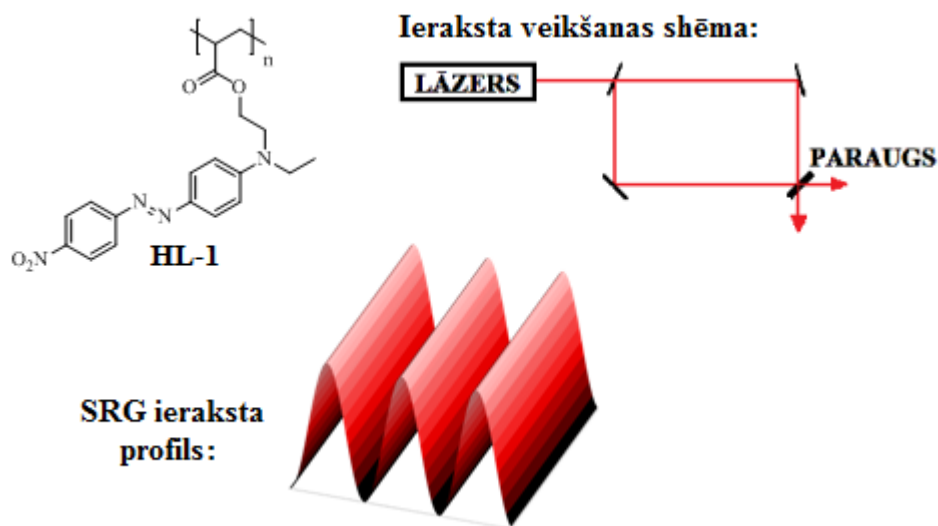


1.14. att. Azohromoforu telpiskās orientācijas maiņa polarizēta starojuma ietekmē.

1.2.2. Virsmas reljefa režģa veidošanās azobenzolus saturošos materiālos

Ja līdz šim apskatītie fotoinducētie masas pārnese procesi azobenzolu saturošos materiālos nosaka tikai daļiņu orientāciju materiālā, tad 1995. gadā tika novērots, ka šādiem

savienojumiem iespējama masas pārnese arī makroskopiskā mērogā [45-47]. Pētījumi tika veikti, izmantojot ar azohromoforu **DR1** sānu ķēdē funkcionalizētu poliakrilātu **HL-1**, kura plāna kārtiņa istabas temperatūrā tika apstarota ar diviem koherentiem, interferējošiem lāzera stariem. Uz parauga virsmas izveidojās virsmas reljefa režģis (SRG), kura struktūra atbilst lāzera starojuma interferences ainai (1.15. attēls). Masas pārnese mērogs ir ievērojams, un SRG virsotņu augstums var pārsniegt mikrometra atzīmi.

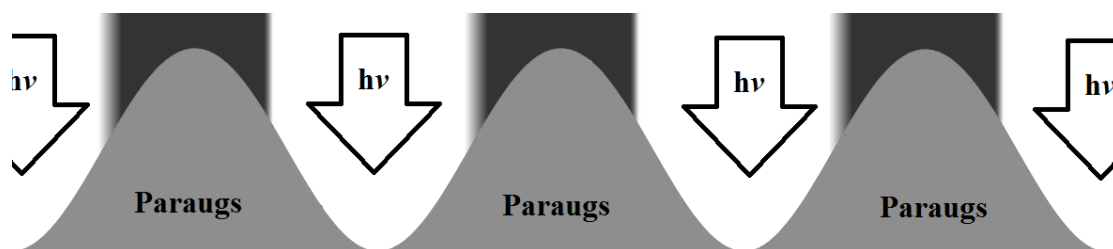


1.15. att. SRG veidošanās process.

Procesu iespējams īstenot temperatūrās, kas daudzos gadījumos ir krietni zemāka par amorfā materiāla stiklošanās temperatūru, un pie relatīvi nelielas starojuma intensitātes: 1-100 mW/cm². SRG ieraksts raksturojams kā atgriezenisks masas transports, jo režģa sildīšana līdz materiāla T_g temperatūrai vai apstarošana ar nepolarizētu starojumu izsauc parauga virsmas reljefa izlīdzināšanos. Ieraksta norises kritisks priekšnoteikums ir azohromofora klātbūtne materiālā un tā fotoķīmiskas izomerizācijas īstenošanās. Lai gan ir novērota līdzīgu virsmas ierakstu veidošanās citās kompozīcijas materiālos [48], virsmas modificēšana norit mazākos apjomos, un process bieži vien izskaidrojams ar paraugu termisko destrukciju.

SRG amplitūda (augstums) ir atkarīga no leņķa, kādā ierakstošais stars krīt uz paraugu, savu maksimumu sasniedzot pie $\theta \approx 15^\circ$ [49]. Režģa augstums ieraksta laikā parasti pieaug nelineāri, līdz sasniedz savu piesātinājuma lielumu. Ieraksts var tikt veikts ar starojumu, kura jauda ir sākot no 1 mW/cm², ja vien azohromofors absorbē gaismu, ar ko tiek izdarīts ieraksts. Eksperimenti, kas veikti, izmantojot azobenzolus, kam atšķiras absorbcijas maksimumi *trans*- un *cis*- konfigurācijā [50], parāda, ka ieraksts nenotiek, ja hromoforam tiek ierosināts tikai viens no izomēriem. Ieraksts īstenojams, ja tiek izmantoti divu viļņa garumu un abas azobenzola konfigurācijas ierosinoši lāzeri.

Pētījumi par starojuma un iegūtā ieraksta fāžu kopsakarībām uzrāda atšķirīgus rezultātus. Apstarojot azobenzola hromoforu sānu ķēdē saturoša polimēra plānu kārtiņu ar vienu lineāri polarizētu lāzera staru, tika iegūti krātera formas ieraksti, kas liecina, ka notiek masas pārnese no apgaismotajiem uz tumšajiem apgabaliem [51]. Turklāt izteiktāka virsmas modulācija tika konstatēta virzienā, kas sakrīt ar gaismas polarizācijas virzienu, kas izslēdz termiskas materiāla virsmas deformācijas kā ieraksta mehānisma īstenošanos. Šāda masas pārnese procesa shematisks attēlojums dots 1.16. attēlā. Pretējs rezultāts novērojums gadījumos, kad ieraksts veikts šķidro kristālu tipa materiālos, kur masas akumulācija notiek apgaismotajos apgabalos [52, 53]. Tas skaidrojams ar atšķirīga mehānisma norisi, ja hromoforu mobilitāte ir pietiekami augsta. Arī izmantojot intensīvu starojumu ($>300 \text{ mW/cm}^2$) tiek novērota SRG veidošanās, kuru virsotnes sakrīt ar apgaismotajiem apgabaliem [54]. Tomēr tas, ka šādi reljefa režģi ir noturīgi pret izdzēšanu, liecina par iespējamu destruktīvu procesu īstenošanos.



1.16. att. SRG ieraksta un starojuma intensitātes sakarība, ja masas pārnese notiek uz neapgaismotajiem apgabaliem.

SRG ieraksta efektivitāte ir atkarīga no ierakstošā stara polarizācijas virziena [24, 47, 55]. Gadījumos, kad ieraksts tiek veikts ar *s-s* vai *s-p* polarizētu gaismu, tā efektivitāte ir salīdzinoši zema. Tas skaidrojams ar faktu, ka *s-s* ieraksta režīms rada gaismas intensitātes variāciju pa ierakstāmā režģa vektoru (*x* asi), kamēr elektriskā lauka komponente ir nemainīga visā apgaismotajā apgabalā. Savukārt *s-p* polarizācijas gadījumā sasniedzama maksimālā elektriskā lauka variācija, bet nemainīga ir gaismas intensitāte. Kā detalizētāk aprakstīts nākošajā apakšnodaļā, SRG ieraksta mehānisms saistāms ar abu minēto gradientu klātbūtni, līdz ar to efektīva masas pārnese azohromoforus saturošos savienojumos panākama, izmantojot *p-p* vai cirkulāru ierakstošo staru polarizāciju, kas rada minētā priekšnosacījuma īstenošanos.

Kā SRG praktiskā pielietojuma virzieni minami hologrāfiskā ieraksta veikšana informācijas uzglabāšanai [40], elementi gaismas viļņvados [56], sagataves mikroskopisku materiālu izgatavošanā [57] un mikrolitogrāfija [40].

1.2.3. Virsmas reljefa režģa veidošanās iespējamie mehānismi

SRG ieraksta procesu var iedalīt divās stadijās: ārēja starojuma ierosinātu lokālu spiediena gradientu rašanās un sekojoša materiāla masas plūsma šī spiediena rezultātā. Otrā stadija var tikt matemātiski aprakstīta ar šķidrums mehānikas vienādojumu palīdzību [58], kamēr procesu virzošo spiediena gradientu rašanās līdz šim vēl pilnībā nav izprasta. Masas pārnese un molekulārās orientācijas procesi azobenzola hromoforus saturošos materiālos ir īstenojami pie temperatūras, kas ir par vairāk kā 100 K zemāka kā savienojumu T_g vērtība. Tipiska hologrāfiskā ieraksta laikā lietotā lāzera starojuma jauda izsauc parauga temperatūras palielināšanos 1 K robežās, kas ir nepietiekams lielums, lai izskaidrotu novērotajai makroskopiskai daļiņu kustībai nepieciešamo materiāla viskozitātes kritumu. Molekulu spēja pārvarēt kustībai nepieciešamās lokālās enerģētiskās barjeras tiek saistīta ar azohromoforu fotoinducētās *cis-trans* izomerizācijas radītu mehānisku iedarbību uz blakusesošajām molekulām [59]. Šādas iedarbības rezultātā katras fotoierosinātās molekulas apkārtnē rodas lokāla, īslaicīga temperatūras paaugstināšanās, kuras kvantitatīvais lielums pārsniedz T_g vērtību. Šāda fotofluidizācija padara iespējamu makroskopisku masas pārnese procesu norisi.

SRG veidošanos veicinošo spiediena gradientu rašanos materiālos apskata virkne teorētisko modeļu, no kuriem atzītākie ir termiskā gradienta mehānisms, asimetriskā difūzija, izomerizācijas radītais spiediens, vidējā lauka teorija, dielektriskās caurlaidības gradienta teorija un elektriskā lauka gradienta teorija [60]. Modelim, kas pilnībā apraksta šo procesu būtu jāpamatojas uz gaismas intensitātes, polarizācijas un azosavienojuma *cis-trans* izomerizācijas lomu mehānismā, jo pētījumi parāda visu šo parametru ietekmi uz SRG veidošanos.

Termiskā gradienta mehānisma gadījumā SRG rašanās ir atkarīga tikai no atšķirīgas starojuma intensitātes un ar to saistītās siltumenerģijas sadales diferenci pa materiāla virsmu [61], taču praksē ir pierādīts, ka procesu ietekmē arī gaismas polarizācija un hromoforu *cis-trans* izomerizācija, ko šis mehānisms neņem vērā. Termiskais gradients varētu daļēji izskaidrot SRG rašanos augstas intensitātes starojuma gadījumā.

Asimetriskās difūzijas modelis balstās uz azosavienojuma molekulu spēju telpiski pārvietoties fotoinducētās izomerizācijas atkārtotu ciklu rezultātā [62]. Kustības varbūtību un virzienu nosaka starojuma intensitāte. Neapstarotajos reģionos šāda kustība ir neiespējama, tāpēc tajos ar laiku notiek masas akumulācija, kā tas novērojams arī praksē. Modeļa trūkums ir tāds, ka tas neapskata gaismas polarizācijas virziena ietekmi uz procesu.

Izomerizācijas spiediena modelis paredz, ka apgaismotos materiāla apgabalos azosavienojumu *cis-trans* izomerizācijas procesa rezultātā radīsies mehāniskais spiediens, ko izraisa nepietiekamais brīvais tilpums šī procesa īstenošanai [49]. Spiediena gradienta rezultātā notiktu masas pārnese no apgaismotajiem materiāla apgabaliem uz neapgaismotajiem. Arī šī modeļa trūkums ir tāds, ka tas pilnībā neapraksta gaismas polarizācijas virziena ietekmi uz ieraksta procesu.

Vidējā lauka teorija neapraksta katru azohromofora molekulu atsevišķi, bet gan definē to kā potenciāla sastāvdaļu, ko veido visu materiālā esošo azohromofora molekulu radītais kopīgais lauks. Dotajā gadījumā aprakstītais potenciāls ir azohromofora molekulu radītais dipola moments [63, 64]. Kā aprakstīts iepriekš, polarizēta starojuma ietekmē azohromofori orientējas perpendikulāri tā polarizācijas virzienam. Šādi apgaismotā apgabalā vienādi sakārtotie hromoforu dipoli rada lauku, kas pievelk polāros hromoforus no neapgaismotajiem apgabaliem, kā rezultātā notiek masas akumulācija, un rodas SRG. Modelis paredz arī polarizācijas ietekmi uz ieraksta procesu. Pieņemot, ka dipolu pievilkšanās spēka ziņā izteiktāka sadarbība ir starp savstarpēji sāniski, nevis gareniski novietotiem hromoforiem, izteiktāka masas pārnese būtu novērojama pie tādas ierakstošā starojuma polaritātes, kas ir paralēla ierakstāmā režģa vektoram. Vidējā lauka teorija saskan ar praktiski novēroto SRG ierakstu šķidro kristālu sistēmās, kur notiek masas akumulācija apgaismotajos paraugu apgabalos, un tas skaidrojams ar mehānisma sekmīgai norisei nepieciešamo augsto hromoforu mobilitāti, kas raksturīga šāda tipa materiāliem.

Dielektriskās caurlaidības gradienta teorija paredz, ka materiāla tilpumā notiek šī lieluma vērtības maiņa, ko izsauc molekulu dažādā orientācija atkarībā no gaismas intensitātes un polarizācija virziena [65]. Gradienta rezultātā notiek hromofora un elektromagnētiskā starojuma elektriskā lauka komponentes vektora mijiedarbība, kas izraisa virzošo spēku. Sakarību starp šo virzošo spēku un elektriskā lauka komponenti saista vienādojums:

$$f = -\frac{1}{2} \varepsilon_0 E^2(x) \frac{\partial}{\partial(x)} \varepsilon(x), \quad (1.24.)$$

kur f – virzošais spēks;

ε_0 – dielektriskā caurlaidība vakuumā;

$E(x)$ – elektriskā lauka funkcija no koordinātas x ;

$\varepsilon(x)$ – dielektriskās caurlaidības funkcija no koordinātas x .

Dotā spēka ietekmē notiek masas pāreja no apgaismotajiem apgabaliem uz tumšajiem. Modeļa trūkums ir tas, ka tas neapskata *cis-trans* izomerizācijas ietekmi uz procesu.

Viens no literatūrā atzītākajiem SRG ieraksta mehānismiem ir elektriskā lauka gradienta teorija [66, 67]. Tā balstās uz pieņēmumu, ka, apstarojot materiālu ar interferējošu starojumu, tas polarizējas, un rodas spēks $\vec{f}$ kā iedarbības rezultāts starp polarizēto materiālu un elektromagnētiskā starojuma gradienti:

$$\vec{f} = \langle (\vec{P} \nabla) \vec{E} \rangle, \quad (1.25.)$$

kur $\vec{E}$ – elektromagnētiskā lauka elektriskā komponente;

$\vec{P}$ – elektromagnētiskā starojuma inducētā polarizācija.

Pieņemot, ka SRG veidošanās notiek ar masas pārneši tikai režģa vektora (x ass) virzienā, vienādojumu (1.25.) var pārrakstīt sekojoši:

$$\vec{f}_x = \langle \chi' \epsilon_0 E_x \frac{\partial \vec{E}_x}{\partial x} \rangle, \quad (1.26.)$$

kur χ' – starojuma izsaukta vides lineārās dielektriskās uzņēmības telpiska maiņa;

ϵ_0 – dielektriskā caurlaidība vakuumā;

E_x – elektriskā lauka pa x asi vērsta komponente.

Dotā spēka virzienu var paredzēt pēc vides laušanas koeficienta vērtībām apstarotam un neapstarotam materiālam [68]. Sagaidāma gradienta spēka izsaukta materiāla virzība uz tiem apgabaliem, kur vides laušanas koeficients ir augstāks. Tā kā azobenzolus saturošu materiālu gadījumā ir novērota starojuma izsaukta n vērtības krišanās [69], modelis paredz SRG virsotņu veidošanos tumšajos interferences ainas apgabalos.

1.2.4 Hologrāfisko ierakstu raksturojošie parametri

Starojuma izraisītas strukturālās modifikācijas azohromoforus saturošos materiālos ir tieši atkarīga no ierakstošā starojuma īpašībām, kas ļauj optisko informāciju saglabāt hologrammu formā. Ierakstošā starojuma raksturlielumus un hologrāfiskā režģa struktūru saista sakarība [70]:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\sin \theta_2 + \sin \theta_1}, \quad (1.27.)$$

kur A – difrakcijas režģa periods;
 λ – rakstošā stara viļņa garums;
 θ_1 un θ_2 – rakstošo staru krišanas leņķi pret parauga normāli.

Ieraksta efektivitāti kvantitatīvi raksturo ar materiālā radītā difrakcijas režģa efektivitātes koeficientu η , kas ir attiecība starp uz materiālu krītošā stara jaudu I_0 un pirmās kārtas difragētā stara jaudu I_1 [38]. To nosaka vai nu ar ierakstošā stara difrakcijas ainu (pašdifrakcijas efektivitāte, SDE), vai zemas intensitātes analizējošā stara difrakcijas ainu (difrakcijas efektivitāte, DE). Ja ņem vērā, ka hologrāfiskā ieraksta efektivitāti nosaka tikai materiāla virsmas modulācija, iegūtās difrakcijas efektivitātes $\eta_{DIF(T)}$ (caurejošam staram) un $\eta_{DIF(R)}$ (no virsmas atstarotam staram) ar virsmas reljefa režģa augstumu d aptuveni saista (1.28.) un (1.29.) sakarības [71].

$$\eta_{DIF(T)} = \frac{\tau}{3} \left[\frac{\pi(n-1)d}{\lambda \cos \theta} \right]^2, \quad (1.28.)$$

kur $\eta_{DIF(T)}$ – difrakcijas efektivitāte caurejošam staram;
 n – vides laušanas koeficients;
 d – maksimālā virsmas modulācijas amplitūda;
 τ – difrakcijas režģa vidējā caurlaidība;
 λ – analizējošā lāzera starojuma viļņa garums;
 θ – analizējošā stara krišanas leņķis.

$$\eta_{DIF(R)} = \frac{4R}{3} \left[\frac{\pi d}{\lambda \cos \theta} \right]^2, \quad (1.29.)$$

kur $\eta_{DIF(R)}$ – difrakcijas efektivitāte atstarotam staram;
 n – vides laušanas koeficients;
 R – hologrammas vidējais atstarošanas koeficients;
 d – maksimālā virsmas modulācijas amplitūda;
 λ – analizējošā lāzera starojuma viļņa garums;
 θ – analizējošā stara krišanas leņķis.

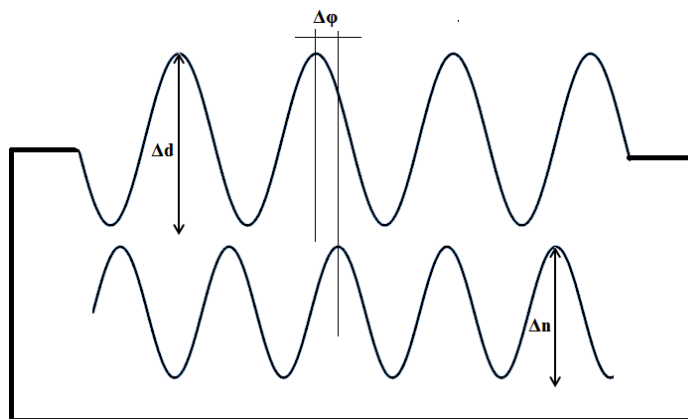
Kā minēts iepriekš, azohromoforus saturošu materiālu gadījumā hologrāfiskais ieraksts var īstenoties divu procesu rezultātā: kā hromoforu orientācijas radīts materiāla laušanas koeficienta režģis un SRG veidošanās dēļ. Ja ieraksta laikā materiāls tiek apstarots ar starojumu, kas rada uz materiāla virsmas lineāri polarizētas gaismas apgabalus, hologramma tiek ierakstīta, paralēli notiekot šiem abiem procesiem [72, 73]. Šāda ieraksta sinusoidālo komponentu shematisks attēlojums dots 1.17. attēlā. Materiāla tilpumā esošo laušanas

koeficienta modulāciju pa x asi var apzīmēt ar lielumu Δn , kamēr materiāla biezuma izmaiņu ar lielumu Δd . Tā kā šie procesi pēc sava mehānisma ir atšķirīgi, iespējama ierakstu fāzes nobīde, ko apzīmē ar lielumu $\Delta \varphi$. Šāda ieraksta kopējo difrakcijas efektivitāti matemātiski var izteikt sekojoši [73]:

$$\eta = J_1^2 \left\{ \frac{2\pi \sqrt{[(\Delta n d_0)^2 + (\Delta d n_0)^2 + 2\Delta n d_0 \Delta d n_0 \cos(\Delta \varphi)]}}{[\lambda \cos(\theta)]} \right\}, \quad (1.30.)$$

kur J_1^2 - pirmās kārtas Beseļa funkcija;
 d_0 – parauga sākotnējais biezums;
 n_0 – parauga sākotnējais laušanas koeficients;
 λ – analizējošā lāzera starojuma viļņa garums;
 θ – analizējošā stara krišanas leņķis.

Lielumi Δn , Δd un $\Delta \varphi$ ir atkarīgi no laika. Eksperimentāli ir novērots, ka gaismas laušanas režģa izveide norit daudz straujāk par SRG. Pirmais process sasniedz savu piesātinājuma pakāpi mazāk kā minūtes laikā, kamēr virsmas reljefa maksimālās modulācijas pakāpes sasniegšana var prasīt vairākas stundas. Ņemot vērā minētos faktus, pētījumā [72] uz (1.30.) vienādojuma bāzes tika veikta hologrāfiskā ieraksta efektivitātes kā funkcijas no laika modelēšana dažādām Δn_{max} , Δd_{max} un $\Delta \varphi$ vērtībām. No rezultātiem secināms, ka augstākā hologrāfiskā ieraksta DE vērtība sasniedzama gadījumos, kad fāzes nobīde starp SRG un laušanas koeficienta režģiem ir neliela. Izteiktas fāzes nobīdes gadījumos tiek iegūtas $\eta(t)$ līknes ar sākotnēju vērtības pieaugšanu, ko nosaka laušanas koeficienta režģis, un vēlāku ieraksta efektivitātes krišanos, ko izsauc fāzē nobīdīta SRG veidošanās. Līdzīga ieraksta dinamika aprēķināta arī gadījumos, kur paralēli tiek ierakstīti režģi ar augstām Δn_{max} un Δd_{max} vērtībām ($\Delta n_{max} = 0,1$ un $\Delta d_{max} = 160$ nm). Pie dotajiem apstākļiem ieraksta efektivitāte pēc sākotnēji straujā pieauguma nokrīt tuvu 0 vērtībai neatkarīgi no tā, vai dotie režģi ir vienā vai par 180° nobīdītā fāzē.



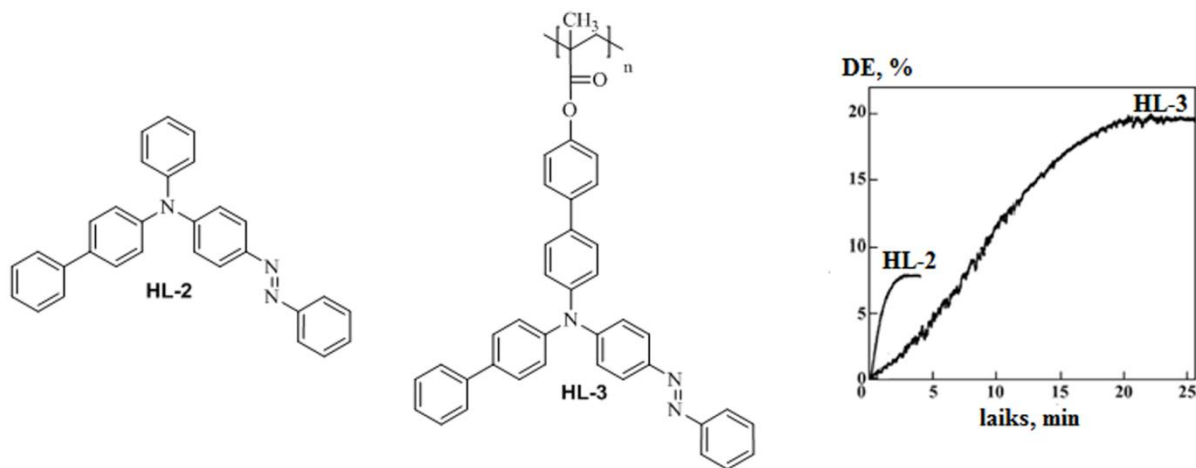
1.17.att. Vienlaicīgi ierakstītu virsmas reljefa un tilpuma laušanas koeficienta režģu shematisks attēlojums.

1.2.5. Materiāla īpašību un hologrāfiskā ieraksta kopsakarības

Sākotnēji vairums hologrāfiskā ieraksta pētījumu tika veikti ar azohromoforus saturošām polimēru sistēmām. Polimēru materiāli nodrošina labas filmu mehāniskās īpašības un augstā T_g temperatūra padara ierakstu termiski noturīgu. Tomēr, pieaugot polimera molmasai, parasti pieaug arī materiāla viskozitāte, kas kavē masas pārnese procesus. Garas un apjomīgas polimēra ķēdes nespēj būt pietiekami mobilas, lai ar tām saistītie azohromofora fragmenti spētu nodrošināt masas pārnese procesus fotoizomerizācijas un molekulu telpiskās orientācijas rezultātā. Turklāt garas ķēdes krustojoties rada šķērssašūtiem polimēriem raksturīgu mobilitātes samazināšanos, kas vēl vairāk samazina masas pārnese procesu īstenošanos [74]. Arī ūdeņraža saites veidošanās starp polimēra ķēdes struktūrelementiem var apgrūtināt procesa īstenošanos, lai gan pētījumi parāda arī ūdeņraža saites pozitīvo ietekmi uz iegūtā ieraksta termisko stabilitāti [75]. Sekmīgi ieraksti ir veikti ar polielektrolītu sistēmām [76], kur pretēji lādētu polimēru slāņi veidojot jonu saiti tiek secīgi uzklāti viens virs otra, iegūstot paraugu ar stingri definētu biezumu. Lai gan šādu sistēmu var uzskatīt kā stipri šķērssašūtu un molekulu mobilitāte ir zema, ieraksta process tomēr ir īstenojams. Literatūrā ir aprakstīti arī sekmīgi hologrāfiskie ieraksti makromolekulām ar ļoti lielu molmasu: azo-celulozes atvasinājumiem [77] ar molmasu 10^7 pakāpē (g/mol) un azofunkcionalizētiem polipeptīdiem [78].

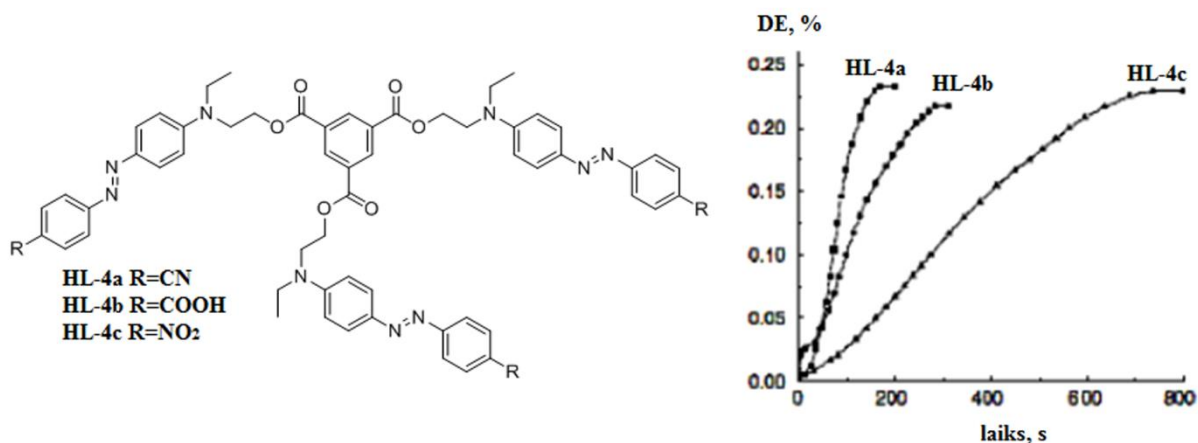
Mazāk izplatīta un pētīta hologrāfiskam ierakstam izmantoto savienojumu klase ir molekulārie stikli- amorfi molekulārie azosavienojumi vai dendrimēri [79-81]. Molekulārajos stiklos ieraksts savu maksimālo efektivitāti sasniedz ātrāk kā polimēru materiālos atvieglotas

hromoforu mobilitātes dēļ, taču ieraksta efektivitāte bieži ir zemāka, jo polimēru ķēdes iztrūkums samazina kopējo pārnēstās masas apjomu [82]. 1.18. attēlā parādīta molekulāra azohromofora **HL-2** un tam analoga polimēru materiāla **HL-3** ieraksta dinamika, kas uzskatāmi demonstrē katra materiāla tipa priekšrocības [83].



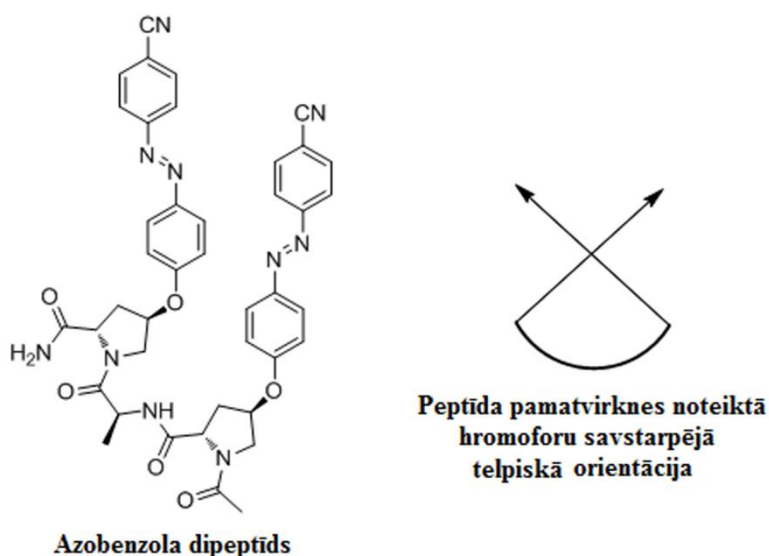
1.18. att. SRG ieraksta dinamikas attēlojums molekulārajam stiklam **HL-2** un polimēram **HL-3**.

Pētījums [79] apskata, kā SRG ieraksta procesu ietekmē elektronu akceptorais aizvietotājs azohromofora *para* pozīcijā. Kā elektronakceptorie aizvietotāji tika izmantotas -NO₂, -CN un -COOH grupas. Savienojumu struktūra un ieraksta dinamikas rezultāti redzami 1.19. attēlā. Lai gan eksperimenti tika veikti arī ar citām polimēru un dendrimēru sistēmām, kā arī atšķirīgiem ierakstošā lāzera viļņa garumiem, eksperimenti parādīja, ka visi dotie aizvietotāji spēj sasniegt aptuveni vienādu difrakcijas efektivitāti, taču -NO₂ gadījumā SRG veidošanās laiks ir krietni lielāks. Kā skaidrojums tam varētu būt fakts, ka nitrogrupu saturošajiem hromoforiem ir salīdzinoši lielāks dipola moments, kas veicina dipolu sadarbību un samazina hromoforu mobilitāti SRG ieraksta laikā.



1.19. att. Azohromofora elektronakceptoru aizvietotāju ietekme uz SRG ieraksta efektivitāti

Kā racionāla molekulārā dizaina piemēru hologrāfiskam ierakstam piemērotu materiālu izveidē var minēt azobenzolus saturošus polipeptīdus [84, 85]. Šādu savienojumu izmantošana pamatojas uz pieņēmumu, ka analogiski DNS molekulām peptīdu ķēde izveido spirālveida struktūru. Šāda pamatvirknes telpiskā forma nosaka pie tās pievienoto azohromoforu savstarpējo novietojumu. Hologrāfiskā ieraksta laikā veidojoties laušanas koeficienta režģim, tā efektivitāte ir atkarīga no molekulu sakārtotības pakāpes. Molekulām orientējoties perpendikulāri gaismas polarizācijas virzienam, tās joprojām var brīvi rotēt pa starojumam perpendikulāro asi. Definētas molekulārās struktūras gadījumā atsevišķu hromoforu novietojuma brīvība ir daudz zemāka, kas palielina hologrāfiskā ieraksta kopējo efektivitāti. 1.20. attēlā dotā dipeptīda gadījumā ir sasniegta difrakcijas efektivitāte 80 % [85]. Kā minētā materiāla trūkumu var atzīmēt faktu, ka praktiskiem mērķiem izmantojama parauga biezumam būtu jābūt tuvu 1 mm atzīmei, jo hologrāfiskā ieraksta efektivitāte ir atkarīga no fotoinducētas laušanas koeficienta izmaiņas, kuras skaitliskais lielums materiālā ir salīdzinoši neliels.



1.20. att. Peptīdu tipa savienojumu pielietojums hologrāfiskā ieraksta materiālu izveidē.

1.3. Mazmolekulāri, amorfu fāzi veidojoši savienojumi

Kā izklāstīts iepriekšējās nodaļās, amorfo fāzi veidojoši savienojumi ar relatīvi mazu molmasu jeb molekulārie stikli ir salīdzinoši jauna materiālu klase, kam piemīt virkne priekšrocību salīdzinājumā ar plaši izmantotajiem polimēru tipa materiāliem. Stiklveida fāzes veidošanās tādiem labi zināmiem mazmolekulāriem savienojumiem kā β -karotīns un 2-metiltetrahidrofurāns tika novērota jau sen, taču pastiprināti šīs materiālu klases pētījumi sākās pagājušā gadsimta 80. gadu beigās, attīstoties organisko elektronikas un optikas materiālu pētījumu virzieniem [86, 87]. Pēc strukturālās analogijas molekulāros stiklus var salīdzināt ar pāratdzesētiem šķidrumiem, kur kristalizācijas procesi nespēj īstenoties nepietiekamās siltumkustības vai savienojumu strukturālo īpatnību dēļ. Termodinamiski šādas sistēmas neatrodas līdzsvara stāvoklī, kas daudzos gadījumos nosaka to, ka materiāli uzglabāšanas laikā mēdz kristalizēties. Līdz ar to, kā viens no galvenajiem kritērijiem savienojumu praktiskai pielietošanai jāmin stiklveida fāzes stabilitāte. Otra svarīga molekulāros stiklus raksturojoša īpašība ir stiklošanās temperatūra T_g . No fizikālā viedokļa T_g apraksta temperatūru, pie kuras materiālā sākas makroskopiska molekulu vai to agregātu kustība, ko ierosina atsevišķu molekulu konformacionālās kustības. Šāda kustība var veicināt amorfu materiālu kristalizāciju vai padarīt tos nepiemērotus konkrētiem fotonikas vai elektronikas pielietojumiem.

Molekulāro savienojumu termodinamikas pētījumu rezultātā ir iegūti atsevišķi empīriski vienādojumi, kas paredz vēlamās strukturālās īpašības stiklveida fāzi veidojošu materiālu iegūšanai. Izanalizējot sēriju molekulāro stiklu, tika konstatēts, ka stiklošanās temperatūras vērtību var izteikt ar sekojošu sakarību [88]:

$$T_g = a - b \sum \frac{\Delta S_{tr,m}}{N}, \quad (1.31.)$$

kur a, b – empīriskas konstantes;

$\Delta S_{tr,m}$ – sistēmas entropijas maiņa fāzu pārejas efektu dēļ temperatūras intervālā no T_g līdz kušanas temperatūrai;

N – atomu skaits molekulā, neņemot vērā ūdeņraža atomus.

No vienādojuma izriet, ka T_g vērtība palielinās, ja savienojumam pieaug molmasa, ko nosaka lielums N . T_g pieaugumu veicina arī lieluma $\Delta S_{tr,m}$ samazināšanās. Šādu fāzu pārejas izsaukto entropijas izmaiņu izsaka vienādojums:

$$\sum \Delta S_{tr,m} = R + \Delta S_{m,rot}, \quad (1.32.)$$

kur R – universālā gāzu konstante;

$\Delta S_{m,rot}$ – molekulāro rotācijas procesu izsauktā entropijas izmaiņa.

Lielumu $\Delta S_{m,rot}$ izsaka starpība:

$$\Delta S_{m,rot} = S_r - S_{tor}, \quad (1.33.)$$

kur S_r – molekulāro rotāciju entropijas izmaiņa starp gāzes un kristālisko fāzi;

S_{tor} – kristāla matricā atļauto torsiālo oscilāciju entropija.

Savukārt lielums S_{tor} izsakāms sekojoši:

$$S_r = R \left[\sqrt{\pi} \left(\frac{T}{39,6} \right)^{1,5} 10^{60} \frac{\sqrt{I_x I_y I_z}}{\delta} \right], \quad (1.34.)$$

kur I_x, I_y, I_z – rotācijas momenti pa molekulas asīm;

δ – molekulas simetrijas pakāpe.

No pēdējā vienādojuma izriet, ka T_g palielināšanu molekulās veicina arī tās struktūrelementu rotācijas ($I_{x,y,z}$) ierobežošana un simetrijas (δ) palielināšana. Amorfas fāzes stabilitātes kvantitatīvai aprakstīšanai izmanto parametrus, kas apraksta vielas kristalizācijas ātrumu. Tiem samazinoties, palielinās materiāla spēja veidot stiklveida fāzi. Molekulāru savienojumu kristalizācijas ātrumu var izteikt ar empīrisku vienādojumu [88]:

$$\log (MCV) = c - d \frac{N}{T_m \sum \Delta H_m}, \quad (1.35.)$$

kur (MCV) – savienojuma maksimālais kristalizācijas ātrums;

c, d – empīriskas konstantes;

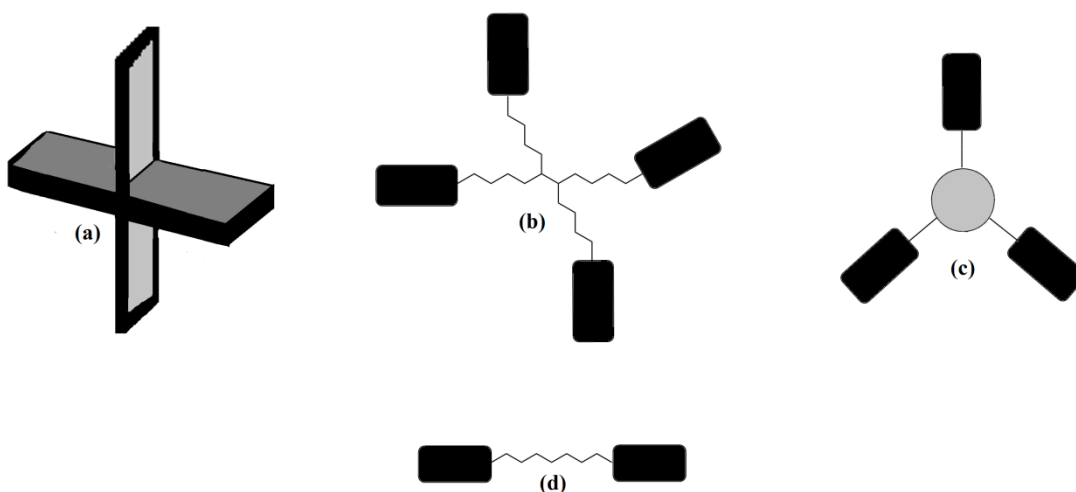
T_m – vielas kušanas temperatūra;

ΔH_m – vielas kristalizācijas siltumefekts.

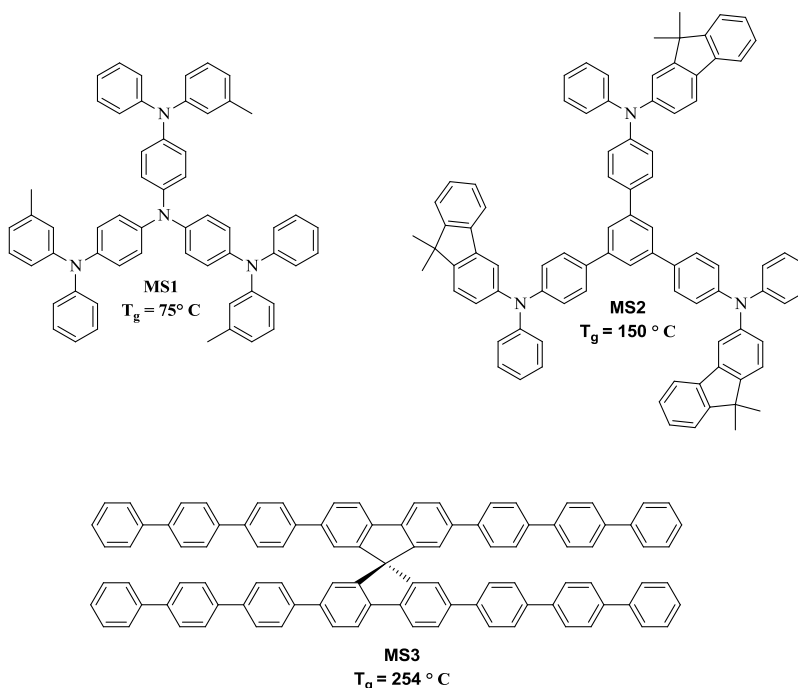
Kā redzams, kristalizācijas ātrums samazināms, ja palielina savienojuma molmasu (N) un samazina kristalizācijas siltumefektu ΔH_m . Lieluma ΔH_m samazināšanos iespējams panākt, ja samazina dipolu sadarbību starp atsevišķām molekulām, ievadot tajās nesimetriskus, telpiski apjomīgus aizvietotājus, jo tā tiek apgrūtināta molekulu pakāšanās kristāliskajā fāzē. Šāds efekts panākams arī tad, ja molekula nav telpiski planāra. Taču savienojuma ģeometrijas variācijas var palielināt iepriekš apskatīto lielumu $\Delta S_{tr,m}$, tādējādi samazinot T_g vērtību.

Pēc topoloģijas molekulāro stiklu sintēzei ir vairākas pieejas. Izplatītākās no tām dotas 1.21. attēlā [89]. Kā strukturāls pamatnosacījums visos gadījumos ir telpiski apjomīgu un konformacionāli mazkustīgu fragmentu klātbūtne molekulā, kas var būt savienoti savā starpā

ar lokaniem alifātiskiem vai mazkustīgiem aromātiskiem tiltiņiem. Strukturālā pieeja lielā mērā ir saistīta ar paredzēto materiālu praktisko pielietojumu. Līdz šim visizplatītākais molekulāro stiklu pielietošanas virziens ir lādiņu transporta materiālu izstrāde. Šāda pielietojuma molekulām raksturīgas stiklveida fāzes veidošanai piemērotas īpašības: zems dipola moments, augsta simetrija un zema konformacionālā brīvība. Tas ļauj iegūt ļoti stabilus un termiski izturīgus materiālus, kuru stiklošanās temperatūra pārsniedz 300° C. 1.22. attēlā doti dažu lādiņu pārnese materiālu struktūru piemēri un to T_g vērtības.

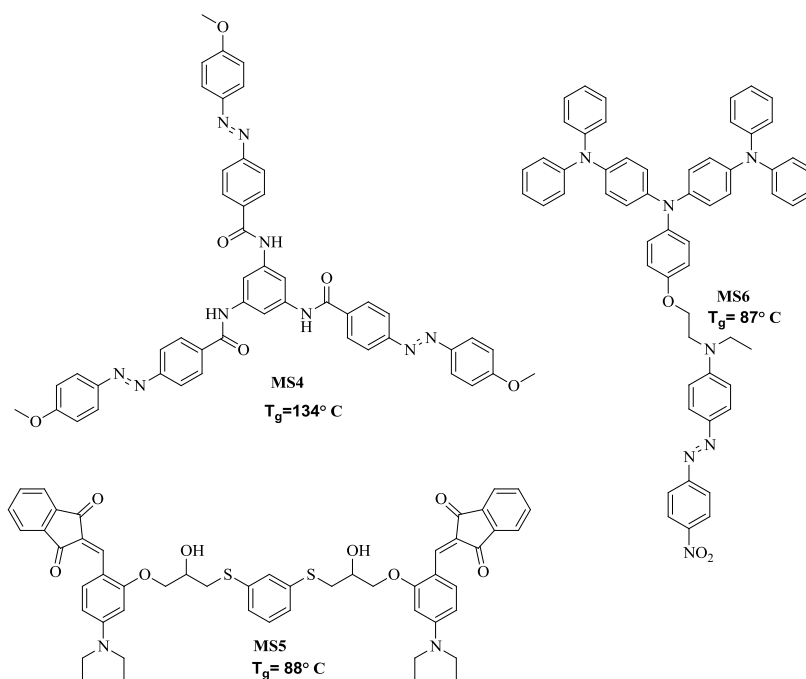


1.21. att. Molekulāro stiklu sintēzes strukturālās pieejas: (a) spiro struktūra; (b) sazarota struktūra; (c) zvaigžņveida struktūra; (d) dimēra tipa struktūra.



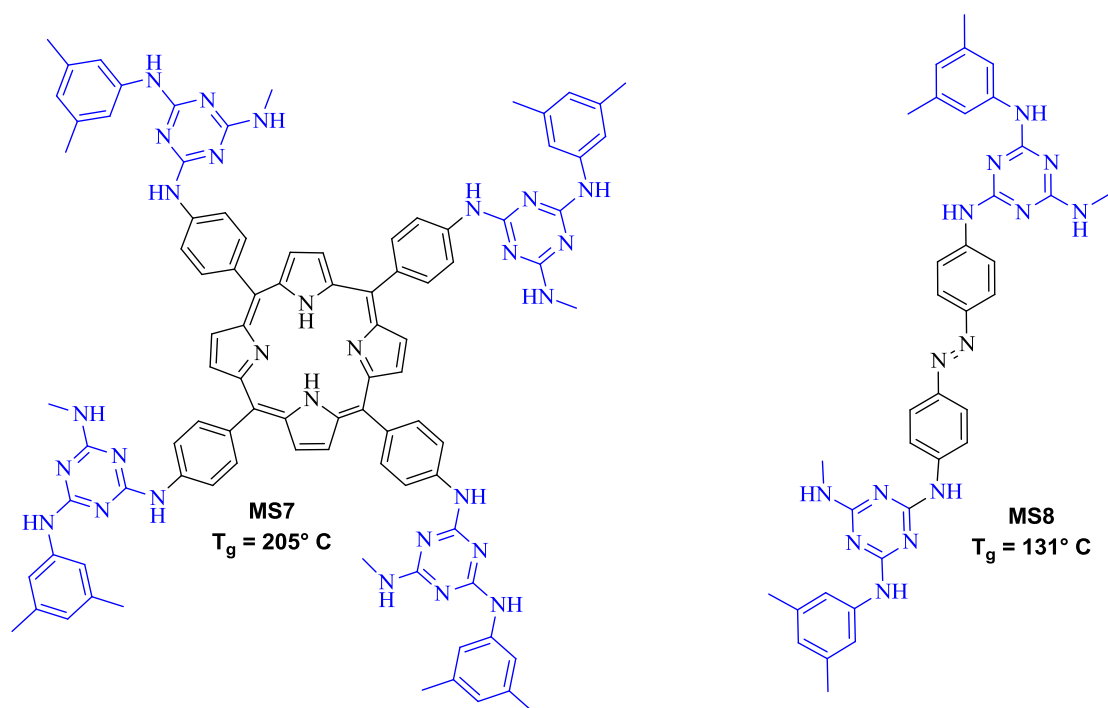
1.22. att. Savienojumu **MS1** [90], **MS2** [91] un **MS3** [92] struktūras un T_g vērtības.

Kā aprakstīts iepriekšējās nodaļās, fotorefraktīvo un NLO materiālu aktivitāti nosaka hromoforu klātbūtne, kas pēc savām fizikālajām īpašībām parasti ir polāri un telpiski planāri savienojumi. Tas apgrūtina šādām vajadzībām piemērotu molekulāro stiklu iegūšanu, jo to struktūrelementiem ir tieksme kristalizēties. Šī problēma tiek risināta, sintezējot dendrimēra tipa savienojumus, kur vairāki identiski hromofori savā starpā ir saistīti ar konformacionāli lokaniem tiltiņiem. Rezultātā tiek iegūts materiāls, kur kristalizācijas procesi ir kavēti, jo molekulas nespēj pietiekami sapakoties to sarežģītās, vāji definētās ģeometriskās formas dēļ. Konformacionāli kustīgu fragmentu klātbūtne molekulā nosaka to, ka savienojumiem raksturīga salīdzinoši zema T_g vērtība.



1.23. att. Savienojumu **MS4** [93], **MS5** [94] un **MS6** [95] struktūras un T_g vērtības.

Kā atšķirīga pieeja molekulāro stiklu iegūšanai jāmin meksilaminotriazīnu kā amorfās fāzes veidošanas veicinošu funkcionālo grupu pielietojums dažādu mazas molmasas savienojumu gadījumos (1.24. attēls)[96, 97]. Šāda modulāra pieeja ir perspektīvs molekulārā dizaina virziens, jo tā garantē, ka tiks iegūts amorfs materiāls no praktiski jebkuras molekulas, atšķirībā no iepriekš minētajiem molekulārās uzbūves piemēriem, kur amorfās fāzes veidošanas var konstatēt vienīgi tad, kad materiāls jau ir sintezēts. Amorfās fāzes veidošanās ar meksilaminotriazīnu funkcionālizētajos savienojumos tiek izskaidrota ar šī aizvietotāja zemo planaritāti, kas kavē molekulu pakošanos, kā arī starpmolekulāro ūdeņraža saišu klātbūtni, kas veido strukturāli sarežģītus mikroskopiskus agregātus un novērš molekulu kustību cietajā fāzē. Pēc minētās metodes it veikta hromoforu **DR1** saturoša molekulārā stikla sintēze, kurā sekmīgi veicams hologrāfiskais ieraksts [98].



1.24. att. Meksilaminotriazīna grupas (zilais krāsojums) pielietojums molekulāro stiklu iegūšanai.

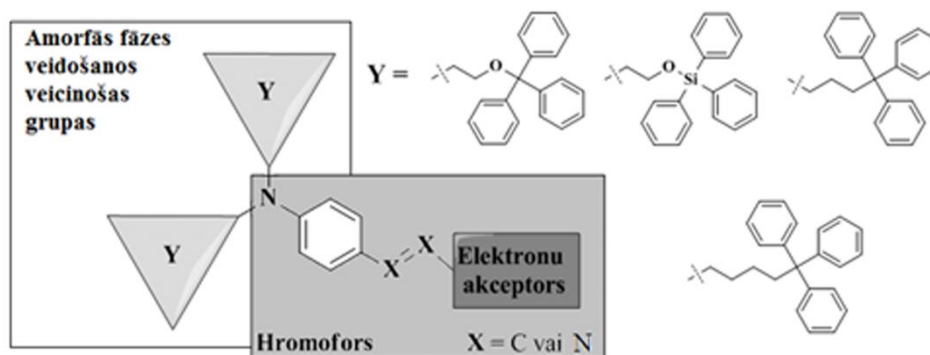
1.4. Galvenie secinājumi

1. Efektīvi organiskie NLO materiāli iegūstami, apvienojot to sastāvā esošo D- π -A tipa hromoforu augstu hiperpolarizējamības vērtību un polāro kārtību. Hromoforu β vērtība palielināma, D- π -A sistēmā ievadot spēcīgus elektronu donoros un akceptoros fragmentus, kā arī pagarinot konjugācijas ķēdes garumu. Polārās kārtības paaugstināšanas svarīgs priekšnosacījums ir hromoforu telpiskā izolācija, lai ierobežotu dipolu sadarbības izsauktu agregātu veidošanos, kas kavē ārēja elektriskā lauka orientēšanas procesu.
2. Hologrāfiskā ieraksta process azohromoforus saturošos materiālos notiek, pamatojoties uz diviem atšķirīgiem procesiem: laušanas koeficienta režģa rašanos tā tilpumā un virsmas reljefa režģa veidošanos. Šo procesu īstenošanās pamatnosacījums ir fotoierosināta azohromoforu cis-trans fotoizomerizācija.
3. Mazmolekulāru savienojumu spēja veidot amorfu fāzi veicināma, samazinot molekulas planaritāti vai iegūstot struktūras ar ģeometriski sarežģītu morfoloģiju. Šādu materiālu T_g vērtība palielināma, ierobežojot molekulas struktūrelementu konformacionālo brīvību vai palielinot molmasu.
4. Molekulāro stiklu pielietojums NLO un hologrāfiskā ieraksta pētījumos ir relatīvi maz pētīts, neskatoties uz šo materiālu priekšrocībām salīdzinājumā ar polimērmateriāliem. Pateicoties molekulāru savienojumu atvieglotajai mobilitātei cietajā fāzē, tajos efektīvāk norit elektriskā lauka orientācijas process NLO aktīvu savienojumu iegūšanai, kā arī satraujāk notiek hologrāfiskais ieraksts. Šīs materiālu klases izplatību kavējošs faktors ir plaši pielietojamu un universālu molekulāro stiklu iegūšanas metožu trūkums, īpaši gadījumos, kad tie satur polārus hromoforus.

2. REZULTĀTU IZVĒRTĒJUMS

2.1. Ievads

Mūsu darba grupas pētījumu rezultātā tika konstatēts, ka dažādu polāru hromoforu funkcionalizēšana ar trifenilmetoksi- aizvietotājiem veicina savienojumu amorfās fāzes veidošanos. No praktiskā viedokļa šāda modulāra molekulāro stiklu iegūšanas metode ir saistoša vairāku iemeslu dēļ. Pirmkārt, trifenilmetil- grupas ievadīšana molekulā nav sintētiski sarežģīta. Apvienojumā ar nepieciešamo reaģentu relatīvi zemajām izmaksām, šāda pieeja ievērojami pazemina materiālu iegūšanas kopējos izdevumus, kas ir svarīgi, jo fotonikas nozarē izmantojamo materiālu masas patēriņš ir augsts. Otrkārt, trifenilmetil- fragmentam piemīt vairākas fotonikas materiāliem piemērotas īpašības: neliels dipola moments, zema reaģētspēja, kā arī tas neabsorbē UV-VIS starojumu redzamajā un tuvajā infrasarkanajā apgabalā. Treškārt, līdz šim zinātniskajā literatūrā minētās molekulāro stiklu iegūšanas metodes nav devušas tiešu atbildi uz jautājumu, kā no polāras molekulas, to modificējot, iegūt amorfu materiālu. Praksē šādu savienojumu iegūšana netiek realizēta ar racionālu, uz teoriju balstītu pieeju, kas paredzētu to cietās fāzes īpašības atkarībā no ķīmiskās struktūras. Materiāla spēja veidot amorfo fāzi vairumā gadījumu tiek konstatēta tikai pētot jau sintezētus paraugus. Turklāt vairumā gadījumu pētījumos izmantotais hromofors tiek iesaistīts lielas molmasas dendrimērā, kas pēc savas sintēzes un raksturošanas sarežģītības sāk līdzināties polimēru tipa materiālam. Turpmāk darbā apskatītās molekulāro stiklu iegūšanas strukturālā dizaina pieejas piedāvā universālu, sintētiski viegli realizējamu modulāro pieeju amorfu materiālu iegūšanai no polāriem D- π -A tipa hromoforiem (2.1. attēls). Tālākajās nodaļās aprakstīta trifenilmetil- vai trifenilsilil- aizvietotājus saturošu, amorfu fāzi veidojošu savienojumu sintēze, to gaismas absorbcijas un termoplastiskās īpašības. Apskatīti un analizēti arī materiālu praktisko fotonikas pētījumu rezultāti NLO un hologrāfiskā ieraksta virzienos.

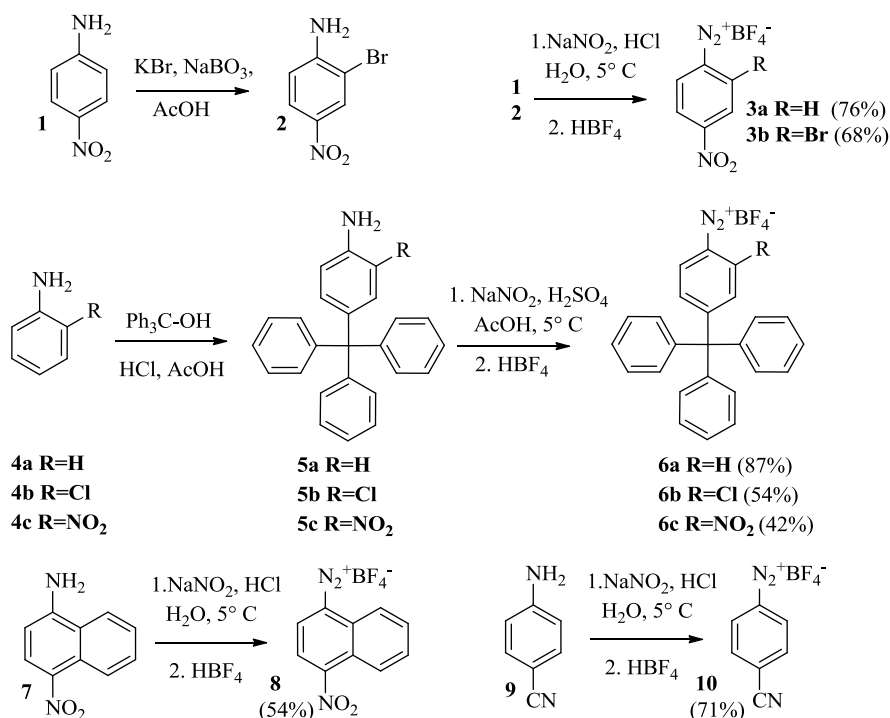


2.1. att. Darbā prezentētā modulāra pieeja molekulāro stiklu iegūšanai.

2.2. Tritiloksi- un trifenilsililoksi- aizvietotājus saturošu molekulāro stiklu sintēze

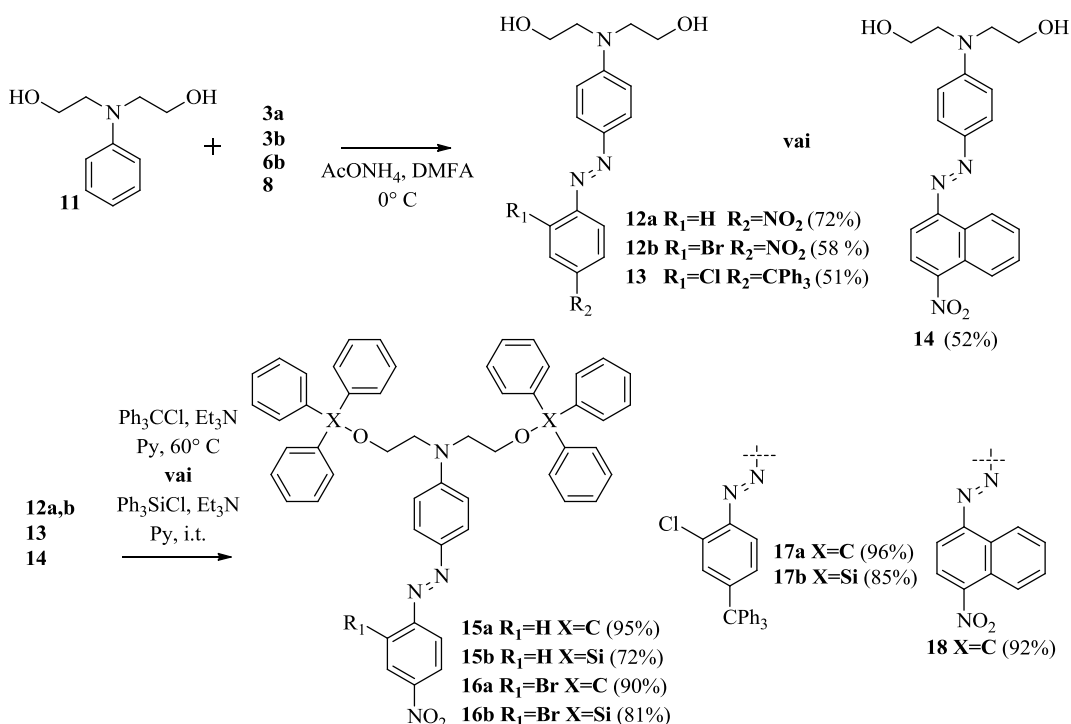
2.2.1. Azobenzolus saturoši molekulārie stikli

1,2-Diarildiazēn- jeb azobenzola atvasinājumu sintēze tika īstenota azosametināšanas reakcijas rezultātā starp N,N-di-(2-hidroksietil)anilīnu (**11**) un elektronakceptoras grupas saturošiem arēndiazonija sāļiem (DS). Reakcijās izmantotie DS iegūti atbilstoši 2.2. attēlā dotajai shēmai. Savienojums **3a** ir prekursors fotonikas pētījumos plaši pielietotajam hromoforam **DR1**, savukārt tā bromētais analogs **3b** raksturojams ar palielinātu elektronakceptoru spēku broma elektronatvelkošo īpašību dēļ. Tā rezultātā būtu iegūstams azohromofora **DR1** atvasinājums ar paaugstinātu hiperpolarizējamību. Diazonija sāļu **6a-c** gadījumā *para*- pozīcijā ir ievadīts papildus trifenilmetil- aizvietotājs, kam jāuzlabo galaprodukta amorfās fāzes stabilitāte un šķīdība. Analogiski **3b**, savienojumi **6b,c** satur *orto*- pozīcijā ievadītus elektronatvelkošus aizvietotājus hromofora hiperpolarizējamības palielināšanai. 4-Nitroanilīna **1** selektīva bromēšana *orto*- pozīcijā [99] un trifenilmetil- ievadīšana savienojumos **4a-c** [100] veikta atbilstoši literatūrā aprakstītām metodēm. Ar trifenilmetilgrupu funkcionalizēto anilīnu **5a-c** diazotēšana to augstās lipofilitātes dēļ tika veikta etiķskābes-sērskābes maisījumā, kamēr pārējos gadījumos reakcija īstenojama ūdens vidē. Galaprodukti tika izgulsnēti tetrafluorborāta sāls veidā. Šādi izdalītiem savienojumiem raksturīga paaugstināta diazogrupas stabilitāte, kas ļauj reaģentus ilgstoši uzglabāt.



2.2. att. Azohromoforu iegūšanai izmantoto diazonija sāļu sintēze

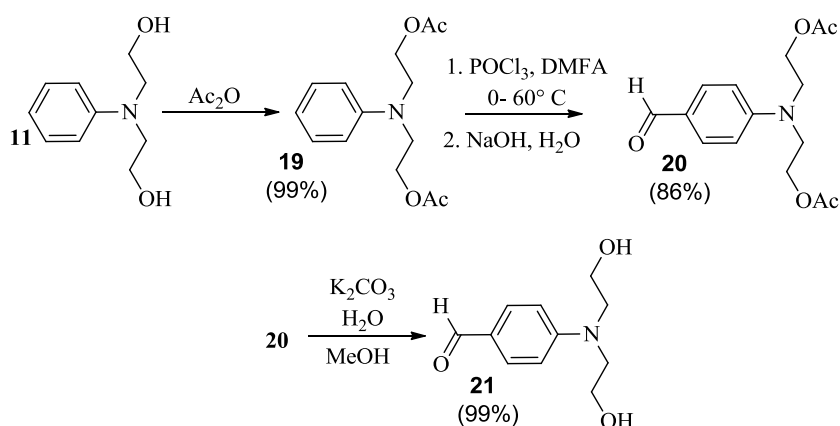
Azohromoforu sintēze tika īstenota atbilstoši 2.3. attēlā dotajai shēmai, azosametinot anilīnu **11** ar atbilstošiem DS. Pēc sekojošas funkcionalizācijas ar trifenilmethylchlorīdu vai trifenilsililchlorīdu, tika iegūti amorfu fāzi veidojoši galaprodukti. Kā detalizētāk aprakstīts apakšnodaļā 2.5.2, trifenilaizvietotāja izvēle būtiski ietekmē iegūstamā materiāla termoplastiskās īpašības.



2.3. att. Azohromoforu 15-18 iegūšanas shēma.

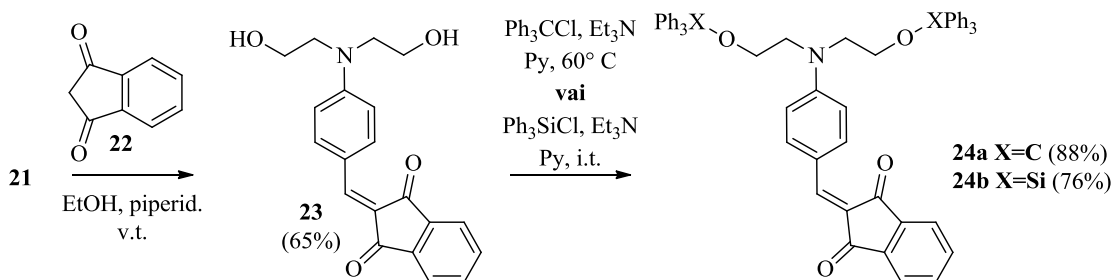
2.2.2. Benzilidēn-1,3-indāndiona fragmentu saturoši molekulārie stikli

Benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu iegūšana tika īstenota, kā izejas savienojumu izmantojot aldehīdu **21**, kas iegūts analogiski literatūrai dotai metodei [101], veicot sākotnēju hidroksilgrupas aizsargāšanu ar acetilgrupu, sekojošu Vilsmeiera formilēšanu un aizsarggrupas noņemšanu (2.4. attēls).



2.4. att. Aldehīda **21** iegūšana.

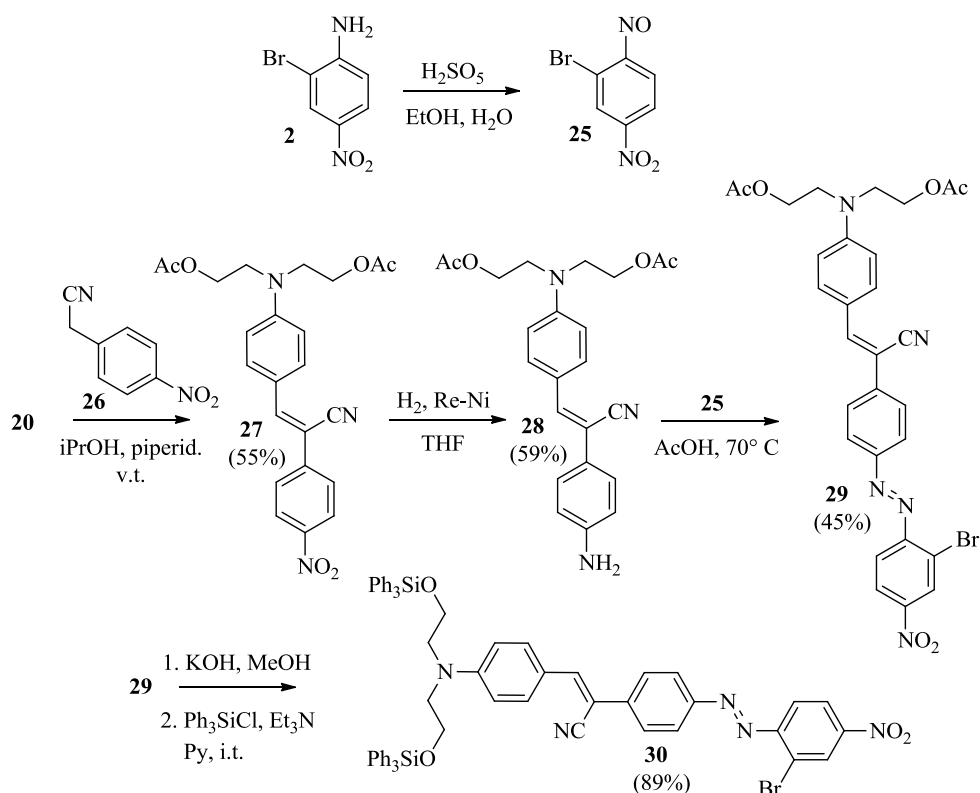
Knēvenāgela kondensācijas rezultātā no aldehīda **21** un indān-1,3-diona (**22**) tika iegūts benzilidēn-1,3-indāndions **23**, kas sekojoši tika funkcionalizēts ar trifenilaizvietotājiem (2.5. attēls). Hromofori, kuros kā elektronakceptorā grupa izmantots indān-1,3-dions, raksturojami ar salīdzinoši augstu hiperpolarizējamību, bet ievērojami pazeminātu dipola momentu [102]. Tas padara tos perspektīvus NLO pētījumiem, kur dipola-dipola sadarbības novēršana starp hromoforu molekulām ir viens no galvenajiem faktoriem augstas veiktspējas materiāla iegūšanai.



2.5. att. Benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu **24a,b** iegūšana

2.2.3. Stilbēna-azobenzola tipa hromoforu saturošs molekulārais stikls

Kā minēts literatūras apskatā, viena no pieejām hromoforu hiperpolarizējamības paaugstināšanai ir D- π -A sistēmas konjugācijas tilta pagarināšana (skat. 1.1.3. apakšnodaļu). Ar šādu mērķi atbilstoši 2.6. attēlam tika veikta hromofora **30** sintēze. Knēvenāgela kondensācijas rezultātā starp aldehīdu **20** un 4-nitrobenzilcianīdu (**26**) tika iegūts stilbēns **27**. Tālāka konjugācijas ķēdes pagarināšana tika veikta, sākotnēji reducējot nitrogrupu līdz aminogrupai Reneja niķeļa klātbūtnē. Iegūtais anilīns **28** Milsa reakcijā ar nitrozosavienojumu **25** deva stilbēna-azobenzola tipa hromoforu **29**. Pēc acetilgrupas noņemšanas un trifenilsililgrupas pievienošanas tika iegūts galaprodukts **30**, kam raksturīga amorfās fāzes veidošanās. Nitrozosavienojuma **25** iegūšana tika realizēta analogiski literatūrā dotai metodei, oksidējot anilīnu **2** ar monoperoksisērskābi [103].

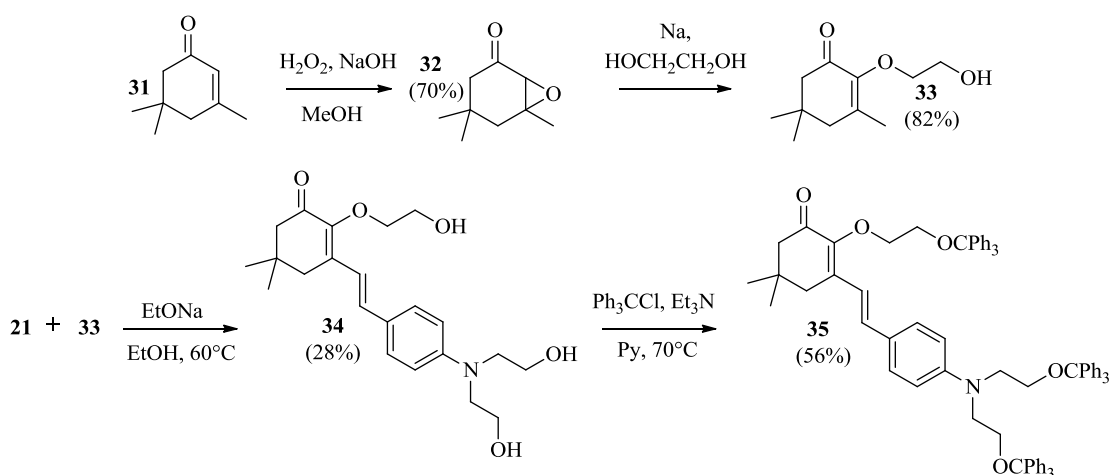


2.6. att. Stilbēna-azobenzola tipa hromofora **30** sintēzes ceļš

2.2.4. Izoforona fragmentu saturoša poliēna sintēze

Kā D- π -A tipa savienojumi ar visaugstāko hiperpolarizējamības vērtību literatūrā ir demonstrēti garas konjugācijas ķēdes poliēni ar spēcīgām elektronu donoraļām un akceptorajām grupām. Tomēr šādas struktūras savienojumiem raksturīga zema ķīmiskā stabilitāte, kas saistīta ar konjugēto dubultsaišu oglekļa atomu paaugstināto nukleofilitāti, un to reakcijām ar singleta skābekli [104]. Kā viens no risinājumiem šai problēmai ir stēriska poliēna ķēdes aizsargāšana, ko realizē ar dubultsaišu iesaistīšanu cikliskās, alifātiskās sistēmās [105, 106]. Kā bieži lietots centrālais struktūrelements šāda tipa savienojumu sintēzei jāmin izoforons **31** [107-109].

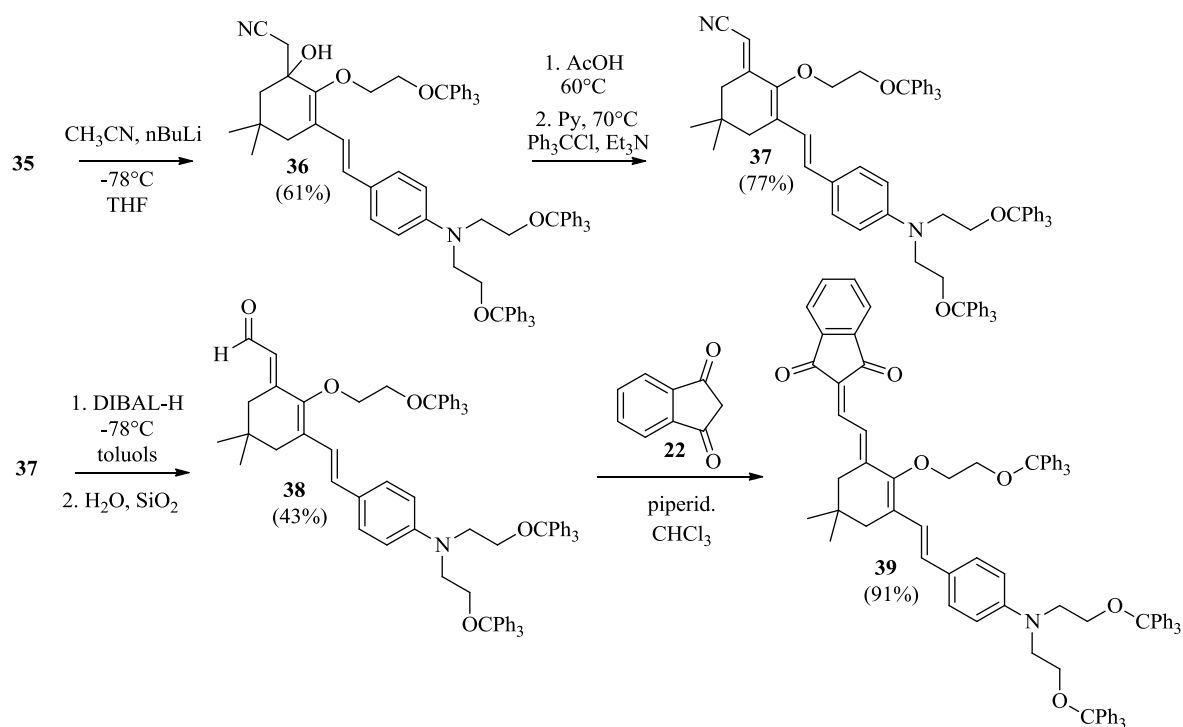
Uz šī savienojuma bāzes atbilstoši 2.7. attēlam tika realizēta starpprodukta **35** sintēze. Pēc sākotnējas izoforona oksidēšanas [110], tas tika funkcionalizēts ar etilēnglikola fragmentu [111]. Šī aizvietotāja klātbūtne palielina dubultsaites stērisko aizsardzību, kā arī nodrošina reaģētspējīgu pirmējo hidroksilgrupu papildus trifenilaizvietotāja ievadīšanai, kas veicinātu galaprodukta amorfās fāzes veidošanos. Izoforona atvasinājums **33** Knēvenāgela kondensācijas rezultātā ar aldehīdu **21** deva produktu **34** ar salīdzinoši zemu 28 % iznākumu, kas skaidrojams ar ēnona **33** pazemināto reaģētspēju ievadītā etilēnglikola fragmenta elektronisko un stērisko efektu dēļ. Nākošajā stadijā savienojuma **34** hidroksilgrupas tika funkcionalizētas ar trifenilmetil- aizvietotājiem.



2.7. att. Izoforona atvasinājuma **35** sintēze

Tālāki mēģinājumi ievadīt molekulā **35** spēcīgu elektronakceptoru grupu kondensācijas reakcijas rezultātā ar aktīvo metilēngrupu saturošiem savienojumiem bija neveiksmīgi. Elektronakceptorās grupas ievadīšana savienojumā īstenojama, sākotnēji

pagarinot hromofora konjugācijas ķēdi, kas literatūrā tiek realizēts, olifinējot karbonilgrupu ar ciānometilēngrupu [104, 108, 111]. Tālāk ciānogrupu reducē to līdz imīnam DIBAL-H klātbūtnē, bet pēdējā stadijā hidrolizē līdz aldehīdam. Olefinēšana var tikt īstenota vai nu Vitiga-Hornera reakcijas rezultātā, izmantojot dietil(cianometil)fosfonātu [104], vai divās stadijās, sākotnēji iegūstot karbinolu ketogrupas un deprotonēta acetonitrila savstarpējā reakcijā, ko sekojoši dehidratē līdz vēlamajam produktam [108, 111]. Savienojuma **35** tālāka funkcionālizēšana tika veikta atbilstoši otrajai metodei (2.8. attēls), jo pēc literatūras datiem šādi sagaidāms augstāks galaprodukta iznākums, kā arī izmantojamo reaģentu izmaksas ir daudz zemākas. Pēc acetonitrila fragmenta pievienošanas karbinola **36** dehidratācija īstenojama skābes klātbūtnē. Tā kā savienojums satur trifenilmetiloksi funkcionālos fragmentus, kam raksturīga zema stabilitāte skābā vidē [112], kā konkurējoša reakcija bija sagaidāma to atšķelšanās. Kontrolējot reakcijas gaitu ar PSH palīdzību tika konstatēts, ka sākotnēji norit tikai dehidratācija, un tikai līdz ar šī procesa beigām sākas strauja trifenilmetilgrupu atšķelšanās. Kā skaidrojums tam varētu būt fakts, ka trifenilmetilgrupu atšķelšanos etiķskābē veicina ūdens klātbūtne [113], kura koncentrācija reakcijas maisījumā pieaug līdz ar dehidratācijas procesa norisi. No kopējā iegūtā produkta **37** daudzuma 70% tika izdalīti uzreiz pēc dehidratācijas stadijas, kamēr atlikušais vielas daudzums tika iegūts atkārtoti ievadot nošķeltās tritilgrupas. Sekojoši tika veikta ciānogrupas reducēšana līdz imīnam un tūlītēja tā hidrolīze līdz aldehīdam **38**.

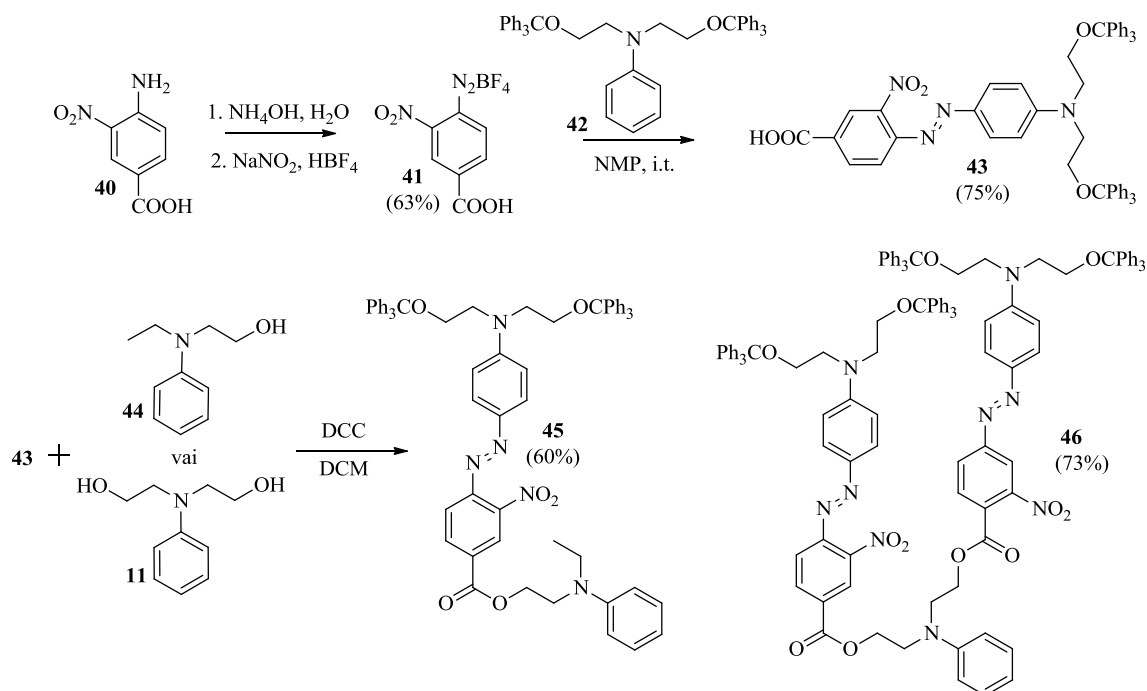


2.8. att. Poliēna tipa hromofora **39** iegūšana.

Beidzamajā sintēzes stadijā tika realizēta Knēvenāgela kondensācija, ievadot hromoforā indān-1,3-diona akceptoru fragmentu. Kondensācijas reakcija norit ar praktiski kvantitatīvu produkta **39** iznākumu. Jāpiemin, ka savienojums **37** un tā tālāk funkcionalizētie produkti raksturojami ar dubultsaites *E* konfigurāciju. Tas sakrīt ar literatūrā minēto informāciju, kur neaizvietotu izoforonu gadījumā karbonilgrupas olefinēšanas reakcijas rezultātā tiek iegūts *E/Z* izomēru maisījums, kamēr 2-pozīcijā aizvietotiem izoforoniem novērota tikai *E* izomēra rašanās [108].

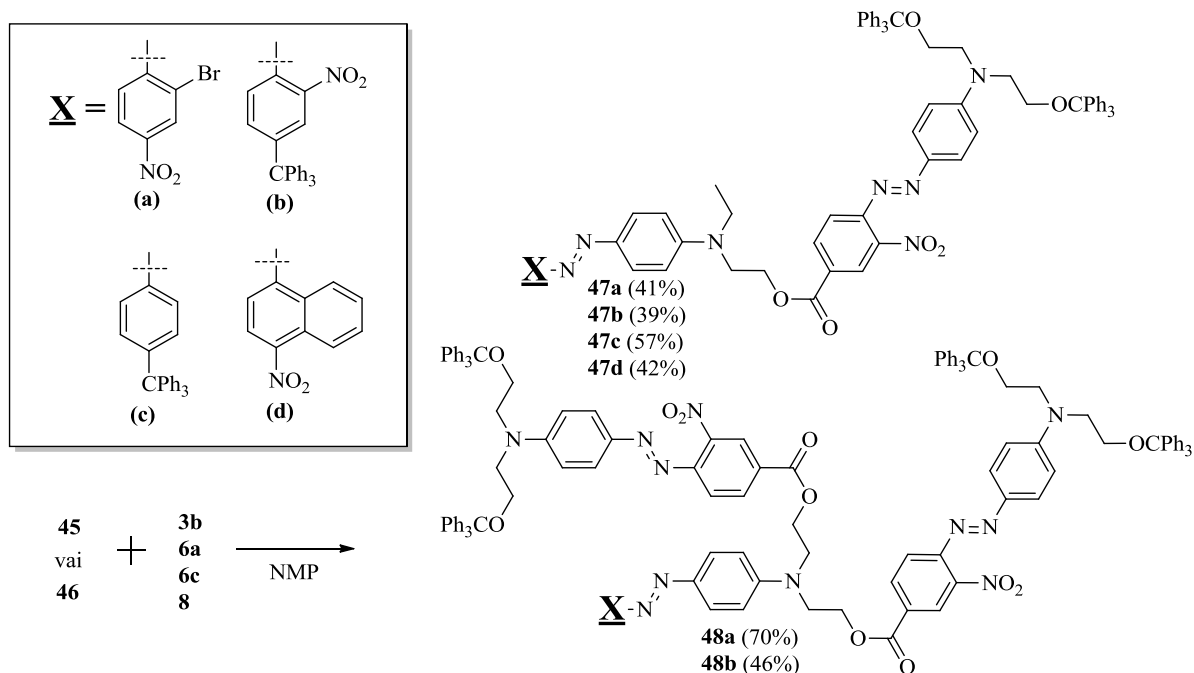
2.2.5. Vairākus azohromoforus saturošu, sazarotas struktūras molekulāro stiklu sintēze

Molekulāro stiklu amorfās fāzes stabilitāte var tikt paaugstināta, palielinot savienojumu molmasu, padarot to ķīmiskās struktūras mazāk planāras vai palielinot savienojumu konformacionālo brīvību. Ar šādu mērķi tika veikta sazarotu, vairākus azohromoforus saturošu savienojumu sintēze, iegūstot molekulāros stiklus ar pazeminātu trifenil aizvietotāju skaitu un palielinātu fotoaktīvo hromoforu masas koncentrāciju. Sintēze tika uzsākta atbilstoši 2.9. attēlam, sākotnēji iegūstot diazonija sāli **41**, kas satur tālāk funkcionalizējamu *para*- karboksil- grupu un elektronakceptoru *orto*- nitro- aizvietotāju. Diazotēšana īstenojama, sākotnēji iegūstot atbilstošās aminobenzoskābes amonija sāli, kas novērš diazotēšanas kavējoša cviterjona izveidošanos. Azosametināšana tika veikta ar anilīnu **42**, kam jau sākotnēji ir ievadītas trifenilmetil- grupas. Iegūtais starpprodukts **43** tika esterificēts ar hidroksilgrupas saturošajiem anilīniem **44** un **11**. Minētā esterifikācijas reakcija ar augstiem iznākumiem realizējama DCC klātbūtnē.



2.9. att. Sazarotu molekulāro stiklu prekursoru **45** un **46** iegūšana.

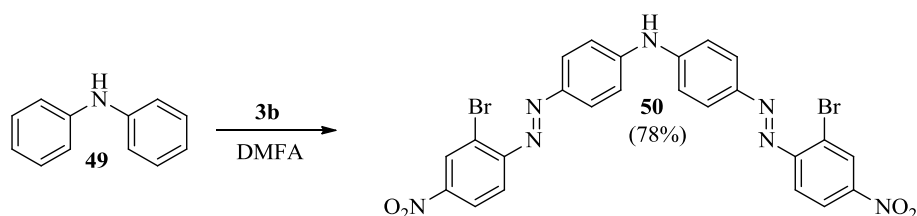
Galaproduktu **47a-d** un **48a-b** iegūšana īstenota atbilstoši 2.10. attēlam azosametināšanas reakcijas rezultātā, izmantojot dažādu struktūru diazonija sāļus. Rezultātā iegūtie savienojumi raksturojami ar labu amorfās fāzes veidošanas spēju, neskatoties uz to, ka tie satur 2 vai 3 polārus azohromoforus.



2.10. att. Sazarotas struktūras molekulāro stiklu **47a-d** un **48a-b** iegūšana.

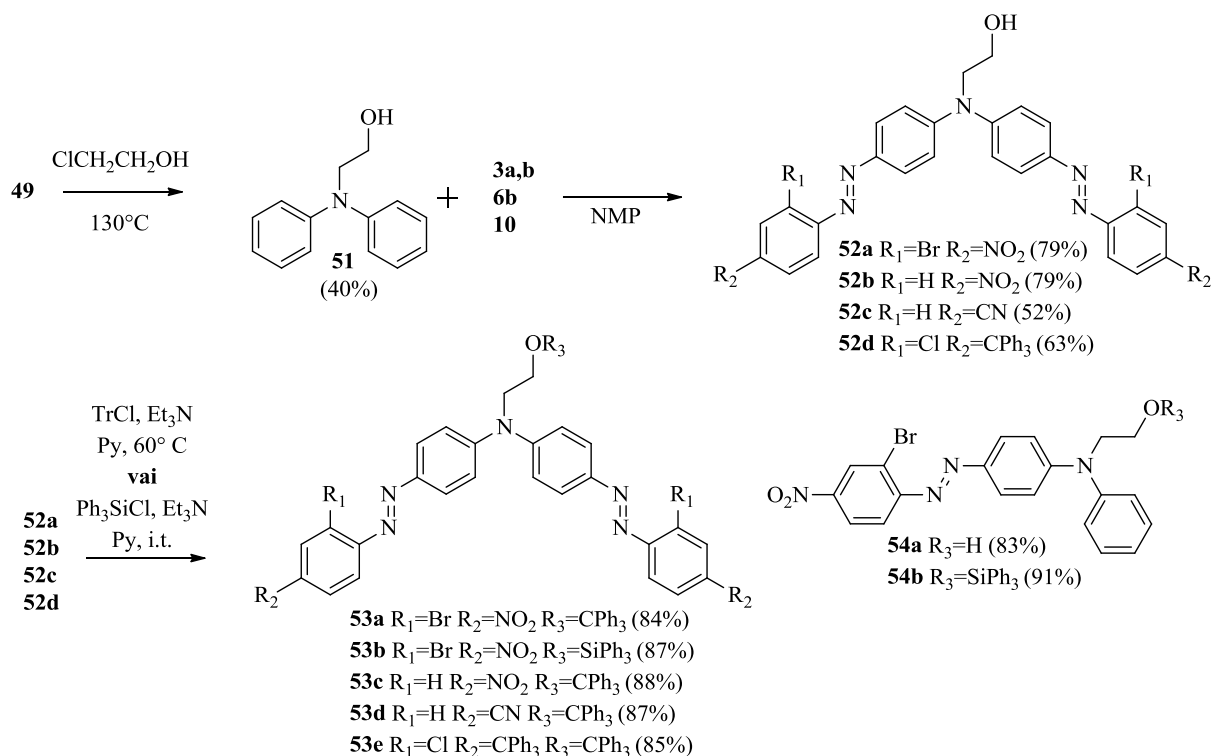
2.3. Trifenil- aizvietotājus saturošu molekulāro stiklu sintēze uz difenilamīna atvasinājumu bāzes

Tādu hromoforu sintēze un īpašības, kur kā strukturālais fragments ir izmantots difenilamīns, literatūrā ir apskatīta vien dažās publikācijās [114, 115], un uz to bāzes sintezēti molekulārie stikli līdz šim nav zināmi. Sākotnēji atbilstoši 2.11. attēlam tika veikta neaizvietota difenilamīna **49** azosametināšana ar diazonija sāli **3b** abos fenilgredzenos. Iegūtajam produktam **50** amorfās fāzes veidošanās novērota netika, kas skaidrojams ar ūdeņraža saites veidot spējīgās N-H grupas klātbūtni, kā arī ar paša hromofora polaritāti.



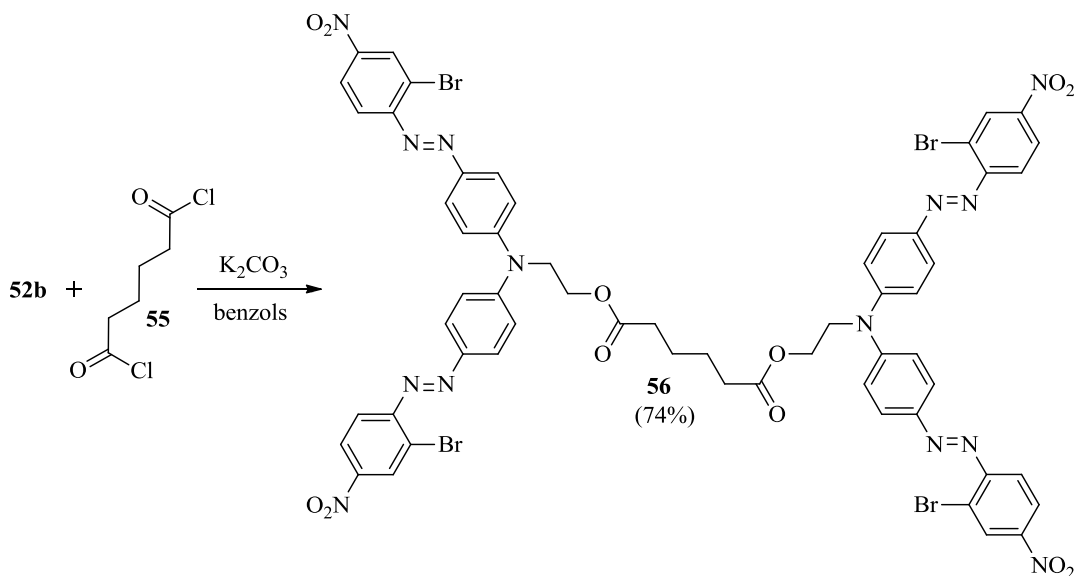
2.11. att. Azohromofora **50** iegūšana.

Molekulāro stiklu iegūšana tika realizēta atbilstoši 2.12. attēlam, sākotnēji ievadot difenilamīnā tālāk funkcionālizējamu hidroksietil- fragmentu. Iegūtais starpprodukts **51** tika azosametināts pa abiem fenilgredzeniem, un brīvā hidroksilgrupa tika funkcionālizēta ar amorfās fāzes veidošanos veicinošiem trifenilaizvietotājiem. UV-VIS īpašību raksturošanai tika iegūts arī pa vienu difenilamīna gredzenu funkcionālizētais savienojums **54**. Difenilamīna diazosametināšanas process raksturojams ar sākotnēji ļoti strauju reakciju pa vienu no difenilamīna gredzeniem, kamēr reakcija pa otru fenilgredzenu norit daudz lēnāk, ko nosaka samazinātais elektronegatīvais daļlādiņš uz difenilamīna slāpekļa atoma. Tā rezultātā bis-sametināšanas produkta iegūšana ir apgrūtināta, jo reakcijas ātrums, iespējams, ir lēnāks kā diazonija sāls sadalīšanās ātrums šķīdumā. Savienojumu **52a-d** gadījumā pilnīga azosametināšanās netika panākta pat vairākkārtīgā diazonija sāls pārākumā, un produkti tika izdalīti, hromatogrāfiski atdalot izdalītu bis- un mono- azosavienojumu maisījumu.



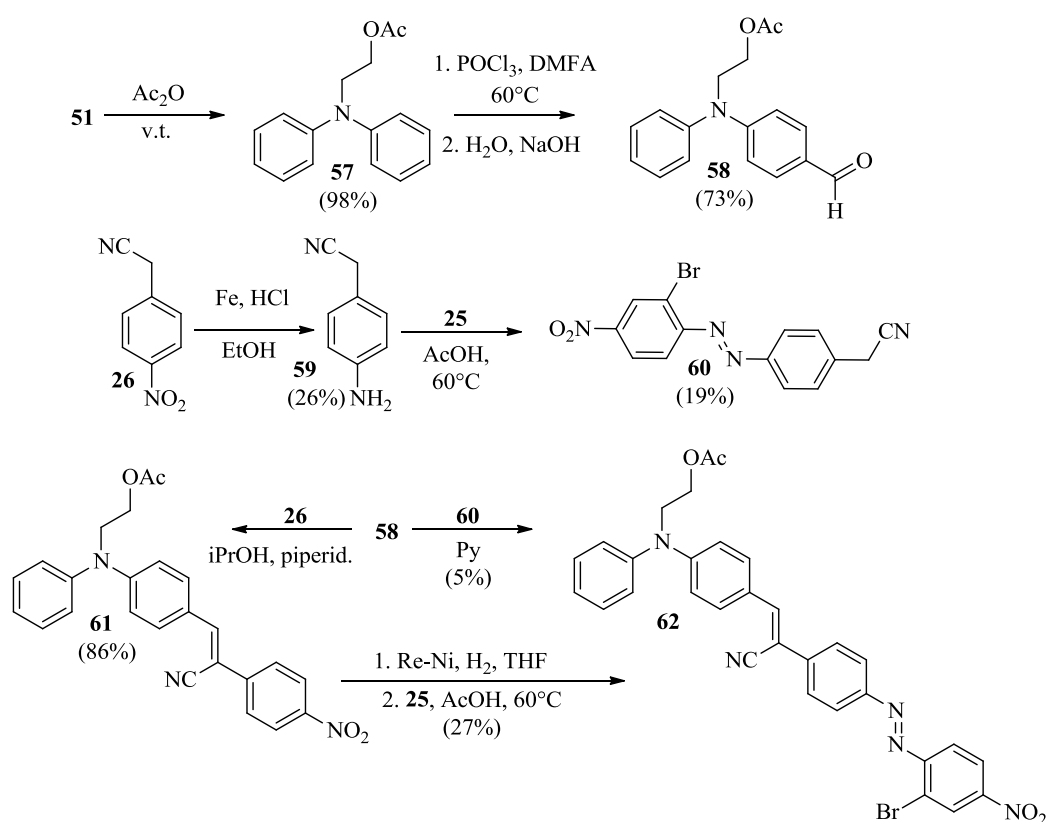
2.12. att. Difenilamīna fragmentu saturošu molekulāro stiklu iegūšana

Kā alternatīva pieeja amorfu fāzi veidojoša savienojuma iegūšanai tika mēģināta savienojuma **52b** dimēra iegūšana, savienojot divas molekulas ar lokanu alifātisku tiltiņu. Līdzīga pieeja literatūrā ir veiksmīgi pielietota fotonikas pētījumiem piemērotu materiālu iegūšanai [116, 94]. Kā savienojošais fragments tika izvēlēts adipīnskābes esteris, un sintēze tika veikta atbilstoši 2.13. attēlam, funkcionalizējot hromofora brīvās hidroksilgrupas ar minētās skābes hloranhidrīdu.



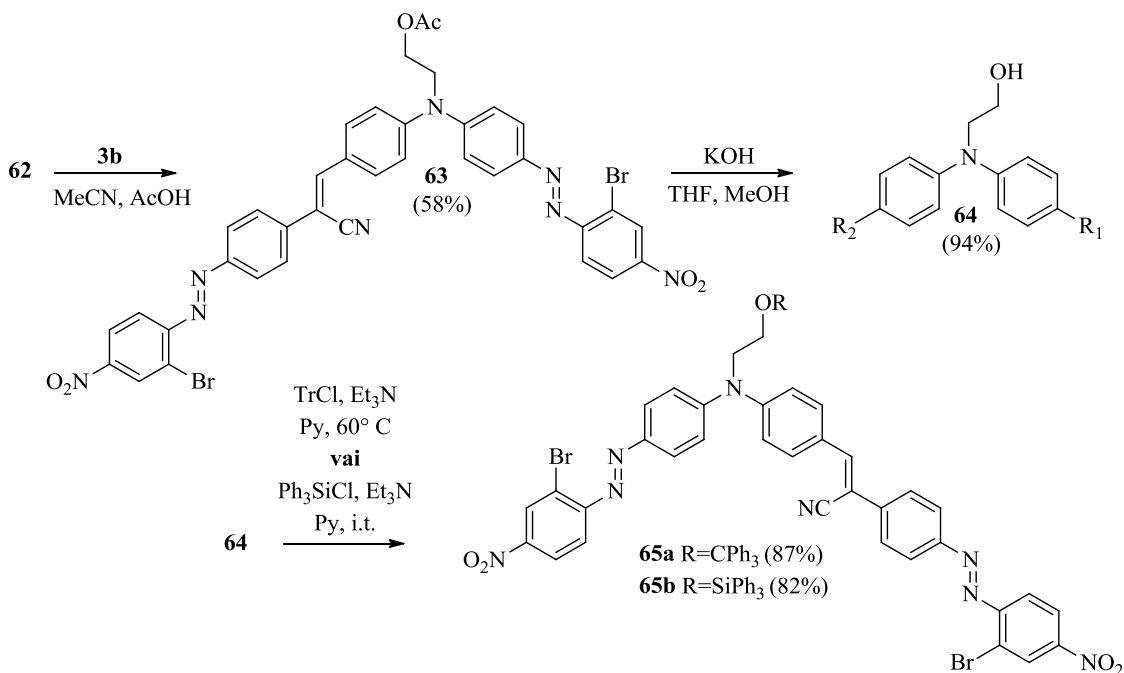
2.13. att. Dimēra tipa savienojuma **56** iegūšana.

Uz difenilamīna bāzes tika veikta arī nesimetriska, pagarinātas konjugācijas ķēdes hromofora sintēze, kur vienā no fenilgredzeniem ir ievadīta savienojumam **30** analoga stilbēna-azobenzola sistēma, kamēr otrā gredzenā- vienkāršs azohromofors. Sintēze tika uzsākta atbilstoši 2.14. attēlam, sākotnēji aizsargājot brīvo hidroksilaizvietotāju ar acetilgrupu, un formilējot vienu no difenilamīna gredzeniem. Stilbēna-azobenzola tipa hromofora iegūšana tika īstenota ar divām alternatīvām metodēm. Pirmajā gadījumā analogiski kā savienojumam **30**, pēc aldehīda **58** kondensācijas ar 4-nitrobenzilcianīdu, nitrogrupa tika reducēta līdz amīnam, un Milsa reakcija ar nitrozosavienojumu **35** deva vēlamu produktu ar 27% iznākumu. Alternatīvā metode tika īstenota, sākotnēji reducējot minēto nitrobenzilcianīdu līdz amīnam pēc Behampa procedūras dzelzs un sālsskābes klātbūtnē. Milsa reakcijas rezultātā ar nitrozosavienojumu **25** tika iegūts aktīvo metilēngrupu saturošais azobenzols **60**. Aldehīda **58** un iegūtā starpprodukta **60** kondensācijas reakcija nenotika vairumā šķīdinātāju un bāzu sistēmu. Produkts **62** tika izdalīts, sintēzi veicot piridīnā, taču tā iznākums bija tikai 5 %. Tas norāda, ka savienojuma **62** sintēze sekmīgāk īstenojama pēc pirmās metodes.



2.14. att. Savienojuma **62** iegūšanas metodes.

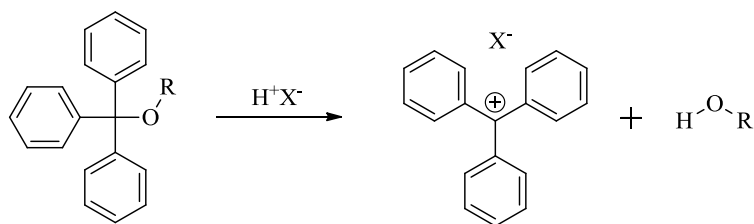
Tālāka savienojuma **62** funkcionalizācija tika veikta azosametināšanas rezultātā ar diazonija sāli **3b** (2.15. attēls). Reakcijas norise lielā mērā atkarīga no tā, kādā šķīdinātāju sistēmā un pH vidē tā tiek veikta. Neitrālā vidē produkta **63** veidošanās netika novērota, bet sintēze veiksmīgi īstenojama vāji skābā vidē- acetonitrila un etiķskābes šķīdinātāju sistēmā. Galaprodukti **65a,b** tika iegūti pēc sekojošas acetilgrupas nošķelšanas un trifenilaizvietotāju ievadišanas.



2.15. att. Molekulāro stiklu **65a,b** iegūšana.

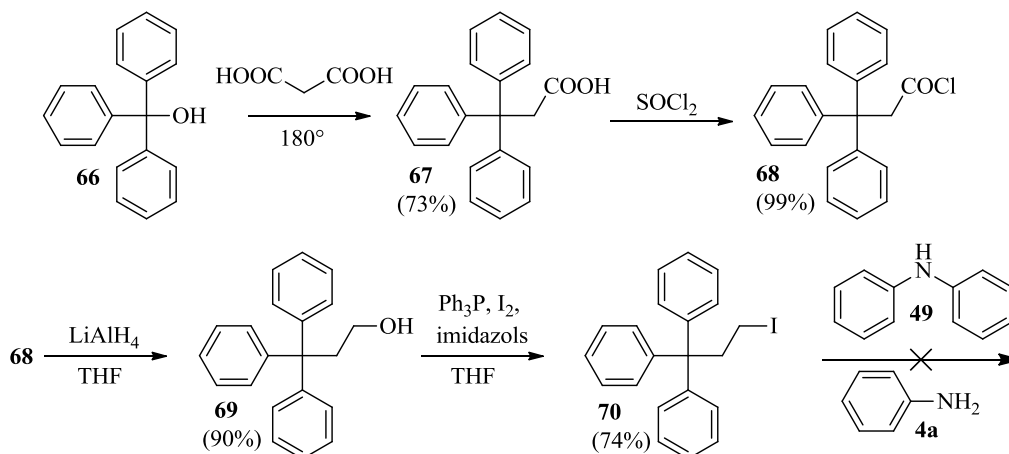
2.4. Modificētas struktūras 1,1,1-trifenilalkil- fragmentus saturošu molekulāro stiklu sintēze

Kā viens no trifenilmetoksi- grupas saturošu savienojumu potenciālā pielietojuma limitējošajiem faktoriem ir jāmin tritilēteru zemā ķīmiskā stabilitāte skābā vidē, kas skaidrojama ar stabilizēta trifenilmetil- karbkatjona veidošanos skābās hidrolīzes reakcijas rezultātā (2.16. attēls). Šāda savienojumu īpašība var apgrūtināt to praktisko pielietojumu fotonikas iekārtās, ja to tehnoloģiskie ražošanas procesi vai ekspluatācijas apstākļi paredzētu materiālu pakļaušanu skābas vides iedarbībai. Turklāt tādejādi tiek ierobežoti arī iespējamie savienojumu sintēzes ceļi.



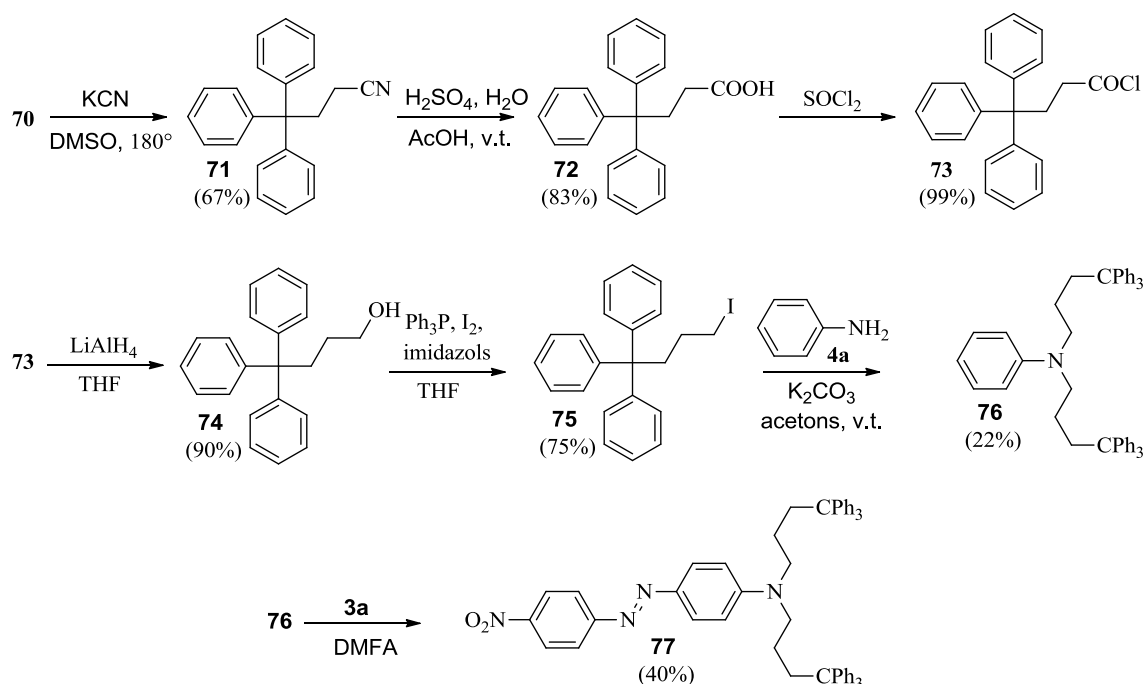
2.16. att. Trifenilmetilēteru šķelšanās process skābes klātbūtnē.

Šīs problēmas risināšanai tika izvirzīts mērķis iegūt savienojumus, kuros trifenilmetilgrupa un hromofora molekula tiktu saistītas savā starpā ar lokanu sp^3 hibridizētu C atomu tiltiņu. Strukturālās pieejas meklējumi tika uzsākti ar 1,1,1-trifenilpropil-3-jodīda **70** sintēzi (2.17. attēls), kurš alkilēšanas reakcijās ar anilīna atvasinājumiem dotu izejas savienojumus tālākai hromoforu sintēzei. Hidroksilgrupu saturošā savienojuma **69** sintēze tika realizēta analogiski literatūrā aprakstītai metodei [117] un sekojošā Appela reakcijā tika iegūts vēlamais jodīds **70**. Diemžēl, savienojums alkilēšanas reakcijās ar difenilamīnu un anilīnu gaidītos produktus nedeva, ko var skaidrot ar trifenilgrupas radītiem stēriskiem traucējumiem, kas liedz S_N2 nukleofilās aizvietošanas reakcijas veiksmīgu norisi.



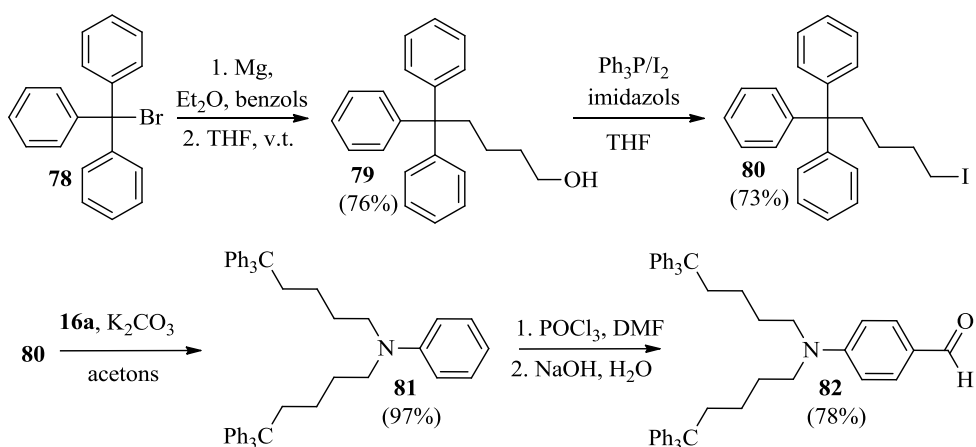
2.17. att. 1,1,1-Trifenilpropil-3-jodīda **70** iegūšana.

Kā risinājums problēmai tika izvirzīta alkilķēdes pagarināšana par vienu oglekļa atomu. Atbilstoši 2.18. attēlam, pēc literatūrā dotas metodes sākotnēji tika iegūta karbonskābe **72** [117], un tad atkārtota savienojuma **70** gadījumā realizētā reakciju sekvenču. Iegūtais jodīds **75** bija reaģētspējīgs ar anilīnu, un iegūtais bis-alkilēšanas produkts **76** tika azosametināts ar diazonija sāli **3a**. Taču azohromofors **77** raksturojams ar samērā zemu šķīdību un vāju amorfās fāzes veidošanas spēju (skat. 2.5.2. apakšnodaļu).



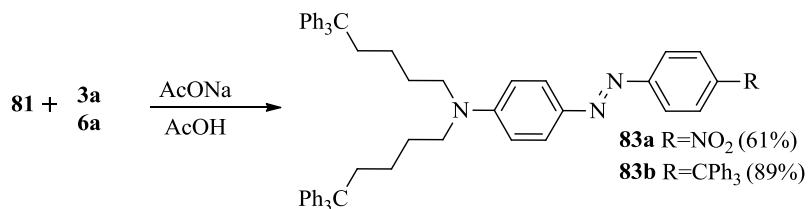
2.18. att. 1,1,1-Trifenilbutil-4-jodīda **75** un hromofora **77** sintēze.

Lai uzlabotu materiāla termoplastiskās īpašības, tika uzstādīts mērķis iegūt savienojumu, kur C-C tiltiņš starp hromoforu un trifenilmetilgrupu ir pagarināts vēl par vienu oglekļa atomu, tādējādi palielinot molekulas struktūras konformacionālo brīvību. Sintēze tika realizēta atbilstoši 2.19. attēlam. Mērķa 1,1,1-trifenilalkiljodīds **80** ir iegūstams Appela reakcijā no hidroksilsavienojuma **79**, ko pēc literatūrā aprakstītas metodes iespējams sintezēt, šķeļot tetrahidrofurāna ciklu ar trifenilmetil- Grinjāra reaģentu [118]. Pēc anilīna alkilēšanas un Vilsmeiera formilēšanas tika iegūti hromoforu sintēzei nepieciešamie elektrondonorie starpprodukti **81** un **82**.



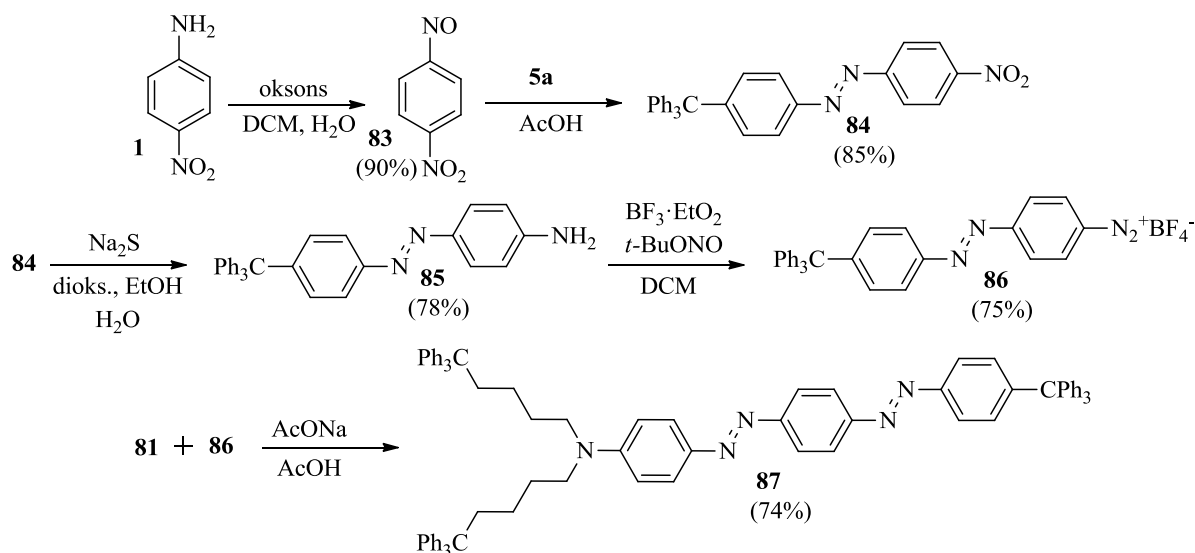
2.19. att. 1,1,1-trifenilpentil-5-jodīda **80** un ar to funkcionalizēto anilīna atvasinājumu sintēze.

Azosametinašanas rezultātā starp anilīnu **81** un diazonija sāļiem **3a** un **6a** tika iegūti azobenzola atvasinājumi **83a,b** (2.20. attēls), kam raksturīga augsta šķīdība nepolāros šķīdinātājos un laba amorfās fāzes veidošanās spēja.



2.20. att. Azohromoforus saturošu molekulāro stiklu **83a** un **83b** iegūšana.

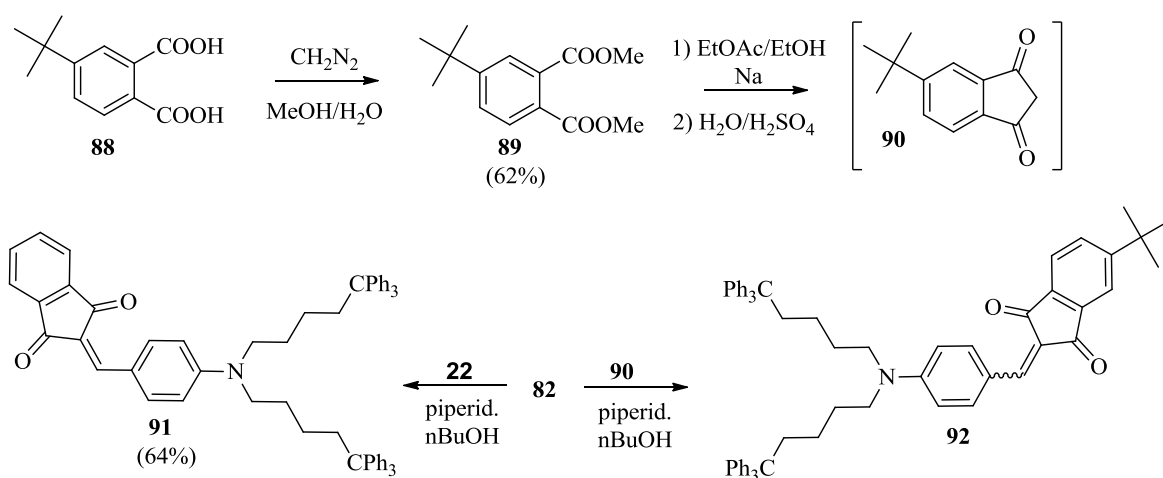
No iepriekš sintezētajiem molekulārajiem stikliem ļoti augsta amorfās fāzes stabilitāte tika novērota tiem azohromoforiem, kam elektronakceptorajā daļā ir ievadīts palidus trifenilmētilaizvietotājs. Taču šim funkcionālajam fragmentam ir vāji izteiktas elektronakceptorās īpašības, kas nosaka to, ka šādu hromoforu hiperpolarizējamības vērtība ir samērā zema. Lai šo lielumu palielinātu, atbilstoši 2.21. attēlam tika veikta hromofora konjugācijas ķēdes pagarināšana, sintezējot 1,4-bis(fenildiazenil)benzola atvasinājumu **87**. Diazonija sāls **86** sintēzes sekvenču tika realizēta analogiski literatūrā aprakstītai metodei [119].



2.21. att. Dubulta diazobenzola tipa hromofora **87** iegūšana.

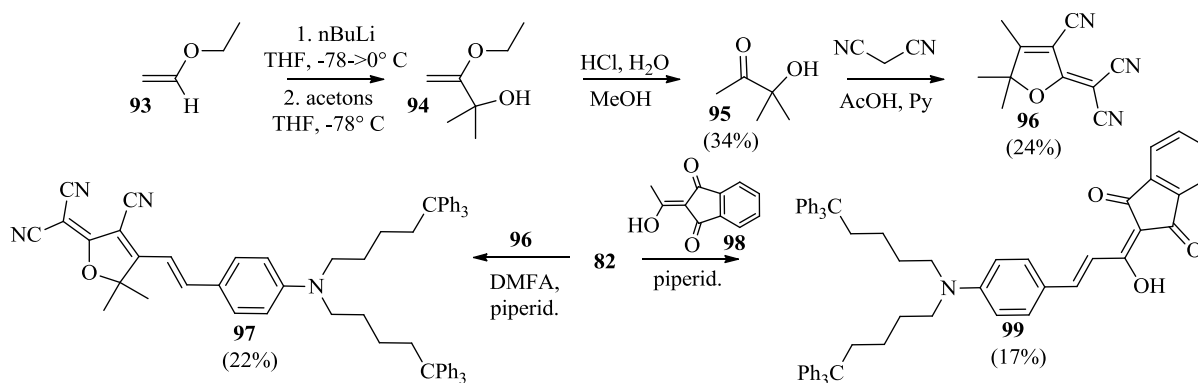
Uz aldehīda **82** bāzes atbilstoši 2.22. attēlam tika realizēta benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu **91** un **92** sintēze. Savienojums **92** satur indāndiona 5-pozīcijā ievadītu stēriski apjomīgo *tert*-butilgrupu, kas samazinātu hromoforu dipolu sadarbību materiāla cietajā fāzē

jo telpiski būtu apgrūtināta to pakošanās spēja. Atbilstošā 5-*terc*-butilindān-1,3-ona **90** iegūšana tika realizēta no 4-*terc*-butilftāliskābes **88** [120] dimetilestera **89**, kas iegūts skābi apstrādājot ar diazometānu. Esteris **89** tika kondensēts ar etilacetātu un iegūtais starpprodukts dekarboksilēts. 5-*Terc*-butilindān-1,3-ons tika izmantots nākošajā stadijā bez izdalīšanas un attīrīšanas. Indāndiona atvasinājuma un aldehīda **82** Knēvenāgela kondensācijas rezultātā iegūstamais produkts **92** pēc ^1H -KMR spektru datiem raksturojams kā E/Z izomēru maisījums attiecībā 1/1. Tā kā šo izomēru fizikālās īpašības ir praktiski identiskas, to atdalīšana izrādījās neiespējama, un tālākajos pētījumos ir izmantots izomēru maisījums.



2.22. att. Benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu **91** un **92** sintēze.

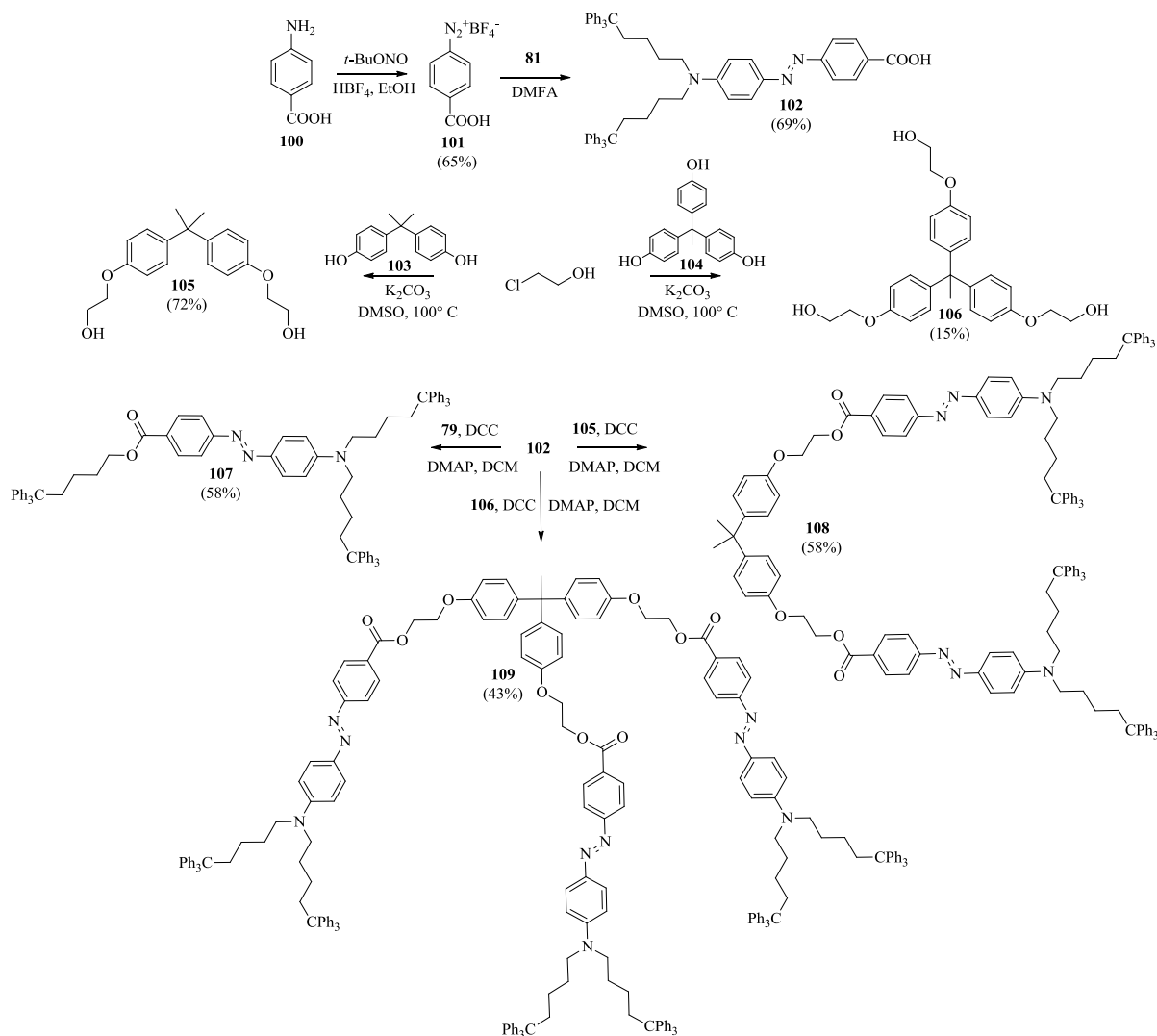
Mēģinājumā uzlabot savienojumu nelineāri optiskās īpašības tika sintezēti hromofora elektronu akceptorajā daļā modificētie benzilidēn-triciānofurāns **97** un cinnamoil-1,3-indāndiona atvasinājums **99** (2.23. attēls). Savienojuma **97** gadījumā kā akceptors izmantots NLO pētījumos plaši pielietotais triciānofurāns **96**, kam piemīt liels elektronakceptorais spēks, pateicoties trīs ciānogrupu klātbūtnei molekulā. Savienojums raksturojams arī ar augstu ķīmisko stabilitāti, jo furāna ciklā esošais skābekļa atoms kalpo kā lokāls elektronu donors, stabilizējot elektroniem deficītās dubultsaites pret nukleofīlu uzbrukumiem. Triciānofurāna **96** sintēze uzsākta no etilvinilētera, to deprotonējot, un tad anjona šķīdumam pievienojot acetonu. Iegūtais starpprodukts **94** tika hidrolizēts skābā vidē, kā produktu dodot α -hidroksiketonu **95**. Tālākā triciānofurāna **96** iegūšana tika realizēta pēc literatūrā aprakstītas metodes [121] no iegūtā ketona un malonnitrila. Tika iegūts arī savienojums **99**, kondensējot 2-acetilindān-1,3-dionu ar aldehīdu **82**.



2.23. att. Hromoforu **97** un **99** sintēze.

2.4.1. Sazarotas struktūras, azohromoforus saturošu dendrimēru tipa savienojumu sintēze

Lai izvērtētu, kā izmainās pēc iepriekš apskatītās molekulārā dizaina pieejas iegūto molekulāro stiklu termoplastiskās īpašības un praktiskā pielietojuma raksturlielumi, ja tos iesaista ģeometriski sarežģītas formas un lielas molmasas molekulās, atbilstoši 2.24. attēlam tika veikta Freheta tipa dendrimēru sintēze. Kā hromofors tika izmantots azobenzols **102**, kas iegūts anilīna **81** diazosametināšanas reakcijā ar diazonija sāli **101** [122]. Par dendrimēru kodoliem tika izmantoti Bisfenols A (**103**) un 4,4',4''-trihidroksitriphenilmetāns (**104**), kas tika alkilēti ar 2-hlormetanolu. Literatūrā sastopamajos piemēros šādu savienojumu alkilēšana tiek realizēta sārmainā ūdens vidē [123], taču mēģinājumi reakciju atkārtot šādos apstākļos bija neveiksmīgi, jo tika iegūti nepilnīgi funkcionālizēti polifenoli. Rekcija tika realizēta, kā šķīdinātāju izmantojot sausu DMSO. Galaprodukti **108** un **109** tika iegūti, esterificējot dendrimēru izejas savienojumu **105** un **106** brīvās hidroksilgrupas ar karbonskābi **102** dehidratējošā reaģenta DCC un katalītiska DMAP daudzuma klātbūtnē. Lai gan polārie polispirti uzrādīja ļoti zemu šķīdību metilēnhlorīdā, reakcijas veiksmīgai norisei svarīga izrādījās tieši šī šķīdinātāja klātbūtne, jo, veicot reakciju THF vai DMFA vidē, tika izdalīti tikai DCC un **102** pievienošanās produkti. Struktūras- savienojumu īpašību labākai izpratnei tika sintezēts arī molekulārais savienojums **107**.

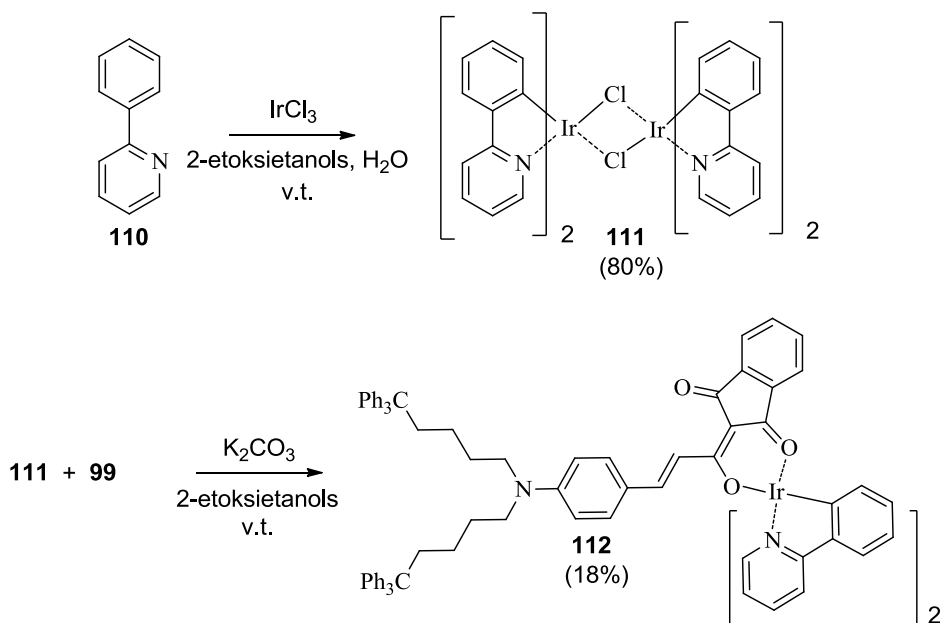


2.24. att. Savienojumu **107-109** iegūšana.

2.4.2. Amorfu fāzi veidojoša Ir(III) organiskā kompleksa sintēze.

Organiskie pārejas metālu kompleksi, tajā skaitā uz Ir(III) bāzētie, pēdējos gados tiek intensīvi pētīti kā augstas efektivitātes gaismu emitējošās komponentes OLED iekārtās [124, 125]. Arī šo savienojumu gadījumā svarīgi materiālu pielietošanas faktori ir to spēja veidot amorfu fāzi un šķīdība, īpaši, ja iekārtu pielietojums nosaka nepieciešamību pēc liela OLED virsmas laukuma, kā tas ir fona apgaismojumam šķidro kristālu displejos un citās lielizmēra apgaismošanas ierīcēs [126]. Šādām vajadzībām iegūstamo emitējošās vielas slāni diodēs uznest ar plaši pielietoto vakuumdepozitēšanas metodi nav racionāli no ekonomiskā viedokļa. Tādu vielu izstrāde, kur pārklājumi tehnoloģiski iegūstami no šķīdumiem, ļauj ievērojami samazināt lielas virsmas organisko apgaismes elementu ražošanas izmaksas. Arī metālu

kompleksu gadījumā, līdzīgi kā polāro hromoforu gadījumā, materiālu cietās fāzes īpašību modifikācija var tikt veikta, tos iestrādājot viesis-saimnieks, polimēru vai amorfu fāzi veidojošās molekulārās sistēmās [127, 128]. Lai noteiktu darbā apskatītā molekulārā dizaina piemērotību arī metālu kompleksa tipa molekulāro stiklu iegūšanai, atbilstoši 2.25. attēlam tika veikta Ir(III) kompleksa **112** sintēze. Sākotnēji atbilstoši literatūrā aprakstītai metodei tika iegūts dimēra tipa komplekss **111** [129]. Vairumā literatūrā aprakstīto gadījumu Ir(III) luminofori tiek iegūti pēc līdzīgas metodikas, kur savienojuma **111** struktūranalogi bāzes klātbūtnē tiek iesaistīti reakcijās ar dažādi aizvietotiem 1,3-diketoniem. Reakcijas gaitā izveidojas 1,3-diketona monoenolāts, kas, sašķeļot hlora-irīdija saiti, pievienojas irīdijam [130]. Kā diketona analogs sintēzei tika izvēlēts iepriekš sintezētais un apskatītais savienojums **99**. Analogiski iepriekšminētajam sintēzes ceļam iegūts komplekss **112**, kam novērojama amorfās fāzes veidošanās. Uz šī savienojuma piemēra izdevās parādīt, ka trifenilaizvietotāju ievadišana veiksmīgi pielietojama arī pārejas metālu kompleksu tipa molekulāro stiklu iegūšanai.

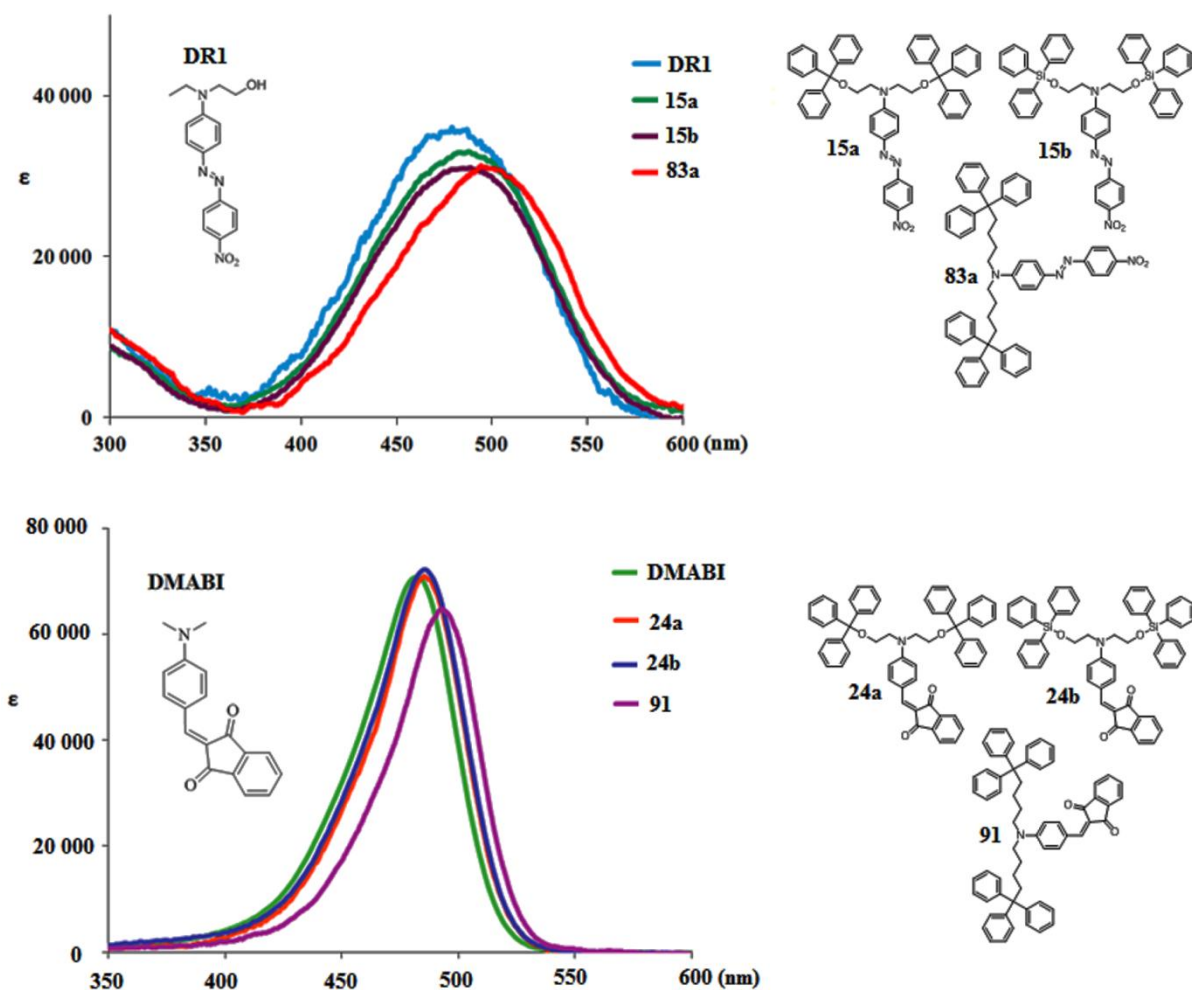


2.25. att. Amorfu fāzi veidojošā Ir(III) kompleksa **112** iegūšana.

2.5. Materiālu termoplastiskās un optiskās īpašības

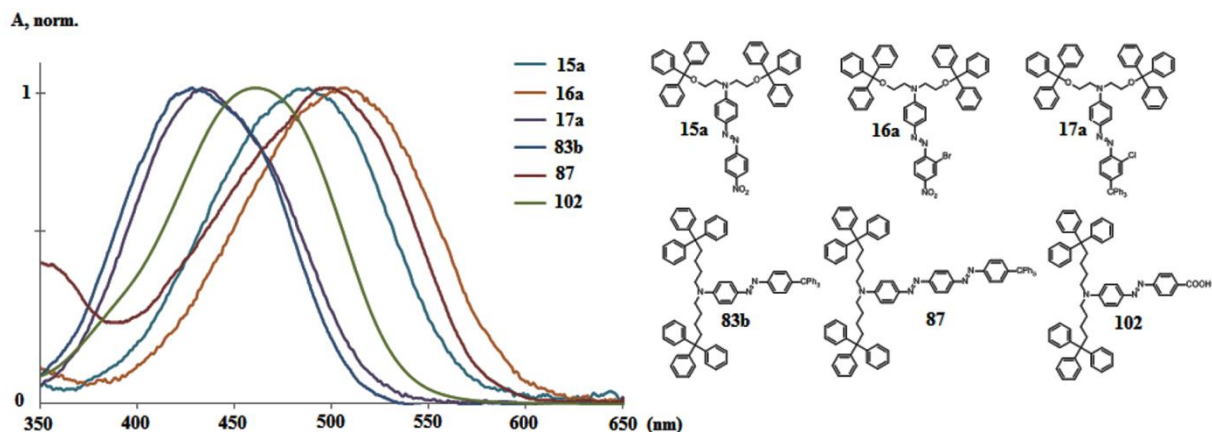
2.5.1. Savienojumu UV-VIS absorbcija

Lai izvērtētu trifenilaizvietotāju iespējamo ietekmi uz hromoforu absorbciju, tika salīdzināti standartvielu **DR1**, N,N-dimetilaminobenzilidēn-indān-1,3-diona (**DMABI**) un identiskus D- π -A hromoforus saturošu sintezēto molekulāro stiklu UV-VIS absorbcijas spektri (2.26. attēls). Redzams, ka abos gadījumos standartvielu, trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- fragmentus saturošo savienojumu spektru līknes praktiski pārklājas, kamēr 1,1,1-trifenilpentil- fragmentu saturošiem savienojumiem (**83a** un **91**) absorbcijas līknes ir nobīdītas bathromi par aptuveni 10 nm. Šāda nobīde ir paredzama gadījumos, ja tiek salīdzināti savienojumi, kas satur N-(2-hidroksietil)- un N-alkil- fragmentus, jo pirmajā gadījumā uz slāpekļa ir nedaudz samazināts negatīvais daļlādiņš skābekļa induktīvā efekta dēļ, un līdz ar to sagaidāma minēto hromoforu absorbcija pie nedaudz īsākiem viļņa garumiem. Taču no vielu strukturālās uzbūves viedokļa bija sagaidāms, ka **DR1** un īpaši **DMABI** absorbcijas līknēm būtu jābūt praktiski identiskām ar tām, kas iegūtas 1,1,1-trifenilpentil- fragmentu saturošo savienojumu gadījumā, jo aizvietotāji pie slāpekļa pēc to elektroniskajām īpašībām abos gadījumos ir līdzīgi. Kā izskaidrojumu novērotajai absorbcijas joslu nobīdei var minēt lokālu vides polaritātes izmaiņu, ko nosaka hromoforam blakus esošie apjomīgie trifenilaizvietotāji. Vides polaritātes izmaiņu var izsaukt arī N-(2-hidroksietil)-grupās esošie polārie skābekļa atomi. Šo faktoru rezultātā var izpausties solvatohromiskas absorbcijas maksimumu nobīdes, kas raksturīgas gan **DR1** [131], gan **DMABI** [132] hromoforiem.

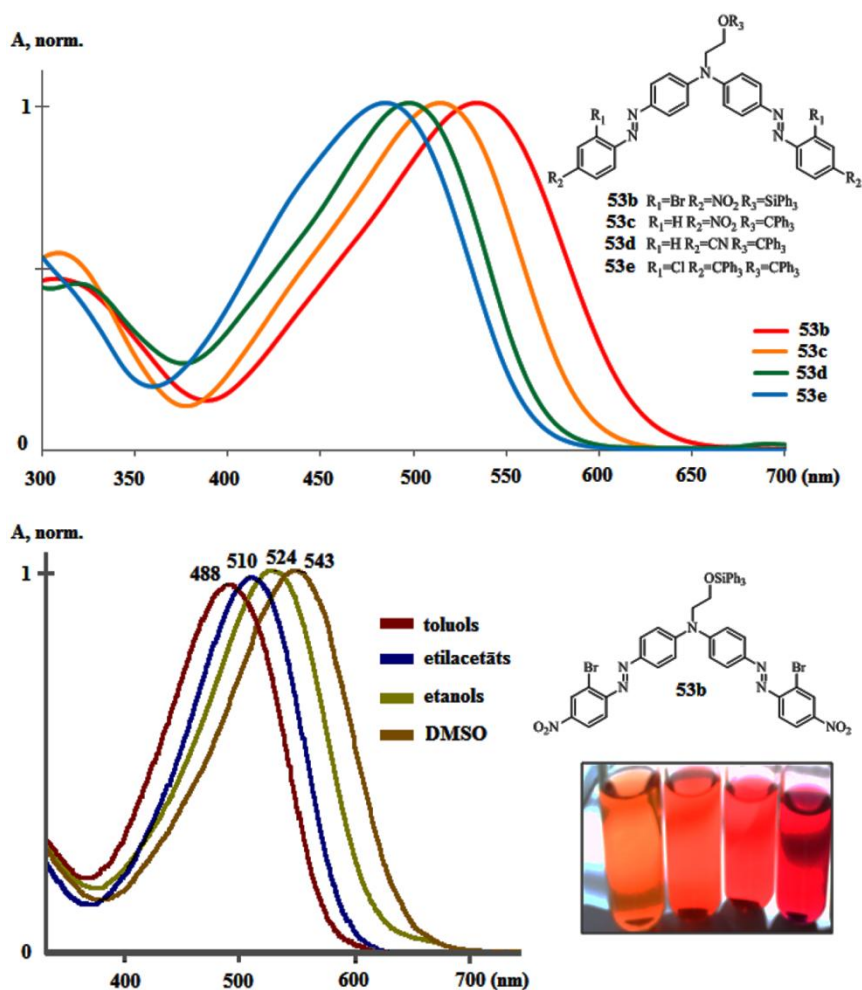


2.26. att. Standarthromoforu **DR1** un **DMABI** UV-VIS absorbcijas spektru salīdzinājums ar to strukturālajiem analogiem (šķīdinātājs CHCl_3).

Atsevišķu sintezēto azohromoforus saturošu savienojumu absorbcijas līknes šķīdumos apkopotas 2.27. attēlā. Visos gadījumos kā hromofora elektrondonorie fragmenti kalpo anilīna N,N -dialkil- atvasinājumi, un galvenais absorbcijas maksimumu batohromās nobīdes faktors ir elektronakceptorā fragmenta spēks. Tādējādi azohromofora 4' pozīcijā izmantoto akceptoru aizvietotāju spēku raksturo sekojoša pieaugoša rinda: $-\text{CPh}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$. Papildus elektronus atvelkošo aizvietotāju ievadīšana 2' pozīcijā, kā paredzams, izsauc batohromu nobīdi, gan $-\text{Cl}$ (skat. **83b** un **17a**), gan $-\text{Br}$ gadījumā (skat. **15a** un **16a**), kad novērojama pat 20 nm nobīde. Salīdzinot savienojumu **26a** un analogisku akceptoru fragmentu saturošo *bis*-azobenzolu **87**, batohromā nobīde sasniedz 75 nm lielumu, kas skaidrojams ar pagarināto konjugācijas tilta garumu.



2.27. att. Uz anilīna bāzes sintezēto azohromoforu UV-VIS absorbcijas līknes (DCM).

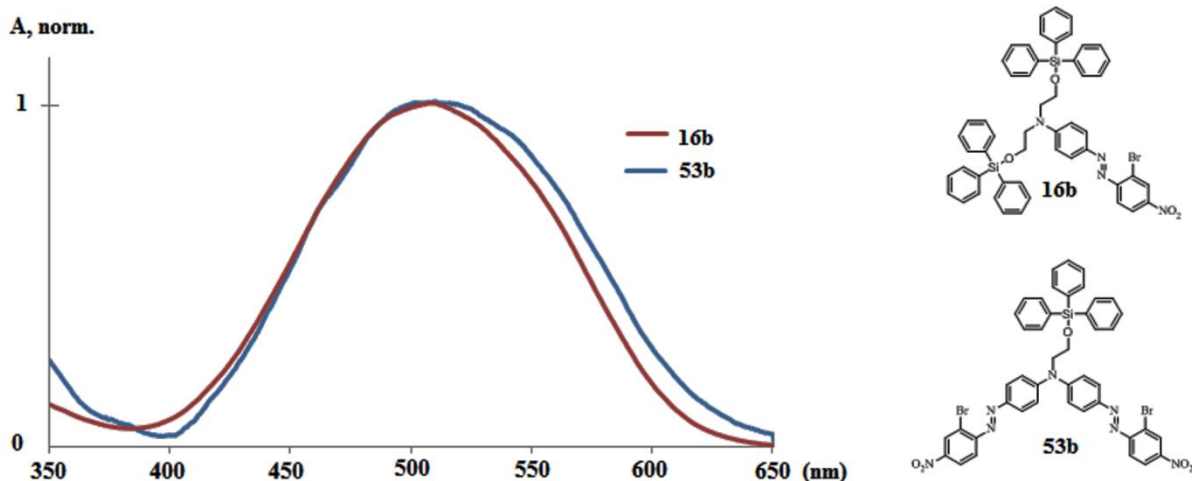


2.28. att. Simetrisku, uz difenilamīna bāzes sintezētu azobenzolu UV-VIS absorbcijas līknes. Atsevišķi ilustrēta savienojuma **53b** absorbcijas līkņu batohromā nobīde, pieaugot šķīdinātāju polaritātei.

Simetrisku *bis*- azofunkcionalizētu difenilamīnu absorbcijas līknes dotas 2.28. attēlā. Atšķirībā no azohromoforiem, kas sintezēti uz anilīna bāzes, *bis*- funkcionalizētiem

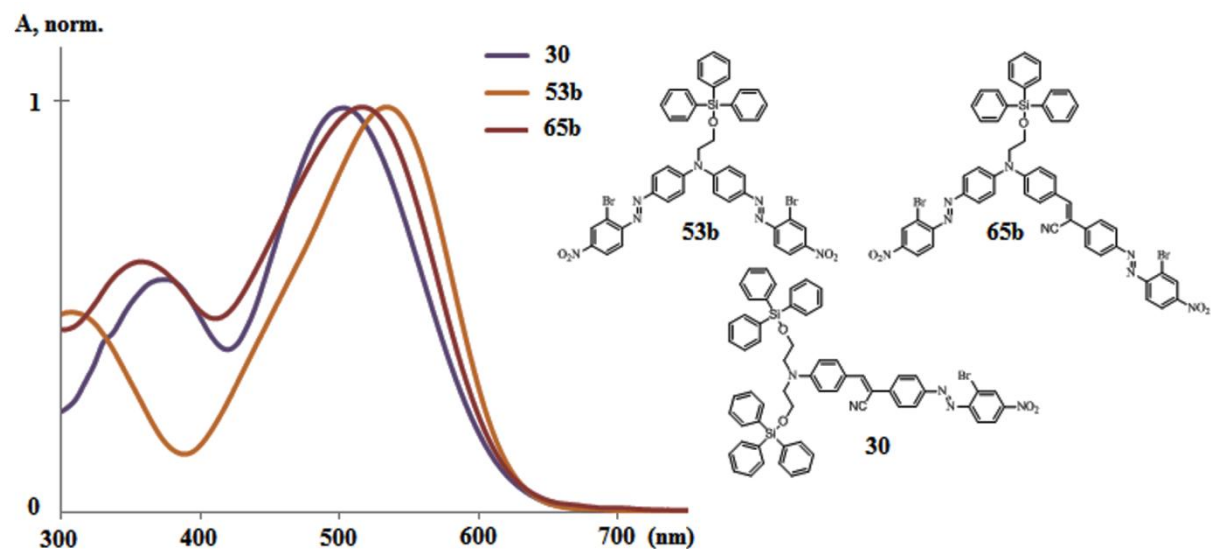
simetriskiem difenilamīna azobenzoliem novērojama izteikta pozitīva solvatohromija, kā tas ilustrēts, par piemēru ņemot savienojuma **53b** UV-VIS absorbcijas līknes dažādās polaritātes šķīdinātājos. Savienojumu **53b-e** gadījumā absorbcijas līknes maksimuma viļņa garuma vērtības bathromo nobīdi nosaka elektronu akceptorās hromofora komponentes spēks ($-\text{CPh}_3 < -\text{CN} < -\text{NO}_2$).

Uz anilīna un difenilamīna bāzēto savienojumu šķīdumu absorbcijas līkņu tiešu salīdzināšanu apgrūtina solvatohromiskie efekti. Tā kā no savienojumu praktiskā pielietojuma viedokļa svarīgi ir to absorbcijas spektri cietajā fāzē, 2.29. attēlā salīdzinātas strukturāli līdzīgo savienojumu **16b** un **53b** plānu filmu UV-VIS absorbcijas līknes. Redzams, ka būtiskas atšķirības redzamajā spektra daļā nav novērojamas, tomēr uz difenilamīna bāzes sintezētajam savienojumam raksturīga neliela absorbcijas joslas paplašināšanās bathromā virzienā.



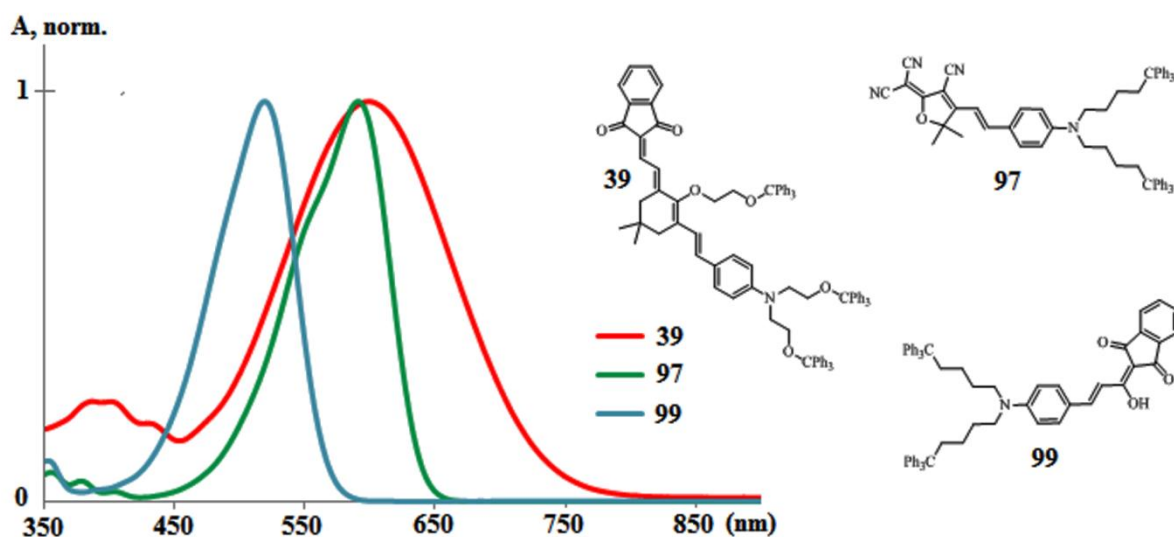
2.29. att. Strukturāli līdzīgus hromoforus saturošo savienojumu **16b** un **53b** cietās fāzes UV-VIS absorbcijas līknes.

2.30. attēlā dota nesimetriskā difenilamīna atvasinājuma **65b** absorbcijas līkne DMFA šķīdumā. Salīdzinot vielas spektru ar savienojumu **30** un **53b** līknēm, kas satur atsevišķus nesimetriskā savienojuma hromoforus, difenilamīna **65b** UV-VIS absorbcijas joslu iespējams interpretēt kā abu šo hromoforu absorbciju summu.



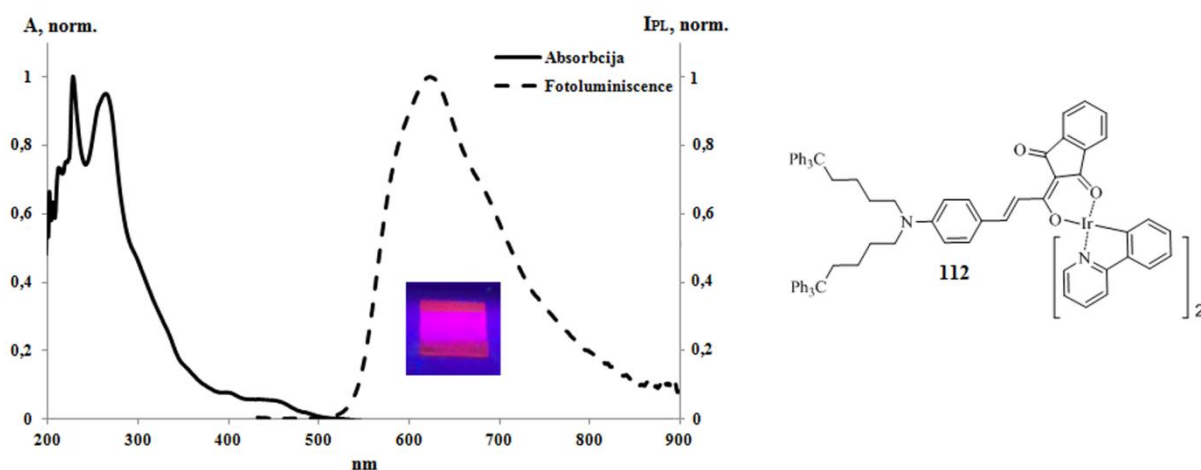
2.30. att. Nesimetriskā difenilamīna atvasinājuma **65b** un strukturāli līdzīgo savienojumu **30** un **53b** absorbcijas līknes (DMFA).

Kā paredzams, absorbcijas maksimumi pie visgarākajiem viļņa garumiem novērojami savienojumiem, kam ievadīts spēcīgs elektronakceptorais fragments, vai ir pagarināta hromofora konjugācijas ķēde (2.31. attēls). Absorbcijas maksimuma vērtība pie visgarākā viļņa garuma 598 nm izmērīta poliēna **39** gadījumā, kam raksturīgs arī vislielākais absorbcijas joslas platums 450-800 nm robežās.



2.31. att. Poliēnu **39**, **97** un tricianofurāna akceptoru saturošā savienojuma **99** absorbcijas līknes (DCM).

2.32. attēlā redzams Ir(III) kompleksa **112** UV-VIS absorbcijas spektrs šķīdumā, kā arī cietās fāzes fotoluminiscences emisijas līkne (ierosinošā viļņa garums 410 nm). Salīdzinot savienojuma **112** un tā izejvielas, 2-cinnamoil-1,3-indāndiona **99** (skat. 2.31. attēlu), starojuma absorbcijas līknes, redzams, ka Ir kompleksēšanās rezultātā izzudusi hromofora **99** spēcīgā absorbcijas josla ar maksimumu pie 518 nm atzīmes. Tas liecina par stipri izmainītu elektronu blīvuma sadalījumu savienojuma konjugētajā π -elektronu sistēmā. Kompleksa **112** emisija cietajā fāzē raksturojama ar platu joslu 500-800 nm robežās ar maksimumu pie 617 nm atzīmes. Tā kā savienojuma sintēzes mērķis darbā bija parādīt trifenilaizvietotāju piemērotību metālu kompleksus saturošu molekulāro stiklu iegūšanai, detalizētāki savienojuma emisijas kinētikas un efektivitātes īpašību pētījumi ir plānoti nākotnē.



2.32. att. Savienojuma **112** UV-VIS absorbcijas līkne šķīdumā (DCM) un cietās fāzes fotoluminiscences emisijas līkne. Attēlota arī ar UV starojumu ierosināta emitējoša plānā materiāla kārtiņa.

Visu sintezēto D- π -A tipa savienojumu UV-VIS absorbcijas maksimumu vērtības un atbilstošie ekstinkcijas koeficienti šķīdumos apkopoti 2.1. tabulā.

Kopumā izvērtējot sintezēto savienojumu gaismas absorbcijas īpašības, var izdarīt dažus secinājumus. Trifenilaizvietotāju ievadīšana hromoforu molekulās izraisa absorbcijas joslu nobīdi 5-10 nm robežās, kas saistāma ar telpiski apjomīgo aizvietotāju izsauktu vides polaritātes maiņu hromofora tuvumā, un, salīdzinot uz anilīna un difenilamīna bāzētu hromoforu absorbciju, difenilamīna atvasinājumi uzrāda izteiktu pozitīvu solvatohromiju, bet to cietās fāzes absorbcijas līknes būtiski neatšķiras.

2.1. tabula

Hromoforu UV-VIS absorbcijas joslu maksimumu viļņa garumu un atbilstošo ekstinkcijas koeficientu vērtības DCM šķīdumā.

Savienojums	λ_{max} , nm	lgε	Savienojums	λ_{max} , nm	lgε
15a	486	4,53	53a	534 ^{DMFA}	4,57
15b	485	4,49	53b	534 ^{DMFA}	4,57
16a	507	4,54	53c	514 ^{DMFA}	4,60
16b	506	4,52	53d	484 ^{DMFA}	4,58
17a	433	4,50	53e	497 ^{DMFA}	4,59
17b	431	4,52	54b	504 ^{DMFA}	4,61
18	504	4,54	62	490	4,49
24a	485	4,85	65a	504	4,71
24b	485	4,85	65b	504	4,71
30	502	4,55	83a	494	4,46
39	598	4,78	83b	427	4,37
43	490	4,55	87	502	4,47
45	489	4,54	91	492	4,78
47a	491	4,82	92	490	4,86
47b	469	4,78	97	591	4,91
47c	453	4,68	99	518	4,96
47d	490	4,81	102	462	4,39
48a	485	4,99	107	455	4,40
48b	471	4,95	108	454	4,47
50	534 ^{DMFA}	4,62	109	455	4,47

2.5.2. Materiālu termoplastiksās īpašības un termiskā stabilitāte

Sākotnēji savienojumu amorfās fāzes veidošanas spēja tika izvērtēta, mēģinot izgatavot plānas, optiski kvalitatīvas materiāla filmas ar rotācijas pārklāšanas metodes palīdzību no koncentrētiem savienojumu šķīdumiem. Atšķirībā no mazšķīstošajiem nemodificētiem hromoforiem, ar tritilaizvietotajiem funkcionalizētiem savienojumi uzrādīja ļoti augstu šķīdību tādos viegli gaistošos, nepolāros šķīdinātājos kā metilēnhlorīds un hloroforms, kas ir īpaši piemēroti iepriekš minētajai filmu pagatavošanas metodikai. Kā piemērotākais šķīdinātājs filmu pagatavošanai tika izvēlēts hloroforms, jo metilēnhlorīda gadījumā atsevišķos gadījumos novērojama pārāk strauja šķīdinātāja iztvaikošana, kas izsauc nelīdzenas virsmas plāno kārtiņu veidošanos. Pagatavojot amorfus paraugus, pēc to optiskās kvalitātes tika izvērtēta iegūto paraugu piemērotība optiskiem pētījumiem, un neapmierinoša rezultāta gadījumā tālāki pētījumi ar konkrētajām vielām netika veikti. Amorfo fāzi veidojošiem savienojumiem tika veikta tālāka termogravimetriskā un diferenciāli skenējošā kalorimetriskā (DSC) analīze, lai noteiktu sadalīšanās un stiklošanās temperatūru vērtības, kā arī novērtētu stiklveida fāzes stabilitāti. Veikto eksperimentu rezultāti ir apkopoti 2.2. tabulā.

No iegūtajiem datiem ir secināms, ka atkarībā no izmantotā trifenilaizvietotāja tipa: trifenilmetoksi-, trifenilsililoksi- vai 1,1,1-trifenilpentil-, būtiski mainās iegūto materiālu termoplastiskās īpašības. Kā galvenā atšķirība starp šiem fragmentiem jāmin ar trifenilmetoksi- grupām funkcionalizēto savienojumu samazinātā amorfās fāzes veidošanas spēja un stabilitāte. Visos gadījumos, kuros paraugi neveidoja stiklveida fāzi vai strauji kristalizējās (**16a**, **18**, **53a**, **65a**), tika izmantots tieši šis funkcionālais fragments.

Šādu materiāla īpašību kopsakarību apstiprina arī uzņemtās DSC termogrammas. Stiklveida savienojumu termoplastisko īpašību analizēšanai tika izmantota divu etapu procedūra, kurā analizējamais paraugs tika sākotnēji uzsildīts līdz temperatūrai, kas pārsniedz tā kušanas punktu, vai gadījumos, kad savienojumu kušana netika fiksēta, līdz to sadalīšanās procesu detektējamajai sākumtemperatūrai. Pēc tam iegūtais kausējums tika strauji atdzesēts, un sildīšana tika atkārtota. Pirmā sildīšanas līkne raksturo tāda parauga īpašības, kas izgulsnēšanas vai kristalizācijas rezultātā izdalīts no šķīduma vides, kamēr otrā- strauji atdzesēta kausējuma īpašības.

2.2. tabula

Materiālu amorfās fāzes veidošanas spēja un izmērītās stiklošanās, sadalīšanās un citu konstatēto fāžu pāreju temperatūru vērtības.

Savienojums	T _g , °C	Citas DSC termogrammās konstatētās fāžu pārejas ^a	T _{sadal.} , °C
15a	75	(1): (210° C, T _m)	292
15b	51	(1): (152° C, T _m) (158° C, T _c) (162° C, T _m)	295
16a	- ^c	-	-
16b	53	(1): (83° C, T _m) (105° C, T _c) (145° C, T _m)	315
17a	- ^b	-	300
17b	71	(1): (167° C, T _m)	330
18	- ^c	-	-
24a	88	(1): (198° C, T _c) (249° C, T _m); (2): (170° C, T _c) (249° C, T _m)	330
24b	62	(1): (165° C, T _m) (168° C, T _c) (181° C, T _m)	340
30	67	(1): (167° C, T _m)	295
39	108	-	253
47a	98	-	242
47b	112	-	248
47c	108	-	238
47d	100	-	240
48a	113	-	241
48b	121	(1): (186° C, T _m)	245
53a	110	-	250
53b	49	(1): (137° C, T _m)	240
53c	101	(1): (186° C, T _m)	248
53d	103	(1): (178° C, T _m)	245
53e	109	-	245
56	65	-	241
65a	- ^c	-	-
65b	65	(1): (154° C, T _m)	240
77	90	(1): (257° C, T _m); (2): (172° C, T _c) (235° C, T _m)	316
83a	73	(1): (185° C, T _m)	320
83b	89	(1): (171° C, T _m)	355
87	93	-	331
91	81	-	298
92	96	-	290
97	108	-	279
99	83	-	252
102	107	(1): (216° C, T _m)	240
107	67	-	267
108	- ^b	-	295
109	104	-	313

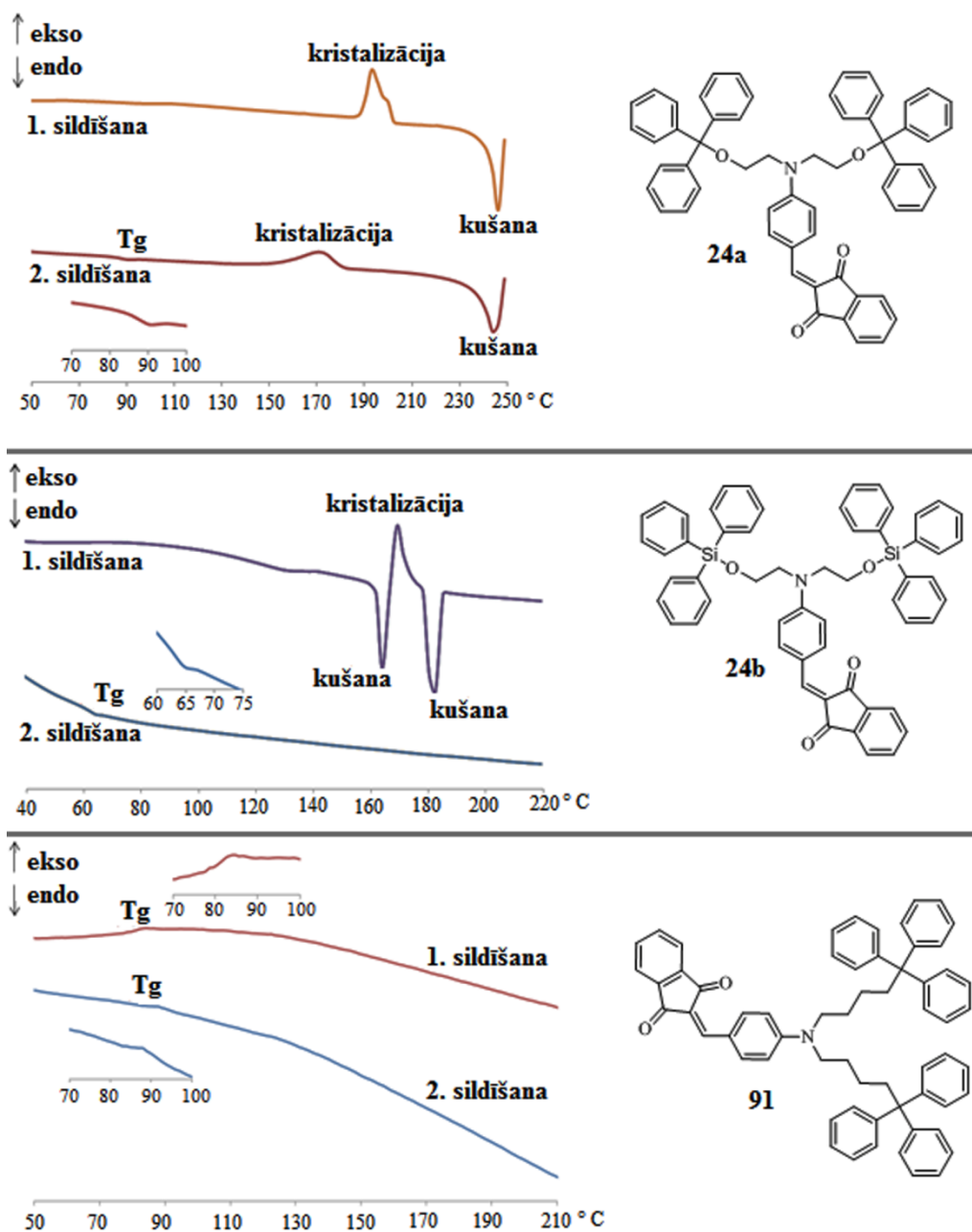
^a Fāžu pārejas (kušana- T_m, kristalizācija- T_c) pie pirmās **(1)** un otrās **(2)** sildīšanas.

^b Stiklošanās temperatūras signālu DSC termogrammās neizdevās konstatēt.

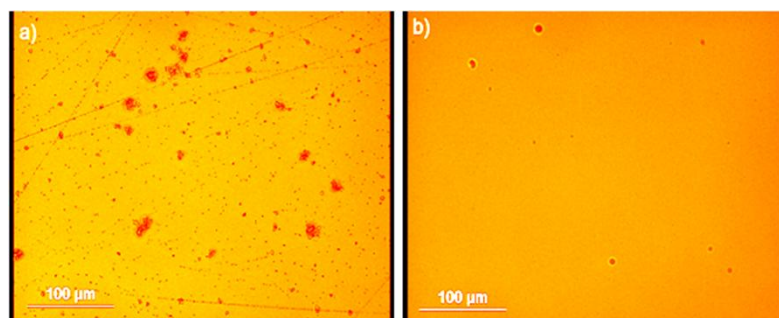
^c Savienojums amorfo fāzi neveido.

2.33. attēlā dotas atšķirīgus trifenil- aizvietotājus saturošu benzydilēn-1,3-indāndiona atvasinājumu **24a,b** un **91** DSC līknes. Trifenilmetoksi- aizvietotājus saturošā savienojuma **24a** gadījumā pirmās sildīšanas laikā konstatējama spontāna kristalizācija pie 198° C temperatūras un sekojoša kristāliskās fāzes kušana. Otrās sildīšanas laikā termogrammā novērojams amorfai fāzei raksturīgais T_g pīķis, tomēr, paaugstinot temperatūru, arī šinī gadījumā novērojama kristalizācija, šoreiz pie 170° C temperatūras. Šāds spontāns process liecina par izteiktu amorfās fāzes termodinamisko nestabilitāti un molekulu tieksmi kristalizēties, kas realizējas, tiklīdz tiek sasniegta pietiekama molekulu mobilitāte pieaugošā siltumkustīguma dēļ. Atšķirīga situācija vērojama trifenilsililoksi- grupas saturošā savienojuma **24b** gadījumā. Pirmās sildīšanas laikā novērojama sākotnēja kristāliskās fāzes kušana, tūlītēja polimorfiskās kristāliskās formas kristalizācija un sekojoša tās kušana. Jāpiemin, ka analogiskas polimorfiskas fāzu pārejas raksturīgas arī citiem uz anilīna bāzes sintezētajiem trifenilsililoksi aizvietotājus saturošajiem savienojumiem, piemēram, **15b** un **16b**. Materiāla **24b** otrās sildīšanas laikā DSC līknē konstatējams tikai T_g pīķis, kas ir raksturīgi stabiliem stiklveida savienojumiem. 1,1,1-Trifenilpentil- grupu saturošā savienojuma **91** gadījumā gan pirmā, gan otrā sildīšana neuzrāda kristāliskās fāzes klātbūtni, un abos gadījumos konstatējams tikai T_g signāls, kas liecina par dotā savienojuma palielināto amorfās fāzes stabilitāti un tā pazemināto tieksmi kristalizēties.

No DSC mērījumu rezultātiem izdarītais secinājums par savienojuma **24a** amorfās fāzes zemo stabilitāti apstiprinājās arī praksē, jo uzglabāšanas laikā tika novērota šīs vielas paraugu kristalizācija. Attēlā 2.34. doti no vielām **24a,b** izgatavotu plānu filmu optikā mikroskopa attēli. Pirms apskates paraugi tika 1 mēnesi uzglabāti istabas temperatūrā, un ir redzams, ka savienojuma **24a** gadījumā novērojama kristālu veidošanās, kamēr savienojums **24b** ir pilnībā saglabājis amorfo fāzi. Analogiska paraugu kristalizācija tika konstatēta arī trifenilmetoksi- grupas saturošo savienojumu **15a**, **53c,d,e** gadījumā. Tomēr, izmantojot šo funkcionālo fragmentu, tika iegūta arī virkne stabili stiklveida materiālu **17a**, **39**, **47a-d**, **48a,b**, kas DSC analīzēs neuzrādīja kristāliskās fāzes klātbūtni pat pirmās sildīšanas laikā. Dotie savienojumi raksturojami vai nu ar papildus trifenilmetil- grupas klātbūtni molekulā (**17a**, **39**), kas telpiski kavē molekulu spēju sapakoties cietajā fāzē, vai sarežģītu ģeometrisku formu un palielinātu molmasu (**47a-d**, **48a,b**), faktoriem, kas veicina amorfās fāzes veidošanās spēju.

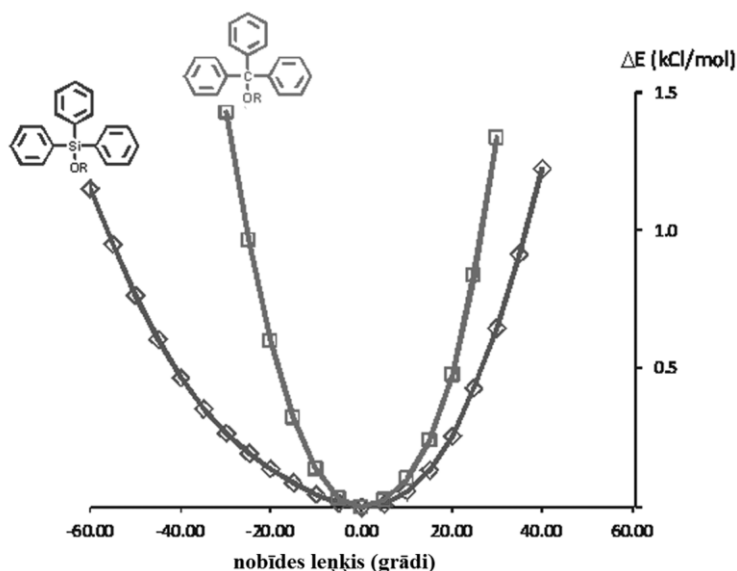


2.33. att. Benzilidēn-1,3-indāndiona atvasinājumu **24a,b** un **91** DSC termogrammas.



2.34. att. Optiskā mikroskopa attēli no savienojumiem **24a** (a) un **24b** (b) izgatavotām plānām filmām, kas uzglabātas 1 mēnesi.

Ievērojamā atšķirība starp trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- funkcionālo fragmentu ietekmi uz materiālu īpašībām skaidrojama ar palielināto silīcija atoma telpisko izmēru, kā arī atšķirīgajiem saišu garumiem šajos aizvietotājos, attiecīgi Si-C_{Ph} (1.884 Å) un C-C_{Ph} (1.544 Å). Šo atšķirību rezultātā trifenilsililoksi aizvietotājā ir ievērojami atvieglota fenilgredzenu rotācija, kas palielina savienojuma konformacionālo brīvību un sekojoši to spēju veidot amorfo fāzi. Šādu pieņēmumu apstiprina arī kvantu ķīmiskie aprēķini¹, kuros tika konstatēts, ka pie vienādiem enerģētiskajiem apstākļiem fenilgredzenu rotācijas brīvības pakāpe trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- funkcionālajos fragmentos var atšķirties par vairākiem desmitiem grādu (2.35. attēls). Palielinātā konformacionālā brīvība var tikt uzskatīta par cēloni arī konstatētajām polimorfiskajām kristāliskajām formām trifenilsililoksi- atvasinājumu DSC termogrammās.

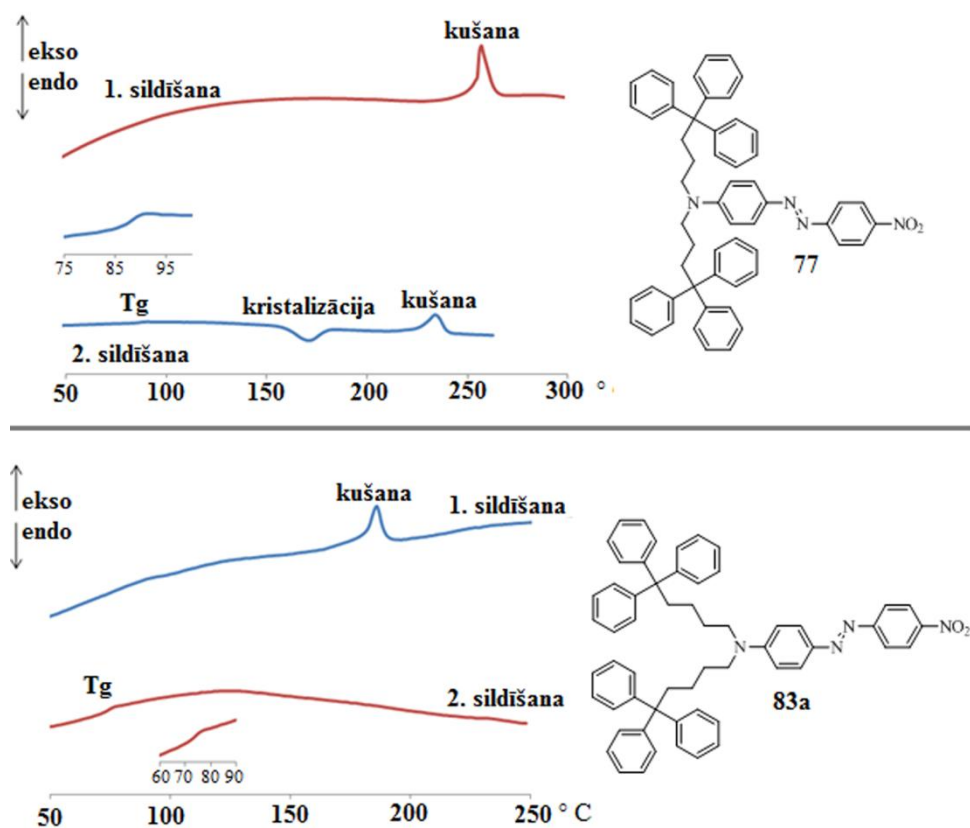


2.35. att. Trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- grupu fenilgredzenu rotācijas potenciālās enerģijas līknes (aprēķinātas ar RHF 6-31G(p,d) simulāciju). Nobīdes leņķis atbilst CPh₂-CPh₁-C-O vai CPh₂-CPh₁-C-O torsijas leņķa novirzei no enerģētiski izdevīgākā līdzsvara stāvokļa.

2.36. attēlā dotas savienojumu **77** un **83a** DSC līknes. Pirmajā gadījumā kā amorfās fāzes veidošanos veicinošā grupas ir izmantots 1,1,1-trifenilbutil-, bet otrajā- 1,1,1-trifenilpentil- fragments. Kā redzams no līknēm, abos gadījumos ir novērojama kristāliskās fāzes klātbūtne pie pirmās sildīšanas. Otrās sildīšanas laikā abām vielām konstatējama stiklošanās temperatūra, taču savienojuma **77** gadījumā līdz ar temperatūras paaugstināšanu

¹ Aprēķini veikti LU CFI *Dr.phys.* Mārtiņa Rutka vadībā (skat. 1. pielikumu).

novērojama materiāla kristalizācija, kas liecina par amorfās fāzes zemo stabilitāti. Turklāt atšķirībā no visiem citiem trifenilaizvietotājus saturošajiem materiāliem savienojums **77** uzrādīja zemu šķīdību nepolāros šķīdinātājos. Tā plānu filmu izdevās izgatavot no DMFA šķīduma, tomēr tā strauji kristalizējās. Šādu materiāla īpašību variāciju, salīdzinājumā ar iepriekš apskatītajiem savienojumiem, var izskaidrot ar 1,1,1-trifenilalkil- grupu specifiskajām īpašībām. Tā kā stēriski apjomīgajai trifenilmetilgrupai, atšķirībā no iepriekš apskatītajiem trifenilmetoksi- un trifenilsililoksi- aizvietotājiem, skābekļa atoma vietā blakus atrodas sp^3 hibridizēts oglekļa atoms, izpaužas spēcīga stēriska mijiedarbība starp fenilgredzeniem un pie blakus esošā oglekļa esošajiem aizvietotājiem. Šāds efekts ir aprakstīts literatūrā, kur pētīti trifenilmetāna atvasinājumu kristalogrāfiskie dati. 1,1,1-Trifeniletāna kristālu struktūras pētījumu rezultātā tika konstatēts, ka starp metilgrupas ūdeņražiem un uz blakus esošā oglekļa fenilgredzeniem ir spēcīga stēriska mijiedarbība, kas ierobežo gan fenilgredzenu, gan metilgrupas iespējamo konformacionālo rotāciju [133]. Turklāt stēriskās mijiedarbības minimalizācijas rezultātā tiek nedaudz pagarināta C-C saite starp trifenilmetilgrupas C atomu un blakus esošo metilgrupas C atomu no standarta garuma 1,541 līdz 1,553 Å. Salīdzinājumam, trifenilmetāna gadījumā, kur blakus tritilgrupai atrodas telpiski nelielais ūdeņradis, kristalizācijas rezultātā tiek iegūtas divas polimorfiskas kristālu formas, kas liecina par paaugstinātu savienojuma konformacionālo brīvību [134]. Šādas struktūras īpašības izskaidro savienojuma **77** samazināto šķīdību un vājo amorfās fāzes veidošanas spēju, jo molekula ir konformacionāli mazkustīga, kas atvieglo kristalizācijas procesu norisi. Kā parāda savienojums **83a**, pagarinot alifātiskā C-C tiltiņa garumu starp trifenilmetilgrupu un hromoforu par vienu oglekļa atomu, tiek ievērojami izmainītas materiāla īpašības. Pieņemot to, ka trifenilaizvietotājs saglabā savu konformacionālo mazkustīgumu, amorfās fāzes veidošanās spēja tiek uzlabota pateicoties savienojošā C-C tiltiņa palielinātajai lokanībai. No tā secināms, ka 1,1,1-trifenilalkil- aizvietotājus saturošos amorfos materiālos trifenilmetil- grupas galvenā funkcija ir telpiski bloķēt polāro hromoforu spēju pietiekami satuvoties kristalizācijas procesu veiksmīgai norisei, savukārt stiklveida fāzes veidošanai nepieciešamo konformacionālo brīvību nodrošina hromoforu un trifenilmetil aizvietotājus savienojošais lokanais alifātiskais tiltiņš.

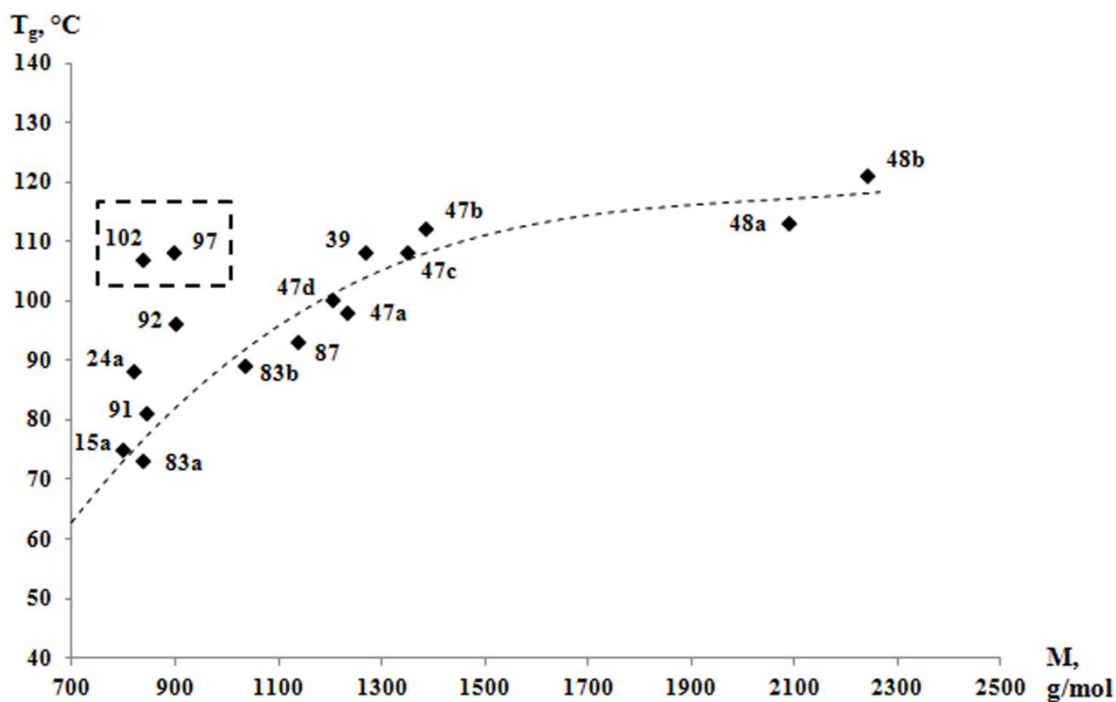


2.36. att. Savienojumu **77** un **83a** DSC līknes.

Analizējot 2.2. tabulā apkopotās T_g skaitliskās vērtības, no savienojumu ķīmisko struktūru kopsakarību viedokļa, pirmkārt, jāmin būtiski pazeminātā stiklošanās temperatūra savienojumiem, kuros izmantota trifenilsililoksi- grupa. Salīdzinot vienādus hromoforus saturošo savienojumu **15a,b**, **24a,b** un **53a,b** pārus, redzams, ka T_g vērtība tiem atšķiras par 24, 26 un 61° C. Tas skaidrojams ar iepriekš minēto trifenilsililoksi- fragmentu palielināto konformacionālo brīvību, kas ir viens no stiklošanās temperatūru pazeminošajiem molekulārajiem parametriem (skat. 1.34. vienādojumu). Savukārt 1,1,1-trifenilpentil- un trifenilmetoksi- fragmentus saturošie materiāli uzrāda skaitliski tuvas T_g vērtības.

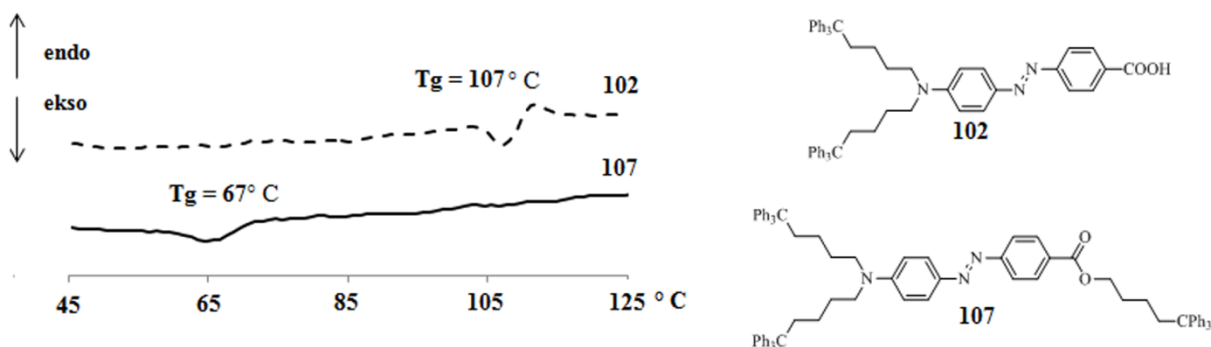
Apskatot strukturāli līdzīgus molekulāros stiklus, novērojama sakarība starp savienojumu molmasām un to stiklošanās temperatūru vērtībām, kas nosaka, ka molmasas palielināšana paaugstina T_g . Minētā sakarība trifenilmetoksi- un 1,1,1-trifenilpentil- fragmentus saturošajiem savienojumiem grafiski dota 2.37. attēlā. Sākotnēji novērojama salīdzinoši strauja molmasas pieauguma izsaukta T_g vērtības celšanās 800-1500 g/mol apgabalā, taču tālākas molekulu masas pieaugšanas rezultātā notiek līknes izlīdzināšanās un stiklošanās temperatūras lēna tuvošanās savam piesātinājuma līmenim 110-120° C robežās,

kas varētu norādīt uz dotās materiālu klases maksimāli sasniedzamo stiklošanās temperatūras vērtību.



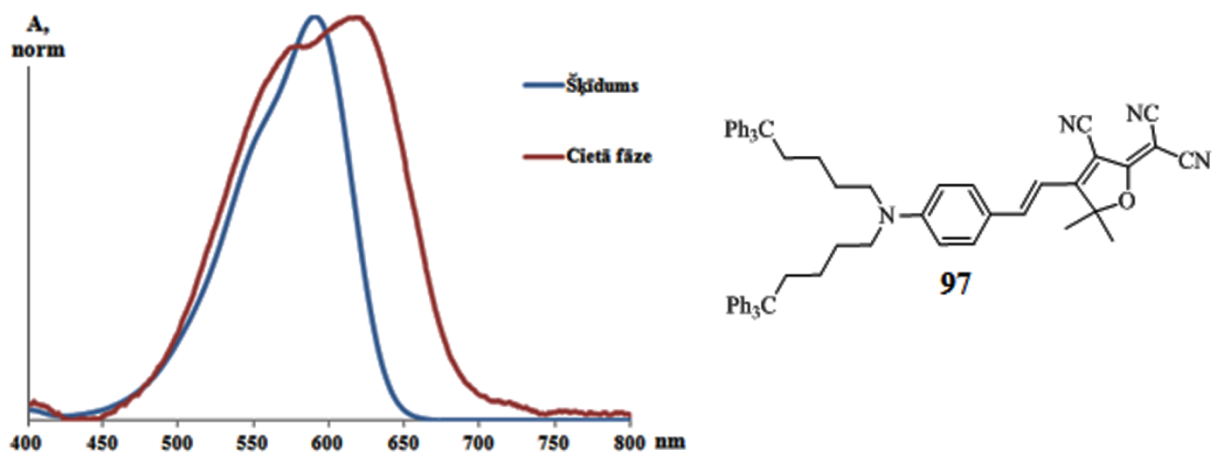
2.37. att. Savienojumu molmasu un stiklošanās temperatūras vērtību korelācija.

Taču ir novērojamas arī novirzes, konkrēti, savienojumu **102** un **97** gadījumā, kuri uzrāda to relatīvi zemajai molmasai negaidīti augstas T_g vērtības (2.37. attēls). Minētos izņēmumus var izskaidrot ar konkrēto savienojumu strukturālajām īpatnībām. Savienojuma **102** gadījumā iespējama starpmolekulāra ūdeņraža saišu veidošanās azohromoforā esošās karboksil- grupas dēļ, kas apgrūtina molekulu siltumkustību, un līdz ar to paaugstina T_g vērtību. Par to liecina arī fakts, ka esterificējot savienojumu **102**, iegūtais esters **107** uzrāda ievērojamu T_g vērtības pazemināšanos par 40°C (2.38. attēls).



2.38. att. Savienojuma **102** un tā esterificētā struktūranaloga **107** stiklošanās temperatūru salīdzinājums.

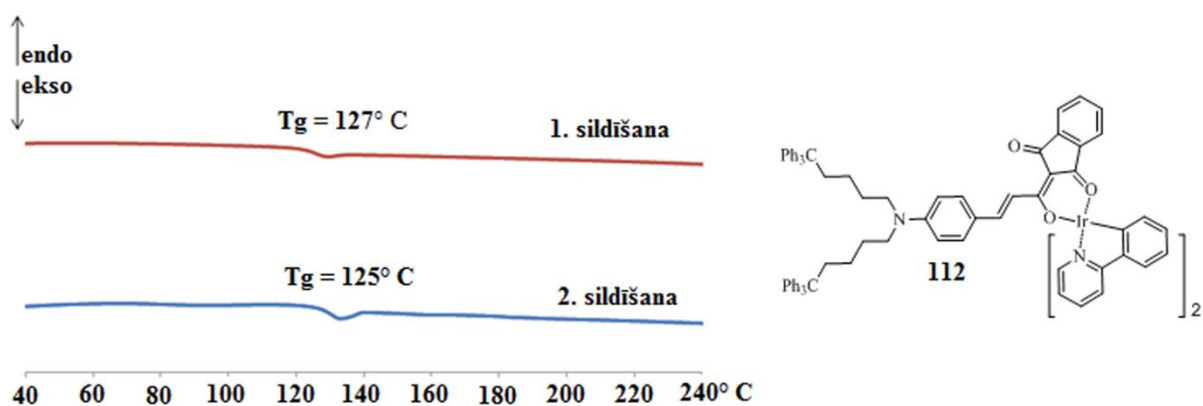
Starpmolekulāru agregātu veidošanās ir iemesls arī materiāla **97** paaugstinātajai stiklošanās temperatūrai. Pēc kvantu ķīmiskajiem aprēķiniem savienojumam **97** piemīt augsts dipola moments- 18,3 D, kas, salīdzinājumam, ir aptuveni 2 reizes lielāks kā savienojumam **83a** un 4 reizes lielāks kā savienojumam **91**. Tas nosaka, ka starp hromofora molekulām iespējama stipra dipola-dipola sadarbība, un ir sagaidāma antiparalēlu dimēru izveide. Šāda agregātu veidošanās ir aprakstīta analogisku hromoforu saturošu savienojumu kristalogrāfiskajos pētījumos [135], un uz to norāda arī materiāla šķīduma un cietās fāzes UV-VIS absorbcijas līkņu salīdzināšana (attēls 2.39.). Cietās fāzes spektrā novērojama absorbcijas līknes paplašināšanās un ievērojama batohromiskā nobīde, kas liecina par izteiktu starpmolekulāru hromoforu sadarbību, kā rezultātā notiek hromofora π -elektronu sistēmas enerģētisko līmeņu izmaiņas.



2.39. att. Savienojuma **97** UV-VIS absorbcijas līknes DCM šķīdumā un cietajā fāzē.

Salīdzinājumā ar savienojumiem, kas satur anilīna elektrondonoro fragmentu, uz difenilamīna bāzes sintezētie materiāli **53a-e** uzrāda salīdzinoši augstākas T_g vērtības. Vadoties no literatūras aprakstā minētā vienādojuma (1.34), šis novērojams skaidrojams ar telpiski apjomīgā un konformacionāli mazkustīgā bis-difenilamino azobenzola klātbūtni molekulā. Šāda „cieta” molekulārā fragmenta klātbūtne palielina enerģētisko barjeru, kas molekulai stiklveida fāzē jāpārvar, lai notiktu liela mēroga masas pārnese procesi.

Attēlā 2.40. dotas Ir(III) kompleksa **112** DSC līknes pie pirmās un otrās sildīšanas. Abos gadījumos kā vienīgais signāls ir novērojams stiklošanās temperatūras pīķis, kas liecina par materiāla amorfās fāzes stabilitāti. Turklāt fiksētā T_g vērtība ir visaugstākā starp sintezētajiem savienojumiem. Līdz ar to secināms, ka trifenilaizvietotāju ievadīšana molekulā ir veiksmīgi pielietojama arī amorfā fāzi veidojošu organisku pārejas metālu kompleksu iegūšanai.

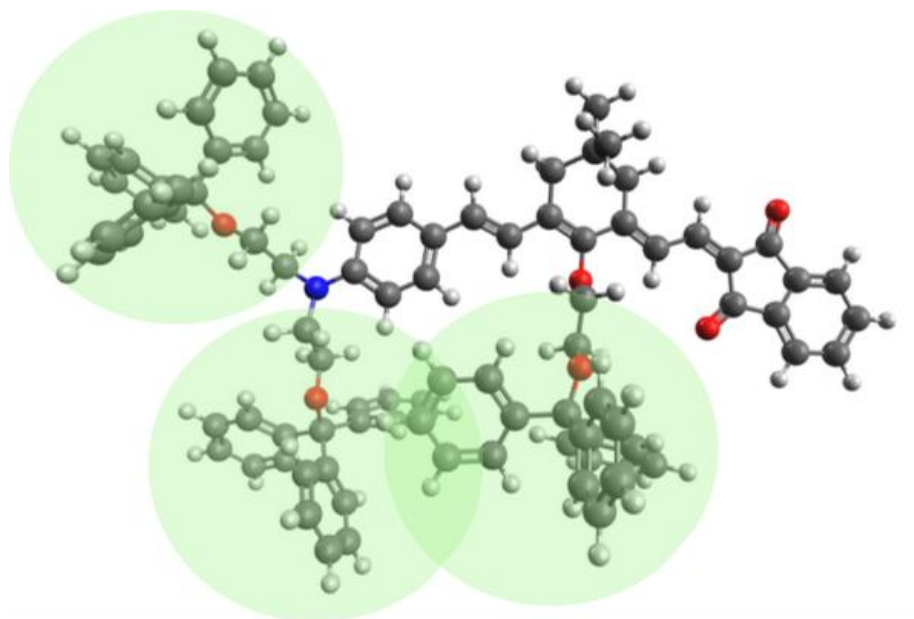


2.40. att. Ir(III) kompleksa **112** DSC līknes.

Tabulā 2.2. apkopotās materiālu sadalīšanās temperatūras ir fiksētas ar termogravimetriskās metodes palīdzību un apraksta punktu, kurā fiksējama parauga masas samazināšanās sākšanās. Materiāli uzrāda termisko noturību 240-340° C robežās, kas ir pietiekami augsta to praktiskajai pielietošanai fotonikas iekārtās.

2.5.3. Sintezēto savienojumu nelineāri optiskās īpašības

Kā minēts literatūras apskatā, NLO aktivitāte piemīt materiāliem, kas satur augstas hiperpolarizējamības polāri sakārtotus organiskos hromoforus. Abu šo nosacījumu vienlaicīga izpilde gan ir apgrūtināta, jo polāri savienojumi cietajā fāzē tiecas kārtoties centrosimetriski, un to dipolu sadarbība var kavēt orientācijas procesu. 2.41. attēlā dota savienojuma **39** ar kvantu ķīmisko aprēķinu palīdzību optimizētās struktūras 3D vizualizācija. Kā redzams, apjomīgās, pseidosfēriskās un nepolārās trifenilmetil grupas rada telpisku barjeru, kas var kavēt molekulu agregāciju cietajā fāzē, atvieglojot eklektiskā lauka orientācijas procesu, un sekojoši paaugstinot materiāla NLO efektivitāti. Šāda darbā sintezēto materiālu strukturālā īpašība ir saskaņā ar literatūrā bieži lietoto izolējošo grupu principu [30], kas padara tos perspektīvus nelineāri optisko īpašību pētījumiem.



2.41. att. Savienojuma **39** struktūras 3D vizualizācija. Ar sfērām izceltas trifenilmetilgrupas.

Materiālu NLO īpašību raksturošana tika veikta, nosakot to otrās kārtas nelineāri optiskā koeficienta d_{33} vērtību pēc Maker Fringe metodes ar ārēju elektrisko lauku orientētos paraugos, kā arī veicot ģeometriski optimizētu struktūru kvantu ķīmiskos aprēķinus hiperpolarizējamības un dipola momentu raksturošanai. Minētie mērījumi tika veikti Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Fotonikas materiālu fizikas nodaļas Organisko materiālu laboratorijā Dr.phys. Mārtiņa Rutka vadībā. Mērījumu rezultāti apkopoti 2.3. tabulā, kur dotas hiperpolarizējamības $\beta_{(0)}$, dipola momenta μ un nelineāri optiskā koeficienta d_{33} vērtības pie eksperimentāli noteiktās frekvences ($d_{33(532)}$), kā arī šī parametra aproksimācija uz

nulles frekvenci ($d_{33(0)}$). Tabulā dota arī cietās fāzes UV-VIS absorbcijas maksimuma vērtības un lielums T_{SHI50} , kas raksturo, pie kādas temperatūras sākotnējā materiāla otrās harmonikas ģenerācijas intensitāte (SHI) samazinās par 50%.

2.3. tabula

Materiālu molekulāro parametru kvantu ķīmisko aprēķinu un eksperimentāli noteiktās cietās fāzes NLO īpašību vērtības

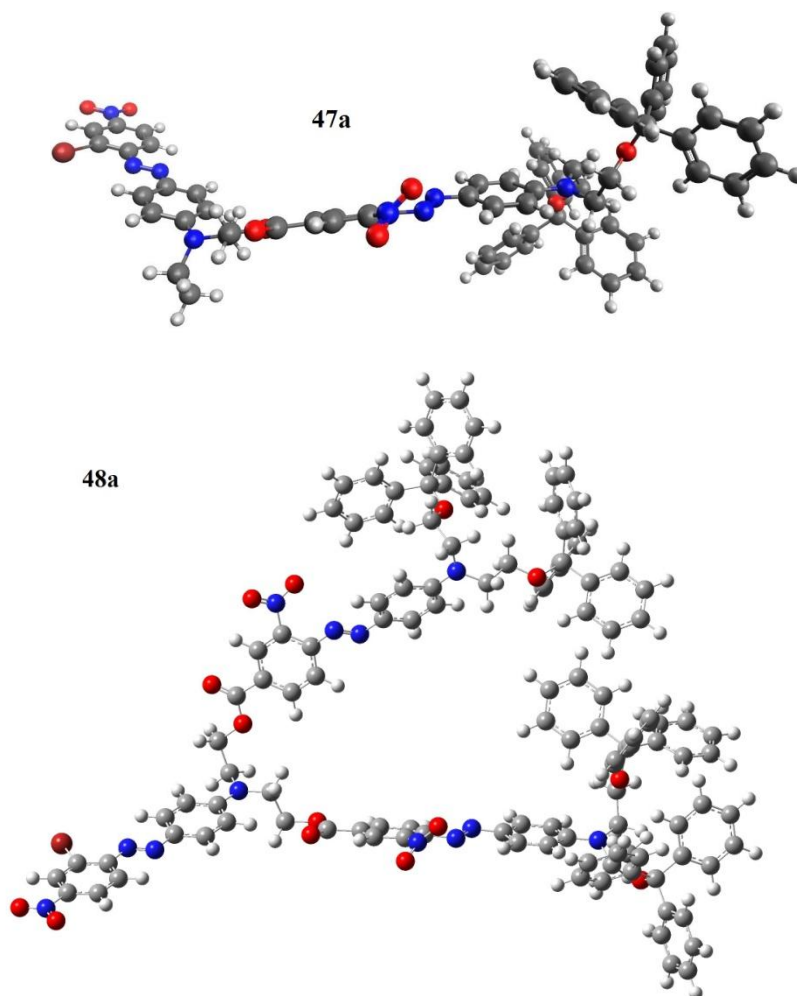
Savienojums	$\beta_{(0)}$, 10^{-30} esu ^a	μ , D ^a	$d_{33(532)}$, pm·V ⁻¹	$d_{33(0)}$, pm·V ⁻¹	T_{SHI50} , °C	λ_{max} , nm
DR19	55,0	9,3	-			
15a	56,5	9,2	- ^b			490
15b	56,9	9,5	83,5	10,7	52	487
16b	64,7	9,4	213,8	13,9	53	509
17a	13,5	2,6	9,5	2,6	84	437
17b	6,0	2,1	11,5	3,1	56	438
DMABI	38,9	4,3	-			
24a	39,9	2,8	26,4	2,6	85	490
24b	41,4	3,1	78,2	9,6	56	489
39	63,9	3,3	25,3	5,1	76	606
47a	55,6	9,7	28,8	2,6	74	500
47c	47,4	7,7	24,6	4,3	101	470
47d	51,4	9,9	49,6	4,3	90	501
48a	89,6	15,9	25,1	2,8	99	492
53b	21,5	6,8	69,2	4,3	50	510
83a	40,3	9,8	117	11,0	66	499
83b	20,1	2,6	10,8	3,0	73	435
87	32,7	2,8	24,2	1,9	92	499
91	31,0	4,0	133,1	12,1	74	501
92	27,7	3,1	57,4	6,2	75	491
97	60,1	18,3	24,9	5,7	86	619
99	- ^c					

^a Kvantu ķīmisko aprēķinu rezultāti.

^b Paraugi kristalizējās orientēšanas procedūras laikā.

^c NLO aktivitāte savienojumam netika novērota.

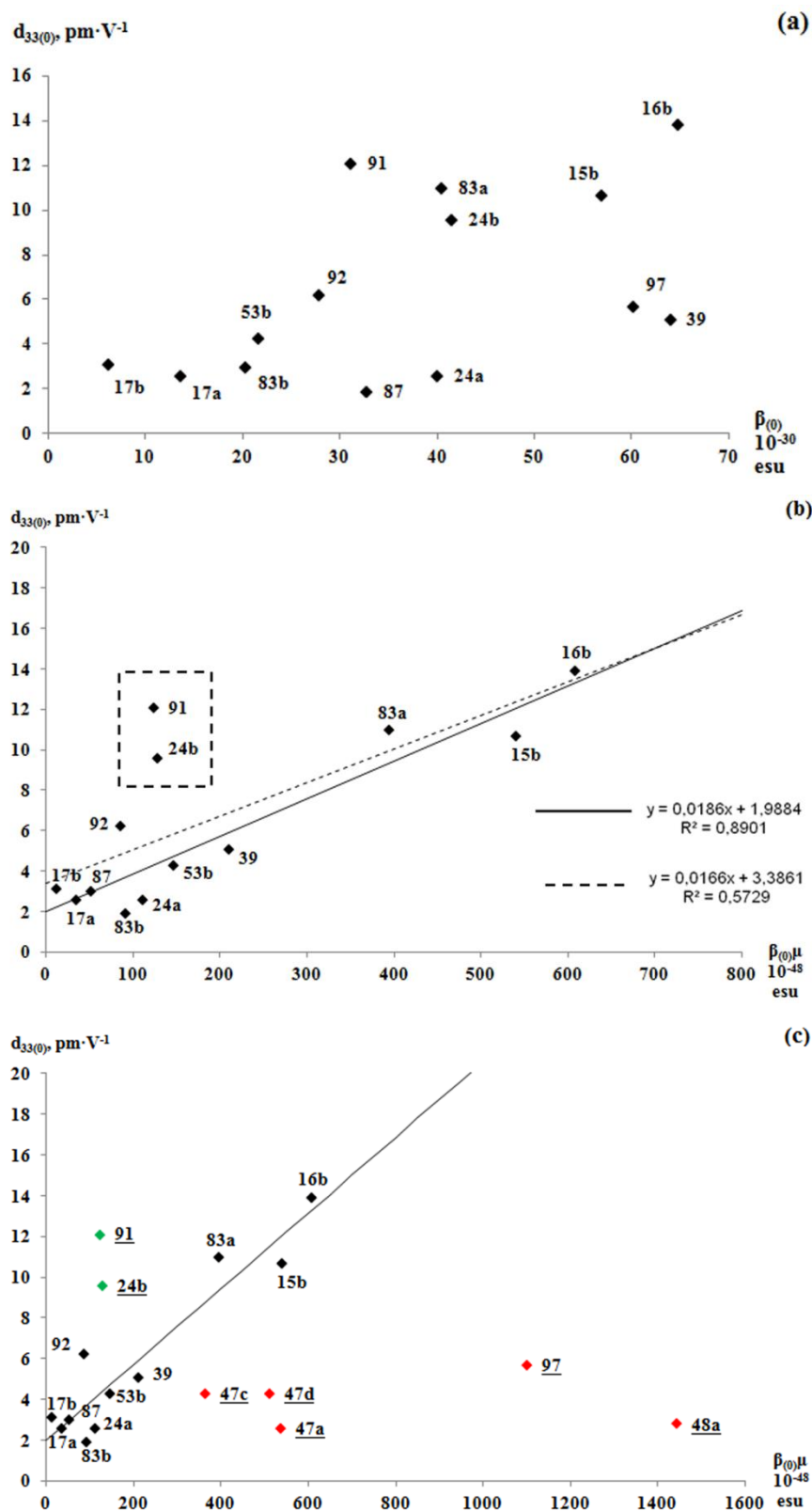
Aprēķinātās β vērtības apstiprina literatūras apskatā minētās kopsakarības, kas nosaka, ka šo lielumu paaugstina hromoforā esošā akceptora spēks un tā konjugācijas ķēdes garums. Azohromoforu gadījumā visaugstākā β vērtība aprēķināta savienojumam **16b**, kam akceptora *para*- pozīcijā atrodas nitrogrupa, bet *orto*- vietā papildus elektronus atvelkošais broma atoms, kas ļauj paaugstināt hiperpolarizējamību par 14% salīdzinājumā ar nebromēto savienojuma struktūranalogu **15b**. *Para*- tritilgrupu saturošie savienojumi uzrāda daudz zemāku β vērtību tās zemās elektroakceptorās spējas dēļ. Arī elektronatvelkošā hlora atoma ievadīšana *orto*- pozīcijā šo lielumu nepalielina, bet pat samazina (skat. **83b** un **17a**). Tas skaidrojams ar faktu, ka hlora atoms pēc sava akceptorā spēka it tuvs trifenilgupai, un rezultātā tiek iegūts hromofors ar ievērojami izmainītu elektronu blīvuma sadalījumu. Turklāt hromoforā novērojama β un dipola momenta vektoriālo virzienu telpiska nobīde, kas nosaka, ka materiālam būs pazemināta ārējā elektriskā lauka orientācijas procesa efektivitāte. Kā redzams, salīdzinot savienojumu **83b** un **87** β vērtības, *para*- trifenilmetilgrupu saturoša azohromofora hiperpolarizējamības vērtību par 50% palielina tā iesaistīšana dubultā azobenzola sistēmā (**87**), kas saistāms ar konjugācijas ķēdes pagarināšanos. Jāpiemin, ka šāda struktūras maiņa praktiski neizsauc savienojumu dipola momenta vērtības izmaiņu. Analogisks novērojums izdarāms indāndiona akceptoru saturošo savienojumu **24a,b** un **39** gadījumā, kur ievērojama konjugācijas ķēdes pagarināšana izsauc hiperpolarizējamības pieaugumu, taču dipola moments praktiski neizmainās. Daudz lielāka ietekme uz hromofora īpašībām ir akceptorā fragmenta spēkam, kā tas uzskatāmi novērojams savienojumu **91** un **97** gadījumā, kur indān-1,3-diona aizstāšana ar triciānofurānu palielina hromofora hiperpolarizējamību aptuveni divas reizes un dipola momentu sešas reizes. Vairākus azohromoforus saturošo savienojumu **47a,c,d** un **48a** gadījumā β un dipola momenta vērtības atspoguļo atsevišķu molekulā esošo hromoforu vektoriālo parametru summu. Šos lielumus nosaka molekulu ģeometrija un atsevišķu hromoforu savstarpējais novietojums. Kvantu ķīmisko aprēķinu rezultātā enerģētiski optimizētās struktūras parāda, ka divus hromoforus saturošajos savienojumos **47a,c,d** azobenzolu dipolu asis ir leņķiski nobīdītas, savukārt trīs azohromoforus saturošajā savienojumā **48a** tās tuvojas paralēlam novietojumam (savienojumu **47a** un **48a** struktūras redzamas attēlā 2.42.). Šāda molekulu ģeometriskā forma atspoguļojas uz aprēķinātajām β vērtībām. Divus hromoforus saturošās molekulas uzrāda salīdzinoši zemas hiperpolarizējamības vērtības, bet savienojuma **48a** gadījumā, kur azobenzola fragmenti ir vērsti vienā virzienā, sasniegta augstākā β vērtība starp visiem sintezētajiem savienojumiem.



2.42. att. Savienojumu **47a** un **48a** struktūru 3D vizualizācija.

Makroskopiskā materiālu NLO efektivitāte tika noteikta, mērot otrās harmonikas (SH) ģenerāciju iepriekš elektriskajā laukā orientētos paraugos. Materiālu efektivitāte ir raksturota ar nelineāri optisko koeficientu $d_{33(532)}$ (skat. 1.20-1.22. vienādojumus). Dotais lielums ir fizikāli atkarīgs no starojuma frekvences, un, ja SH starojums pēc sava viļņa garuma vērtības ir tuvs hromofora gaismas absorbcijas maksimuma vērtībai, izpaužas rezonanses efekti, kā rezultātā SH signāls tiek pastiprināts. Tāpēc korektai dažādu hromoforu salīdzināšanai tiek veikta šī koeficienta matemātiska ekstrapolācija uz nulles frekvenci [136], kā rezultātā iegūstams lielums $d_{33(0)}$.

Eksperimentāli NLO aktivitāte tika konstatēta vairumam vielu, izņemot savienojumus **15a** un **99**. Pirmajā gadījumā paraugi kristalizējās orientēšanas procedūras laikā, kamēr savienojuma **99** gadījumā otrās harmonikas ģenerācija netika novērota.



2.43. att. Materiālu makroskopisko NLO koeficientu vērtību un savienojumu molekulāro raksturlielumu korelācija. Grafikā (b) dota korelācijas līkne, kas sevī ietver savienojumus **91** un **24b** (raustītā līnija), un tos neietver (nepārtrauktā līnija). Grafikā (c) izcelti korelācijā neiekļautie savienojumi.

Mēģinot saistīt savienojumu molekulāros raksturlielumus ar materiālu makroskopiskajām īpašībām, tika veikta šo lielumu korelācija (2.43. attēls). Struktūru atšķirību dēļ no korelācijas tika izslēgti savienojumi **47a,c,d**, **48a**, kas satur vairākus hromoforus, un savienojums **97**, kur novērota cietās fāzes agregātu veidošanās. Grafīkā (a) redzama savienojumu hiperpolarizējamības $\beta_{(0)}$ un nelineāri optiskā koeficienta $d_{33(0)}$ vērtību sakarība. Novērojama liela punktu izkliede, kas liecina, ka apskatāmie parametri nav savstarpēji atkarīgi. Veicot atkārtotu korelāciju, taču $\beta_{(0)}$ vietā izmantojot molekulu raksturojošo parametru- hiperpolarizējamības un dipola momenta reizinājumu $\beta_{(0)}\mu$, iegūstama pozitīva lineāra sakarība ar determinācijas koeficientu 0,57 (grafiks (b)). Šis novērojums sakrīt ar teoriju, kas paredz, ka makroskopiskā materiāla NLO efektivitāte ir proporcionāla gan hromoforu hiperpolarizējamībai, gan to polārās kārtības parametram ($\cos^3\theta$), kas, savukārt, ir proporcionāls lielums molekulu dipola momenta vērtībai (1.13. un 1.14. vienādojumi).

Ja no korelācijas izslēdz strukturāli līdzīgos **DMABI** atvasinājumus **24b** un **91**, determinācijas koeficienta vērtība pieaug līdz lielumam 0,89. Šis novērojums un fakts, ka doto materiālu struktūranalogu **24a** un **92** parametri atbilst korelācijas līknei, ļauj izdarīt secinājumu, ka savienojumu **24b** un **91** gadījumā izpaužas specifiski, no struktūras atkarīgi efekti, kas konkrētajā gadījumā paaugstina materiāla NLO aktivitāti. Analizējot minēto **DMABI** atvasinājumu struktūras, visaugstākā d_{33} vērtība būtu prognozējama savienojuma **92** gadījumā. Pēc izolējošo grupu principa, līdz ar hromofora telpisko izolāciju sagaidāma materiāla NLO aktivitātes paaugstināšanās, un savienojums **92** kā vienīgais no sērijas satur tā akceptorajā daļā saistītu telpiski apjomīgo *terc*-butil grupu. Salīdzinot ar materiālu **24a**, šāds pieņēmums ir spēkā, jo telpiski aizsargātākā **DMABI** atvasinājuma **92** gadījumā novērojama vairāk kā divkārtīga d_{33} vērtības paaugstināšanās. Tomēr savienojumi **24b** un **91** uzrāda vēl par aptuveni divām reizēm augstākus nelineāri optiskos koeficientus. Kā skaidrojumu šādam novērojumam var minēt dotajām struktūrām specifiska, anizotropiska pakojuma veidošanos cietajā fāzē, kas palielina materiālu kopējo polārās kārtības pakāpi. Minēto pieņēmumu daļēji apstiprina fakts, ka savienojumi **24a** un **91** uzrādīja identiskus NLO koeficientus vienādas koncentrācijas polimēra saimnieks-viesis sistēmā. Detalizētāki materiālu **24b** un **91** paaugstinātās veiktspējas cēloņu pētījumi ir plānoti nākotnē.

No iegūtās korelācijas līknes (b) secināms, ka darbā sintezēto molekulāro stiklu NLO efektivitātes paaugstināšanai jāņem vērā gan aktīvā hromofora hiperpolarizējamība, gan tā dipola moments. Kā uzskatāms piemērs tam jāmin indān-1,3-diona akceptoru saturošais

savienojums **39**, kura pagarinātā konjugācijas ķēde dod ievērojamu hiperpolarizējamības pieaugumu, taču dipola momenta zemā vērtība nosaka, ka savienojums pēc savām NLO īpašībām ir tuvs parastajiem **DMABI** atvasinājumiem **24b** un **92**.

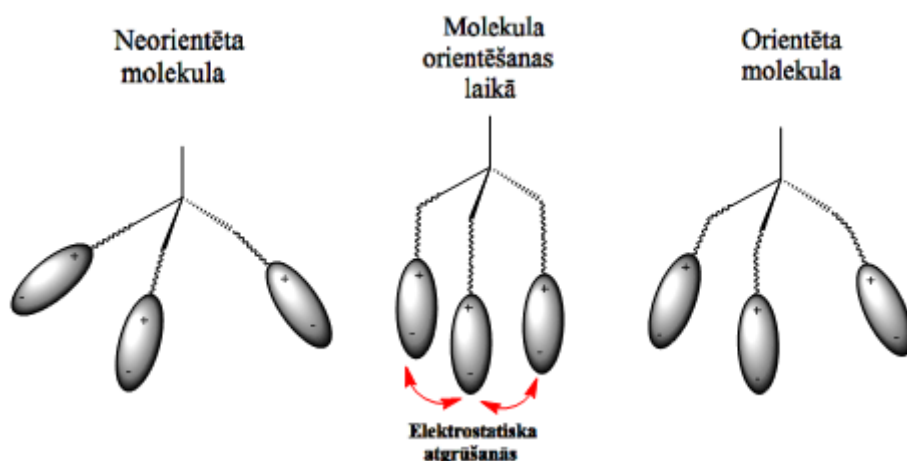
2.43. attēlā dotais grafiks (c) ir papildināts ar korelācijā (b) neietilpstošajiem savienojumiem **47a,c,d**, **48a** un **97**. Kā redzams, minētie materiāli uzrāda to molekulārajiem raksturlielumiem neatbilstoši zemu NLO koeficientus. Tas skaidrojams ar hromoforu zemo polārās kārtības pakāpi cietajā fāzē, kas saistīta ar ārējā elektriskā lauka orientācijas procesa zemo efektivitāti. Savienojuma **97** gadījumā to nosaka hromofora augstā dipola momenta izraisīta agregātu veidošanās cietajā fāzē. Arī materiāla **48a** aprēķinātā dipola momenta vērtība ir augsta, kas liecina par iespējamu molekulu agregāciju, taču kā papildus faktoru tā zemajai veiktspējai var minēt molekulas telpisko struktūru. Kā redzams 2.42. attēlā, izolējošās trifenilmetilgrupas nodrošina tikai divu polāro azohromoforu daļēju izolāciju, kamēr trešais azohromofors telpiski nav aizsegts. Tā kā dipolu sadarbības enerģija ir apgriezti proporcionāla attālumam starp tiem (1.16.-1.19. vienādojumi), izolējošo grupu trūkums un sagaidāmā ciešākā hromoforu pakošanās izsauc elektriskā lauka orientēšanas procesa efektivitātes kritumu. Analogiski skaidrojama arī savienojumu **47a,c,d** zemā NLO efektivitāte, kuru struktūrām, līdzīgi kā savienojumam **48a**, raksturīga telpiski neizolēta hromofora klātbūtne. No šiem rezultātiem secināms, ka augstas efektivitātes NLO materiālu iegūšanai svarīga ir molekulas polāro hromoforu pilnīga telpiskā izolācija. Vairums darbā sintezēto savienojumu raksturojami ar stēriski apjomīgu aizvietotāju klātbūtni molekulas elektrondonorajā daļā. Kā parāda savienojuma **97** piemērs, šāda pieeja vairs nav efektīva, ja hromofora dipola moments kļūst pietiekami augsts. Kā risinājumu dotajai problēmai var izvirzīt telpiski apjomīgu aizvietotāju klātbūtni arī hromofora elektronakceptorajā komponentē. Apvienojumā ar iepriekš minētajiem ieteicamajiem molekulārajiem kritērijiem, augstu hiperpolarizējamību un dipola momentu, tas nosaka turpmākajos pētījumos sintezējamo savienojumu vēlamās struktūras.

Dendrimēru tipa un molekulāro savienojumu NLO mērījumu rezultāti

Savienojums	$d_{33(532)}$, $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$	$d_{33(0)}$, $\text{pm} \cdot \text{V}^{-1}$	T_{SHI50} , $^{\circ}\text{C}$	λ_{max} , nm
102	14,5	2,9	65	462
107	23,1	5,1	59	455
108	10,1	2,0	72	462
109	15,5	3,5	85	457

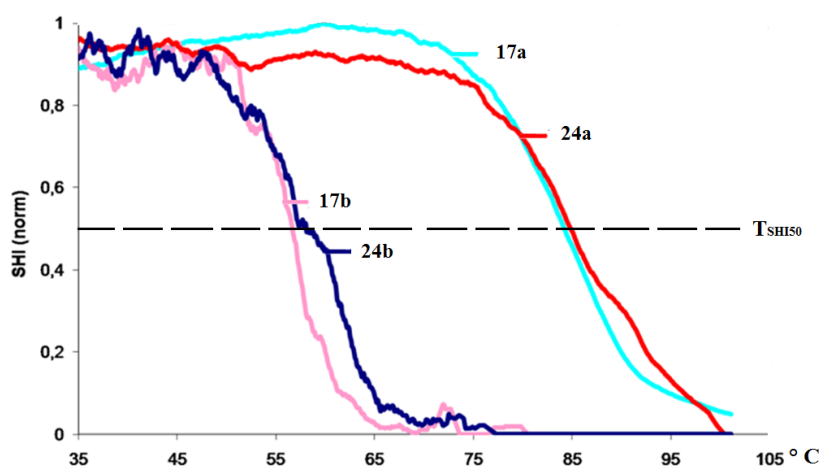
2.4. tabulā apkopoti vairākus hromoforus saturošo dendrimēru **108** un **109**, kā arī to mazmolekulāro analoģu **102** un **107** NLO mērījumu rezultāti. Tā kā visos savienojumos izmantots vienāds aktīvais hromofors, atšķirības materiālu efektivitātē skaidrojamas ar to strukturālajām īpatnībām. Divstāru un trīsstāru dendrimēriem **108** un **109** līdzīgi strukturālā dizaina analogi un to NLO īpašības ir plaši aprakstīti literatūrā [137-139]. Šādu savienojumu lietojuma pamatojums ir skaidrojams ar to, ka iegūto molekulu ģeometriskā forma samazina iespējamo dipolu sadarbību cietajā fāzē, kas ļauj paaugstināt optimālo hromofora masas koncentrāciju guest-host tipa materiālos, kā arī atsevišķos gadījumos minētās vielas veido amorfu fāzi bez plastifikatoru pievienošanas. Izvērtējot 2.4. tabulā apkopoto savienojumu NLO efektivitāti, visaugstākā vērtība sasniegta vielas **107** gadījumā. Paredzams materiāla NLO aktivitātes kritums ir novērojams savienojumam **102**, jo minētā molekula satur ūdeņraža saites veidot spējīgo karboksilgrupu, kas palielina molekulu savstarpējās sadarbības spēku un samazina orientēšanas procesa efektivitāti. Materiālā **107** karboksilgrupa ir esterificēta ar 1,1,1-trifenilpentān-5-olu, un papildus telpiski apjomīga aizvietotāja ievadišana uzlabo polārā hromofora telpisko izolāciju. Par savienojumu **107** zemāka materiāla NLO efektivitāte izmērīta dendrimēriem **108** un **109**. Šāds rezultāts skaidrojams ar hromoforu telpiskā novietojuma topoloģiju. Pētījumā, kur salīdzinātas guest-host tipa materiālu NLO īpašības gadījumos, kad izmantoti parasti hromofori vai savienojumam **109** strukturāli līdzīgi trīsstāru dendrimēri, secināts, ka parastu hromoforu gadījumā teorētiski sasniedzama augstāka NLO veikspēja [140]. Tas saistīts ar faktu, ka dendrimēru gadījumā trīs hromofori ir telpiski fiksēti, un orientācijas leņķisko vērtību starp tiem nosaka dendrimēra kodolā esošais tetraedriskais ogleklis. Arēja elektriskā lauka orientācijas rezultātā hromofori var tuvuoties paralēlam novietojumam, ja to atļauj pietiekami lokana savienojošā tiltiņa klātbūtne molekulā, tomēr, noņemot orientējošo lauku, hromoforu tuvais telpiskais novietojums nosaka, ka

vienādi orientēto dipolu atgrūšanās spēku rezultātā notiks centrosimetrijas palielināšanās (2.44. attēls). Tādējādi secināms, ka iesaistīšana lielākas molmasas dendrimērā darbā apskatītajiem trifenilaizietotājus saturošajiem savienojumiem nav racionāla. Kamēr šāda pieeja ir veiksmīgi izmantojama hromoforiem, kuri paši par sevi amorfo fāzi neveido, darbā apskatīto savienojumu gadījumā hromoforu telpiskā izolācija ir pietiekama arī atsevišķām molekulām, un to tālāka funkcionalizācija rada iegūstamā materiāla NLO efektivitātes kritumu.



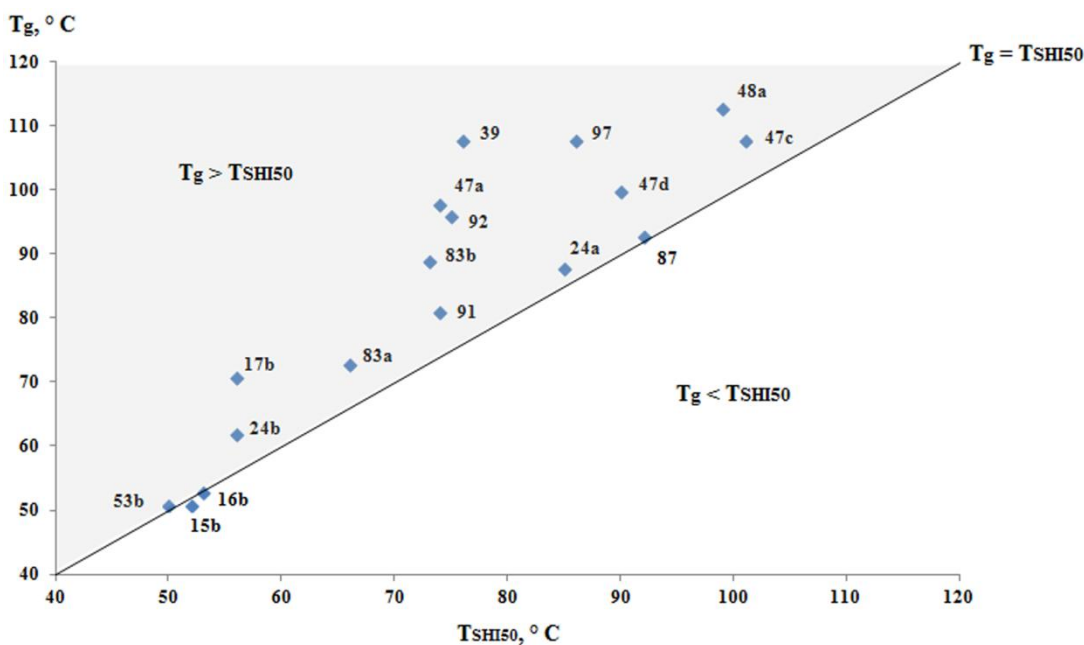
2.44. att. Tetraedrālu trīsstaru dendrimēru tipa molekulu elektriskā lauka orientēšanas procesa shematisks attēlojums.

NLO efekta termisko noturību raksturojošais lielums T_{SHI50} tika noteikts, mērot otrās harmonikas ģenerācijas intensitāti (SHI) orientētiem paraugiem, tos sildot ar ātrumu 10°C/min , un fiksējot vērtību, pie kuras SHI vērtība nokritusies par 50%. Dažu savienojumu NLO aktivitātes termiskās dzēšanas līkņu piemēri doti 2.45. attēlā.



2.45. att. Savienojumu **17a,b** un **24a,b** SHI vērtības samazināšanās līdz ar temperatūras paaugstināšanos.

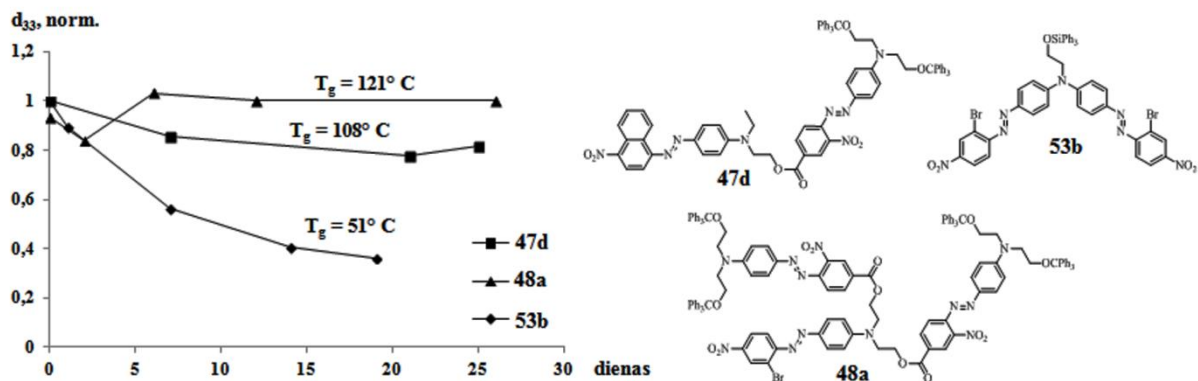
Vairumā gadījumu T_{SHI50} ir zemāka par savienojumu T_g vērtību, tomēr spēkā ir likumsakarība, ka lielāka T_g vērtība nosaka augstāku T_{SHI50} lielumu. Teorētiski šiem parametriem būtu jābūt identiskiem, jo līdz ar T_g vērtības sasniegšanu materiālā sākas makroskopiski molekulu kustības procesi, kas izjauc hromoforu polāro kārtību. Praksē šo lielumu salīdzināšanu var apgrūtināt vairāki faktori. Pirmkārt, T_g un T_{SHI50} tiek mērīts amofām fāzēm ar atšķirīgu termoplastisko vēsturi: pirmajā gadījumā tā ir iegūta no kausējumā, kamēr otrajā gadījumā no šķīduma. Otrkārt, orientēta amorfā fāze ir uzskatāma par termodinamiski mazāk stabilu kā analogiskas struktūras neorientēta materiāla gadījumā, kas var samazināt molekulu kustībai nepieciešamo enerģijas daudzumu, un līdz ar to T_{SHI50} vērtību. Savienojumu T_g un T_{SHI50} vērtību grafisks salīdzinājums dots 2.46. attēlā. Visaugstākā materiālu NLO efekta termiskā noturība 101°C tika izmērīta savienojuma **47c** gadījumā, bet viszemākā 50°C - savienojumam **53b**. Tāpat kā stiklošanās temperatūru gadījumā, T_{SHI50} vērtību atšķirības skaidrojamas ar materiālu strukturālajām īpašībām: trifenilaizvietotāja veida molekulā, kā arī savienojuma molmasas.



2.46. att. Materiālu parametru T_g un T_{SHI50} salīdzinājums.

Vielu **47d**, **48a** un **53b** paraugiem, kas ilgāku laiku uzglabāti istabas temperatūrā, tika veikti atkārtoti, periodiski NLO efektivitātes mērījumi. Rezultāti ir apkopoti 2.47. attēlā, un redzams, ka materiālu stabilitāte lielā mērā ir atkarīga no materiāla stiklošanās temperatūras. Vielai ar viszemāko T_g vērtību **53b** 20 dienu laikā d_{33} vērtība kritās par aptuveni 60%, kamēr

paraugiem **47d** un **48a**, kuriem T_g vērtība pārsniedz 100°C , NLO efektivitāte palika praktiski nemainīga.



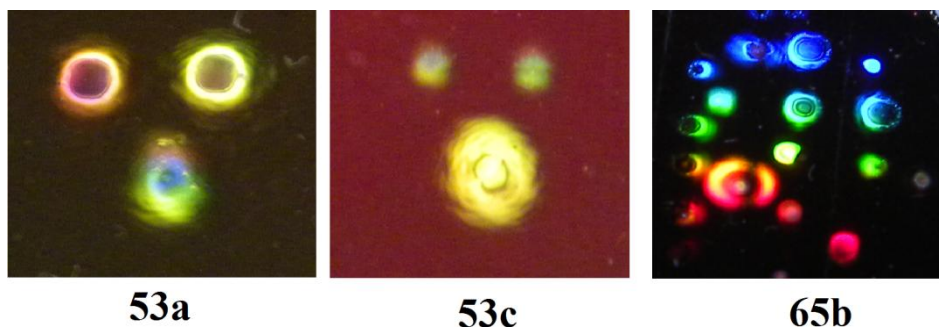
2.47. att. Materiālu NLO efekta noturība, uzglabājot paraugus istabas temperatūrā.

Izvērtējot sintezēto savienojumu NLO efektu termisko noturību, jāsecina, ka tā nav pietiekama materiālu izmantošanai praktiskiem mērķiem, kur vēlamā savienojumu T_g vērtība ir vismaz 150°C . No līdz šim apkopotajiem datiem secināms, ka minētā 150°C atzīme ar darbā apskatīto savienojumu strukturālo pieeju nešķiet sasniedzama. Tas norāda, ka jāturpina savienojumu tālāka modifikācija, ievadot termiski vai fotoķīmiski šķērssašūties spējīgas funkcionālās grupas, kas orientācijas procesa laikā vai pēc tā izveidotu materiālu ar vēlamajām termoplastiskajām īpašībām.

2.5.4. Sintezēto savienojumu hologrāfiskā ieraksta īpašības

Kā aprakstīts literatūras apskatā, izmantojot azohromoforus saturošus organiskos materiālus var tikt veikts efektīvs hologrāfiskais ieraksts. Fotoaktīvie azohromofori var būt iesaistīti polimērmateriālu vai molekulāro stiklu sistēmās. Otrā tipa materiāliem raksturīga daudz straujāka ieraksta norise, taču to efektivitāte ir zemāka, jo masas pārnese procesā nepiedalās polimēra ķēde. Darbā sintezēto materiālu gadījumā pie fotoaktīvā hromofora ir kovalenti saistītas apjomīgās trifenilgrupas, kas var veicināt hologrāfiskā ieraksta laikā notiekošo materiāla masas pārnesei un rezultātā uzlabot ieraksta efektivitāti. Apakšnodaļā aprakstīti hologrāfisko mērījumu rezultāti sērijai sintezēto azohromoforus saturošu savienojumu un izdarīti secinājumi par struktūras- ieraksta parametru kopsakarībām.

Mērījumi mūsu sagatavotajiem paraugiem tika veikti *Dr. Habil. Phys. Prof., A.Ozola* vadītajā darba grupā pēc 2. pielikumā aprakstītās eksperimentālās procedūras, veicot hologrāfisko ierakstu ar diviem interferējošiem lāzera stariem uz stikla substrāta uznestu sintezēto materiālu plānās kārtiņās. Atsevišķos materiālos veiktie hologrāfiskie ieraksti redzami 2.48. attēlā.



2.48. att. Materiālu plānās kārtiņās veiktais hologrāfiskais ieraksts.

Iegūtie mērījumu rezultāti un aprēķinātie parametri doti 2.5. tabulā [141-144]. SDE (pašdifrakcijas efektivitāte) ir pirmās kārtas difragētā stara jaudas attiecība pret ierakstošā stara jaudu, un to var izteikt ar vienādojumu [145]:

$$SDE = \frac{P_{diff.}}{P_s}, \quad (2.1)$$

kur $P_{diff.}$ – pirmās kārtas difragētā stara jauda;

P_s – rakstošā stara jauda.

SDE nav tieši salīdzināma ar difrakcijas efektivitātes (DE) vērtību, jo novērotā difrakcijas aina rodas divu interferējošu staru iedarbības rezultātā, atšķirībā no DE, kas raksturo viena stara difrakciju, turklāt materiālā notiek arī ierakstošā starojuma absorbcija.

Darbā aprakstītajos eksperimentos DE un SDE vērtību atšķirība svārstās robežās $SDE \approx (0,5 \text{ līdz } 1,6) \cdot DE$.

Eksperimentos iegūtie dati tika raksturoti ar virkni papildus parametru. Specifiskā ieraksta enerģija saista ieraksta efektivitāti un tam patērēto starojuma enerģiju:

$$W = \frac{I \cdot t_{\max}}{SDE_{\max}}, \quad (2.2.)$$

kur W - specifiskā ieraksta enerģija [$\text{J}/\text{cm}^2\%$];
 I - ierakstošā starojuma intensitāte [W/cm^2];
 $t_{\max}$ - laiks, pie kura sasniegta maksimālā SDE vērtība [s];
 SDE - pašdifrakcijas efektivitāte [%].

Lai raksturotu ieraksta efektivitāti ar vienu kopīgu parametru, tika ieviests parametrs-ieraksta efektivitātes faktors (REF). Tas apvieno SDE un W vērtības un tiek aprēķināts sekojoši formulai:

$$\text{REF} = \frac{SDE_{\max}}{W} = \frac{SDE_{\max}^2}{I \cdot t_{\max}}, \quad (2.3.)$$

kur REF - ieraksta efektivitātes faktors [$(\text{cm}\%)^2/\text{J}$].

Veiktie eksperimenti parāda, ka ieraksts ir visefektīvākais, ja tas tiek veikts ar starojumu, kas skar azohromofora absorbcijas līkni tās pakājē. Ja ierakstošā stara viļņa garums ir tuvs materiālu absorbcijas maksimumam, ieraksta norise ir apgrūtināta, jo lāzera starojums tiek gandrīz pilnībā absorbēts. Hologrāfiskais ieraksts nav novērojams arī tad, ja starojums hromofora absorbcijas līkni neskar.

Izvērtējot starojuma polarizācijas ietekmi uz ieraksta efektivitāti, vairumam materiālu maksimālā SDE vērtība sasniedzama ar p -polarizētu ierakstošo starojumu [47]. Kā aprakstīts literatūras apskata nodaļā, tas skaidrojams ar virkni faktoru. Šādi polarizēts starojums nodrošina gaismas intensitātes un elektriskā lauka diferenci difrakcijas režģa vektora virzienā, kas ir SRG rašanās priekšnoteikums daudzu teorētisko modeļu gadījumā.

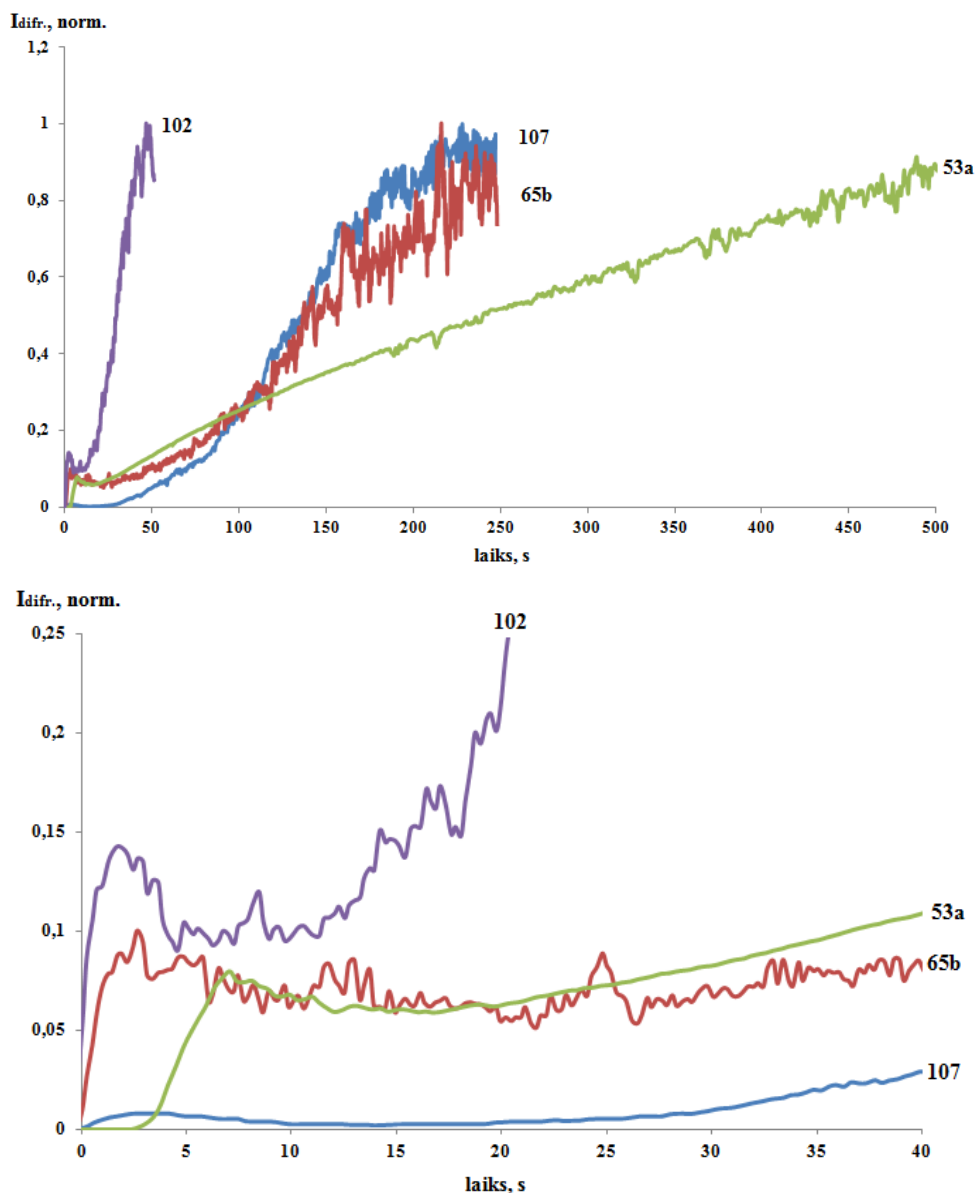
2.5. tabula

Materiālos veikto hologrāfisko ierakstu raksturlielumi, ieraksta laiks un ierakstošā starojuma īpašības ($\lambda_{ier.}$ un polarizācija). Uzzādītie dati atspoguļo katra materiāla maksimālo sasniegto ieraksta efektivitāti.

Savienojums	SDE, %	REF, (%cm) ² /kJ	t _{max} , min ^a	$\lambda_{ier.}$,nm (polarizācija)
26b	31,0	195	60	633 (p)
57b	0,02	6·10 ⁻⁵	80	532 (p)
63a	15,4	136	22	633 (p)
63b	0,8	0,3	24	633 (p)
63c	5,4	16,0	24	633 (p)
63d	8,4	18,7	48	633 (p)
63e	0,4	0,1	24	532 (p)
75b	8,9	257,5	4	633 (p)
93a	6,4	28,5	34	633 (p)
93b	20,0	1129	15	533 (p)
97	0,1	0,01	36	633 (p)
112	2,2	524	1	533 (p)
117	15,6	3088	4	533 (p)

^aLaiks, kurā sasniegta ieraksta maksimālā efektivitāte.

2.49. attēlā doti materiālos **53a**, **65b**, **102** un **107** veiktā ieraksta ātrumu raksturojoši grafiki, kas parāda detektētās pirmās kārtas difrāģētā stara intensitātes atkarību no laika. Iegūtās ieraksta dinamikas līknes uzrāda divu procesu īstenošanos. Hologrāfiskā ieraksta pirmajās sekundēs novērojams neliels efektivitātes līknes maksimums, kas saistāms ar hromoforu orientāciju perpendikulāri gaismas polarizācijas virzienam, kura rada materiāla tilpumā esošu gaismas laušanas režģi [72, 73]. Dotais process norisinās ļoti strauji, un savu efektivitātes maksimumu sasniedz 10 sekunžu laikā. Pēc tam materiālos sākas daudz lēnāka liela mēroga masas pārnese- virsmas reljefa režģa veidošanās. Tieši šī procesa ieguldījums hologrāfiskā ieraksta efektivitātē ir vislielākais, jo tā laikā notiek aptuveni desmitkārtīgs difraktētā stara intensitātes pieaugums.



2.49. att. Savienojumu **53a**, **65b**, **102** un **107** hologrāfiskā ieraksta dinamikas līknes līdz maksimālās efektivitātes sasniegšanas punktam. Apakšējā attēlā izcelts ierakta process tā pirmajās sekundēs.

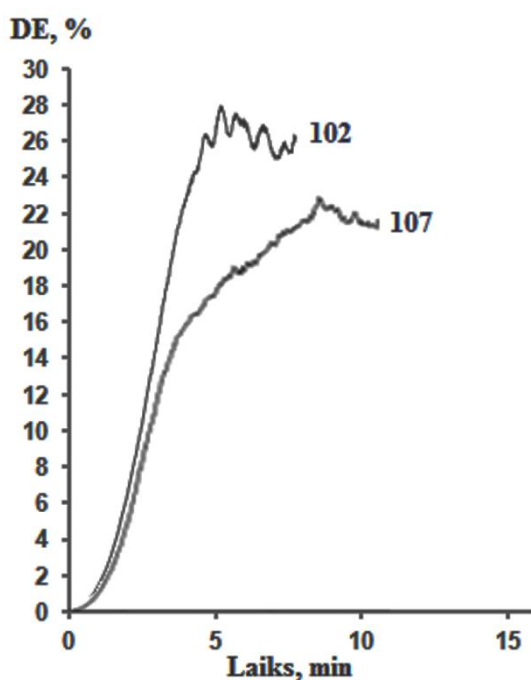
Kā redzams no tabulā 2.5. apkopotajām vērtībām, materiālu maksimālās efektivitātes iegūšanai nepieciešamās laika vērtības ($t_{\max}$) atkarībā no struktūras uzrāda ievērojamas atšķirības. Savienojumu **65b**, **83b**, **102** un **107** gadījumā ieraksts savu piesātinājuma līmeni sasniedz salīdzinoši ātrā laika periodā (<15 min). No šīs sērijas savienojumi **83b**, **102** un **107** raksturojami ar salīdzinoši zemas polaritātes azohromofora klātbūtni molekulā. Kā parāda virkne publicēto darbu [79, 146], kur salīdzināta dažādu azohromoforu saturošu materiālu hologrāfiskā ieraksta dinamika, tieši mazpolāru azobenzolu gadījumā novērojama ātrāka SRG

veidošanās. Šī atšķirība skaidrojama ar hromoforu starpmolekulārajiem pievilkšanās spēkiem, kas lielā mērā atkarīgi no hromoforu dipola momenta. No vienas puses molekulārā sadarbība var radīt papildus enerģētisko barjeru fotoinducētu masas pārnese procesu norisei, no otras puses tā var izsaukt paša hromofora elektronu orbitāļu konfigurācijas maiņu, kā rezultātā izmainās materiāla atbildes reakcija uz ierosinošo starojumu. Kā izņēmums iepriekš apskatītajai strukturālajai sakarībai jāmin nesimetriskais, uz difenilamīna bāzes sintezētais savienojums **65b**, kas uzrāda vienu no ātrākajiem hologrāfiskā ieraksta laikiem, lai gan satur divus šķērskonjugētus, polārus hromoforus. Turklāt *bis*-aizvietotā difenilamīna sistēma ir telpiski apjomīga, kas arī var būt viens no masas pārnese procesu kavējošajiem faktoriem, jo palielinās fotoizomerizācijai nepieciešamā brīvā tilpuma lielums. Kā daļēju skaidrojumu ātrākai SRG ieraksta norisei var minēt trifenilsilil aizvietotāja klātbūtni molekulā un no tā izrietošo materiāla stiklošanās temperatūras kritumu. Visaugstākais ieraksta ātrums novērojams karboksil grupu saturošā materiāla **102** gadījumā, kas ir negaidīti, jo savienojuma augstā T_g vērtība liecina par starpmolekulāru ūdeņraža saišu klātbūtni tā cietajā fāzē. Salīdzinājumam ar vielas esterificēto analogu **107**, šādai molekulārai sadarbībai vajadzētu izpausties, kā SRG veidošanās procesu kavējošam faktoram, tomēr tieši savienojumā **102** ieraksts norit ātrāk. Literatūrā ir minēti vairāki piemēri, kur ūdeņraža saišu veidošanās ir SRG ierakstu veicinošs faktors [147-148]. Šajos pētījumos hologrāfiskais ieraksts tiek veikts polimēru-azobenzolu sistēmās, kur fotoaktīvais hromofors un polimēra ķēde ir saistīti nevis kovalenti, bet ar ūdeņraža saiti. Ir parādīts, ka fotoinertā polimērā ar molmasu 5400 g/mol augstas amplitūdas SRG ieraksts realizējams pat tad, ja ar minēto lielmolekulāro savienojumu saistītas tikai 3 ūdeņraža saiti veidojošas azohromofora molekulas [148]. Arī savienojuma **102** gadījumā varētu izpausties analogisks efekts, tikai polimēra ķēdes vietā fotoaktivēta hromofora kinētiskā enerģija tiek nodota blakusesošajām molekulām. Rezultātā notiek straujāks masas pārnese process kā atsevišķu, izolētu hromoforu gadījumā.

Savienojumu SDE vērtības neuzrāda acīmredzamu korelāciju ar to strukturālajām īpašībām. Lai gan augstākā ieraksta efektivitāte ir konstatēta vispolārākajam hromoforam **16b**, salīdzinoši augsta SDE vērtība sasniegta arī mazpolārā savienojuma **83b** gadījumā. No savienojumu praktiskā pielietojuma viedokļa svarīgāks ir ierakstu raksturojošais parametrs REF (skat. 2.5. tabulu) jo tas ņem vērā pašdifrakcijas efektivitāti, ieraksta laiku un ierakstošā starojuma intensitāti. Praktiskām vajadzībām piemērotam materiālam jāpiemīt augstai difrakcijas efektivitātei, zemam ieraksta laikam un augstai jutībai uz ierakstošo starojumu [149], kas, vadoties no 2.3. vienādojuma, raksturīgs savienojumiem ar augstu REF vērtību.

Sekojoš šim kritērijam, par perspektīvākajiem tālākajiem pētījumiem jāuzskata savienojumi **83b**, **102** un **107**.

Materiālu **102**² un **107** [144] gadījumā tika noteikta arī ieraksta difrakcijas efektivitāte, kas, salīdzinājumam ar SDE parametru, korektāk apraksta hologrāfiskā ierakstā iegūto difrakcijas režģi, jo nenotiek analizējošā starojuma un materiāla mijiedarbība. Iegūtās ieraksta dinamikas līknes dotas 2.50. attēlā. Augstāko DE vērtību 28% uzrāda savienojums **102**, turklāt arī šajā gadījumā materiālam konstatēts ātrāks ieraksta laiks kā tā struktūranalogam **107**. Jāpiemin, ka minētā vērtība neatspoguļo dotajam materiālam maksimāli sasniedzamo ieraksta efektivitāti, jo hologrāfiskais ieraksts veikts tikai 300 nm biezā kārtiņā.



2.50. att. Savienojumu **102** un **107** DE izmaiņa atkarībā no ieraksta laika.

No iegūtajiem rezultātiem secināms, ka darbā sintezētie azohromoforus saturošie savienojumi veiksmīgi izmantojami hologrāfisko ierakstu veikšanas pētījumiem. Ieraksta ātrums galvenokārt atkarīgs no hromoforu polaritātes un ir augstāks mazpolāru hromoforu gadījumā. Turpmāk paredzēti perspektīvāko savienojumu **83b**, **102** un **107** detalizētāki hologrāfiskie pētījumi, kā arī minēto struktūru tālāka optimizācija.

²Izmērījis Andrejs Gerbrederis, LU CFI

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Plānu kārtiņu pagatavošana

Materiālu stiklveida plānu kārtiņu izgatavošana optisko pētījumu vajadzībām tika veikta ar rotācijas pārklāšanas metodi, izmantojot Laurell WS-400B-6NPP/LITE iekārtu. Paraugi ar 0,7-1,4 μm biezumu iegūstami, izšķīdinot stiklveida fāzi veidojošo vielu hlороformā ar masas koncentrāciju 100 mg/mL, tad uznesot šķīdumu uz attīrīta stikla substrāta un veicot spin-coating procedūru ar iekārtas parametriem: starta griešanās ātrums- 0 apgr. min., beigu ātrums- 300 apgr. min., paātrinājums- 200 apgr. min./s², rotācijas laiks- 1 minūte. Optiskās absorbcijas mērījumiem nepieciešamie paraugi ar 0,05-0,1 μm biezumu iegūstami no piecreiz zemākas koncentrācijas šķīdumiem. Paraugu biezumi tika mērīti, izmantojot Dektac 150 profilometru.

3.2. Lineāri un nelineāri optisko īpašību mērījumi plānās filmās

Absorbcijas spektri plānās filmās tika uzņemti ar Ocean Optics HR4000CG-UV-NIR spektroskopisko sistēmu. Materiālu laušanas koeficienti tika mērīti, izmantojot Metricon 2010 iekārtu. Atsevišķos gadījumos laušanas koeficientu noteikšanai tika izmantoti gaismas atstarošanās spektru dati.

Lai iegūtu nelineāri optiski aktīvu materiālu, paraugi tika pakļauti elektriskā lauka orientēšanas procedūrai ar LU CFI pašizgatavotu koronas izlādes triodes iekārtu. Koronas izlāde tika ģenerēta pie 9 kV sprieguma starp 15 mm attālumā esošu volframa adatu un kontroles režģi. Zem režģa, 10 mm attālumā, tika ievietots ar pētāmā materiāla filmu pārklāts ITO (indija-alvas oksīda pārklājuma) stikls, zem kura, savukārt, atrodas kontrolējams sildelements. Spriegums starp režģi un ITO slāni tika uzturēts konstantā 2,7 kV līmenī. Koronas izlāde tika uzsākta pie istabas temperatūras, pēc kā paraugs tika uzsildīts līdz tā stiklošanās temperatūrai. Orientēšanas process tika turpināts, līdz detektējamā orientējošās strāvas plūsma sasniedza laikā nemainīgu lielumu. Pēc tam, uzturot spriegumu, paraugs tika atdzesēts līdz istabas temperatūrai. Nevēlamu oksidācijas reakciju novēršanai, orientācija tika veikta slāpekļa atmosfērā.

Otrās harmonikas ģenerēšanai un detekcijai tika izmantota Dr.phys. Mārtiņa Rutka izstrādātā eksperimentālā shēma. Lai novērstu elektriskā lauka inducēto otrās harmonikas ģenerāciju, ko izsauc uz filmas virsmas uzkrātie lādiņi, nelineāri optiskie koeficienti tika mērīti 2 dienas pēc orientēšanas procesa. Nelineāri optiskie koeficienti tika noteikti ar „Maker fringe” procedūru. Detalizētāks mērījumu procedūras apraksts atrodams 1. pielikumā.

3.3. Kvantu ķīmiskie aprēķini

Visi molekulārie aprēķini tika veikti Dr.phys. Mārtiņa Rutka vadībā, izmantojot Gaussian 09W programmatūras paketi. Detalizētāks metožu apraksts atrodams 1. pielikumā.

3.4. Savienojumu termisko īpašību noteikšana

Savienojumu stiklošanās temperatūras un citas termiskās fāžu pārejas tika noteiktas ar diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSC) palīdzību, izmantojot Mettler Toledo DSC-1/200W iekārtu. Stiklošanās temperatūru noteikšana tika veikta, sākotnēji paraugus sildot ar ātrumu 10°C/min līdz to kušanas temperatūras pārsniegšanai vai sadalīšanās procesu detekcijas sākumpunktam. Pēc tam paraugi tika atdzesēti ar ātrumu 50°C/min līdz istabas temperatūrai un atkārtoti sildīti ar ātrumu 10°C/min . Darbā dotas T_g vērtības, kas iegūtas otrajā sildīšanas stadijā. T_{SHI50} vērtības iegūtas, mērot otrās harmonikas ģenerācijas intensitāti (SHI) orientētiem paraugiem atkarībā no to temperatūras, un fiksējot punktu, kurā SHI vērtība ir samazinājusies par 50%. Arī šinī gadījumā izmantots sildīšanas ātrums 10°C/min . Savienojumu sadalīšanās temperatūras noteiktas ar Perkin Elmer STA 6000 termogravimetrisko iekārtu un atbilst detektējamās masas samazināšanās sākumpunktam.

3.5. Hologrāfiskie mērījumi

Hologrāfiskie mērījumi veikti Dr. Habil. Phys. Prof., Andra Ozola vadībā. Procedūru detalizēs apraksts pieejams 2. pielikumā, kā arī citos publicētajos darbos [141-145].

3.6. Materiālu raksturošana un sintēžu apraksti

^1H -KMR spektri tika uzņemti, izmantojot Bruker Avance (300 MHz) vai Varian VRX-Unity (400 MHz) spektrometrus un lietojot tetrametilsilānu kā iekšējo standartu. UV-VIS absorbcijas spektri šķīdumos uzņemti ar Perkin Elmer Lambda 35 spektrometru. IR absorbcijas spektri uzņemti parafīnēlā vai KBr, izmantojot Nicolet 5700 FT-IR spektrometru. Elementanalīzes iegūtas ar Costech Instruments.

ECS 4010 CHNS-O Elemental Combustion System iekārtu. Masspektrometrijas dati iegūti ar HPLC kolonnai pievienotu Waters EMD 1000 MS detektoru (ESI^+ režīms, jonizācijas konusa spriegums 30 V).

Ja nav konkrēti precizēts, izejvielas sintēzēm ir komerciāli iegādātas no Alfa Aesar vai Sigma Aldrich un lietotas bez papildus attīrīšanas. Šķīdinātāju sausēšanai tika izmantots CaH_2 , izņemot DMFA, kur izmantots P_2O_5 , un etanolu, kur izmantots magnijs.

4-((4-Nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(2-(triloksi)etil)anilīns (15a)

Vispārīgā metode C: N,N-(2-hidroksietil)anilīnu **11** (1,0 g; 5,0 mmol) izšķīdina DMFA (5 mL) un, uzturot 0-5° C temperatūru, maisījumam lēnām pievieno diazonija sāls **3a** (1,56 g; 6,6 mmol) šķīdumu DMFA (2 mL) un sekojoši amonija acetātu (0,51 g; 6,7 mmol). Pēc 2 stundu maisīšanas reakcijas šķīdumu izlej 50 mL ūdens, iegūtās nogulsnes nofiltrē, skalo ar papildus ūdens daudzumu, žāvē istabas temperatūrā un kristalizē no izopropanola. Bez tālākas attīrīšanas tehnisko produktu **12a** (1,44 g; 4,3 mmol) izšķīdina sausā piridīnā (5 mL) un sekojoši pievieno trietilamīnu (2,38 mL, 17,0 mmol) un tritilhlorīdu (4,84 g; 17,0 mmol). Pēc 2 stundu sildīšanas 60° C temperatūrā reakcijas maisījumu izlej izopropanolā (50 mL), radušās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metanolu (3x50 mL). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 3/1. Iegūto sarkano stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē, iegūstot **15a** kā sarkanu pulveri (3,04 g; 67 % divās stadijās). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,31 (4H, t, ^3J = 5,5 Hz), 3,60 (4H, t, ^3J = 5,6 Hz), 6,56 (2H, d, ^3J = 9,27 Hz), 7,14–7,30 (30H, m), 7,73 (2, d, ^3J = 9,1 Hz), 7,86 (2H, d, ^3J = 9,1 Hz), 8,26 (2H, d, ^3J = 9,1 Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{54}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4$: C, 82,84, H, 5,92, N, 7,16. Atrasts: C, 82,69, H, 5,79, N, 6,83 %).

4-((4-Nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(2-(trifenilsililoksi)etil)anilīns (15b)

Vispārīgā metode D: Savienojumu **12a** (0,52 g; 1,6 mmol) (skat. **15a** sintēzi), izšķīdina sausā piridīnā (3 mL) un šķīdumam pievieno trietilamīnu (0,5 mL, 3,69 mmol) un trifenilsililhlorīdu (1,16 g; 3,69 mmol). Pēc 2 stundu maisīšanas istabas temperatūrā piridīnu atdestilē pie pazemināta spiediena, un iegūtās mitrās nogulsnes skalo ar etanolu (50 mL). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 3/1. Pēc analoģiskas izdalīšanas kā **15a** gadījumā **25b** tika iegūts kā oranžs pulveris (0,47 g 35 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 3,46 (4H, t, $^3J=5,8$ Hz), 3,86 (4H, t, $^3J=5,8$ Hz), 6,31 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 7,25–7,52 (30H, m), 7,62 (2H, d, $^3J=8,8$ Hz), 7,87 (2H, d, $^3J=8,8$ Hz), 8,27 (2H, d, $^3J=8,85$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{52}\text{H}_{46}\text{N}_4\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 73,73, H, 5,47, N, 6,61. Atrasts: C, 73,81, H, 5,48, N, 6,59 %), MS (ESI^+) m/z : 847,6 (M^+ , teorētiski 847,1).

4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(2-(tritoloksi)etil)anilīns (16a)

Savienojums iegūts atbilstoši Vispārīgajai metodei C kā tumši sarkans pulveris ar 54 % iznākumu 2 stadijās. ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,30 (4H, t, $^3J=5,6$ Hz), 3,63 (4H, t, $^3J=5,7$ Hz), 6,57 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 7,15–7,30 (30H, m), 7,70 (1H, d, $^3J=8,9$ Hz), 7,78 (2H, d, $^3J=9,1$ Hz), 8,13 (1H, dd, $^3J=6,5$ Hz, $^4J=2,4$ Hz), 8,52 (1H, d, $^4J=2,3$ Hz).

4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(2-(trifenilsililoksi)etil)anilīns (16b)

Savienojums iegūts atbilstoši Vispārīgajai metodei D kā tumši sarkans pulveris ar 42 % iznākumu 2 stadijās. ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,53 (4H, t, $^3J=6,2$ Hz), 3,92 (4H, t, $^3J=6,3$ Hz), 6,37 (2H, d, $^3J=8,9$ Hz), 7,30–7,60 (30H, m), 7,68–7,74 (3H, m), 8,20 (1H, dd, $^3J=8,9$, $^4J=2,3$ Hz), 8,58 (1H, d, $^4J=2,3$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{52}\text{H}_{45}\text{BrN}_4\text{O}_4\text{Si}_2$: C, 67,45, H, 4,90, N, 6,05. Atrasts: C, 67,94, H, 5,03, N, 5,77 %), MS (ESI^+) m/z : 927,2 (M^+ , teorētiski 927,0).

4-((2-Hlor-4-trifenil)diazenil)-N,N-bis(2-(tritoloksi)etil)anilīns (17a)

Savienojums iegūts atbilstoši Vispārīgajai metodei C kā dzeltens pulveris ar 49 % iznākumu 2 stadijās. Kā eluents hromatogrāfijā tika izmantots metilēnhlorīds/petrolēteris tilpumu attiecībā 2/1. ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 3,26 (4H, t, $^3J=5,8$ Hz), 3,60 (4H, t, $^3J=5,8$ Hz), 6,51 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 7,07 (1H, dd, $^3J=8,6$ Hz, $^4J=2,0$ Hz), 7,10–7,32 (45H, m), 7,36 (1H, d, $^4J=2,07$ Hz), 7,46 (1H, d, $^3J=8,6$ Hz), 7,70 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz). Elementanalīze (C, H, N):

(aprēķināts priekš $C_{73}H_{60}ClN_3O_2$: C, 83,76, H, 5,78, N, 4,01. Atrasts: C, 83,23, H, 5,72, N, 3,93 %), MS (ESI⁺) m/z: 1046,5 (M⁺, teorētiski 1046,7).

4-((2-Hlor-4-trifenil)diazenil)-N,N-bis(2-(trifenilsililoksi)etil)anilīns (17b)

Savienojums iegūts atbilstoši *Vispārīgajai metodei D* kā dzeltens pulveris ar 39 % iznākumu 2 stadijās. Kā eluents hromatogrāfijā tika izmantots metilēnhlorīds/petrolēteris tilpumu attiecībā 2/1. ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 400 MHz): 3,43 (4H, t, ³J=5,8 Hz), 3,83 (4H, t, ³J=5,8 Hz), 6,24 (2H, d, ³J=9,0 Hz), 7,07 (1H, dd, ³J=8,4 Hz, ⁴J=2,2 Hz), 7,12-7,39 (34H m), 7,45 (1H, d, ³J=8,4 Hz), 7,49-7,53 (12H, m), 7,57 (2H, d, ³J=9,0 Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{71}H_{60}ClN_3O_2Si_2$: C, 79,04, H, 5,61, N, 3,89. Atrasts: C, 78,89, H, 5,58, N, 3,78 %). MS (ESI⁺) m/z: 1078,5 (M⁺, teorētiski 1078,8).

4-((4-Nitronaft-1-il)diazenil)-N,N-bis(2-(tritoloksi)etil)anilīns (18)

Savienojums iegūts atbilstoši *Vispārīgajai metodei C* kā tumši brūns pulveris ar 62 % iznākumu 2 stadijās. ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 400 MHz): 3,33 (4H, t, ³J=5,4 Hz), 3,65 (4H, t, ³J=5,4 Hz), 6,63 (2H, d, ³J=9,2 Hz), 7,15-7,32 (30H, m), 7,65-7,89 (3H, m), 7,87 (2H, d, ³J=9,0 Hz), 8,29 (1H; d, ³J=8,4 Hz), 8,63 (1H; dd, ³J=5,7 Hz, ⁴J=1,8 Hz), 9,00 (1H; dd, ³J=5,3 Hz, ⁴J=1,6 Hz).

2-(4-(bis(2-(Tritiloksi)etil)amino)benzilidēn)-1H-indān-1,3(2H)-dions (24a)

Aldehīdu **21** (2,0 g; 9,6 mmol) izšķīdina etanolā (120 mL) un pievieno indān-1,3-dionu **22** (1,4 g; 9,6 mmol) un 3 pilienus piperidīna. Tumši oranžo šķīdumu maisa istabas temperatūrā 3 stundas un papildus 1 stundu, vārot zem atceces. Pēc atdzesēšanas izkritušās nogulsnes nofiltrē un pārkristalizē no izopropanola, iegūstot **23** kā oranžus kristālus (2,1 g; 65%). Savienojumu **23** (0,74 g; 2,2 mmol) izšķīdina sausā pīridīnā (5 mL) un sekojoši pievieno trietilamīnu (0,85 mL, 5,0 mmol) un trifenilmetilhlorīdu (1,4 g; 5,0 mmol). Maisījumu silda 2 stundas 60° C temperatūrā un tad izlej izopropanolā (50 mL). Iegūtās dzeltenās nogulsnes filtrē, skalo ar metanolu (3x15 mL) un žāvē istabas temperatūrā. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 2/1. Iegūto dzeltenu stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē, iegūstot **24a** kā dzeltenu pulveri (1,6 g; 88 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 3,40 (4H, t, ³J=6,0 Hz), 3,72 (4H, t, ³J=6,0 Hz), 6,63 (2H, d, ³J=9,0 Hz),

7,16-7,37 (m, 30H), 7,74 (m, 2H), 7,78 (s, 1H) 7,95 (m, 2H), 8,44 (2H, d, $^3J=8,8$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{58}H_{47}NO_4$: C, 84,75, H, 5,76, N, 1,70. Atrasts: C, 83,82, H, 5,68, N, 1,45 %). MS (ESI⁺) m/z: 822,6 (M⁺, teorētiski 822,0).

2-(4-(bis(2-(Trifenilsililoksi)etil)amino)benzilidēn)-1H-indān-1,3(2H)-dions (24b)

Iegūts no savienojuma **23** (skatīt **24a**), veicot sililēšanu atbilstoši *Vispārīgajai metodei D*. Savienojums **24b** iegūts kā dzeltens pulveris (76 %). Kā eluents hromatogrāfijā tika izmantots metilēnhlorīds/petrolēteris tilpumu attiecībā 2/1. 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 300 MHz): 3,46 (4H, t, $^3J=6,0$ Hz), 3,85 (4H, t, $^3J=6,0$ Hz), 6,24 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 7,22-7,52 (m, 30H), 7,62-7,68 (m, 3H), 7,82-7,90 (m, 2H), 8,22 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{56}H_{47}NO_4Si_2$: C, 78,75, H, 5,55, N, 1,64. Atrasts: C, 76,51, H, 5,36, N, 1,49 %). MS (ESI⁺) m/z: 854,5 (M⁺, teorētiski 854,2).

3-(4-(bis(2-Acetoksietil)amino)fenil)-2-(4-nitrofenil)akrilnitrils (27)

4-Nitrobenzilcianīdu (5,6 g; 34,6 mmol) un aldehīdu **20** (10,0 g; 34,1 mmol) sildot izšķīdina 200 mL izopropanola un maisījumam pievieno 3 pilienus piperidīna. Pēc 8 stundu vārīšanas zem atteces maisījumu atdzesē un nofiltrē izkritušās nogulsnes. Pēc kristalizācijas no toluola tika iegūts produkts **37** kā oranži adatveida kristāli (8,12 g; 55 %). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 300 MHz): 1,93 (6H, s), 3,66 (4H, t, $^3J=5,1$ Hz), 4,16 (4H, t, $^3J=5,0$ Hz), 6,88 (2H, d, $^3J=11,1$ Hz), 7,91 (4H, d, $^3J=8,2$ Hz), 8,12 (1H, s), 8,27 (2H, d, $^3J=11,2$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{23}H_{23}N_3O_6$: C, 63,15, H, 5,30, N, 9,61. Atrasts: C, 63,00, H, 5,37, N, 9,61 %).

2-(4-Aminofenil)-3-(4-(bis(2-acetoksietil)amino)fenil)akrilnitrils (28)

Aktivētu Reneja niķeli (1,6 g) suspendē THF (20 mL) un maisījumam pievieno nitrosavienojumu **27** (4,0 g; 9,1 mmol), kas izšķīdināts 70 mL THF un 10 mL etiķskābes. Reakcijas kolbu atgaiso un piepilda ar ūdeņradi. Pēc 3 stundu maisīšanas iegūto suspensiju filtrē cauri THF suspendētam silikagēla slānim. Pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas pie pazemināta spiediena iegūst tehnisko produktu, ko attīra, kristalizējot no izopropanola. Produktu **28** iegūst kā dzeltenus kristālus (2,20 g; 59 %). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 300 MHz): 1,93 (6H, s), 3,62 (4H, t, $^3J=6,1$ Hz), 4,13 (4H, t, $^3J=5,9$ Hz), 5,38 (2H, s), 6,56 (2H, d, $^3J=9,1$ Hz), 6,80 (2H, d, $^3J=9,9$ Hz), 7,18 (2H, d, $^3J=9,8$ Hz), 7,42 (1H, s), 7,67 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz). Elementanalīze (C,

H, N): (aprēķināts priekš $C_{23}H_{25}N_3O_4$: C, 67,80, H, 6,18, N, 10,31. Atrasts: C, 67,66, H, 6,20, N, 10,18 %).

3-(4-(bis(2-Acetoksietil)amino)fenil)-2-(4-(2-bom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)-akrilnitrils (29)

Anilīnu **28** (1,75 g; 4,3 mmol) un nitrozosavienojumu **25** (1,0 g; 4,3 mmol) suspendē etiķskābē un vāra zem atteces 30 minūtes. Izkritušās nogulsnes nofiltrē un skalo ar etiķskābi un metanolu. Pēc kristalizācijas no etiķskābes produktu **29** iegūst kā brūnus kristālus (1,4 g; 45 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 1,98 (6H, s), 3,73 (4H, t, $^3J=6,0$ Hz), 4,20 (4H, t, $^3J=6,0$ Hz), 6,89 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 7,96 (8H, m), 8,33 (1H, d, $^3J=8,2$ Hz), 8,67 (1H, s). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{29}H_{26}BrN_5O_6$: C, 56,14, H, 4,22, N, 11,29. Atrasts: C, 56,12, H, 4,40, N, 11,00 %).

3-(4-(bis(2-(Trifenilsililoksi)etil)amino)fenil)-2-(4-((2-brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)akrilnitrils (30)

Savienojumu **29** (1,0 g; 1,6 mmol) izšķīdina metanolā (50 mL), un šķīdumam pievieno kālija hidroksīdu (0,5 g; 8,0 mmol), kas izšķīdināts 5 mL metanola. Pēc 12 stundu maisīšanas šķīdinātāju ietvaicē pie pazemināta spiediena un iegūtās nogulsnes izšķīdina etilacetātā (50 mL), šķīdumu skalo ar ūdeni un piesātinātu NaCl šķīdumu. Pēc žāvēšanas uz bezūdens Na_2SO_4 šķīdinātāju ietvaicē, un tehnisko produktu (0,6 g; 1,1 mmol) izmanto nākošajā stadijā bez papildus attīrīšanas, to izšķīdinot piridīnā (5 mL), pievienojot trimetilamīnu (0,44 mL, 3,2 mmol) un trifenilsililhlorīdu (0,94 g; 3,2 mmol). Šķīdumu pēc 2 stundu maisīšanas izlej izopropanolā (50 mL), violetās nogulsnes nofiltrē, skalo ar metanolu (3x15 mL) un sausē istabas temperatūrā. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 2/1. Iegūto violeto stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē, iegūstot **30** kā brūnu pulveri (1,0 g; 89 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 3,43 (4H, t, $^3J=6,5$ Hz), 3,84 (3H, t, $^3J=6,2$ Hz), 6,21 (2H, d, $^3J=8,9$ Hz), 7,21-7,54 (31H, m), 7,59 (2H, d, $^3J=8,9$ Hz), 7,73 (1H, d, $^3J=8,6$ Hz), 7,76 (2H, d, $^3J=8,6$ Hz), 8,00 (2H, d, $^3J=8,6$ Hz), 8,19 (1H, dd, $^3J=6,6$ Hz, $^4J=2,3$ Hz), 8,57 (1H, d, $^4J=2,3$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{61}H_{50}BrN_5O_4Si_2$: C, 69,57, H, 4,79, N, 6,65. Atrasts: C, 69,29, H, 4,80, N, 6,70 %).

(E)-3-(4-(bis(2-Hidroksietil)amino)stiril)-2-(2-hidroksietoksi)-5,5-dimetilcikloheks-2-ēnons (34)

Nātriju (1,82 g; 79 mmol) pievieno sausam etanolam (100 mL) un zem argona atmosfēras maisa istabas temperatūrā, kamēr nātrijs ir izreaģējis. Uzturot argona atmosfēru, reakcijas maisījumam pievieno aldehīdu **21** (4,75 g; 22,7 mmol) un izoforona atvasinājumu **33** (4,5 g; 22,7 mmol). Pēc 24 stundu sildīšanas 70° C temperatūrā tumši oranžo šķīdumu ietvaicē pie pazemināta spiediena. Iegūto stiklveida masu izšķīdina ūdenī (50 mL) un ekstrahē ar etilacetātu. Etilacetāta šķīdumu skalo ar piesātinātu NaCl šķīdumu, žāvē virs bezūdens Na₂SO₄ un ietvaicē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot etilacetātu/acetonu tilpumu attiecībā 3/1. Savienojumu **34** iegūst kā oranžu stiklveida masu (2,5 g; 28 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,04 (6H, s), 2,30 (2H, s), 2,54 (2H, s), 3,45 (4H, td, ³J=6,6 Hz), 3,54 (4H, t, ³J=5,6 Hz), 3,62 (2H, t, ³J=5,3 Hz), 3,82 (2H, td, ³J=5,3 Hz), 4,77 (2H, t, ³J=5,3 Hz), 4,86 (1H, t, ³J=5,4 Hz), 6,71 (2H, d, ³J=9,0 Hz), 6,91 (1H, d, ³J=16,4 Hz), 7,42 (1H, d, ³J=16,0 Hz), 7,43 (2H, d, ³J=9,0 Hz).

(E)-3-(4-(bis(2-(Tritiloksi)etil)amino)stiril)-5,5-dimetil-2-(2-(tritoloksi)etoksi)cikloheks-2-ēnons (35)

Savienojumu **34** (2,3 g; 5,9 mmol) izšķīdina sausā piridīnā (10 mL), un šķīdumam pievieno trietilamīnu (5 mL, 35,6 mmol) un trifenilmetilhlorīdu (9,88 g; 35,4 mmol). Pēc 2 stundu sildīšanas 60° C temperatūrā maisījumu izlej etanolā (100 mL), un nofiltrē izkritušās nogulsnes. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Savienojumu **35** iegūst kā dzeltenu pulveri (3,7 g; 56 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,01 (6H, s), 2,27 (2H, s), 2,45 (2H, s), 3,19 (4H, t, ³J=5,5 Hz), 3,28 (2H, t, ³J=6,0 Hz), 3,50 (4H, t, ³J=5,8 Hz), 4,07 (2H, t, ³J=5,2 Hz), 6,22 (2H, d, ³J=8,8 Hz), 6,70 (1H, d, ³J=16,4 Hz), 7,08-7,41 (48H, m).

(E)-2-(3-(4-(bis(2-(Tritiloksi)etil)amino)stiril)-1-hidroki-5,5-dimetil-2-(2-(tritoloksi)etoksi)cikloheks-2-ēn-1-il)acetonitrils (36)

Uzturot kolbā argona atmosfēru, sausu acetonitrilu (1,62 mL, 31,2 mmol) pievieno THF (50 mL), un maisījumu atdzesē sausā ledus/acetona vannā līdz -78° C temperatūrai. Lēnām pilinot, šķīdumam pievieno *n*-BuLi (12,5 mL, 31,2 mmol, 2,5 M šķīdums heksānā), un to maisa 15 minūtes, tad ļauj uzsilt līdz 0° C temperatūrai, un maisa vēl 15 minūtes. Maisījumu atkārtoti atdzesē līdz -78° C temperatūrai un, uzturot doto temperatūru, pievieno ketona **35**

(3,5 g; 3,1 mmol) šķīdumu THF (10 mL). Pēc tam reakcijas maisījumam ļauj uzsilt līdz 0° C temperatūrai 10 minūšu laikā, un tam pievieno ūdeni (15 mL). Viegli gaistošos šķīdinātājus atdestilē pie pazemināta spiediena un iegūto ūdenaino maisījumu ekstrahē ar MTB. Iegūto MTB šķīdumu sausē virs bezūdens Na₂SO₄ un ietvaicē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Savienojumu **36** iegūst kā gaiši dzeltenu, amorfu stiklu (2,2 g; 61 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): produkts iegūts kā stereoizomēru maisījums, 1,01 (3H, s), 1,06 (3H, s), 1,70 (1H, m), 1,84 (1H, m), 2,04 (1H, m), 2,26 (1H, m), 2,54 (1H, m), 2,73 (1H, m), 3,18 (4H, t, ³J=5,3 Hz), 3,37 (2H, m), 3,49 (4H, m), 3,92-4,08 (1H, m), 4,26 (1H, m), 6,39 (2H, d, ³J=9,3 Hz), 6,79 (1H, d, ³J=16,4 Hz), 7,09-7,40 (48H, m).

(E)-2-(3-((E)-4-(bis(2-(Tritiloksi)etil)amino)stiril)-5,5-dimetil-2-(2-(tritoloksi)etoksi) cikloheks-2-ēn-1-ilidēn)acetonitrils (37)

Savienojumu **36** (2,0 g; 1,7 mmol) suspendē etiķskābē (10 mL) un maisot silda 60° C temperatūrā. Reakcijas norises laiku kontrolē ar PSH (silikagēls, metilēnhlorīds), to pārtraucot, tiklīdz tiek patērēta visa izejviela. Atzēsētu reakcijas maisījumu atšķaida ar metilēnhlorīdu un neitralizē ar K₂CO₃ ūdens šķīdumu. Iegūto metilēnhlorīda šķīdumu sausē virs bezūdens Na₂SO₄ un ietvaicē. Tehnisko produktu izšķīdina metilēnhlorīdā un šķīdumu izlej etanolā (50 mL). Izkritušās nogulsnes nofiltrē. Filtrātam pievieno ūdeni (20 mL), un izkrīt papildus nogulsnes, kas satur produktu maisījumu ar daļēji atšķeltām tritilgrupām. Nogulsnes nofiltrē, un veic atkārtotu tritilēšanu (skatīt savienojuma **35** iegūšanu). Galaproduktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Savienojumu **37** iegūst kā gaiši dzeltenu, amorfu stiklu (1,5 g; 77 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 0,97 (6H, s), 2,30 (2H, s), 2,47 (2H, s), 3,19 (4H, t, ³J=5,3 Hz), 3,35 (2H, t, ³J=5,0 Hz), 3,50 (4H, t, ³J=5,3 Hz), 3,75 (2H, t, ³J=5,3 Hz), 5,72 (1H, s), 6,34 (2H, d, ³J=8,8 Hz), 6,57 (1H, d, ³J=16,4 Hz), 7,06-7,44 (48H, m).

(E)-2-(3-((E)-4-(bis(2-(Tritiloksi)etil)amino)stiril)-5,5-dimetil-2-(2-(tritoloksi)etoksi) cikloheks-2-ēn-1-ilidēn)acetaldehīds (38)

Uzturot kolbā argona atmosfēru, savienojumu **37** (1,13 g; 1.1 mmol) izšķīdina sausā toluolā, šķīdumu atzēsē līdz -78° C temperatūrai, un lēnām pievieno DIBAL-H (2,3 mL, 2,7 mmol, 25 w% heksānā). Pēc 2 stundām šķīdumam pievieno dietilēteri suspendētu mitru silikagēlu (2 g), un tam ļauj maisīties 0° C temperatūrā 15 minūtes. Reakcijas maisījumu ietvaicē pie

pazemināta spiediena un filtrē caur metilēnhlorīdā suspendētam silikagēla slānim. Šķīdumu ietvaicē, un produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Savienojumu **38** iegūst kā oranžu stiklu (0,55 g; 43 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,00 (6H, s), 2,33 (2H, s), 2,67 (2H, s), 3,19 (4H, t, ³J=5,6 Hz), 3,36 (2H, t, ³J=6,0 Hz), 3,50 (4H, t, ³J=5,8 Hz), 3,76 (2H, t, ³J=5,8 Hz), 6,30 (2H, d, ³J=8,8 Hz), 6,34 (1H, d, ³J=8,2 Hz), 6,59 (1H, d, ³J=16,5 Hz), 7,06-7,46 (48H, m), 10,00 (1H, d, ³J=8,1 Hz).

2-((E)-2-(3-((E)-4-(bis(2-(Tritiloksi)etil)amino)stiril)-5,5-dimetil-2-(2-(tritoloksi)etoksi)cikloheks-2-ēn-1-ilidēn)etilidēn)-1H-indān-1,3(2H)-dions (39)

Aldehīdu **38** (0,5 g; 0,43 mmol) izšķīdina hloroformā (10 mL), pievieno indān-1,3-dionu **22** (0,2 g; 1,3 mmol) un pilienu piperidīna. Maisījumu vāra zem atteces 1 stundu, tad izlej etanolā, un atdestilē metilēnhlorīdu pie pazemināta spiediena. Izkritušās tumši zilās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metanolu (3x5 mL). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Iegūto zilo stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL) un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē. Savienojumu **39** iegūst kā tumši zilu pulveri (0,5 g; 91 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 0,98 (6H, s), 2,37 (2H, s), 2,55 (2H, s), 3,20 (4H, t, ³J=5,8 Hz), 3,50 (4H, t, ³J=5,6 Hz), 3,56 (2H, t, ³J=5,1 Hz), 3,88 (2H, t, ³J=5,3 Hz), 6,23 (2H, d, ³J=8,7 Hz), 6,64 (2H, d, ³J=16,2 Hz), 6,99-7,46 (48H, m), 7,64 (2H, m), 7,77-7,85 (3H, m), 8,07 (1H, d, ³J=13,7 Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₉₀H₇₉NO₆: C, 85,08, H, 6,27, N, 1,10. Atrasts: C, 85,35, H, 6,25, N, 1,24 %).

4-((4-(bis(2-(Tritiloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitrobenzoksābe (43)

N,N-bis(2-(tritoloksi)etil)anilīnu **42** (6,0 g; 9,4 mmol) izšķīdina 10 mL sausa 1-metil-2-pirolidona, un lēnām pievieno diazonija sāli **41** (3,0 g; 10,6 mmol), kas izšķīdināts minimālā daudzumā acetonitrila. Uzreiz pēc pievienošanas šķīdums iekrāsojas tumši sarkanā krāsā. Pēc 1 stundas maisīšanas produktu izgulsnē ar ūdeni un intensīvi maisa, kamēr tas kļūst ciets un viegli filtrējams. Uz filtra produktu skalo papildus ar karstu ūdeni un žāvē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot etilacetātu. Savienojumu **43** iegūst kā sarkanbrūnu kristālisku vielu (6,0 g; 75 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 400 MHz): 3,30 (4H, t, ³J=5,2 Hz), 3,62 (4H, t, ³J=4,9 Hz), 6,60 (2H, d, ³J=9,0 Hz), 7,15-

7,30 (30H, m), 7,72 (3H, m), 8,23 (1H, dd, $^3J=7,2$ Hz, $^4J=1,4$ Hz), 8,49 (1H, d, $^4J=1,5$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 3435, 3055, 2949, 2880, 1681, 1594, 1536, 1515, 1406.

2-(Etil(fenil)amino)etil-4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitobenzoāts (45)

Savienojumu **43** (2,0 g; 2,3 mmol) un N-etil-N-etanolanilīnu **44** (0,5 g; 3,0 mmol) argona atmosfērā izšķīdina 15 mL sausa metilēnhlorīda. Reakcijas maisījumam lēnām pievieno N,N'-dicikloheksilkarbodiimīda (0,58 g; 2,7 mmol) šķīdumu 5 mL sausa metilēnhlorīda. Šķīdums maina krāsu no sarkanbrūnas uz tumši sarkanu, un to turpina maisīt istabas temperatūrā aptuveni 1 stundu, kontrolējot sintēzes gaitu ar PSH (silikagēls, metilēnhlorīds). Pēc reakcijas beigām maisījumu atdzesē, ļaujot izkrist visai urīnvielai. Baltās urīnvielas nogulsnes filtrē un skalo ar metilēnhlorīdu. Iegūto filtrātu ietvaicē pie pazemināta spiediena un produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **45** iegūst kā sarkanu pulveri (1,4 g; 60 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 1,15 (3H, t, $^3J=7,0$ Hz), 3,29 (4H, t, $^3J=5,1$ Hz), 3,40 (2H, kvart., $^3J=7,0$ Hz), 3,61 (4H, t, $^3J=5,3$ Hz), 3,68 (2H, t, $^3J=6,2$ Hz), 4,48 (2H, t, $^3J=6,2$ Hz), 6,53 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 6,68 (1H, t, $^3J=7,2$ Hz), 6,73 (2H, d, $^3J=8,0$ Hz), 7,13-7,33 (32H, m), 7,69 (3H, m), 8,10 (1H, dd, $^3J=6,6$ Hz, $^4J=1,8$ Hz), 8,35 (1H, d, $^4J=1,6$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 3421, 3061, 2926, 1720, 1596, 1532, 1505, 1455, 1418.

2,2'-(Fenilazanedil)bis(etān-2,1-diil)bis(4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil) diazenil)-3-binitrobenzoāts) (46)

Savienojumu **43** (4,0 g; 4,6 mmol) un N,N-dietanolanilīnu **11** (0,38 g; 2,1 mmol) argona atmosfērā izšķīdina 20 mL sausa metilēnhlorīda. Reakcijas maisījumam lēnām pievieno N,N'-dicikloheksilkarbodiimīda (1,10 g; 5,3 mmol) šķīdumu 5 mL sausa metilēnhlorīda. Šķīdumu turpina maisīt aptuveni 2 stundas, kontrolējot sintēzes gaitu ar PSH (silikagēls, metilēnhlorīds). Pēc reakcijas beigām maisījumu atdzesē, ļaujot izkrist visai urīnvielai. Baltās urīnvielas nogulsnes filtrē un skalo ar metilēnhlorīdu. Iegūto filtrātu ietvaicē pie pazemināta spiediena un produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Savienojumu **46** iegūst kā sarkanu pulveri (2,6 g; 73 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,29 (8H, t, $^3J=5,7$ Hz), 3,61 (8H, t, $^3J=5,4$ Hz), 3,80 (4H, t, $^3J=6,3$ Hz), 4,52 (4H, t, $^3J=6,1$ Hz), 6,51 (4H, d, $^3J=9,1$ Hz), 6,71 (1H, t, $^3J=7,2$ Hz), 7,10-7,37 (62H, m),

7,69 (6H, m), 8,12 (2H, dd, $^3J=6,6$ Hz, $^4J=1,8$ Hz), 8,35 (2H, d, $^4J=1,5$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 3420, 3058, 2924, 1720, 1596, 1531, 1513, 1418, 1310, 1278, 1230, 1146.

2-((4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)(etil)amino)etil-4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitrobenzoāts (47a)

Vispārīgā metode E: savienojumu **45** (0,5g; 0,5 mmol) izšķīdina 1-metil-2-pirolidonā (5 mL) un lēnām pievieno 2-brom-4-nitrofenildiazonija tetrafluorborāta **3b** (0,25 g; 0,8 mmol) šķīdumu 2 mL acetonitrila. Reakcijas gaitu kontrolē ar PSH (silikagēls, metilēnhlorīds). Pēc visas izejvielas **45** izreaģēšanas maisījumam izlej 100 mL etanola, un izkritušās tumši sarkanās nogulsnes nofiltrē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 3/1. Savienojumu **47a** iegūst kā sarkanu pulveri (0,25 g; 41 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 1,25 (3H, t, $^3J=7,0$ Hz), 3,29 (4H, t, $^3J=5,0$ Hz), 3,50-3,70 (6H, m), 3,81 (2H, t, $^3J=6,0$ Hz), 4,55 (2H, t, $^3J=6,2$ Hz), 6,52 (2H, d, $^3J=9,3$ Hz), 6,82 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 7,12-7,40 (30H, m), 7,63-7,73 (4H, m), 7,90 (2H, d, $^3J=9,3$ Hz), 8,11 (2H, m), 8,36 (1H; d, $^4J=1,8$ Hz), 8,47 (1H, d, $^4J=2,3$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 3057, 3022, 2924, 1721, 1597, 1514. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{71}\text{H}_{61}\text{N}_8\text{BrO}_8$: C, 69,09, H, 4,98, N, 9,08. Atrasts: C, 68,81, H, 4,75, N, 9,01 %).

2-(Etil(4-((2-nitro-4-trifenil)diazenil)fenil)amino)etil-4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitrobenzoāts (47b)

Savienojums iegūts atbilstoši *Vispārīgajai metodei E* kā sarkans pulveris ar 39 % iznākumu. ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 1,22 (3H, t, $^3J=7,1$ Hz), 3,29 (4H, t, $^3J=5,4$ Hz), 3,44-3,67 (6H, m), 3,78 (2H, t, $^3J=5,2$ Hz), 4,52 (2H, t, $^3J=5,4$ Hz), 6,52 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 6,77 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 7,09-7,37 (45H, m), 7,40 (1H, d, $^4J=1,2$ Hz), 7,52 (1H, d, $^3J=8,8$ Hz), 7,67-7,73 (4H, m), 7,81 (2H, d, $^3J=8,9$ Hz), 8,15 (1H, dd, $^3J=8,5$ Hz, $^4J=1,7$ Hz), 8,41 (1H, d, $^4J=1,6$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 3467, 2925, 1723, 1598, 1560, 1514, 1311, 1278, 1232. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{90}\text{H}_{76}\text{N}_8\text{O}_8$: C, 77,34, H, 5,48, N, 8,02. Atrasts: C, 77,11, H, 5,27, N, 7,89 %).

2-(Etil(4-((4-tritilfenil)diazenil)fenil)amino)etil-4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitrobenzoāts (47c)

Savienojums iegūts atbilstoši *Vispārīgajai metodei E* kā sarkans pulveris ar 57 % iznākumu. Kā eluents hromatogrāfijā tika izmantots metilēnhlorīds/petrolēteris tilpumu attiecībā 5/2. ^1H -

KMR (δ , CDCl₃, 400 MHz): 1,21 (3H, t, $^3J=6,8$ Hz), 3,30 (4H, t, $^3J=5,2$ Hz), 3,46-3,67 (6H, m), 3,78 (2H, t, $^3J=6,2$ Hz), 4,53 (2H, t, $^3J=5,9$ Hz), 6,51 (2H, d, $^3J=9,1$ Hz), 6,82 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 7,07-7,36 (45H, m), 7,41 (2H, s), 7,69 (3H, m), 7,89 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 8,13 (1H, dd, $^3J=6,6$ Hz, $^4J=1,8$ Hz), 8,42 (1H, d, $^4J=1,6$ Hz). IS spektrs (ν , cm⁻¹): 3435, 3074, 2923, 1718, 1596, 1508. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₉₀H₇₇N₇O₆: C, 79,92, H, 5,74, N, 7,25. Atrasts: C, 79,97, H, 5,74, N, 7,26 %).

2-(Etil(4-((4-nitronaft-1-il)diazenil)fenil)amino)etil-4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitrobenzoāts (47d)

Savienojums iegūts atbilstoši *Vispārīgajai metodei E* kā brūns pulveris ar 42 % iznākumu. Kā eluents hromatogrāfijā tika izmantots metilēnhlorīds. ¹H-KMR (δ , CDCl₃, 400 MHz): 1,26 (3H, t, $^3J=7,2$ Hz), 3,29 (4H, t, $^3J=5,7$ Hz), 3,40-3,66 (6H, m), 3,75 (2H, t, $^3J=5,9$ Hz), 4,52 (2H, t, $^3J=6,1$ Hz), 6,51 (2H, d, $^3J=9,1$ Hz), 6,78 (2H, d, $^3J=9,5$ Hz), 7,10-7,36 (45H, m), 7,60-7,74 (5H, m), 7,80 (2H, d, $^3J=8,9$ Hz), 8,14 (1H, dd, $^3J=6,7$ Hz, $^4J=1,8$ Hz), 8,41 (1H, d, $^4J=1,7$ Hz). IS spektrs (ν , cm⁻¹): 3435, 3077, 2932, 1718, 1596, 1510, 1308, 1232. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₇₅H₆₄N₈O₈: C, 74,73, H, 5,35, N, 9,30. Atrasts: C, 74,51, H, 5,21, N, 9,25 %).

2,2'-(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenilazediil)bis(etān-2,1-il)bis(4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitrobenzoāts) (48a)

Savienojumu **46** (0,18g; 0,1 mmol) izšķīdina 1-metil-2-pirolidonā (5 mL) un lēnām pievieno 2-brom-4-nitrofenildiazonija tetrafluorborāta **3b** (0,05g; 1,5mmol) šķīdumu 2 mL acetnitrila. Reakcijas gaitu kontrolē ar PSH (eluents - metilēnhlorīds). Pēc visas izejvielas **46** izreaģēšanas maisījumu izlej 100 mL etanola un izkritušās sarkanās nogulsnes nofiltrē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 4/1. Savienojumu **48a** iegūst kā sarkanu pulveri (0,18 g; 90 %). ¹H-KMR (δ , CDCl₃, 400 MHz): 3,30 (8H, t, $^3J=5,7$ Hz), 3,60 (8H, t, $^3J=7,1$ Hz), 3,94 (4H, t, $^3J=5,8$ Hz), 4,60 (4H, t, $^3J=5,3$ Hz), 6,51 (4H, d, $^3J=8,9$ Hz), 6,95 (2H, d, $^3J=8,7$ Hz), 7,12-7,37 (60H, m), 7,61-7,73 (7H, m), 7,90 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 8,03-8,12 (3H, m), 8,36 (2H, d, $^4J=1,7$ Hz), 8,41 (1H, d, $^4J=2,4$ Hz). IS spektrs (ν , cm⁻¹): 3467, 2924, 1723, 1597, 1514, 1514, 1311, 1279, 1232. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₁₂₆H₁₀₅N₁₂BrO₁₄: C, 72,37, H, 5,06, N, 8,04. Atrasts: C, 72,14, H, 5,07, N, 8,11 %).

2,2'-(4-((2-Nitro-4-tritilfenil)diazenil)fenilazediil)bis(etān-2,1-il)bis(4-((4-(bis(2-(tritoloksi)etil)amino)fenil)diazenil)-3-nitrobenzoāts) (48b)

Iegūst analogiski kā **48a**. Kā eluents hromatogrāfijā tika izmantots metilēnhlorīds. Savienojumu **48b** iegūst kā sarkanu pulveri (46 %). $^1\text{H-KMR}$ (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,29 (8H, t, $^3\text{J}=4,7\text{ Hz}$), 3,60 (8H, t, $^3\text{J}=4,7\text{ Hz}$), 3,91 (4H, t, $^3\text{J}=6,0\text{ Hz}$), 4,57 (4H, t, $^3\text{J}=6,3\text{ Hz}$), 6,50 (4H, d, $^3\text{J}=9,2\text{ Hz}$), 6,90 (2H, d, $^3\text{J}=8,5\text{ Hz}$), 7,07-7,36 (75H, m), 7,39 (1H, dd, $^3\text{J}=7,1\text{ Hz}$, $^4\text{J}=1,7\text{ Hz}$), 7,53 (1H, d, $^3\text{J}=8,5\text{ Hz}$), 7,64-7,74 (7H, m), 7,85 (2H, d, $^3\text{J}=9,1\text{ Hz}$), 8,15 (2H, dd, $^3\text{J}=6,5\text{ Hz}$, $^4\text{J}=1,8\text{ Hz}$), 8,41 (2H, d, $^4\text{J}=1,5\text{ Hz}$). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 3467, 2925, 1723, 1597, 1513, 1311, 1231, 1147. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{145}\text{H}_{120}\text{N}_{12}\text{O}_{14}$: C, 77,25, H, 5,36, N, 7,46. Atrasts: C, 77,42, H, 5,21, N, 7,79 %).

bis(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)amīns (50)

Difenilamīnu **49** (1,0 g; 5,9 mmol) izšķīdina DMFA (5 mL), un šķīdumu atdzesē līdz 0°C temperatūrai. Šķīdumam lēnām pievieno 2-brom-4-nitrofenildiazonija tetrafluorborātu **3b** (4,0 g; 12,5 mmol), kas izšķīdināts 2 mL acetonitrila. Reakcijas maisījums strauji iekrāsojas tumši sarkanā krāsā. Maisīšanu veic 1 stundu pie 0°C temperatūras, pēc tam to turpinot istabas temperatūrā vēl 12 stundas. Tehnisko produktu izdala, izgulsnējot ar ūdeni. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **50** iegūst kā tumši brūnu pulveri (2,8 g; 78 %). $^1\text{H-KMR}$ (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 6,54 (1H, plats s), 7,27 (4H, d, $^3\text{J}=8,6\text{ Hz}$), 7,71 (2H, d, $^3\text{J}=8,6\text{ Hz}$), 8,00 (4H, d, $^3\text{J}=8,9\text{ Hz}$), 8,19 (2H, dd, $^3\text{J}=8,6\text{ Hz}$, $^4\text{J}=2,3\text{ Hz}$), 8,56 (2H, d, $^4\text{J}=2,3\text{ Hz}$). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 1336, 1519, 1588, 3090, 3392.

2-(Difenilamino)etanols (51)

Difenilamīnu **49** (10,0 g; 59,0 mmol) argona atmosfērā silda, līdz iegūts kausējums. Sildīšanu turpina, līdz sasniegta šķidrums temperatūra 175°C , un lēnām pilinot, pievieno 2-hloretanolu (6,67 g; 83,0 mmol). Iegūto maisījumu turpina vārīt zem attecības 48 stundas. Reakcijas maisījumam ļauj atdzist līdz 50°C temperatūrai un tam pievieno 3,55 g NaOH, kas izšķīdināts 5,3 mL ūdens. Pēc 2 stundu maisīšanas šķīdumu atdzesē, pievieno vēl 50 ml ūdens un ekstrahē tehnisko produktu ar toluolu ($3 \times 50\text{ mL}$). Iegūto toluola šķīdumu sausē uz bezūdens Na_2SO_4 un atdestilē toluolu pie pazemināta spiediena. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 4/1. Savienojumu **51** iegūst kā gaiši dzeltenu eļļu (5,0 g; 40 %). $^1\text{H-KMR}$ (δ , CDCl_3 , 400 MHz):

3,92 (2H, t, $^3J=6,2$ Hz), 4,24 (2H, t, $^3J=6,2$ Hz), 6,88 (2H, td, $^3J=7,4$ Hz, $^4J=1,2$ Hz), 6,94 (4H, dd, $^3J=7,4$ Hz, $^4J=1,2$ Hz), 7,19 (4H, t, $^3J=7,4$ Hz).

2-(bis(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etanols (52a)

Vispārīgā metode F: 2-(difenilamino)etanolu **51** (1,22 g; 5,7 mmol) izšķīdina 1-metil-2-pirolidonā (5 mL) un šķīdumu atdzesē līdz 0° C temperatūrai. Šķīdumam lēnām pieber 2-brom-4-nitrofenildiazonija tetrafluorborātu **15b** (5,46 g; 17,2 mmol). Maisīšanu veic 1 stundu pie 0° C temperatūras, pēc tam to turpinot istabas temperatūrā. Reakcijas gaitu kontrolē ar PSH palīdzību (silikagēls, etilacetāts/metilēnhlorīds = 1/8), turpinot maisīšanu, līdz vairs nav novērojama reakcijas tālāka norise. Tehnisko produktu izdala, izgulsnējot ar ūdeni. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **52a** iegūst kā violetu pulveri (3,0 g; 79 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,92 (2H, t, $^3J=5,1$ Hz), 4,11 (2H, t, $^3J=5,5$ Hz), 7,28 (4H, d, $^3J=8,6$ Hz), 7,70 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 7,94 (4H, d, $^3J=9,0$ Hz), 8,18 (2H, dd, $^3J=9,0$ Hz, $^4J=2,3$ Hz), 8,54 (2H, d, $^4J=2,3$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 1337, 1517, 1586, 3092.

4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)-N-(4-((2-brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)-N-(2-(tritoloksi)etil)anilīns (53a)

Vispārīgā metode G: savienojumu **52a** (0,5 g; 0,7 mmol) izšķīdina sausā piridīnā (3 mL), un šķīdumam pievieno trietilamīnu (0,28 mL, 2,1 mmol) un trifenilmetilhlorīdu (0,62 g; 2,1 mmol). Maisījumu silda 60° C temperatūrā 2 stundas un izlej etanolā (50 mL). Izkritušās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metanolu (3x10 mL). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 3/1. Savienojumu **53a** iegūst kā violetu pulveri (0,52 g; 84 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 3,42 (2H, t, $^3J=5,4$ Hz), 4,07 (2H, t, $^3J=5,4$ Hz), 7,10-7,34 (19H, m), 7,69 (2H, d, $^3J=8,8$ Hz), 7,92 (4H, d, $^3J=8,8$ Hz), 8,17 (2H, dd, $^3J=9,0$ Hz, $^3J=2,4$ Hz), 8,54 (2H, d, $^3J=2,3$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{45}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{O}_5\text{Br}_2$: C, 56,97, H, 3,59, N, 10,57. Atrasts: C, 56,79, H, 3,50, N, 10,44%).

bis(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil))-N-(2-(trifenilsiloksi)etil)difenilamīns (53b)

Argona atmosfērā savienojumu **52a** (0,4 g; 0,6 mmol) izšķīdina sausā piridīnā (3 mL). Šķīdumu atdzesē līdz 0° C temperatūrai un pievieno trimetilamīnu (0,2 mL, 1,5 mmol) un trifenilsililhlorīdu (0,45 g; 1,5 mmol). Iegūto reakcijas maisījumu rotē istabas temperatūrā 2

stundas. Tehnisko produktu izdala, izgulsnējot ar petrolēteri (50 mL). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **53b** iegūst kā violetu pulveri (0,47 g; 87 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,92 (2H, t, $^3\text{J} = 5,1$ Hz), 4,11 (2H, t, $^3\text{J} = 5,5$ Hz), 7,12 (4H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,24-7,52 (15H, m), 7,70 (2H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,94 (4H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 8,18 (2H, dd, $^3\text{J} = 9,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,3$ Hz), 8,54 (2H, d, $^4\text{J} = 2,3$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 1336, 1504, 1587, 2871, 2911, 3066. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{44}\text{H}_{33}\text{N}_7\text{O}_5\text{Br}_2\text{Si}$: C, 71,70, H, 4,68, N, 13,01 Atrasts: C, 71,93, H, 4,71, N, 12,87 %).

4-(-(4-Nitrofenil)diazenil)-N-(4-(-(4-nitrofenil)diazenil)fenil)-N-(2-(tritoloksi)etil)anilīns (53c)

Produkts iegūts, sākotnēji azosametinant 2-(difenilamino)etanolu **51** pēc *Vispārīgās metodes F*, un iegūto produktu tritilējot atbilstoši *Vispārīgajai metodei G*. Savienojumu **53c** iegūst kā brūnu pulveri (43 % iznākums divās stadijās). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 3,41 (2H, t, $^3\text{J} = 5,4$ Hz), 4,05 (2H, t, $^3\text{J} = 5,4$ Hz), 7,12-7,33 (19H, m), 7,87 (4H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,94 (4H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 8,31 (4H, d, $^3\text{J} = 9,2$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{45}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{O}_5$: C, 71,70, H, 4,68, N, 13,01 Atrasts: C, 71,93, H, 4,71, N, 12,87 %).

4,4'-(-(((2-(Tritiloksi)etil)azanedi))bis(4,1-fenilēn)))bis(diazēn-2,1-diil)dibenzonitrils (53d)

Produkts iegūts, sākotnēji azosametinant 2-(difenilamino)etanolu **51** pēc *Vispārīgās metodes F*, un iegūto produktu tritilējot atbilstoši *Vispārīgajai metodei G*. Savienojumu **53c** iegūst kā brūnu pulveri (52 % iznākums divās stadijās). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 3,40 (2H, t, $^3\text{J} = 5,4$ Hz), 4,04 (2H, t, $^3\text{J} = 5,3$ Hz), 7,10-7,31 (19H, m), 7,72 (4H, d, $^3\text{J} = 8,7$ Hz), 7,83 (4H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,89 (4H, d, $^3\text{J} = 8,7$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{47}\text{H}_{35}\text{N}_7\text{O}$: C, 79,08, H, 4,94, N, 13,74. Atrasts: C, 79,28, H, 5,11, N, 13,54 %).

4-(-(2-Hlor-4-trifenil)diazenil)-N-(4-(-(2-hlor-4-tritilfenil)diazenil)fenil)-N-(2-(tritoloksi)etil)anilīns (53e)

Produkts iegūts, sākotnēji azosametinant 2-(difenilamino)etanolu **51** pēc *Vispārīgās metodes F*, un iegūto produktu tritilējot atbilstoši *Vispārīgajai metodei G*. Savienojumu **53c** iegūst kā sarkanu pulveri (47 % iznākums divās stadijās). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 3,37 (2H, t, $^3\text{J} = 5,3$ Hz), 4,00 (2H, t, $^3\text{J} = 5,1$ Hz), 7,10-7,32 (34H, m), 7,43 (2H, dd, $^3\text{J} = 8,6$ Hz, $^3\text{J} = 1,9$

Hz), 7,50 (2H, d, $^3J=8,5$ Hz), 7,75-7,80 (6H, m). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{83}H_{63}N_5OCl_2$: C, 80,50, H, 5,13, N, 7,92. Atrasts: C, 80,81, H, 5,15, N, 7,44 %).

2-((4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)(fenil)amino)etanols (54a)

2-(Difenilamino)etanolu **51** (1,22 g; 5,7 mmol) izšķīdina 1-metil-2-pirolidonā (5mL), un šķīdumu atdzesē līdz 0° C temperatūrai. Maisījumam lēnām pievieno 2-brom-4-nitrofenildiazonija tetrafluorborātu **3b** (1,81 g; 5,7 mmol), kas izšķīdināts 3 ml acetonitrila. Maisīšanu veic 1 stundu pie 0° C temperatūras, pēc tam to turpinot istabas temperatūrā vēl 5 stundas. Tehnisko produktu izdala, izgulsnējot ar ūdeni. To attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **54a** iegūst kā sarkanu pulveri (2,1 g; 83 %). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 400 MHz): 3,92 (2H, t, $^3J=5,4$ Hz), 4,00 (2H, t, $^3J=5,8$ Hz), 6,62 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 7,09 (2H, dd, $^3J=7,4$ Hz, $^4J=1,2$ Hz), 7,17 (1H, td, $^3J=7,43$ Hz, $^4J=1,2$ Hz), 7,28 (2H, t, $^3J=7,4$ Hz), 7,67 (1H, d, $^3J=9,0$ Hz), 7,71 (2H, d, $^3J=9,4$ Hz), 8,13 (1H, dd, $^3J=9,0$ Hz, $^4J=2,3$ Hz), 8,52 (1H, d, $^4J=2,3$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 1336, 1504, 1511, 1587, 2871, 3066.

4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)-N-fenil-N-(2-(trifenilsiloksi)etil)anilīns (54b)

Savienojumu **54a** (0,9 g; 2,0 mmol) izšķīdina sausā pīridīnā (3 mL). Šķīdumu atdzesē līdz 0° C temperatūrai, un pievieno trimetilamīnu (0,43 mL, 3,0 mmol) un trifenilsililhlorīdu (0,92 g; 3,0 mmol). Iegūto reakcijas maisījumu maisa istabas temperatūrā 2 stundas. Tehnisko produktu izdala, izgulsnējot ar ūdeni. To attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **54a** iegūst kā sarkanu pulveri (1,63 g; 91 %). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 400 MHz): 3,92 (2H, t, $^3J=5,5$ Hz), 4,00 (2H, t, $^3J=5,8$ Hz), 6,62 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 7,09 (2H, dd, $^3J=7,4$ Hz, $^4J=1,2$ Hz), 7,17 (1H, td, $^3J=7,43$ Hz, $^4J=1,17$ Hz), 7,23 – 7,52 (17H, m), 7,67 (1H, d, $^3J=9,0$ Hz), 7,71 (2H, d, $^3J=9,4$ Hz), 8,13 (1H, dd, $^3J=9,0$ Hz, $^4J=2,3$ Hz), 8,52 (1H, d, $^4J=2,3$ Hz). IS spektrs (ν , cm^{-1}): 1336, 1504, 1511, 1587, 2871, 3066. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{38}H_{31}N_4BrO_3Si$: C, 65,23, H, 4,47, N, 8,01. Atrasts: C, 65,27, H, 4,53, N, 8,04 %).

bis(2-(bis(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)amino)etil)adipāts (56)

Argona atmosfērā savienojumu **52a** (0,5 g; 0,7 mmol) izšķīdina benzolā (5 mL), un šķīdumam pievieno sausu kālija karbonāta pulveri (0,13 g; 1,0 mmol). Maisījumam, lēnām pilinot,

pievieno adipīnskābes hloranhidrīdu (0,068 g; 0,4 mmol). Uzturot argona atmosfēru, šķīdumu vāra zem atceses 10 stundas. Pēc maisījuma atdzesēšanas to lēnām izlej etanolā (50 mL), un nofiltrē izkritušās tumši violetās nogulsnes. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Savienojumu **56** iegūst kā tumši violetu pulveri (0,39 g; 74 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 1,48 (4H, kvintets, $^3\text{J} = 3,5$ Hz), 2,16 (4H, t, $^3\text{J} = 5,9$ Hz), 4,15 (4H, t, $^3\text{J} = 5,9$ Hz), 4,31 (4H, t, $^3\text{J} = 5,5$ Hz), 7,19 (8H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,69 (4H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,94 (8H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 8,17 (4H, dd, $^3\text{J} = 9,0$ Hz, $^4\text{J} = 2,3$ Hz), 8,54 (4H, $^4\text{J} = 2,3$ Hz).

2-((4-Formilfenil)(fenil)amino)etilacetāts (58)

Dzesējot ledus vannā, 2-(difenilamino)etilacetātam **57** (10,0 g; 39,0 mmol) un dimetilformamīdam (5,88 g; 78,0 mmol), lēnām pilinot, pievieno fosforilhlorīdu (13,23 g; 86,0 mmol). Šķīdumu vienu stundu maisa istabas temperatūrā, tad 60°C temperatūrā vēl 4 stundas. Reakcijas maisījumu izlej uz 400 g ledus, un šķīdumu neitralizē ar nātrija acetātu. Produktu ekstrahē ar etilacetātu un, iegūto šķīdumu sausē uz bezūdens Na_2SO_4 . Pēc šķīdinātāja ietveicēšanas iegūst sarkanbrūnu eļļu, ko attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 4/1. Savienojumu **56** iegūst kā gaiši dzeltenu viskozu eļļu (7,0 g; 73 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 3,98 (2H, t, $^3\text{J} = 6,3$ Hz), 4,25 (2H, t, $^3\text{J} = 6,3$ Hz), 6,71 (2H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,17 (2H, dd, $^3\text{J} = 7,4$ Hz, $^4\text{J} = 1,2$ Hz), 7,24 (1H, td, $^3\text{J} = 7,4$ Hz, $^4\text{J} = 1,2$ Hz), 7,39 (2H, t, $^3\text{J} = 7,4$ Hz), 7,61 (2H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 9,69 (1H, s).

(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)acetonitrils (60)

Savienojumu **59** (2,0 g; 15,0 mmol) un 2-brom-4-nitro-nitrozobenzolu **25** (4,2 g; 18,0 mmol) izšķīdina 20 mL etiķskābes. Šķīdumu silda 60°C temperatūrā divas stundas. Pēc atdzesēšanas izkritušās nogulsnes nofiltrē un skalo ar etanolu (3x50 mL). Savienojumu attīra, kristalizējot no 10 ml etiķskābes. Savienojumu **60** iegūst kā gaiši sarkanbrūnus kristālus (1,2 g; 19 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 400 MHz): 4,17 (2H, s), 7,59 (2H, d, $^3\text{J} = 8,7$ Hz), 7,70 (1H, d, $^3\text{J} = 9,0$ Hz), 7,95 (2H, d, $^3\text{J} = 8,8$ Hz), 8,31 (1H, dd, $^3\text{J} = 9,0$ Hz, $^4\text{J} = 1,2$ Hz), 8,56 (1H, d, $^4\text{J} = 1,2$ Hz).

**2-((4-(2-(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)-2-cianovinil)fenil)(fenil)amino)
etilacetāts (62)**

Metode 1: Savienojumu **58** (2 g; 8,2 mmol) un 4-nitrobenzilcianīdu **26** (1,32 g; 10,0 mmol) izšķīdina 30 mL izopropanola. Šķīdumam pievieno 3 pilienus piperidīna un maisījumu vāra zem atteces 6 stundas. Pēc atdzesēšanas uz kolbas sienām izgulsnējas oranža eļļa, ko atdala, dekantējot izopropanolu, un skalo ar 50 mL metanola. Iegūto eļļu izšķīdina 10 mL metilēnhlorīda un šķīdumam pievieno 50 mL etanola. No iegūtā šķīduma pie pazemināta spiediena atdestilē metilēnhlorīdu, līdz produkts izgulsnējas. Atlikušo šķīdinātāju dekantē un produktu sausē vakuumā, iegūstot **61** kā oranžu eļļu (2,8 g 96 %). Sekojoši 2 g aktivēta Reneja niķeļa suspendē 10 mL THF un reakcijas maisījumam pievada ūdeņradi. Suspensijai pievieno savienojuma **61** (2,8 g; 7,9 mmol) šķīdumu 15 mL tetrahidrofurāna un 5 mL etiķskābes. Pēc trīs stundu maisīšanas istabas temperatūrā reakcijas maisījumu filtrē caur THF suspendētu silikagēla slāni. No filtrāta atdestilē šķīdinātāju un iegūto oranžo eļļu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 2/1. Iegūst gaiši oranžu eļļu (2,3 g; 7,0 mmol, 86%), ko izšķīdina 20 mL etiķskābes un pievieno 2-brom-4-nitro-nitrozobenzolu **25** (1,96 g; 8,4 mmol). Šķīdumu silda 60° C temperatūrā divas stundas. Pēc atdzesēšanas izkritušās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metanolu (3x50 ml). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 4/1. Savienojumu **62** iegūst kā sarkanbrūnu pulveri (0,95 g; 27 %).

Metode 2: savienojumus **60** (0,4 g; 1,1 mmol) un **58** (0,28 g; 1,1 mmol) izšķīdina 5 mL piridīna un vāra zem atteces 12 stundas. Reakcijas maisījumu izlej 50 mL petrolētera, iegūtās nogulsnes nofiltrē un skalo ar vēl 50 ml petrolētera. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 4/1. Savienojumu **62** iegūst kā sarkanbrūnu pulveri (0,03 g; 5 %).

¹H-KMR (δ, CDCl₃, 400 MHz): 2,08 (3H, s), 3,92 (2H, t, ³J = 5,6 Hz), 4,03 (2H, t, ³J = 5,5 Hz), 6,88 (2H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,26-7,34 (3H, m), 7,46 (2H, d, ³J = 8,47), 7,56 (1H, s), 7,79 (1H, d, ³J = 8,8 Hz), 7,82 (2H, d, ³J = 8,3 Hz), 7,86 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,07 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 8,27 (1H, dd, ³J = 8,8 Hz, ⁴J = 2,6 Hz), 8,39 (1H, d, ⁴J = 2,4 Hz). IS spektrs (ν, cm⁻¹): 1344, 1352, 1493, 1513, 1564, 1741, 2203.

2-((4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)(4-(2-(4-((2-brom-nitrofenil)diazenil) fenil)-2-cianovinil)fenil)amino)etilacetāts (63)

Savienojumu **62** (0,20 g; 0,37 mmol) izšķīdina 20 mL acetonitrila, un šķīdumam pievieno 1 mL etiķskābes. Iegūtajam maisījumam, lēnām pilinot, pievieno diazonija sāls **3b** (0,23 g; 0,72 mmol) šķīdumu 3 mL acetonitrila. Šķīdumu maisa istabas temperatūrā 12 stundas. Iegūto reakcijas maisījumu izlej 50 mL etanola, izkritušās tumši brūnās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metanolu (3x10 mL). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 8/1. Savienojumu **63** iegūst kā sarkanbrūnu pulveri (0,18 g; 58 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 400 MHz): 2,07 (1H, s), 4,23 (2H, t, ³J = 5,8 Hz), 4,41 (2H, t, ³J = 5,8 Hz), 7,24 (2H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,32 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,67 (1H, s), 7,79 (1H, d, ³J = 8,8 Hz), 7,82 (1H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,91 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 8,00 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,03 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,13 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,27 (1H, dd, ³J = 7,0 Hz, ⁴J = 2,4 Hz), 8,30 (1H, dd, ³J = 6,4 Hz, ⁴J = 2,4 Hz), 8,64 (1H, d, ⁴J = 2,4 Hz), 8,68 (1H, d, ⁴J = 2,7 Hz). IS spektrs (ν, cm⁻¹): 1344, 1352, 1493, 1513, 1564, 1741, 2203, 2923.

2-(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)-3-(4-((4-((2-brom-4-nitrofenil) diazenil)fenil)(2-hidroksietil)amino)fenil)akrilnitrils (64)

Savienojumu **63** (0,13 g; 0,1 mmol) izšķīdina 10 mL tetrahidrofurānā. Šķīdumam pievieno kālija hidroksīdu (0,06 g; 0,1 mmol), kas izšķīdināts 2 mL metanola. Pēc 3 stundu maisīšanas istabas temperatūrā, šķīdinātāju ietvaicē pie pazemināta spiediena un sausajam atlikumam pielej 50 mL etilacetāta. Šķīdumu skalo ar ūdeni (3x50 mL), sausē uz bezūdens Na₂SO₄ un ietvaicē pie pazemināta spiediena. Savienojumu **64** iegūst kā tumši brūnus kristālus (0,09 g 94 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 400 MHz): 4,19 (2H, t, ³J = 5,8 Hz), 4,38 (2H, t, ³J = 5,8 Hz), 7,24 (2H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,32 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,67 (1H, s), 7,79 (1H, d, ³J = 8,8 Hz), 7,82 (1H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,91 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 8,00 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,03 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,13 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,27 (1H, dd, ³J = 7,0 Hz, ⁴J = 2,4 Hz), 8,30 (1H, dd, ³J = 6,4 Hz, ⁴J = 2,4 Hz), 8,64 (1H, d, ⁴J = 2,4 Hz), 8,68 (1H, d, ⁴J = 2,3 Hz).

2-(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)-3-(4-((4-((2-brom-4-nitrofenil)diazenil) fenil)(2-tritiloksi)etil)amino)fenil)akrilnitrils (65a)

Savienojumu **64** (0,09 g; 0,1 mmol) izšķīdina 3 mL piridīnā, kam pievienots trietilamīns (0,05 mL g; 0,3 mmol). Šķīdumam pievieno tritilhlorīdu (0,1 g; 0,3 mmol) un iegūto maisījumu

silda 60° C temperatūrā četras stundas. Pēc atdzesēšanas šķīdumu izelej 50 mL izopropanola, un izkritušās nogulsnes nofiltrē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 4/1. Savienojumu **65a** iegūst kā violetu pulveri (0,09 g; 87 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 400 MHz): 4,16 (2H, t, ³J = 5,8 Hz), 4,35 (2H, t, ³J = 5,8 Hz), 7,19-7,42 (19H, m), 7,67 (1H, s), 7,79 (1H, d, ³J = 8,8 Hz), 7,82 (1H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,91 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 8,00 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,03 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,13 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 8,27 (1H, dd, ³J = 7,0 Hz, ⁴J = 2,4 Hz), 8,30 (1H, dd, ³J = 6,4 Hz, ⁴J = 2,4 Hz), 8,64 (1H, d, ⁴J = 2,4 Hz), 8,68 (1H, d, ⁴J = 2,3 Hz). IS spektrs (ν, cm⁻¹): 1493, 1513, 1564, 1608, 2203, 2877, 2923, 3104. Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₅₄H₃₈N₈O₅Br₂: C, 62,44, H, 3,69, N, 10,79. Atrasts: C, 62,71, H, 3,61, N, 10,67 %).

2-(4-((2-Brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)-3-(4-(((4-((2-brom-4-nitrofenil)diazenil)fenil)(2-((trifenilsilil)oksi)etil)amino)fenil)akrilnitrils (65b)

Argona atmosfērā savienojumu **64** (0,5 g; 0,8 mmol) izšķīdina 3 mL piridīna, kam pievienots trietilamīns (0,2 mL g; 1,6 mmol). Šķīdumam pievieno trifenilsililhlorīdu (0,48 g; 1,6 mmol), un to maisa 2 stundas istabas temperatūrā. Maiījumu izlej izopropanolā (30 mL) un izkritušās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metanolu (3x10 mL). Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 4/1. Savienojumu **65b** iegūst kā violetu pulveri (0,69 g; 82 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 4,02 (4H, m), 7,03 (2H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,09 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,27-7,54 (16H, m), 7,68 (1H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,71 (1H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,78-7,83 (6H, m), 8,03 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 8,17 (1H, dd, ³J = 8,7 Hz, ⁴J = 2,5 Hz), 8,19 (1H, dd, ³J = 8,6 Hz, ⁴J = 2,5 Hz), 8,54 (1H, d, ⁴J = 2,5 Hz), 8,56 (1H, d, ³J = 2,5 Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₅₃H₃₈N₈O₅Br₂Si: C, 60,35, H, 3,63, N, 10,62. Atrasts: C, 60,34, H, 3,68, N, 10,70 %).

1,1,1-Trifenil-3-jodpropāns (70)

1,1,1-Trifenilpropān-3-olu **69** (4,0 g; 13,8 mmol) izšķīdina THF (50 mL). Šķīdumam pievieno trifenilfosfīnu (5,46 g; 20,8 mmol) un imidazolu (1,88 g; 27,6 mmol), pēc kā maisījumu atdzesē līdz 0° C temperatūrai. Mazām porcijām šķīdumam pievieno jodu (5,29 g; 20,8 mmol) un ļauj tam maisīties istabas temperatūrā 12 stundas. Izkritušās gaišās nogulsnes nofiltrē un skalo ar THF (3x10 mL). Iegūto šķīdumu ietvaicē pie pazemināta spiediena un sauso atlikumu kristalizē no toluola/etanola (tilpumu attiecība 3/1). Produktu **70** iegūst kā baltus kristālus (4,1

g; 74 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 2,90 (2H, t, $^3J=5,7$ Hz), 3,27 (2H, t, $^3J=5,8$ Hz), 7,21-7,36 (15H, m).

1,1,1-Trifenilbutān-4-ols (74)

1,1,1-Trifenilbutān-4-skābei **72** (9,5 g; 30,1 mmol) pievieno tionilhlorīdu (6,55 mL, 90,3 mmol), un maisījumu vāra zem atteces, kamēr šķīdums kļūst dzidrs. Neizreaģējušo tionilhlorīdu atdestilē pie pazemināta spiediena, un iegūto tehnisko produktu izmanto nākamajā stadijā bez papildus attīrīšanas. Sausā THF (10 mL) suspendē LiAlH_4 (1,43 g; 35,2 mmol), suspensiju atdzesē līdz 0°C temperatūrai un lēnām pievieno hloranhidrīda **73** (10,5 g; 30,0 mmol) šķīdumu THF (10 mL). Pēc tam maisījumu vāra zem atteces 30 minūtes, atdzesē un secīgi lēnām pievieno 2 mL ūdens un 2 mL 15% NaOH ūdens šķīduma. Izveidojas gēlveida masa, ko filtrē un skalo ar THF (150 mL). Filtrātu sausē uz bezūdens Na_2SO_4 un ietvaicē pie pazemināta spiediena. Produktu **74** iegūst kā baltus kristālus un izmanto nākamajā stadijā bez papildus attīrīšanas (8,2 g; 90 %). ^1H -KMR (δ , DMSO-d_6 , 300 MHz): 1,09 (2H, m), 2,56 (2H, m), 3,39 (2H, kvart., $^3J=6,2$ Hz), 4,48 (1H, t, $^3J=6,2$ Hz), 7,15-7,31 (15H, m).

1,1,1-Trifenil-4-jodbutāns (75)

1,1,1-Trifenilbutān-4-olu **74** (8,0 g; 26,4 mmol) izšķīdina THF (100 mL). Šķīdumam pievieno trifenilfosfīnu (10,36 g; 39,6 mmol) un imidazolu (3,59 g; 52,8 mmol), pēc kā maisījumu atdzesē līdz 0°C temperatūrai. Mazām porcijām šķīdumam pievieno jodu (10,65 g; 39,6 mmol) un ļauj tam maisīties istabas temperatūrā 12 stundas. Izkritušās gaišās nogulsnes nofiltrē un skalo ar THF (3×15 mL). Šķīdumu ietvaicē līdz 10 mL tilpumam un tam pielej etanolu 50 mL. Izkritušās nogulsnes nofiltrē un sekojoši pārkristalizē no etanola. Produktu **85** iegūst kā baltus plākšņveida (8,15 g; 75%). ^1H -KMR (δ , DMSO-d_6 , 300 MHz): 1,42 (2H, m), 2,65 (2H, m), 3,25 (2H, t, $^3J=6,5$ Hz), 7,17-7,37 (15H, m).

N,N-bis(4,4,4-Trifenilbutil)anilīns (76)

1,1,1-Trifenil-4-jodbutānu **75** (2,0 g; 4,8 mmol) un anilīnu **3a** (0,22 mL, 2,4 mmol) izšķīdina acetonā (10 mL). Šķīdumam pievieno kālija karbonātu (0,67 g; 4,8 mmol), un to vāra zem atteces 24 stundas. Atdzesēto šķīdumu nofiltrē, ietvaicē pie pazemināta spiediena, un produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 10/1. Savienojumu **76** iegūst kā bezkrāsainu eļļu (0,7 g;

22 %). ^1H -KMR (δ , DMSO- d_6 , 300 MHz): 1,47 (2H, m), 2,55 (2H, m), 3,13 (2H, t, $^3J=6,4$ Hz), 6,40 (2H, d, $^3J=8,5$ Hz), 6,52 (1H, t, $^3J=7,16$ Hz), 7,19-7,38 (17H, m).

4-((4-Nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(4,4,4-trifenilbutil)anilīns (77)

Savienojumu **76** (0,7 g; 1,0 mmol) izšķīdina DMFA (3 mL), un šķīdumam pievieno diazonija sāli **3a** (0,6 g; 2,6 mmol). Pēc 3 stundu maisīšanas šķīdumu izlej etanolā (50 mL) un nofiltrē izkritušās nogulsnes. Pēc kristalizācijas no DMFA produktu **77** iegūst kā sarkanus kristālus (0,32 g; 40%). ^1H -KMR (δ , DMSO- d_6 , 300 MHz): 1,48 (4H, m), 2,58 (4H, t, $^3J=7,53$ Hz), 3,14 (4H, t, $^3J=7,34$ Hz), 6,43 (2H, d, $^3J=9,2$ Hz), 7,16-7,31 (30H, m), 7,83 (2H, d, $^3J=8,6$ Hz), 7,95 (2H, d, $^3J=8,8$ Hz), 8,36 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{56}\text{H}_{50}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 82,93, H, 6,21, N, 6,91. Atrasts: C, 82,63, H, 6,34, N, 7,21 %).

1,1,1-Trifenilpentān-5-jodīds (80)

1,1,1-Trifenilpentān-5-olu **79** (14,0 g; 44,4 mmol), trifenilfosfīnu (17,41 g; 66,4 mmol) un imidazolu (6,02 g; 88,6 mmol) izšķīdina sausā THF (100 mL). Šķīdumu atdzesē līdz 0°C temperatūrai, un lēnām, mazām porcijām pievieno jodu (16,87 g; 66,4 mmol). Iegūto šķīdumu maisa istabas temperatūrā 12 stundas. Izkritušās baltās nogulsnes nofiltrē un skalo ar THF (3x10 mL). Filtrātu ietvaicē līdz 30 mL tilpumam un pievieno etanolu (70 mL). Pēc atkārtotas ietvaicēšanas līdz 30 mL tilpumam izveidojas gaiši dzeltenas nogulsnes, ko nofiltrē. Tehnisko produktu pārkristalizē no etanola, un savienojumu **80** iegūst kā baltus plāksņveida kristālus (13,8 g; 73 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 1,12 (2H, m), 1,76 (2H, kvint., $^3J=7,3$ Hz), 2,49 (2H, m), 2,99 (2H, t, $^3J=7,3$ Hz), 7,06-7,21 (15H, m). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{I}$: C, 64,80, H, 5,44. Atrasts: C, 65,12, H, 5,50). IS spektrs (KBr, $\nu\text{ cm}^{-1}$): 3053, 2951, 1489, 1443, 1262, 1183.

N,N-bis(5,5,5-Trifenilpentil)anilīns (81)

Anilīnu (1,1 g; 12,7 mmol) un savienojumu **80** (12,0 g; 28,2 mmol) izšķīdina acetona (20 mL), un pievieno sasmalcinātu K_2CO_3 (4,0 g; 29,0 mmol), pēc kā šķīdumu vāra zem attecēs 48 stundas. Nogulsnes nofiltrē, skalo ar acetonu, un filtrātu ietvaicē pie pazemināti spiediena. Tehnisko produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu/petrolēteri tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **81** iegūst kā bezkrāsainu viskozu eļļu (8,50 g; 97 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 0,97 (4H, m) 1,42 (4H, kvint., $^3J=7,3$ Hz) 2,47 (4H, m) 2,94 (4H, t, $^3J=7,7$ Hz) 6,44 (2H, d, $^3J=8,4$ Hz) 6,53 (1H, t, $^3J=7,2$

Hz) 7,03-7,24 (32H, m). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{52}H_{51}N$: C, 90,52, H, 7,45, N, 2,03. Atrasts: C, 90,81, H, 7,20, N, 2,14 %). IS spektrs (KBr, ν cm^{-1}): 3056, 2942, 2870, 1504, 1492, 1446, 1367, 1264.

4-(bis(5,5,5-Trifenilpentil)amino)benzaldehyds (82)

DMFA (1,41g; 18,8 mmol) atdzesē ledus vannā un, lēnām pilinot, pievieno fosforilhlorīdu (2,89 g; 18,8 mmol). Pēc vienas stundas maisījumam pievieno savienojuma **81** (10,0 g; 14,5 mmol) šķīdumu DMFA (5 mL) un silda 70° C temperatūrā 4 stundas. Maisījumu atdzesē, pievieno NaOH (3,01 g; 75,3 mmol) ūdens (2 mL) šķīdumu, un maisa vēl 30 minūtes, pēc kā to izlej ūdenī (150 mL), un produktu ekstrahē ar toluolu (3x50 mL). Toluola šķīdumu sausē uz bezūdens Na_2SO_4 un ietvaicē pie pazemināta spiediena. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu, tad toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **82** iegūst kā bezkrāsainu stiklu (8,10 g; 78 %). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 300 MHz): 0,99 (4H, m), 1,43 (4H, kvint., $^3J = 7,3$ Hz), 2,47 (4H, m), 2,99 (4H, t, $^3J = 7,7$ Hz), 6,40 (2H, d, $^3J = 9,0$ Hz), 7,03-7,21 (30H, m) 7,56 (2H, d, $^3J = 8,8$ Hz), 9,59 (1H, s). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{53}H_{51}NO$: C, 88,66, H, 7,16, N, 1,95. Atrasts: C, 88,30, H, 7,05, N, 2,06 %). IS spektrs (KBr, ν cm^{-1}): 3083, 2941, 2870, 1670, 1542, 1492, 1443, 1164.

4-((4-Nitrofenil)diazenil)-N,N-bis(5,5,5-trifenilpentil)anilīns (83a)

Vispārīgā metode H: savienojumu **81** (1,0 g; 1,4 mmol) izšķīdina etiķskābē (5 mL), un lēnām pievieno diazonija sāli **3a** (1,0 g; 4,3 mmol). Šķīdumam pievieno nātrija acetātu (0,35 g; 4,3 mmol), un to maisa istabas temperatūrā 2 stundas, pēc kā to izlej etanolā (50 mL). Izkritušās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metanolu. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/petrolēteri tilpumu attiecībā 2/1. Iegūto sarkano stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē. Savienojumu **83a** iegūst kā sarkanu pulveri (0,72 g; 61 %). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 300 MHz): 1,03 (4H, m), 1,49 (4H, m), 2,50 (4H, m), 3,06 (4H, t, $^3J = 7,3$ Hz), 6,48 (2H, d, $^3J = 8,5$ Hz) 7,05-7,23 (30H, m), 7,79 (2H, d, $^3J = 8,7$ Hz), 7,85 (2H, d, $^3J = 9,0$ Hz), 8,23 (2H, d, $^3J = 9,0$ Hz), MS (ESI^+) m/z : 840,7 (M^+ , teorētiski 840,1), Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{58}H_{54}N_4O_2$: C, 83,02, H, 6,49, N, 6,68. Atrasts: C, 82,39, H, 6,37, N, 6,33 %). IS spektrs (KBr, ν cm^{-1}): 3054, 2939, 2870, 1515, 1419, 1331, 1131.

N,N-bis(5,5,5-Trifenilpentil)-4-((4-tritilfenil)diazenil)anilīns (83b)

Savienojums iegūts atbilstoši *Vispārīgajai metodei H* kā dzeltens pulveris (89 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,00 (4H, m), 1,47 (4H, m), 2,49 (4H, m), 3,03 (4H, t, ³J = 7,2 Hz), 6,46 (2H, d, ³J = 8,2 Hz), 7,04-7,23 (45H, m), 7,27 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,64 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,72 (2H, d, ³J = 7,7 Hz), MS (ESI⁺) m/z: 1037,6 (M⁺, teorētiski 1037,4), Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₇₇H₆₉N₃: C, 89,23, H, 6,71, N, 4,05. Atrasts: C, 89,19, H, 6,69, N, 4,00 %). IS spektrs (KBr, ν cm⁻¹): 3054, 2940, 2870, 1494, 1444, 1394, 1363, 1140.

N,N-bis(5,5,5-Trifenilpentil)-4-(-(4-(-(4-tritilfenil)diazenil)fenil)diazenil)anilīns (87)

Savienojums iegūts atbilstoši *Vispārīgajai metodei H* kā dzeltens pulveris (74 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,02 (4H, m), 1,48 (4H, m), 2,49 (4H, m), 3,05 (4H, t, ³J = 7,5 Hz), 6,48 (2H, m), 7,06-7,23 (45H, m), 7,33 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 7,72-7,84 (4H, m), 7,87-7,94 (4H, m). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₈₃H₇₃N₅: C, 87,41, H, 6,45, N, 6,14. Atrasts: C, 87,15, H, 6,41, N, 6,52 %). IS spektrs (KBr, ν cm⁻¹): 3053, 2914, 2871, 1494, 1445, 1389, 1361 1142.

Dimetil 4-(terc-butil)ftalāts (89)

Labi ventilētā vilkmes skapī pie 4-terc-butilftāliskābes **88** (10,0 g; 45,0 mmol) šķīduma metanola/ūdens maisījumā (10/1, 100 mL), veicot intensīvu maisīšanu, pilinot pievieno tikko pagatavota diazometāna šķīdumu MTB. Pievienošanu turpina, līdz vairs netiek novērota gāzes izdalīšanās, un šķīdums iekrāsojas gaiši dzeltens. Diazometāna pārākumu neitralizē ar etiķskābes pievienošanu. Maisījumu ietvaicē pie pazemināta spiediena, iegūto eļļu izšķīdina MTB un skalo ar 5% NaHCO₃ ūdens šķīdumu. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu, iegūstot **89** kā bezkrāsainu, viskozu eļļu (7,0 g; 62%). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,26 (9H, s), 3,81 (3H, s), 3,84 (3H, s), 7,46 (1H, dd, ³J = 8,1 Hz, ⁴J = 2,1 Hz), 7,60 (1H, d, ⁴J = 2,1 Hz), 7,63 (1H, d, ³J = 8,3 Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₁₄H₁₈O₄: C, 67,18, H, 7,25. Atrasts: C, 67,25, H, 7,29 %). IS spektrs (KBr, ν cm⁻¹): 2955, 2907, 2871, 1725, 1434, 1292, 1281, 1247.

2-(4-(bis(5,5,5-Trifenilpentil)amino)benzilidēn)-1H-indān-1,3(2H)-dions (91)

Aldehīdu **82** (0,80 g; 1,11 mmol) un indān-1,3-dionu (0,20 g; 1,36 mmol) izšķīdina *n*-butanolā (10 mL) un pievieno pilienu piperidīna. Pēc 4 stundu vārīšanas zem atteces produktu izgulsnē, pievienojot etanolu (50 mL), filtrē un skalo ar metanolu. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Iegūto dzeltenu stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL) un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē Savienojumu **91** iegūst kā dzeltenu pulveri (0,60 g; 64%). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,02 (4H, m), 1,49 (4H, m), 2,49 (4H, m), 3,07 (4H, t, ³J = 7,7 Hz), 6,48 (2H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,07-7,22 (30H, m), 7,84 (2H, m), 7,88 (1H, s), 8,05 (2H, m), 8,60 (2H, d, ³J = 8,3 Hz). MS (ESI⁺) m/z: 847,6 (M⁺, teorētiski 847,1). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₆₂H₅₅NO₂: C, 88,01, H, 6,55, N, 1,66. Atrasts: C, 87,75, H, 6,47, N, 1,68 %). IS spektrs (KBr, ν cm⁻¹): 3057, 2941, 2869, 1713, 1667, 1552, 1512, 1445, 1351, 1182.

2-(4-(bis(5,5,5-Trifenilpentil)amino)benzilidēn)-5-(terc-butil)-1H-indān-1,3(2H)-dions (92)

Savienojumam **89** (7,0 g; 28,0 mmol) pievieno smalki sagriezu nātriju (1,21 g; 52,0 mmol), sausu etanolu (0,14 mL) un etilacetātu (6,77 mL), un iegūto maisījumu vāra zem atteces 8 stundas. Pēc tam pievieno etanolu (20 mL) un šķīdumu maisa vēl 1 stundu. Šķīdinātāju atdestilē pie pazemināta spiediena un iegūto brūno stiklveida masu mazām porcijām pievieno verdošam ūdenim (125 mL). Ūdens šķīdumu atdzesē līdz 70° C temperatūrai, un pēc 1 stundas lēnām pievieno sērskābes/ūdens maisījumu (1/3, 25 mL). Maisījumu atdzesē un ekstrahē ar MTB. Organisko slāni sausē uz bezūdens Na₂SO₄ un ietvaicē pie pazemināta spiediena. Tehnisko produktu bez tālākas attīrīšanas izšķīdina *n*-butanolā (10 mL), un pievieno aldehīdu **82** (1 g; 1,40 mmol) un pilienu piperidīna. Pēc 4 stundu vārīšanas zem atteces maisījumu izlej etanolā (50 mL), un nofiltrē izkritušās nogulsnes. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Iegūto dzeltenu stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē. Savienojumu **92** iegūst kā dzeltenu pulveri (0,48 g). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,02 (4H, m), 1,34 (9H, 2 singleti, kas atbilst E/Z izomeriem ar integrālo attiecību 1:1), 1,46 (4H, m), 2,50 (4H, m), 3,07 (4H, t, ³J = 7,5 Hz), 6,46 (2H, d, ³J = 9,2 Hz), 7,08-7,23 (30H, m), 7,66 (1H, d), 7,67-7,71 (1H, m), 7,78 (1H, m), 7,87 (1H, m), 8,39 (2H, d, ³J = 8,5 Hz). MS (ESI⁺)

m/z: 903,6 (M^+ , teorētiski 903,2). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{66}H_{63}NO_2$: C, 87,86, H, 7,04, N, 1,55. Atrasts: C, 87,25, H, 7,14, N, 1,42 %). IS spektrs (KBr, ν cm^{-1}): 3055, 2948, 1713, 1670, 1554, 1511, 1445, 1365, 1323, 1173.

3-Hidroksi-3-metilbutān-2-ons (95)

Etilvinilēteri (9,54 mL, 0,1 mol) izšķīdina sausā THF (150 mL), un maisījumu atdzesē līdz $-78^\circ C$ temperatūrai acetona/sausā ledus vannā. Šķīdumam lēnām piepilina *n*-BuLi (62,5 mL, 1,6 M heksāna šķīdums), un ļauj sasilt līdz $0^\circ C$ temperatūrai. Pēc 1,5 stundu maisīšanas šādā temperatūrā šķīdumu atkārtoti atdzesē līdz $-78^\circ C$, un lēnām piepilina acetonu (7,34 mL, 0,1 mol). Pēc 1,5 stundām maisījumam pievieno 5 mL ūdens, tad to ietvaicē pie pazemināta spiediena un produktu ekstrahē ar THF. Pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas tehnisko produktu izšķīdina 50 mL metanola, un šķīdumam pievieno 0,18 mL koncentrētas sālsskābes. Pēc 1 stundas maisīšanas šķīdinātāju atdestilē, un tehnisko produktu attīra destilējot ($T_{virš.}=142-143^\circ C$) (3,5 g; 34% divās stadijās). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 300 MHz): 1,40 (6H, s), 2,26 (3H, s).

2-(4-(4-(bis(5,5,5-Trifenilpentil)amino)stirill)-3-ciano-5,5-dimetilfurān-2(5H)-ilidēn) malonnitrils (97)

Aldehīdu **82** (1,38 g; 2,0 mmol) un triciānofurānu **96** (0,40 g; 2,0 mmol) izšķīdina DMFA (10 mL), un maisījumam pievieno 2 pilienus piperidīna. Pēc 12h sildīšanas $80^\circ C$ temperatūrā šķīdinātāju ietvaicē līdz 2 mL tilpumam, un pievieno etanolu (50 mL). Izkritušās zilās nogulsnes nofiltrē un sausē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu/heksānu tilpumu attiecībā 6/1. Iegūto zilo stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē. Savienojumu **107** iegūst kā zilu pulveri (0,40 g; 22 %). 1H -KMR (δ , $CDCl_3$, 300 MHz): 1,02 (4H, m), 1,44 (4H, m), 1,67 (6H, s), 2,49 (4H, m), 3,05 (4H, t, $^3J=7,6$ Hz), 6,41 (2H, d, $^3J=9,0$ Hz), 6,64 (1H, d, $^3J=15,8$ Hz), 7,07-7,21 (30H, m) 7,38 (2H, d, $^3J=8,7$ Hz), 7,51 (1H, d, $^3J=15,8$ Hz). MS (ESI $^+$) m/z: 900,8 (M^+ , teorētiski 900,2). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $C_{64}H_{58}N_4O$: C, 85,49, H, 6,50, N, 6,23. Atrasts: C, 85,48, H, 6,49, N, 6,07 %). IS spektrs (KBr, ν cm^{-1}): 3053, 2938, 2871, 2220, 1559, 1517, 1448, 1367, 1273, 1161.

2-(3-(4-(bis(5,5,5-Trifenilpentil)amino)fenil)-1-hidroksiallilidēn)-1H-indān-1,3(2H)-dions (99)

Aldehīdam **82** (2,0 g; 2,8 mmol) un 2-acetil-1,3-indāndionam **98** (1,05 g; 5,6 mmol) pievieno piperidīnu (0,27 mL, 2,8 mmol). Iegūto maisījumu vāra zem atteces 2 stundas, tad pievieno 5 mL *n*-butanola un vāra vēl 1 stundu. Maisījumam pielej 50 mL etanola, un nofiltrē izkritušās nogulsnes. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu. Savienojumu **99** iegūst kā tumši sarkanu pulveri (0,42 g; 17 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,01 (4H, m), 1,47 (4H, m), 2,50 (4H, m), 3,03 (4H, t, ³J = 7,0 Hz), 6,41 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 7,07-7,21 (30H, m), 7,46 (2H, d, ³J = 8,8 Hz), 7,58 (2H, m), 7,65 (1H, d, ³J = 15,6 Hz), 7,72 (2H, m), 7,82 (1H, d, ³J = 15,6 Hz), 13,17 (1H, plats signāls). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš C₆₄H₅₇NO₃: C, 86,55, H, 6,47, N, 1,58. Atrasts: C, 86,92, H, 6,48, N, 1,65 %).

4-((4-(bis(5,5,5-Trifenilmetil)amino)fenil)diazenil)benzoscābe (102)

Anilīnu **81** (3,0 g; 4,3 mmol) izšķīdina DMFA (5 mL), un šķīdumam pievieno diazonija sāli **101** (1,54 g; 6,5 mmol). Šķīdumu maisa istabas temperatūrā 2 stundas un izlej ūdenī (50 mL). Izkritušās nogulsnes nofiltrē, skalo ar ūdeni un žāvē. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot toluolu, tad toluolu/etilacetātu tilpumu attiecībā 2/1. Savienojumu **102** iegūst kā tumši sarkanu pulveri (2,5 g; 69 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,02 (4H, m), 1,49 (4H, m), 2,50 (4H, m), 3,06 (4H, t, ³J = 7,3 Hz), 6,47 (2H, d, ³J = 9,4 Hz), 7,07-7,29 (30H, m), 7,78 (2H, d, ³J = 9,0 Hz), 7,82 (2H, d, ³J = 8,7 Hz), 8,16 (2H, d, ³J = 8,5 Hz).

2,2'-((Propān-2,2-diilbis(4,1-fenilēn))bis(oksi))dietanols (105)

Bisfenolu A **103** (3 g; 1,3 mmol) un 2-hloretanolu (0,43 mL, 6,5 mmol) izšķīdina sausā DMSO (10 mL). Šķīdumam pievieno bezūdens K₂CO₃ (0,89 g; 6,5 mmol) un silda 100° C temperatūrā 24 stundas. Maisījumu izlej ūdenī, un produktu ekstrahē ar etilacetātu. Šķīdumu sausē uz bezūdens Na₂SO₄ un ietvaicē pie pazemināta spiediena. Produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot etilacetātu. Savienojumu **105** iegūst kā baltus kristālus (0,30 g; 72 %). ¹H-KMR (δ, CDCl₃, 300 MHz): 1,99 (6H, s), 3,65 (4H, kvart., ³J = 5,2 Hz), 3,90 (4H, t, ³J = 5,0 Hz), 4,71 (2H, t, ³J = 5,2 Hz), 6,72 (4H, d, ³J = 8,8 Hz), 6,81 (4H, d, ³J = 8,8 Hz).

2,2',2''-((Etān-1,1,1-triiltris(benzo-4,1-diil))tris(oksi))trietanols (106)

Sintēzi veic analogiski produkta **105** iegūšanai. Savienojumu **106** iegūst kā bezkrāsainu stiklu (15 %). ^1H -KMR (δ , DMSO- d_6 , 300 MHz): 2,03 (3H, s), 3,70 (6H, kvart., $^3J = 5,0$ Hz), 3,94 (6H, t, $^3J = 5,0$ Hz), 4,83 (3H, t, $^3J = 5,5$ Hz), 6,82 (6H, d, $^3J = 9,0$ Hz), 6,90 (6H, d, $^3J = 9,0$ Hz).

5,5,5-Trifenilpentil-4-((4-(bis(5,5,5-trifenilpentil)amino)fenil)diazenil)benzoāts (107)

Benzoskābi **102** (0,5 g; 0,6 mmol) un savienojumu **79** (0,22 g; 0,7 mmol) izšķīdina sausā metilēnhlorīdā (15 mL). Šķīdumam pievieno DCC (0,14 g; 0,7 mmol), un to maisa istabas temperatūrā 12 stundas. Izkritušās baltās nogulsnes nofiltrē un skalo ar metilēnhlorīdu. Filtrātu ietvaicē pie pazemināta spiediena, un produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Iegūto oranžo stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē. Savienojumu **107** iegūst kā oranžu pulveri (0,40 g; 58 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 1,02 (4H, m), 1,20 (2H, m), 1,46 (4H, m), 1,73 (2H, kvint., $^3J = 5,5$ Hz), 2,50 (4H, m), 2,58 (2H, m), 3,07 (4H, t, $^3J = 6,4$ Hz), 4,20 (2H, t, $^3J = 5,4$ Hz), 6,47 (2H, d, $^3J = 8,6$ Hz), 7,06-7,22 (45H, m), 7,76 (4H, m), 7,96 (2H, d, $^3J = 8,1$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{82}\text{H}_{77}\text{N}_3\text{O}_2$: C, 86,66, H, 6,83, N, 3,70. Atrasts: C, 86,51, H, 6,90, N, 3,73 %).

((Propān-2,2-diilbis(4,1-fenilēn))bis(oksi))bis(etān-2,1-diil)bis(4-((4-(bis(5,5,5-trifenilpentil)amino)fenil)diazenil)benzoāts (108)

Sintēzi veic analogiski savienojuma **107** iegūšanas metodei, ņemot benzoskābi **102** (0,5 g; 0,6 mmol), savienojumu **105** (0,085 g; 0,27 mmol) un DCC (0,14 g; 0,7 mmol). Savienojumu **108** iegūst kā oranžu pulveri (0,40 g; 58 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 1,02 (8H, m), 1,27 (14H, m), 2,49 (8H, t, $^3J = 7,7$ Hz), 3,05 (8H, t, $^3J = 7,5$ Hz), 4,22 (4H, t, $^3J = 4,5$ Hz), 4,58 (4H, t, $^3J = 5,3$ Hz), 6,45 (4H, d, $^3J = 8,8$ Hz), 6,78 (4H, d, $^3J = 8,8$ Hz), 7,06-7,21 (62H, m), 7,57 (8H, m), 8,05 (4H, d, $^3J = 8,8$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{137}\text{H}_{130}\text{N}_6\text{O}_6$: C, 84,10, H, 6,70, N, 4,30. Atrasts: C, 84,26, H, 6,76, N, 4,42 %).

((Etān-1,1,1-triiltris(benzo-4,1-diil))tris(oksi))tris(etān-2,1-diil)tris(4-((4-(bis(5,5,5-trifenilpentil)amino)fenil)diazenil)benzoāts (109)

Sintēzi veic analogiski savienojuma **107** iegūšanas metodei, ņemot benzoskābi **102** (0,95 g; 1,1 mmol), savienojumu **106** (0,12 g; 0,27 mmol) un DCC (0,26 g; 1,3 mmol). Savienojumu

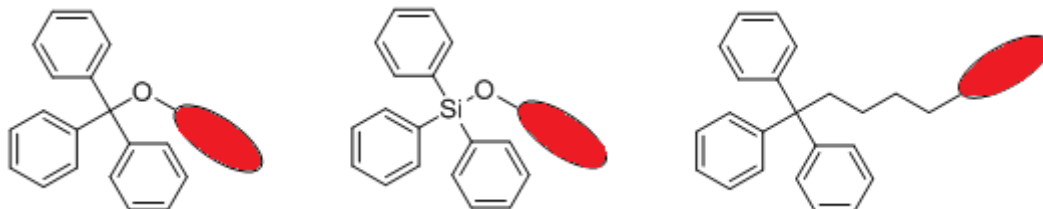
109 iegūst kā oranžu pulveri (0,34 g; 43 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 1,01 (12H, m), 1,46 (12H, m), 2,03 (3H, s), 2,49 (12H, t, $^3\text{J}=5,6$ Hz), 3,04 (12H, t, $^3\text{J}=5,6$ Hz), 4,22 (6H, t, $^3\text{J}=6,9$ Hz), 4,57 (6H, t, $^3\text{J}=5,4$ Hz), 6,45 (6H, d, $^3\text{J}=8,5$ Hz), 6,79 (6H, d, $^3\text{J}=8,5$ Hz), 6,93 (6H, d, $^3\text{J}=9,0$ Hz), 7,05-7,23 (90H, m), 7,76 (12H, m), 8,07 (6H, d, $^3\text{J}=8,6$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{203}\text{H}_{189}\text{N}_9\text{O}_9$: C, 84,11, H, 6,57, N, 4,35. Atrasts: C, 83,45, H, 6,57, N, 4,29 %).

bis(2-Fenilpiridīn)irīdija(III)(2-(3-(4-(bis(5,5,5-Trifenilpentil)amino)fenil)-1-hidroksiallilidēn)-1H-indān-1,3(2H)-dions) (112)

Savienojumus **111** (0,15 g; 0,14 mmol) un **99** (0,25 g; 0,28 mmol) suspendē 2-etoksietanolā (5 mL). Maisījuma pievieno kālija karbonātu (0,04 g; 0,28 mmol), un to vāra zem atceses 10 stundas. Šķīdumam pievieno ūdeni (50 mL), un maisījumu ekstrahē ar metilēnhlorīdu, atdalīto organisko slāni žāvē uz bezūdens Na_2SO_4 . Pēc šķīdinātāja ietvaicēšanas tehnisko produktu attīra, izmantojot kolonnas hromatogrāfiju uz silikagēla, kā eluentu izmantojot metilēnhlorīdu. Iegūto dzelteno stiklveida masu atkārtoti izšķīdina metilēnhlorīdā (5 mL), un pievieno etanolu (50 mL). Pie pazemināta spiediena atdestilējot metilēnhlorīdu, veidojas nogulsnes, ko nofiltrē. Savienojumu **112** iegūst kā dzeltenu pulveri (0,07 g; 18 %). ^1H -KMR (δ , CDCl_3 , 300 MHz): 1,01 (4H, m), 1,37 (4H, m), 2,45 (4H, m), 3,04 (4H, t, $^3\text{J}=5,6$ Hz), 6,18 (1H, d, $^3\text{J}=7,72$ Hz), 6,32-6,38 (3H, m), 6,67-6,95 (8H, m), 7,04-7,09 (2H, m), 7,15-7,23 (30H, m), 7,39 (1H, t, $^3\text{J}=7,16$ Hz), 7,53-7,59 (4H, m), 7,60-7,66 (2H, m), 7,72 (1H, t, $^3\text{J}=7,53$ Hz), 7,76-7,82 (2H, m), 7,89 (1H, d, $^3\text{J}=8,47$ Hz), 8,42 (1H, d, $^3\text{J}=6,03$ Hz). Elementanalīze (C, H, N): (aprēķināts priekš $\text{C}_{86}\text{H}_{72}\text{N}_3\text{O}_3\text{Ir}$: C, 74,43, H, 5,23, N, 3,03. Atrasts: C, 74,76, H, 5,48, N, 3,08 %).

SECINĀJUMI

1. Trifenilmetoksi-, trifenilsililoksi- un 1,1,1-trifenilpentil- aizvietotāju ievadišana polāru hromoforu molekulās ļauj iegūt amorfu fāzi veidojošus, fotonikas materiāliem izmantojamus molekulāros savienojumus.



2. Trifenilsililoksi- aizvietotājus saturošie materiāli uzrāda augstāku amorfās fāzes stabilitāti kā trifenilmetoksi- grupu saturošie, kas skaidrojams ar pagarinātās C-Si saites dēļ palielināto fenilgrupu rotācijas brīvību. Šī paša iemesla dēļ trifenilmetoksi- grupas nomaiņa uz trifenilsililoksi- grupu izsauc materiālu T_g vērtības krišanos par 20-60° C.
3. Trifenilmetoksi- aizvietotājus saturošo savienojumu amorfās fāzes stabilitāte paaugstināma, palielinot trifenilmetoksi- grupu skaitu vai sazarojot to struktūru.
4. 1,1,1-Trifenilalkil- modificējošo grupu gadījumā materiālu amorfās fāzes veidošanās spēja ir atkarīga no hromoforu un trifenilmetilgrupu saistošā lokanā C-C tiltiņa garuma, jo trifenilmetil- grupai blakusesošais sp^3 hibridizētais C atoms ierobežo fenilgredzenu rotācijas brīvību. Amorfās fāzes veidošanai nepieciešamā C-C tiltiņa minimālais garums ir četri oglekļa atomi.
5. Trifenilmetoksi- un 1,1,1-trifenilpentil- aizvietotājus saturošo amorfo materiālu gadījumā T_g vērtība pieaug līdz ar savienojumu molmasu 800-1500 g/mol apgabalā, bet tālāk stabilizējas pie 120° C atzīmes. Tas liecina, ka šis ir maksimāli sasniedzamais T_g lielums darbā apskatītajai materiālu klasei.
6. Vairumam sintezēto savienojumu novērojama lineāra pozitīva korelācija starp materiālu NLO makroskopisko efektivitāti un molekulu raksturojošo parametru $\beta\mu$ (hiperpolarizējamības un dipola momenta reizinājumu). Atsevišķi savienojumi uzrāda dotajai korelācijai neatbilstoši zemu NLO efektivitāti, kas skaidrojams ar to nepietiekamās telpiskās izolācijas vai molekulas paaugstinātā dipola momenta izsauktu cietās fāzes agregātu veidošanos.

7. Sintezētajos azohromoforus saturošajos materiālos hologrāfiskā ieraksta ātrums atkarīgs no hromoforu polaritātes, un ir daudz straujāks mazpolāru hromoforu gadījumā.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. New, G. *Introduction to Nonlinear Optics*. New York: Cambridge University Press, 2011. 257 pp.
2. Saleh, B. E. A., Teich, M. C. *Fundamentals of Photonics*. New York: A Wiley-Interscience publication, 1991. 996 pp.
3. Noguchi, K., Mitomi, O., Miyazawa, H. Millimeter-Wave Ti:LiNbO₃ Optical Modulators. *Journal of Lightwave Technology*. 1998, 16(4), 615-619.
4. Dalton, L. R., Sullivan, P. A., Bale, D. H. Electric field poled organic electro-optic materials: state of the art and future prospects. *Chemical Reviews*. 2010, 110(1), 25-55.
5. Shi, Y., Zhang, C., Zhang, H., Bechtel, J. H., Dalton, L. R., Robinson, B. H., Steier, W. H. Low (Sub-1-Volt) Halfwave Voltage Polymeric Electro-optic Modulators Achieved by Controlling Chromophore Shape. *Science*. 2000, 288, 119-122.
6. Oudar, J. L., Chemla, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of Chemical Physics*. 1977, 66, 2664-2668.
7. Oudar, J. L. Optical nonlinearities of conjugated molecules. Stilbene derivatives and highly polar aromatic compounds. *The Journal of Chemical Physics*. 1977, 67(2), 446-457.
8. Clays, K., Persoons, A. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Review of Scientific Instruments*. 1992, 63(8), 3285-3289.
9. Cbeng, L. T., Tam, W., Stevenson, S. H., Meredith, G. R. Experimental Investigations of Organic Molecular Nonlinear Optical Polarizabilities. 1. Methods and Results on Benzene and Stilbene Derivatives. *The Journal of Chemical Physics*. 1991, 95(26), 10631-10643.
10. Blanchard-Desce, M., Alain, V., Bedworth, P. V., Marder, S. R., Fort, A., Runser, C., Barzoukas, M., Lebus, S., Wortmann, R. Large Quadratic Hyperpolarizabilities with Donor - Acceptor Polyenes Exhibiting Optimum Bond Length Alternation : Correlation between Structure and Hyperpolarizability. *Chemistry - A European Journal*. 1997, 3(7), 1091-1104.

11. Marder, S. R., Beratan, D. N., Cheng, L. T. Approaches for Optimizing the First Electronic Hyperpolarizability of Conjugated Organic Molecules. *Science*. 1991, 252, 103-106.
12. Moylan, C. R., Twieg, R. J., Lee, V. Y., Swanson, S. A., Betterton, K. M., Miller R. D. Nonlinear Optical Chromophores with Large Hyperpolarizabilities and Enhanced Thermal Stabilities. *Journal of the American Chemical Society*. 1993,115, 12599-12600.
13. Kanis, D. R., Ratner, M. A., Marks, T. J. Design and Construction of Molecular Assemblies with Large Second-Order Optical Nonlinearities. Quantum Chemical Aspects. *Chemical Reviews*. 1994, 94, 195-242.
14. Moylan, C. R., Twieg, R. J., Lee, V. Y., Swanson, S. A., Betterton, K. M., Miller R. D. Nonlinear Optical Chromophores with Large Hyperpolarizabilities and Enhanced Thermal Stabilities. *Journal of the American Chemical Society*. 1993,115, 12599-12600.
15. Suresh, S., Zengin, H., Spraul, B. K., Sassa, T., Wadab T., Smith, Jr. D. W. Synthesis and hyperpolarizabilities of high temperature triarylamine-polyene chromophores. *Tetrahedron Letters*. 2005, 46, 3913–3916.
16. Hammond, S. R., Sinness, J., Dubbury, S., Firestone, K. A. Benedict, J. B., Wawrzak, Z., Clot, O., Reida, P. J., Dalton, L. R. Molecular engineering of nanoscale order in organic electro-optic glasses. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 6752–6764.
17. Pereverzev, Y. V., Prezhdo, O. V., Dalton, L. R. Mean-field theory of acentric order of chromophores with displaced dipoles. *Chemical Physics Letters*. 2001, 340, 328-335.
18. London, F. The general theory of molecular forces. *Transactions of the Faraday Society*. 1937, 33, 8-26.
19. Keesom, W. H. On the Deduction of the Equation of State From Boltzmann's Entropy Principle. *Communications Physical Laboratory University of Leiden*. 1912, 24a, 3-20.
20. Debye, P. *Physikalische Zeitschrift*. 1921, 22, 302-308.
21. Zhang, C. *Novel phenylpolyene-bridged second-order nonlinear optical chromophores and new thermally stable polyurethanes for electro-optic applications*. University of Southern California, UMI Dissertations Publishing, 1999.

22. Wang, F. *Design, syntheses, and characterization of novel organic chromophores and polymers for electro-optic applications*. University of Southern California, UMI Dissertations Publishing, 1998.
23. Jerphagnon, J., Kurtz, K. Optical Nonlinear Susceptibilities: Accurate Relative Values for Quartz, Ammonium Dihydrogen Phosphate, and Potassium Dihydrogen Phosphate. *Physical Review B*. 1970, 1(4), 1739-1744.
24. Maranski, K., Kucharski, S., Ortyl, E., Nunzi, Ahmadi-Kandjani, S., Dabos-Seignon, S., Chan, S. W., Barille, R. Second harmonic generation and photochromic grating in polyurethane films containing diazo isoxazole chromophore. *Optical Materials*. 2008, 30, 1832–1839.
25. Teng, C. C., Man, H. T. Simple reflection technique for measuring the electro-optic coefficient of poled polymers. *Applied Physics Letters*. 1990, 56(18), 1734-1736.
26. Akelaitis, A. P. J., Olbricht, B. C., Sullivan, P. A., Liao, Y., Lee, S. K., Bale, D. H., Lao, D. B., Kaminsky, W., Eichinger, B. E., Choi, D. H., Reid, P. J. Dalton, L. R. Synthesis and electro-optic properties of amino-phenyl-thienyl donor chromophores. *Optical Materials*. 2008, 30, 1504–1513.
27. Chafin, A. P., Davis, M. C., Lai, W. W., Lindsay, G. A., Park, D. H., Herman, W. N. Benzofuran-terminated infrared dyes and their electro-optic properties in guest–host polymers. *Optical Materials*. 2011, 33, 1307–1315.
28. Banach, M. J., Alexander, M. D., Caracci, S., Vaia, R. A. Enhancement of Electrooptic Coefficient of Doped Films through Optimization of Chromophore Environment. *Chemistry of Materials*. 1999, 11, 2554-2561.
29. Suzuki, A., Matsuoka, Y. Relaxation processes in poled nonlinear optical polymer films. *Journal of Applied Physics*. 1995, 77(3), 965-969.
30. Luo, J., Ma, H., Haller, M., Jen, A. K. Y., Barto R. R. Large electro-optic activity and low optical loss derived from a highly fluorinated dendritic nonlinear optical chromophore. *Chemical Communications*. 2002, 888–889.
31. Yesodha, S. K., Pillai, C. K. S., Tsutsumi, N. Stable polymeric materials for nonlinear optics: a review based on azobenzene systems. *Progress in Polymer Science*. 2004, 29, 45–74.
32. Chen, T. A., Jen, A. K. Y., Cai, Y. Two-Step Synthesis of Side-Chain Aromatic Polyimides for Second-Order Nonlinear Optics. *Macromolecules*. 1996, 29, 535-539.

33. Frechet J. M. J., Hawker, C. J. Dendrimers and Hyperbranched Polymers: Two Families of Three-dimensional Macromolecules With Similar but Clearly Distinct Properties. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*. 1996, 33(10), 1399-1425.
34. Sullivan, P. A., Rommel, H., Liao, Y., Olbricht, B. C., Akelaitis, A. J. P., Firestone, K. A., Kang, J. W., Luo, J., Davies, J. A., Choi, D. H., Eichinger, B. E., Reid, P. J., Chen, A., Jen, A. K. Y., Robinson, B. H., Dalton, L. R. Theory-Guided Design and Synthesis of Multichromophore Dendrimers: An Analysis of the Electro-optic Effect. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, 129, 7523-7530.
35. Dalton, L. R., Sullivan, P. A., Bale, D. H., Olbricht, B. C. Theory-inspired nano-engineering of photonic and electronic materials: Noncentrosymmetric charge-transfer electro-optic materials. *Solid-State Electronics*. 2007, 51, 1263–1277.
36. Ma, H., Chen, B., Sassa, T., Dalton, L. R., Jen A. K. Y. Highly Efficient and Thermally Stable Nonlinear Optical Dendrimer for Electrooptics. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, 123, 986-987.
37. Shi, Z., Luo, J., Huang, S., Cheng, Y. J., Kim, T. D., Polishak, B. M., Zhou, X. H., Tian, Y., Jang, S. H., Knorr, D. B., Overney, R. M., Younkin, T. R., Jen A. K. Y. Controlled Diels-Alder Reactions Used To Incorporate Highly Efficient Polyenic Chromophores into Maleimide-Containing Side-Chain Polymers for Electro-Optics. *Macromolecules*. 2009, 42, 2438-2445.
38. Bandarab, H. M. D., Burdette, S. C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews*. 2012, 41, 1809–1825.
39. Fischer, E. Temperature Dependence of Photoisomerization Equilibria. Part I. Azobenzene and the Azonaphthalenes. *Journal of the American Chemical Society*. 1960, 82(13), 3249-3252.
40. Natansohn, A., Rochon, P. Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers. *Chemical Reviews*. 2002, 102, 4139-4175.
41. Delaire, J. A., Nakatani, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic Molecules and Materials. *Chemical Reviews*. 2000, 100, 1817-1845.
42. Eich, M., Wendorff, J. Laser-induced gratings and spectroscopy in monodomains of liquid-crystalline polymers. *Journal of the Optical Society of America B*. 1990, 7(8), 1428-1436.

43. Ichimura, K. Photoalignment of Liquid-Crystal Systems. *Chemical Reviews*. 2000, 100, 1847-1873.
44. Blinov, L. M., Barn, M. I., Weyrmch, T., Pafto, S. P., Tevosov, A. A., Haase, W. Photoassisted poling of polymer materials studied by Stark spectroscopy (electroabsorption) technique. *Chemical Physics Letters*. 1994, 231, 246-252.
45. Rochon, P., Batalla, E., Natansohn, A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. *Applied Physics Letters*. 1995, 66, 136-138.
46. Kim, D., Tripathy, S., Li, L., Kumar, J. Laser induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. *Applied Physics Letters*. 1995, 66, 1166-1168.
47. Viswanathan, N. K., Kim, D. Y., Bian, S., Williams, J., Liu, W., Li, L., Samuelson, L., Kumara, J., Tripathy, S. K. Surface relief structures on azo polymer films. *Journal of Materials Chemistry*. 1999, 9, 1941-1955.
48. Yamaki, S., Nakagawa, M., Morino, S., Ichimura, K. Surface relief gratings generated by a photocrosslinkable polymer with styrylpyridine side chains. *Applied Physics Letters*. 2000, 76, 2520-2522.
49. Barrett, C., Natansohn, A., Rochon, P. Mechanism of optically inscribed high efficiency diffraction gratings in Azo polymer films. *The Journal of Physical Chemistry*. 1996, 100, 8836-8842.
50. Jager, C., Bieringer, T., Zilker, S. Bicolor surface reliefs in azobenzene side chain polymers. *Applied Optics*. 2001, 40, 1776-1778.
51. Bian, S., Li, L., Kumar, J., Kim, D. Y., Williams, J. Single laser beam-induced surface deformation on azobenzene polymer films. *Applied Physics Letters*. 1998, 73, 1817-1819.
52. Helgert, M., Wenke, L., Hvilsted, S., Ramanujam, P. Surface relief measurements in side chain azobenzene polyesters with different substituents. *Applied Physics B: Lasers and Optics*. 2001, 72, 429-433.
53. Hore, D., Natansohn, A., Rochon, P. Anomalous cis isomer orientation in a liquid crystalline azo polymer on irradiation with linearly polarized light. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2003, 107, 2197-2204.
54. Bian, S., Williams, J., Kim, D., Kumar, J., Tripathy, S. Photoinduced surface deformations on azobenzene polymer films. *Journal of Applied Physics*. 1999, 86, 4498-4508.

55. Alam, M. Z., Ohmachi, T., Ogata, T., Nonaka, T., Kurihara, S. Photoisomerization behavior and photoinduced surface relief gratings on azopolymer film by a monochromatic light irradiation. *Optical Materials*. 2006, 29, 365–370.
56. Paterson, J., Natansohn, A., Rochon, P., Callender, C. L., Robitaille, L. Optically inscribed surface relief diffraction gratings on azobenzene- containing polymers for coupling light into slab waveguides. *Applied Physics Letters*. 1996, 69, 3318.
57. Noela, S., Batalla, E., Rochon, P. A simple method for the manufacture of mesoscopic metal wires. *Journal of Materials Research*. 1996, 11(4), 865-867.
58. Sumaru, K., Yamanaka, T., Fukuda, T., Matsuda, H. Photoinduced surface relief gratings on azopolymer films: Analysis by a fluid mechanics model. *Applied Physics Letters*. 1999, 75(13), 1878-1880.
59. Fang, G. J., MacLennan, J. E., Yi, Y., Glaser, M. A., Farrow, M., Korblova, E., Walba, D. M., Furtak, T. E., Clark, N. A. Athermal photofluidization of glasses. *Nature Communications*. 2013, 4, 1521.
60. Yager, G. K., Barrett, C. J. All optical patterning of azo polymer films. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 2001, 5, 487–494.
61. Yager, G. K., Barrett, C. Temperature modeling of laser irradiated azo polymer thin films. *Journal of Chemical Physics*. 2004, 120, 1089-1096.
62. Lefin, P., Fiorini, C., Nunzi, J. M. Anisotropy of the photoinduced translation diffusion of azo dyes. *Optical Materials*. 1998, 9, 323-328.
63. Pedersen, T. G., Johansen, P. M., Holme, N. C. R., Ramanujam, P. S., Hvilsted, S. Mean-Field Theory of Photoinduced Formation of Surface Reliefs in Side-Chain Azobenzene Polymers. *Physical Review Letters*. 1998, 80, 89-92.
64. Naydenova, L., Nikolova, L., Todorov, T., Holme, N., Ramanujam, P., Hvilsted, S. Diffraction from polarization holographic gratings with surface relief in side chain azobenzene polyesters. *Journal of the Optical Society of America B*. 1998, 15, 1257-1265.
65. Baldus, O., Zilker, S. J. Surface relief gratings in photoaddressable polymers generated by cw holography. *Applied Physics B*. 2001, 72, 425–427.
66. Kumar, J., Li, L., Jiang, X. L., Kim, D. Y., Lee, T. S., Tripathy, S. Gradient force: The mechanism for surface relief grating formation in azobenzene functionalized polymers. *Applied Physics Letters*. 1998, 72, 2096-2098.

67. Viswanathan, S., Balasubramanian, L., Li, S., Tripathy, Kumar, J. A detailed investigation of the polarization dependent surface relief grating formation process on azo polymer films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 38, 1999, 5928-5947.
68. Smith, P. W., Ashkin, A., Tomlinson, W. Four-wave mixing in an artificial Kerr medium. *Optics Letters*. 1981, 6, 284-286.
69. Kurihara, H., Shishido, A., Ikeda, T. Evaluation of photoinduced change in refractive index of a polymer film doped with an azobenzene liquid crystal by means of a prism-coupling method. *Journal of Applied Physics*. 2005, 98, 083510.
70. Saharov, D., Ozols, A. DFWM of focused laser beams in a-As₂S₃ and azobenzene oligomer films. *The Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2009, 20, 395-399.
71. Ozols, A., Saharov, D., Kokars, V., Kampars, V., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A. Holographic recording of surface relief gratings in stilbene azobenzene derivatives at 633 nm. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, 249, 012055.
72. Sobolewska, A., Miniewicz, A. Analysis of the Kinetics of Diffraction Efficiency during the Holographic Grating Recording in Azobenzene Functionalized Polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007, 111, 1536-1544.
73. Reinke, N., Draude, A., Fuhrmann, T., Franke, H., Lessard, R. A. Electric field assisted holographic recording of surface relief gratings in an azo-glass. *Applied Physics B*. 2004, 78, 205–209.
74. Carvalho, L. L., Borges, T. F. C., Cardoso, M. R., Mendonea, C. R., Balogh, D. T. Molecular weight effect on the photoinduced birefringence and surface relief gratings formation of a methacrylate azopolymer. *European Polymer Journal*. 2006, 42, 2589–2595.
75. Choi, D. H., Kim, J. H. Stability of the surface relief grating on the thin film of the polyurethane and the polymethacrylate containing an aminonitroazobenzene moiety. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2001, 46, 395–402.
76. He, Y., Wang, H., Tuo, X., Deng, W., Wang, X. Synthesis, self-assembly and photoinduced surface-relief gratings of a polyacrylate-based Azo polyelectrolyte. *Optical Materials*. 2004, 26, 89–93.
77. Yang, S., Li, L., Cholli, A., Kumar, J., Tripathy, S. Photoinduced surface relief gratings on azocellulose films. *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*. 2001, 38, 1345-1354.

78. Yang, S., Li, L., Cholli, A., Kumar, J., Tripathy, S. Ambenzene modified poly (L glutamic acid) (AZOPLGA): its conformational and photodynamic properties. *Biomacromolecules*. 2003, 4, 366-371.
79. He, Y., Gu, X., Guo, M., Wang, X. Dendritic azo compounds as a new type amorphous molecular material with quick photoinduced surface-relief-grating formation ability. *Optical Materials*. 2008, 31, 18-27.
80. Nakano, H., Takahashi, T., Tanino, T., Shirota, Y. Synthesis and photoinduced surface relief grating formation of novel photo-responsive amorphous molecular materials, 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)amino]-4'-cyanoazobenzene and 4-[bis(9,9-dimethylfluoren-2-yl)-amino]-4'-nitroazobenzene. *Dyes and Pigments*. 2010, 84, 102–107.
81. Goldenberg, L. M., Kulikovsky, L., Kulikovska, O., Tomczyk, J., Stumpe, J. Thin Layers of Low Molecular Azobenzene Materials with Effective Light-Induced Mass Transport. *Langmuir*. 2010, 26(4), 2214–2217.
82. Chun, C., Seo, E. M., Kim, M. J., Shin, Y. D., Lee, J. S., Kim, D. Photoinduced behaviors of isocyanate-based azo molecular glass and polymer. *Optical Materials*. 2007, 29, 970–974.
83. Ando, H., Tanino, T., Nakano, H., Shirota, Y. Photoinduced surface relief grating formation using new polymers containing the same azobenzene chromophore as a photochromic amorphous molecular material. *Materials Chemistry and Physics*. 2009, 113, 376–381.
84. Berg, R. H., Hvilsted, S., Ramanujam, P. S. Peptide oligomers for holographic data storage. *Nature*. 1996, 383, 505-508.
85. Rasmussen, P. H., Ramanujam, P. S., Hvilsted, S., Berg, R. H. *Journal of the American Chemical Society*. 1999, 121, 4738-4743.
86. Shirota, Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2000, 10, 1-25.
87. Shirota, Y. Photo- and electroactive amorphous molecular materials- molecular design, syntheses, reactions, properties, and applications. *Journal of Materials Chemistry*. 2005, 15, 75–93.
88. Naito, K., Miura, P. Molecular Design for Nonpolymieric Organic Dye Glasses with Thermal Stability: Relations between Thermodynamic Parameters and Amorphous Properties. *The Journal of Physical Chemistry*. 1993, 97, 6240-6248.

89. Strohriegl, P., Grazulevicius, J. V. Charge Transporting Molecular Glasses. *Advanced Materials*. 2002, 14, 1439-1452.
90. Shirota, Y., Kuwabara, Y., Inada, H., Wakimoto, T., Nakada, H., Yonemoto, Y., Kawami, S., Imai, K. Multilayered organic electroluminescent device using a novel starburst molecule, 4,4',4'-tris(3-methylphenylphenyl amino)triphenylamine, as a hole transport material. *Applied Physics Letters*. 1994, 65, 807-809.
91. Okumoto, K., Shirota, Y. New hole-transporting amorphous molecular materials with high glass-transition temperatures for organic light-emitting diodes. *Chemistry Letters*. 2000, 1034-1035.
92. Salbeck, J., Yu, N., Bauer, J., Weissortel, F., Bestgen, H. Low molecular organic glasses for blue electroluminescence. *Synthetic Metals*. 1997, 91, 209-215.
93. Kreger, K., Wolfer, P., Audorff, H., Kador, L., Stutzmann, N. S., Smith, P., Schmidt, H. W. Stable Holographic Gratings with Small-Molecular Trisazobenzene Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, 132, 509-516.
94. Hohie, C., Strohriegl, P., Schiöter, S., Hofmann, U., Haarer, D. Synthesis and characterization of novel photorefractive low molecular weight glasses. *Proceedings of SPIE*. 1998, 3471, 29-40.
95. Seniutinas, G., Tomasiunas, R., Czaplicki, R., Sahraoui, B., Daskeviciene, M., Getautis, V., Balevicius, Z. Arylmethylene-1,3-indandione based molecular glasses: Third order optical non-linearity. *Dyes and Pigments*. 2012, 95, 33-40.
96. Eren, R. E., Plante, A., Meunier, A., Laventure, A., Huang, Y., a, Briard, J. G., Creber, K. J., Pellerin, C., Soldera, A., Lebel, O. One ring to rule them all: effect of aryl substitution on glass-forming ability in mexylaminotriazine molecular glasses. *Tetrahedron*. 2012, 68, 10130-10144.
97. Meunier A., Lebel, O. A Glass Forming Module for Organic Molecules: Making Tetraphenylporphyrin Lose its Crystallinity. *Organic Letters*. 2010, 12(9), 1896-1899.
98. Kirby, R., Sabat, R. G., Nunzi, J. M., Lebel, O. Disperse and disordered: a mexylaminotriazinesubstituted azobenzene derivative with superior glass and surface relief grating formation. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, 2, 841-847.
99. Roche, D., Prasad, K., Repic, O., Blacklock, T. J. Mild and regioselective oxidative bromination of anilines using potassium bromide and sodium perborate. *Tetrahedron Letters*. 2000, 41, 2083-2085.

100. Benkeser, R. A., Gonsell, R. B. The Question of Orientation in the Introduction of the Triphenylmethyl Radical into Solvent Substrates of Toluene, Chlorobenzene and Methyl Benzoate. The Tritylation of Aromatic Rings Containing Deactivating Groups. *Journal of the American Chemical Society*. 1956, 78, 4914-4916.
101. Boudier, T. L., Massiot, P., Bozec, H. L. Synthesis and coordination studies of new mono- and dihydroxy functionalized 4,4'-dialkenyl-2,2'-bipyridines. *Tetrahedron Letters*. 1998, 39, 6869-6872.
102. Moylan, C. R., Twieg, R. J., Lee, V. Y., Swanson, S. A., Betterton, K. M., Miller R. D. Nonlinear Optical Chromophores with Large Hyperpolarizabilities and Enhanced Thermal Stabilities. *Journal of the American Chemical Society*. 1993, 115, 12599-12600.
103. Lipilin, D. L., Churakov, A. M., Strelenko, Y. A., Tartakovsky, V. A. Selective reduction of the nitro group in the presence of the azoxy group. Synthesis of 2-(alkyl-NNO-azoxy)anilines. *Russian Chemical Bulletin International Edition*. 2002, 51(2), 311-318.
104. Cheng, Y. J., Luo, J., Huang, S., Zhou, X., Shi, Z., Kim, T. D., Bale, D. H., Takahashi, S., Yick, A., Polishak, B. M., Jang, S. H., Dalton, L. R., Reid, P. J., Steier, W. H., Jen, A. K. Y. Donor-Acceptor Thiolated Polyenic Chromophores Exhibiting Large Optical Nonlinearity and Excellent Photostability. *Chemistry of Materials*. 2008, 20, 5047-5054.
105. Shu, Y. C., Gong, Z. H., Shu, C. F. Synthesis and Characterization of Nonlinear Optical Chromophores with Conformationally Locked Polyenes Possessing Enhanced Thermal Stability. *Chemistry of Materials*. 1999, 11, 1628-1632.
106. Kippelen, B., Marder, S. R., Hendrickx, E., Maldonado, J. L., Guillemet, G., Volodin, B. L., Steele, D. D., Enami, Y., Sandalphon, Yao, Y. J., Wang, J. F., Rockel, H., Erskine, L., Peyghambarian, N. Infrared Photorefractive Polymers and Their Applications for Imaging. *Science*. 1998, 279, 54-57.
107. Zhang, C., Ren, A. S., Wang, F., Zhu, J., Dalton, L. R. Synthesis and Characterization of Sterically Stabilized Second-Order Nonlinear Optical Chromophores. *Chemistry of Materials*. 1999, 11, 1966-1968.
108. Luo, J., Cheng, Y. J., Kim, T. D., Hau, S., Jang, S. H., Shi, Z., Zhou, X. H., Jen, A. K. Y. Facile Synthesis of Highly Efficient Phenyltetraene-Based Nonlinear Optical Chromophores for Electrooptics. *Organic Letters*. 2006, 8(7), 1387-1390.

109. Zhang, C., Dalton, L. R. Low V_{π} Electrooptic Modulators from CLD-1: Chromophore Design and Synthesis, Material Processing, and Characterization. *Chemistry of Materials*. 2001, 13, 3043-3050.
110. Wasson, R. L., House, H. O. Isophorone Oxide. *Organic Syntheses*. 1957, 37, 58.
111. Chafin, A. P., Davis, M. C., Lai, W. W., Lindsay, G. A., Park, D. H., Herman, W. N. Benzofuran-terminated infrared dyes and their electro-optic properties in guest–host polymers. *Optical Materials*. 2011, 33, 1307–1315.
112. Smith, M., Rammler, D. H., Goldberg, I. H., Khorana, H. G. Studies on Polynucleotides. XIV.1 Specific Synthesis of the C3"-C5" Interribonucleotide Linkage. Syntheses of Uridylyl¹-(3"→5")-Uridine and Uridylyl-(3"→5")-Adenosine². *Journal of the American Chemical Society*. 1962, 84(3), 430–440.
113. Uemura, I., Yamada, K., Sugiura, K., Miyagawa, H., Ueno, T. Efficient stereoselective synthesis of a 1-hydroxymethyl-2-methylglycidol derivative. *Tetrahedron: Asymmetry*. 2001, 12(6), 943-947.
114. Sonawane, Y. A., Rajule, R. N., Shankarling, G. S. Synthesis of novel diphenylamine-based fluorescent styryl colorants and study of their thermal, photophysical, and electrochemical properties. *Monatshefte für Chemie*. 2010, 141, 1145–1151.
115. Broeck, K., Verbiest, T., Degryse, J., Beylen, K., Persoons, A., Samyn, C. High glass transition chromophore functionalised polyimides for second-order nonlinear optical applications. *Polymer*. 2001, 42, 3316-3322.
116. Getautis, V., Daskeviciene, M., Malinauskas, T., Jankauskas, V., Sidaravicius, J. Influence of the hydroxyl groups on the properties of hydrazone based molecular glasses. *Thin Solid Films*. 2008, 516, 8979-8983.
117. Wilt, J. W., Lundquist, J. A. Further Studies on the Anomalous Hunsdiecker Reaction of Triaryl-Substituted Aliphatic Acids. *Journal of Organic Chemistry*. 1964, 29(4), 921–925.
118. Jensen, F. R., Bedard, R. L. Cleavage of Tetrahydrofuran by Triphenylmethylmagnesium Bromide. *Journal of Organic Chemistry*. 1959, 24, 874-875.
119. Yu, B. C., Shiraib, Y., Tourb, J. M. Syntheses of new functionalized azobenzenes for potential molecular electronic devices. *Tetrahedron*. 2006, 62, 10303-10310.

120. Lerner, B. W., Peters, A. T. New intermediates and dyes. Part II. Preparation and properties of 4-tert-butylphthalic anhydride. Orientation of its condensation products with benzenoid hydrocarbons. *Journal of the Chemical Society*. 1952, 680-686.
121. He, M., Kline, D. W., Moerner, W. E., Twieg, R. J. Fluorophore compounds and their use in biological systems. Patent. WO2005005956 A3.
122. Ricci, A., Calvo, E. J., Martin, S., Nichols, R. J. Electrochemical scanning tunneling spectroscopy of redox active molecules bound by Au-C bonds. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, 132(8), 2494-2495.
123. Lin, W., Cui, Y., Gao, J., Yu, J., Liang, T., Qian, G. Six-branched chromophores with isolation groups: synthesis and enhanced optical nonlinearity. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 9202-9208.
124. You, Y., Park, S. Y. Phosphorescent iridium(III) complexes: toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control. *Dalton Transactions*. 2009, 8, 1267-1282.
125. Marin, V., Holder, E., Hoogenbooma, R., Schubert, U. S. Functional ruthenium(II)- and iridium(III)-containing polymers for potential electro-optical applications. *Chemical Society Reviews*. 2007, 36, 618-635.
126. Strukelj, M., Jordan, R. H., Dodabalapur, A. Organic Multilayer White Light Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*. 1996, 118, 1213-1214.
127. Ostrowski, J. C., Robinson, M. R., Heeger, A. J., Bazan, G. C. Amorphous iridium complexes for electrophosphorescent light emitting. Devices. *Chemical Communications*. 2002, 784-785.
128. Malinauskas, T., Daskeviciene, M., Kazlauskas, K., Su, H. C., Grazulevicius, J. V., Jursenas, S., Wu, C. C., Getautis, V. Multifunctional red phosphorescent bis-cyclometallated iridium complexes based on 2-phenyl-1,2,3-benzotriazole ligand and carbazolyl moieties. *Tetrahedron*. 2011, 67, 1852-1861.
129. Nonoyama, M. Chelating C-metallation of N-phenylpyrazole with rhodium(III) and iridium(III). *Journal of Organometallic Chemistry*. 1975, 86, 263-267.
130. Xu, F., Kim, H. U., Mi, D., Lim, J. M., Hwang, J. H., Cho, N. S., Lee, J. I., Hwang, D. H. Synthesis and Characterization of Iridium-Containing Green Phosphorescent Polymers for PLEDs. *Bulletin of Korean Chemical Society*. 2013, 34, 399-405.

131. Virkki, M., Kauranen, M., Priimagi, A. Different chromophore concentration dependence of photoinduced birefringence and second-order susceptibility in all-optical poling. *Applied Physics Letters*. 2011, 99, 183309.
132. Kampars, V., Pastors, P. Determination of solvents characteristics by comparison the 4-aza-2-(4'-N,N-dimethylaminobenziliden)-1,3-indandione and 2-(4'-N,N-dimethylaminobenziliden)-1,3-indandione solvatochromy. *Scientific Journal of RTU: Materials Sciences and Applied Chemistry*. 2008, 18, 103-109.
133. Destro, R., Pilati, T., Simonetta, M. 1,1,1-Triphenylethane. *Acta Crystallographica Section B*. 1980, 36, 2495-2497.
134. Veldman, N., Spek, A. L., Scholtter, J. J. H., Zwikker, J. W., Jenneskens, L. W. Low-Temperature Triphenylmethane. *Acta Crystallographica Section C*. 1996, 52, 174-177.
135. Li, S., Li, M., Qin, J., Tong, M., Chen, X., Liu, T., Fu, Y., Wuc, S., Su, Z. Synthesis, crystal structures and nonlinear optical properties of three TCF-based chromophores. *CrystEngComm*. 2009, 11, 589-596.
136. Oudar, J. L., Chemla, D. S. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of Chemical Physics*. 1977, 66, 2664-2668.
137. Gopalan, P., Katz, H. E., McGee, D. J., Erben, C., Zielinski, T., Bousquet, D., Muller, D., Grazul, J., Olsson, Y. Star-Shaped Azo-Based Dipolar Chromophores: Design, Synthesis, Matrix Compatibility, and Electro-optic Activity. *Journal of the American Chemical Society*. 2004, 126, 1741-1747.
138. Lin, W., Cui, Y., Gao, J., Yu, J., Liang, T., Qian, G. Six-branched chromophores with isolation groups: synthesis and enhanced optical nonlinearity. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 9202-9208.
139. Kim, T. D., Luo, J., Cheng, Y. J., Shi, Z., Hau, S., Jang, S. H., Zhou, X. H., Tian, Y., Polishak, B., Huang, S., Ma, H., Dalton, L. R., Jen, A. K. Y. Binary Chromophore Systems in Nonlinear Optical Dendrimers and Polymers for Large Electrooptic Activities. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112, 8091-8098.
140. Pereverzev, Y. V., Prezhdov, O. V., Dalton, L. R. Structural origin of the enhanced electro-optic response of dendrimeric systems. *Chemical Physics Letters*. 2003, 373, 207-212.

141. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Green and red laser holographic recording in different glassy azocompounds. *Optical Materials*. 2010, 32, 811–817.
142. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Polarization dependence of holographic recording in glassy azocompounds. *Lithuanian Journal of Physics*. 2010, 50, 17-25.
143. Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Saharov, D. Holographic studies of photoinduced anisotropy in molecular glassy films containing diphenylamine azochromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38, 012011.
144. Ozols, A., Augustovs, P., Kokars, V., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of holographic grating period on its relaxation in a molecular glassy film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013, 49, 012043.
145. Ozols, A., Saharov, D., Kokars, V., Kampars, V., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A. Holographic recording of surface relief gratings in stilbene azobenzene derivatives at 633 nm. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, 249, 012055.
146. Ye, G., Wang, D., Hea, Y., Wang, X. Nunchaku-like molecules containing both an azo chromophore and a biphenylene unit as a new type of high-sensitivity photo-storage material. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, 20, 10680-10687.
147. Vapaavuori, J., Valtavirta, V., Alasaarela, T., Mamiya, J. I., Priimagi, A., Shishido, A., Kaivola, M. Efficient surface structuring and photoalignment of supramolecular polymer–azobenzene complexes through rational chromophore design. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, 21, 15437-15441.
148. Vapaavuori, J., Priimagi, A., Kaivola, M. Photoinduced surface relief gratings in films of supramolecular polymer–bisazobenzene complexes. *Journal of Materials Chemistry*. 2010, 20, 5260-5264.
149. Jurbergs, D., Bruder, F. K., Deuber, F., Fäcke, T., Hagen, R., Hönel, D., Rölle, T., Weiser, M. S., Volkov, A. New recording materials for the holographic industry. *Proceedings of SPIE*. 2009, 7233, 72330K-2.

PIELIKUMI

Publicētie raksti (indeksēti datubāzē SCOPUS):

1. **Publikācija:** Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Jurgis, A., Kokars, V., Rutkis, M. Triphenyl moieties as building blocks for obtaining molecular glasses with nonlinear optical activity. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 11268-11276.
2. **Publikācija:** Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Maleckis, A., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Green and red laser holographic recording in different glassy azocompounds. *Optical Materials*. 2010, 32(8), 811-817.
3. **Publikācija:** Traskovskis, K., Lazdovica, K., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. Modular approach to obtaining organic glasses from low-molecular weight dyes using 1,1,1-triphenylpentane auxiliary groups: Nonlinear optical properties. *Dyes and Pigments*. 2013, 99(3), 1044-1050.
4. **Publikācija:** Ozols, A., Augustovs, P., Kokars, V., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of holographic grating period on its relaxation in a molecular glassy film. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2013, 49(1), art. no. 012043.
5. **Publikācija:** Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Traskovskis, K., Saharov, D. Holographic studies of photoinduced anisotropy in molecular glassy films containing diphenylamine azochromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012011.
6. **Publikācija:** Tokmakovs, A., Rutkis, M., Traskovskis, K., Zarins, E., Laipniece, L., Kokars, V., Kampars, V. Nonlinear optical properties of low molecular organic glasses formed by triphenyl modified chromophores. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2012, 38(1), art. no. 012034.
7. **Publikācija:** Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Rutkis, M. An improved molecular design of obtaining NLO active molecular glasses using triphenyl

- moieties as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2012, 8434, art. no. 84341P.
8. **Publikācija:** Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Saharov, D. Effect of light polarization on holographic recording in glassy azocompounds and chalcogenides. *Central European Journal of Physics*. 2011, 9(2), 547-552.
 9. **Publikācija:** Traskovskis, K., Mihailovs, I., Tokmakovs, A., Kokars, V., Kampars, V., Rutkis, M. Synthesis and nonlinear optical properties of novel N,N-dihydroxyethyl based molecular organic glasses using triaryl substitutes as amorphous phase formation enhancers. *Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering*. 2011, 8113, art. no. 81130Z.
 10. **Publikācija:** Traskovskis, K., Kokars, V., Ozols, A., Augustovs, P. Synthesis and properties of new glassy molecular and oligomer azocompounds suitable for holographic recordings. *Advanced Materials Research*. 2011, 222, 267-270.
 11. **Publikācija:** Ozols, A., Kokars, V., Augustovs, P., Uiska, I., Traskovskis, K., Mezinskis, G., Pludons, A., Saharov, D. Polarization dependence of holographic recording in glassy azocompounds. *Lithuanian Journal of Physics*. 2010, 50(1), 17-25.