

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

ВУЗ або наукова установа, де виконана робота

Міністерство освіти і науки України

Орган, до сфери управління якого належить установа

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Назва установи, де проводився захист дисертації

Міністерство освіти і науки України

Орган, до сфери управління якого належить установа

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ХАРЧЕНКО ОКСАНА ГЕОРГІЇВНА**

УДК 541.64+541.144.8.

**ДИСЕРТАЦІЯ**

**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ НОВИХ МОНОМЕРІВ ТА ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ  
8-ГІДРОКСИСТИРИЛХІНОЛІНУ**

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Природничі науки 102 Хімія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.Г. Харченко

Науковий керівник: Колендо О.Ю., д.х.н., проф.

Київ – 2017

## АНОТАЦІЯ

*Харченко О.Г.* Синтез та дослідження нових мономерів та полімерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.06 «Хімія високомолекулярних сполук». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка МОН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена синтезу та дослідженню властивостей нових полімерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну.

Вперше синтезовано та знайдено оптимальні шляхи синтезу 8 нових метакрилових мономерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну та 24 полімерів. Аналітичними та спектральними методами підтверджено їх будову. Кінетичними дослідженнями показано, що нові мономери радикально гомополімеризуються в розчині ДМФА та кополімеризуються з вініловими мономерами. Досліджено фотохімічні властивості синтезованих полімерів. Вивчено фотоіндуковану *транс-цис-транс* ізомеризацію нових метакрилових полімерів з стирилхіноліновим фрагментом під дією УФ опромінення.

Досліджено термостабілізуючу дію додатків стирилхінолінових мономерів на полістирол. Показано, що нові мономери при їх ковалентному введенні виступають ефективними інгібіторами та уповільнювачами термодеструкції полістиролу на повітрі.

Нові полімери мають досить значний нелінійно-оптичний ефект другого та третього порядку і тому є перспективними для використання в фотоніці.

*Ключові слова:* стирилхіноліни, 8-гідроксистирилхіноліни, радикальна полімеризація, транс-цис ізомеризація, нелінійно-оптичні властивості.

## SUMMARY

*Kharchenko O.G.* Synthesis and investigation of new monomers and polymers based on 8-hydroxystyrylquinoline. – Qualifying scientific work in form of manuscript.

Thesis for the scientific degree of Candidate of Chemical Science in speciality 02.00.06 «Macromolecular Chemistry». – Taras Shevchenko National University of Kyiv MES of Ukraine, Kyiv, 2017.

The thesis deals with synthesis of new monomers and polymers based on 8-hydroxystyrylquinoline. For the first time 8 new methacryloxystyrylquinolines and 24 polymers based on them have been synthesized and characterized. Their structures have been confirmed by spectral and analytical methods. The polymerization ability of the new monomers for radical homopolymerization and copolymerization were investigated kinetically by using dilatometric method. It was found that new styrylquinoline containing monomers are able to homopolymerization and copolymerization with high conversions. It has been proven that presence of electron acceptor group reduces speed of polymerization. The thermal stability of new polymers was characterized by DSC method. The synthesized polymers exhibited glass transition temperatures in the range of 155–185 °C.

The photochemical properties of styrylquinoline containing polymers were studied. It was found that all synthesized styrylquinoline containing compounds have trans isomerization form. The trans-cis-trans photoinduced isomerization of new methacrylic polymers with styrylquinoline chromophore in side chain were investigated under UV irradiation.

It was found that speed of trans-cis-photoisomerization reaction increases with increasing electron acceptor properties of substitutes in the aromatic ring. A mixture of trans- and cis-isomers are formed after irradiation solutions of styrylquinoline containing polymers in THF by UV with wavelength 366 nm. It was approved that irradiation solutions of trans- and cis-forms by UV with wavelength 254 nm leads to reverse reaction. It was installed that speed of the last reaction increases linearly with increasing

electron donation of substitutes (values of its Hammett substituent constant  $\sigma_0$ ) in the aromatic ring.

The thermal stabilizing effect of new styrylquinoline containing monomers to polystyrene was investigated and was found that new monomers have thermal stabilizing effect after its covalent introducing. The extensive studies of new styrylquinoline derivatives have shown high values of the second and third order nonlinear optical susceptibility, which have application in nonlinear optical materials. New polymers are great promise for practical device applications due to their photochemical and nonlinear optical properties particularly for reversible optical data storage.

Key words: styrylquinoline, radical polymerization, trans-cis isomerization, nonlinear optical properties.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Kharchenko O. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline-containing polymers / **O. Kharchenko**, V. Smokal, A. Krupka, A. Kolendo // Molecular crystals and liquid crystals. – 2016. – Vol.640. – P. 71–77. *Особистий внесок автора полягає в синтезі ацильованих та гідроксильних похідних, дослідженні УФ спектрів, синтезі метакрилатів, обробці та аналізі результатів.*

2. Харченко О. Полімери з хіноліновими фрагментами / **О. Харченко**, В.О. Смокал, О.М. Крупка, О.Ю. Колендо // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – 2016. – 1 (52). – С. 80–83. *Особистий внесок дисертанта: синтез нових стирилхінолінвмісних похідних та дослідження їх кополімеризаційної здатності, обговорення результатів.*

3. Харченко О. Синтез и полимеризация новых стирилхинолинсодержащих метакриловых мономеров / **О. Харченко**, В.О. Смокал, О.М. Крупка, А.Ю. Колендо // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – 2 (4). – С. 46–50. *Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, проведення синтезу та дослідження кінетики полімеризації, аналіз та інтерпретація результатів.*

4. Харченко О. Полімеризаційна активність нових стирилхінолінвмісних мономерів / **О.Г. Харченко**, В.О. Смокал, О.М. Крупка, О.Ю. Колендо // Український хімічний журнал. – 2017. – 3 (83). – С. 18–22. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*

5. Харченко О. Синтез полімерів метакрилового ряду з стирилхіноліновим фрагментом / **О.Г. Харченко**, В.О. Смокал, Д. Гетя, О.М. Крупка, О.Ю. Колендо // Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. – 2017. – 1 (53). – С. 72–75. *Особистий внесок дисертанта: проведення синтезу сполук з стирилхіноліновим фрагментом, дослідження полімеризаційної здатності синтезованих мономерів, обговорення результатів і оформлення статті.*

6. **О. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Photochemistry properties of styrylquinoline containing polymers, (Ukraine). 16<sup>th</sup> conference of students and doctors “Modern problems of chemistry”. – Kyiv. – 2015. – С. 163. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

7. **О. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. New thin films based on 2-styrylquinolines, (France). 8<sup>th</sup> international chemistry conference Toulouse-Kiev. – Toulouse-Kyiv. – 2015. – С. 89. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

8. **О. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Design, synthesis, and properties of styrylquinoline polymers, (Ukraine). International research practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2015). – Lviv. – 2015. – С. 330. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

9. **О. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Synthesis, characterization, and optical properties of styrylquinoline containing polymers, (Georgia). 4<sup>th</sup> international caucasian symposium on Polymers and advanced materials. – Batumi. – 2015. – С. 70.

*Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

10. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Novel polymers with styrylquinoline chromophores, (Ukraine). 8<sup>th</sup> international scientific-technical conference “Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry”. – Lviv. – 2016. – С. 147.

*Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

11. **O. Kharchenko**, M. Mashtylova, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. 2-styrylquinoline polymers: synthesis and properties, (Ukraine) 17<sup>th</sup> conference of students and doctors “Modern problems of chemistry”. – Kyiv. – 2016. – С. 160. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

12. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Novel methacrylic polymers with styrylquinoline side-group as optically active moiety, (Ukraine). International research practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2016). – Lviv. – 2016. – С. 388. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

13. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Synthesis and characterization of side-chain styrylquinoline polymers, (Ukraine). 7<sup>th</sup> international conference “Physycs of liquid matter: modern problems”. – Kyiv. – 2016. – С. 92. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

14. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Optical switches phenomena based on novel styrylquinoline system / 10<sup>th</sup> the jubilee international conference of electronic processes in organic and inorganic materials. – Ternopil. – 2016. – С. 85. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення*

*експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

15. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Novel nonlinear optical polymers with 2-styrylquinoline chromophores in side chain / International scientific-technical conference “The modern technologies of polymer materials obtaining and processing”. – Lviv. – 2016. – С. 78. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

16. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Synthesis novel photoactive styrylquinoline containing polymers (Ukraine) 18<sup>th</sup> conference of students and doctors “Modern problems of chemistry”. – Kyiv. – 2017. – С. 168. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів, підготовка постеру та доповіді.*

17. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, D. Guichaoua, B. Kulyk, A. Kolendo, V. B. Sahraoui. Novel styrylquinoline containing polymers for nonlinear optical application, (Ukraine). International research practice conference “Nanotechnology and Nanomaterials” (NANO-2017). – Chernivtsi. – 2017. – С. 561. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів, підготовка доповіді.*

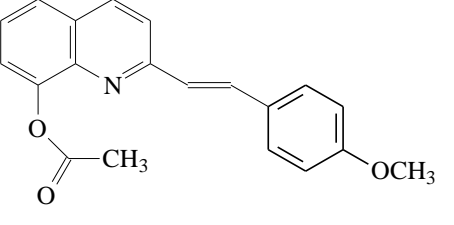
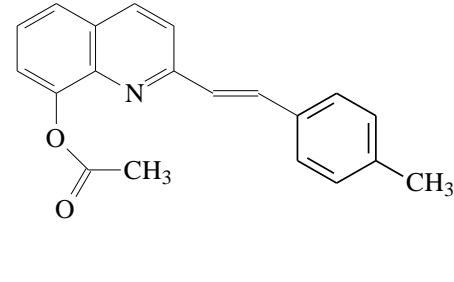
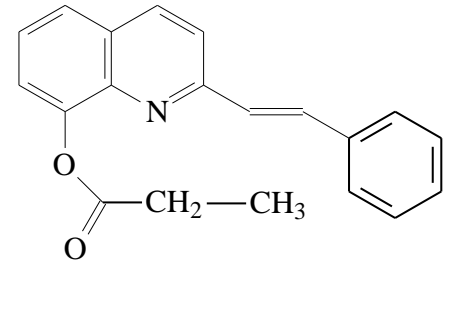
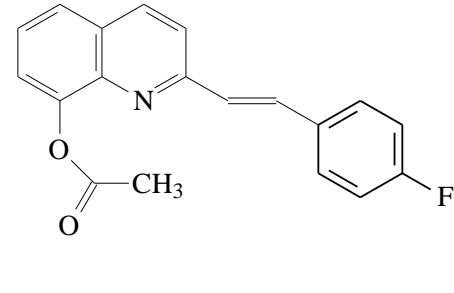
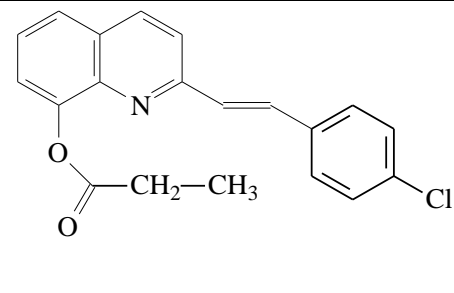
## ЗМІСТ

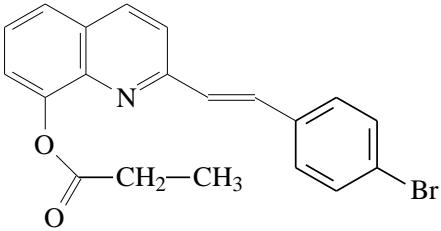
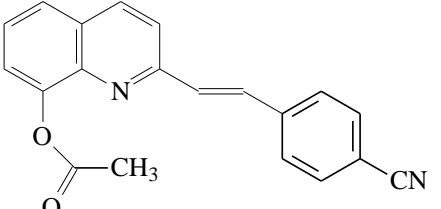
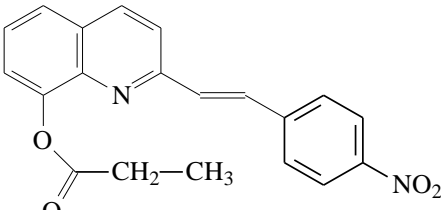
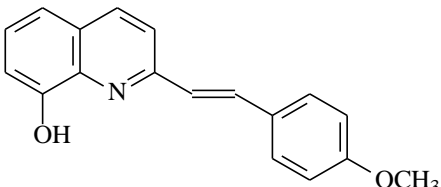
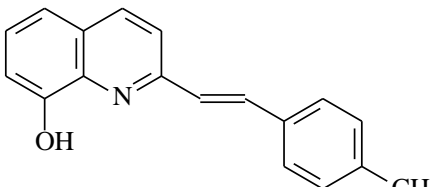
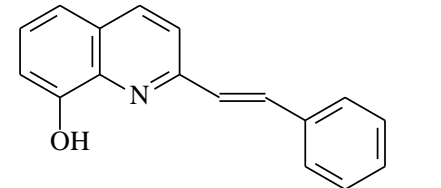
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ.....	11
ВСТУП.....	16
РОЗДІЛ 1 (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД). СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТИРИЛХІНОЛІНІВ.....	20
1.1. Основні методи синтезу похідних стирилхінолінів.....	21
1.2. Фотохімічні властивості похідних стирилхінолінів.....	26
1.3. Полімери з нелінійно-оптичними властивостями.....	37
Короткі висновки.....	46
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОХІДНИХ.....	47
2.1. Синтез 8-ацилокси- та 8-гідрокси- похідних стирилхіноліну.....	47
2.2. Синтез метакрилових похідних на основі 8- гідроксистирилхіноліну.....	52
2.3. Спектральні дослідження сполук з стирилхіноліновим фрагментом.....	54
2.3.1. ПМР-спектри ацильованих та гідроксильних похідних стирилхіноліну .....	54
2.3.2. ПМР-спектри метакрилових похідних стирилхіноліну.....	58
2.3.3. ІЧ-спектри метакрилових похідних стирилхіноліну.....	59
2.4. Експериментальна частина.....	60
2.4.1. Очистка реагентів та розчинників.....	60
2.4.2. Методики синтезу ацильованих та гідроксильних похідних стирилхінолінів.....	62
2.4.3. Методики синтезу мономерів із стирилхіноліновим фрагментом.....	64
2.4.4. Методики синтезу допоміжних речовин.....	66
Короткі висновки.....	67
РОЗДІЛ 3. ФОТОХІМІЧНІ ТА ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАКРИЛОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ.....	68
3.1. Спектральні властивості похідних 8-гідроксистирилхіноліну.....	69

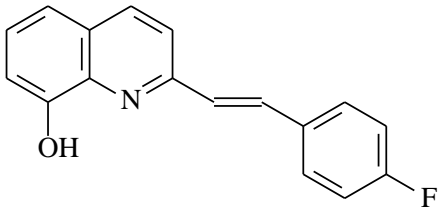
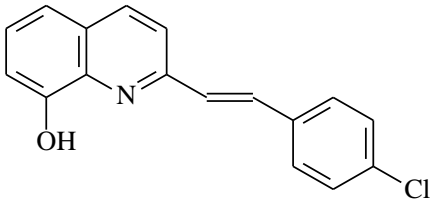
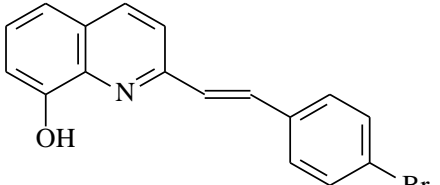
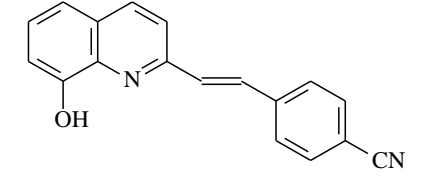
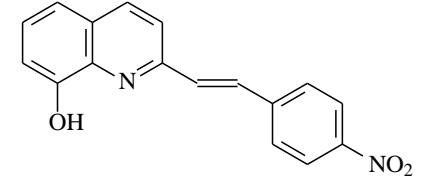
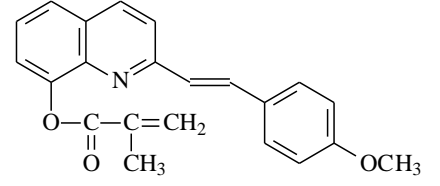
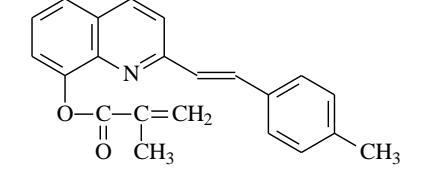
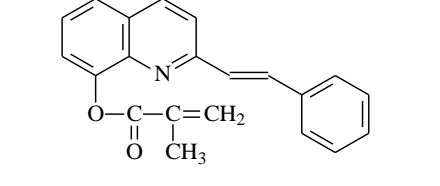
3.2. Фотоізомеризація похідних 8-гідроксистирилхіноліну.....	70
3.3. Цис-транс ізомеризація похідних 8-гідроксистирилхіноліну.....	77
3.4. Експериментальна частина.....	85
3.4.1. Спектри поглинання.....	85
Короткі висновки.....	86
<b>РОЗДІЛ 4. РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ</b>	
<b>СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ МОНОМЕРІВ .....</b>	
4.1. Термоініційована радикальна полімеризація стирилхінолінів.....	89
4.2. Термоініційована радикальна кополімеризація стирилхінолінів з метилметакрилатом.....	91
4.3. Визначення констант кополімеризації $r_1$ і $r_2$ стирилхінолінівмісних мономерів при кополімеризації з MMA.....	96
4.4. Експериментальна частина.....	100
4.4.1. Методика дилатометричного дослідження кінетики радикальної термоініційованої полімеризації.....	100
4.4.2. Розрахунок складу кополімерів за даними ПМР-спектроскопії...	101
4.4.3. Визначення молекулярних мас та температур склування стирилхінолінівмісних полімерів.....	102
Короткі висновки.....	103
<b>РОЗДІЛ 5. ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЙНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ</b>	
<b>ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ 8-</b>	
<b>ГІДРОКСИСТИРИЛХІНОЛІНУ.....</b>	
5.1. Термостабілізаційні властивості мономерів на основі 8- гідроксистирилхіноліну.....	106
5.2. Нелінійно-оптичні властивості полімерів на основі 8- гідроксистирилхіноліну.....	108
5.3. Експериментальна частина.....	114
5.3.1. Методика синтезу полістиролу та кополімерів на основі стирилхінолінівмісних мономерів і стиролу.....	114

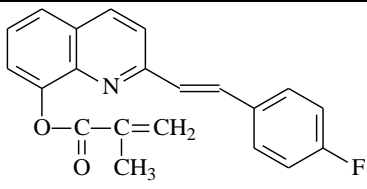
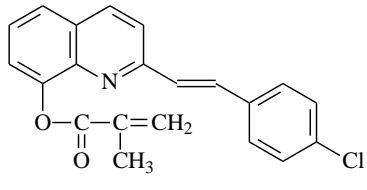
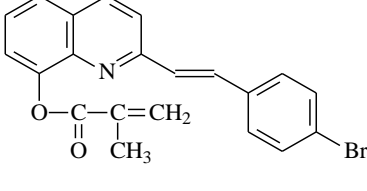
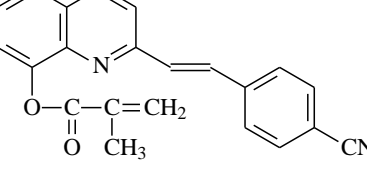
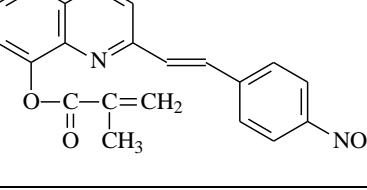

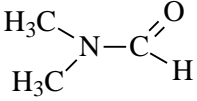
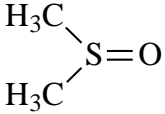
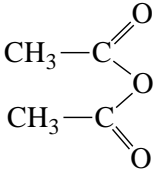
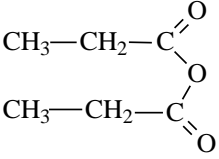
5.3.2. Термогравіметричні дослідження.....	114
5.3.3. Метод Мейкера для вимірювання ГДГ/ГТГ.....	114
Короткі висновки.....	116
ВИСНОВКИ.....	117
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	118

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

Шифр	Назва сполуки	Структурна формула
<b>Б1</b>	2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетат	
<b>Б2</b>	2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетат	
<b>А3</b>	2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл пропіонат	
<b>Б4</b>	2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетат	
<b>А5</b>	2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонат	

<b>A6</b>	2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонат	
<b>B7</b>	2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетат	
<b>A8</b>	2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонат	
<b>B1</b>	2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-ол	
<b>B2</b>	2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-ол	
<b>B3</b>	2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-ол	

<b>B4</b>	2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-ол	
<b>B5</b>	2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-ол	
<b>B6</b>	2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-ол	
<b>B7</b>	4-[2-(8-гідроксихінолін-2-іл)етеніл]бензонітрил	
<b>B8</b>	2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-ол	
<b>M1</b>	2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	
<b>M2</b>	2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	
<b>M3</b>	2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	

<b>M4</b>	2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	
<b>M5</b>	2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	
<b>M6</b>	2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	
<b>M7</b>	2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	
<b>M8</b>	2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат	
<b>ТГФ</b>	тетрагідрофуран	
<b>ДМФА</b>	N,N'-диметилформамід	
<b>ДМСО</b>	диметилсульфоксид	
<b>ОА</b>	ангідрид оцтової кислоти	
<b>ПА</b>	ангідрид пропіонової кислоти	

<b>АІБН</b>	2,2'-азо-біс-ізобутиронітрил	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{NC}-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-\text{CN} \\   \quad \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
<b>ММА</b>	метилметакрилат	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<b>МАК</b>	метакрилова кислота	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
<b>ХМАК</b>	хлорангідрид метакрилової кислоти	$\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$

- м-АМАФМА**      аміловий естер фумароїлмоноамід-N-м-  
фенілметакрилату
- п-МАФМА**      п-малеїмідофенілметакрилат
- м-НФТІФМА**    м-(3-нітрофталімідо)фенілметакрилат
- п-ЕНДФМА**      п-метакрилоїлоксифенілімід-біцикло-[2,2,1]-гептен-2,3-  
дикарбонової кислоти (п-ендікімідофенілметакрилат)
- п-АНТРИФМА**    п-(9,10-дигідроантрацен-9,10-ендо- $\alpha,\beta$ -сукцинімідо)-  
фенілметакрилат

## ВСТУП

**Актуальність теми.** В останні десятиліття значну увагу дослідники приділяють вивченню фотохромних сполук, що пов'язано з інтенсивним розвитком високотехнологічних галузей промисловості (мікроелектроніка, фармація, біотехнологія та ін.). Особливий інтерес виявляють хімічні сполуки, які можуть бути використані для створення поліфункціональних матеріалів. Як фотоактивні фрагменти таких матеріалів часто виступають похідні діарилетиленів.

Значний інтерес, який проявляється до сполук з арилетиленовою групою, крім їх фотохромних властивостей, зумовлений можливістю їх використання як елементів молекулярної електроніки. Стирилхіноліни являють собою аза-заміщені діарилетилені, в яких присутні центральний подвійний зв'язок та ендациклічний (хіноліновий) атом азоту, здатні до зворотніх перетворень – фотоізомеризації та протонування, відповідно. Завдяки цьому стирилхіноліни є зручними об'єктами для вивчення принципів утворення та дії фотокеруючих молекулярних приладів.

Стирилхіноліни є молекулярними фотоперемикачами, оскільки мають два термічно стабільних ізомера з різними оптичними густинами, люмінесценцію, поляризацію, і здатних під дією світла зворотньо переходити один в одного.

Отже, синтез та дослідження нових метакрилових мономерів з стирилхіноліновим фрагментом та їх полімерів є актуальним та перспективним прикладним завданням в розробці матеріалів для нелінійної оптики.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано відповідно до досліджень, які проводяться на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках держбюджетних тем Кабінету Міністрів України: № 14БП037-01 «Наноструктуровані композиційні полімерні матеріали, їх компоненти та комплекси для застосування в інформаційних та біотехнологіях, медицині і сонячній енергетиці», № 16БФ037-04 «Дизайн нових мультифункціональних полімерів, наносистем та нанокомпозитів для інноваційних технологій в інформатиці, енергозбереженні, екології та медицині».

**Мета і завдання дослідження.** Метою роботи є синтез та дослідження нових 8-гідрокси-2-стирилхінолінів, їх метакрилових мономерів та полімерів; встановлення залежностей полімеризаційної і кополімеризаційної здатності нових мономерів та їх фотофізичних, фотохімічних та нелінійно-оптичних властивостей від електронноакцепторності замісника в пара- положенні бензольного кільця.

Для реалізації поставленої мети вирішувались наступні завдання:

1. Синтезувати стирилхіноліни та їх нові метакрильні похідні, гомополімери та кополімери на основі останніх.
2. Дослідити полімеризаційну здатність нових метакрилатів в радикальній гомо- та кополімеризації.
3. Вивчити фотохімічні та фотофізичні властивості, а також нелінійно-оптичні властивості синтезованих сполук.
4. З'ясувати можливість практичного застосування нових сполук.

*Об'єкт дослідження* – методи введення стирилхінолінових фрагментів в полімерний ланцюг та їх фотохімічні і нелінійно-оптичні властивості.

*Предмет дослідження* – пара- заміщені стирилхіноліни, їх метакрилові похідні, гомо- та кополімери останніх.

*Методи дослідження* – основні результати роботи одержано за допомогою синтетичних, та спектральних методів дослідження. Синтезовані сполуки охарактеризовані за допомогою УФ-, ІЧ-, ЯМР-спектроскопії, кінетику радикальної полімеризації вивчали дилатометричним методом, фотохімічні процеси - за даними УФ-спектроскопії. Молекулярні маси визначали методом гель проникної хроматографії. Дослідження нелінійно-оптичних властивостей проведено методом Мейкера. Для визначення товщини плівок використано «Tencor alfa step» – профілометр. Термогравіметричні дослідження проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Вперше:

– синтезовано та охарактеризовано 8 нових метакрилоксистирилхінолінів, удосконалено методики їх синтезу. Аналітичними та спектральними методами доведено їх будову.

- встановлено кінетичні закономірності радикальної термоініційованої полімеризації мономерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну. Показано, що швидкість процесу полімеризації пропорційна електронодонорності замісника в бензольному ядрі.
- вивчено кополімеризацію нових мономерів з метилметакрилатом, розраховано константи кополімеризації та параметри схеми Альфрея-Прайса.
- досліджено фотохімічні властивості стирилхінолінвмісних мономерів та полімерів і показано, що при опроміненні УФ світлом стирилхіноліни здатні до *транс-цис-транс* фотоізомеризації. Визначено, що швидкість реакції фотоізомеризації корелює з електронодонорністю замісника в бензольному ядрі.
- виявлено, що нові мономери при їх ковалентному введенні в полістирол проявляють термостабілізуючий ефект.
- досліджено нелінійно-оптичні властивості полімерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну методом Мейкера, і показано, що вони мають нелінійно-оптичні відклики другого та третього порядку, які залежать від природи замісника в стирилхіноліновому фрагменті.

**Практичне значення одержаних результатів.** Метакрилові мономери на основі 8-гідроксистирилхіноліну та їх кополімери з метилметакрилатом є перспективними для використання в нелінійній оптиці для створення керованих перемикачів в оптичному записі та збереженні інформації, оскільки мають нелінійно-оптичний відклик другого та третього порядку та досить великий діапазон fotocутливості. Можливе використання метакрилатів 8-гідроксистирилхіноліну для термостабілізації полістиролу.

**Особистий внесок здобувача** полягає у теоретичній та експериментальній роботі, узагальненні та систематизації результатів дослідження. Вибір напрямку дослідження, постановка завдань, планування окремих етапів роботи, а також обговорення отриманих результатів та формулювання основних висновків проводилось спільно з науковим керівником д.х.н., професором Колендо О.Ю., та к.х.н., науковим співробітником Смокалом В.О. Планування експериментів, вивчення нелінійно-оптичних властивостей та написання статей проводились у

співпраці з к.х.н., ст.наук.сп. Крупкою О.М.

Вимірювання спектрів поглинання стирилхінолінвмісних полімерів проводилось в університеті дю Мен, у лабораторії Інституту молекул та матеріалів (Institut des Molécules et Matériaux du Mans, Université du Maine, Le Mans, France) у співпраці з професором Е. Ніколь. Вимірювання молекулярних мас, температур склування полімерів, дослідження нелінійно-оптичних характеристик модельних сполук та полімерів на їх основі проведено в лабораторії оптичних матеріалів Мольтек-Анжу Анжуйського університету у співпраці з професором Б. Сахроуї, к.ф.-м.н. Б. Куликом (Laboratory MOLTECH-Anjou, Université d'Angers, Angers, France).

**Апробація результатів дисертації.** Матеріали дисертації доповідались на наступних наукових форумах: XVI- XVIII міжнародні конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії» (Київ, 2015, 2016, 2017); VIII спільна наукова конференція з хімії КНУ імені Тараса Шевченка та Університету Поля Сабатьє «8<sup>th</sup> International Chemistry Conference Toulouse-Kiev 2015» (Тулуза, Франція, 2015); міжнародна конференція «International research and practice conference: Nanotechnology and Nanomaterials» (Львів, 2015; Львів, 2016; Чернівці, 2017); IV міжнародний симпозіум «4<sup>th</sup> International Caucasian Symposium on Polymers and Advanced Materials» (Батумі, Грузія, 2015); VIII міжнародна науково-технічна конференція «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості» (Львів, 2016); VII міжнародна конференція «7<sup>th</sup> International Conference Physics of Liquid Matter: Modern Problems» (Київ, 2016); X ювілейна міжнародна конференція «10<sup>th</sup> International Conference: Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (Тернопіль, 2016); міжнародна науково-технічна конференція «Сучасні технології одержання та переробки полімерних матеріалів» (Львів, 2016).

**Публікації.** За матеріалами дисертації опубліковано 5 статей в наукових фахових журналах та 12 тез доповідей на міжнародних конференціях.

## РОЗДІЛ 1 (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД) СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ СТИРИЛХІНОЛІНІВ

Стирилхінолінові сполуки є широко відомим і добре дослідженим класом органічних фоточутливих молекул. Завдяки своїм унікальним оптичним властивостям дані сполуки знаходять різноманітні застосування в науці та технології.

Дослідження ряду стирилгетероциклів представляють не лише фундаментальний інтерес, але мають і практичне значення для розробки сучасних технологій, які використовують фотохромні матеріали різного призначення.

Зокрема, стирилхінолінові сполуки привертають до себе увагу дослідників через різноманітну спрямованість біологічної активності, так як багато з них використовуються в медицині як лікувальні та профілактичні засоби.

З метою дослідження стирилхінолінів було проведено літературний пошук та виявлено перспективи їх застосування. Такі сполуки як 2-стирилхіноліни широко використовуються для синтезу біологічноактивних сполук, які проявляють антитуберкульозну [1], антиоксидантну [2], антиретровірусну [3-4], антипроліферативну [5], протиракову [6] дію. Досить багато з них можуть застосовуватися клінічно як антифунгіцидні [7], антибактеріальні [8] та антипротозойні препарати [9].

Антиоксидантну властивість 2-стирилхінолінових похідних було доведено в роботі [2]. Серед синтезованих сполук похідні 2-стирил-8-гідроксихіноліну показали чудову пригнічувальну дію на  $\beta$ -амілоїдні скупчення, які відкладаються на стінках церебральних судин і паренхімі головного мозку при захворюванні Альцгеймера.

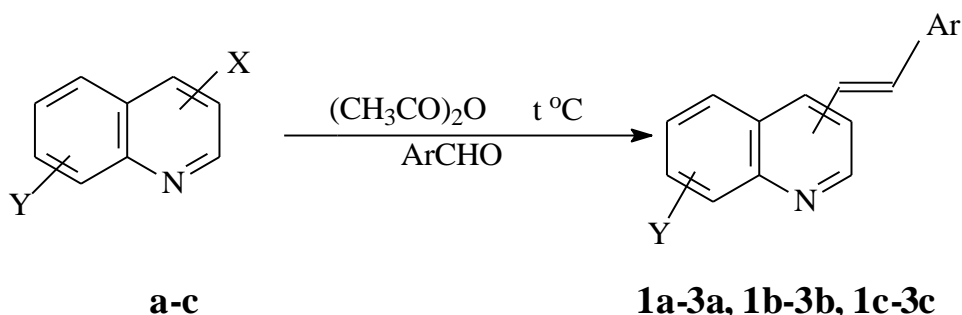
В праці [10] було вивчено антипроліферативну дію хінолін-5,8-діонів та стирилхінолінкарбонових кислот на ракові клітини, і було доведено, що нові аналоги проявляють різну за ефективністю дію на ракові клітини.

В роботі [7] було досліджено протигрибкову дію похідних 2-стирилхінолін-8-олу на штами людських патогенних грибків, наприклад *Candida albicans*, *Candida*

*tropicalis*, *Candida glabrata*. Протестовані сполуки показали досить високу фунгіцидну дію на досліджувані штами грибків.

### 1.1 Основні методи синтезу похідних стирилхінолінів

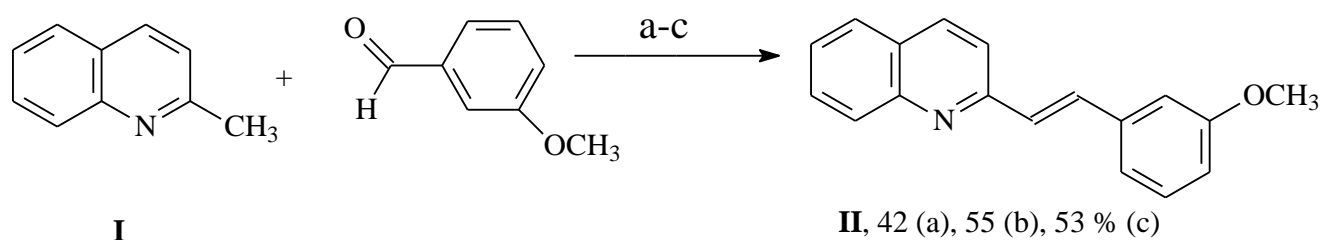
В літературі описано багато підходів, які дозволяють отримати стирилхіноліновий фрагмент [11-14], оскільки даний клас сполук має широке застосування. Відомо, що основним методом синтезу стирилгетероциклів є конденсація метильних похідних гетероциклічних основ з відповідними похідними бензальдегіду (схема 1) [15].



, де **a**: X= 2-CH<sub>3</sub>, Y= OH; **b**: X= 2-CH<sub>3</sub>, Y= H; **c**: X= 4-CH<sub>3</sub>, Y= H; **1a**: Y= OCOCH<sub>3</sub>, Ar= Ph; **2a**: Y= OCOCH<sub>3</sub>, Ar= 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **3a**: Y= OCOCH<sub>3</sub>, Ar= 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **1b**: Y= H, Ar= Ph; **2b**: Y= H, Ar= 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **3b**: Y= H, Ar= 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **1c**: Y= H, Ar= Ph; **2c**: Y= H, Ar= 4-NO<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; **3c**: Y= H, Ar= 4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.

Схема 1.1

В роботі [16] було описано синтез похідних 2-стирилхінолінів. Автори оптимізували синтез похідних олефінів за реакцією Віттіга, що дозволило підвищити виходи продуктів реакції. Як показали дослідження, оптимальними умовами синтезу виявилось нагрівання в оцтовому ангідриді суміші хінальдину та заміщених бензальдегідів. Для прикладу наведено синтез 2-(3-метоксистирил)хіноліну трьома способами (схема 1.2)



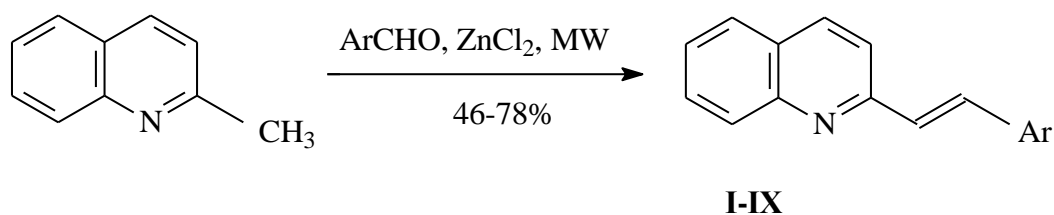
, де **a**:  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{KO}$ -ДМФА; **b**: піперидин; **c**:  $\text{Ac}_2\text{O}$

Схема 1.2

Всі синтезовані похідні 2-стирилхіноліну були виділені як транс-ізомери із константою спин-спінової взаємодії 16 Гц в ПМР-спектрах.

Традиційні методи синтезу вимагають постійного нагрівання реагентів [5]. В роботі [16] було оптимізовано умови синтезу похідних стирилхіноліну з різними замісниками в фрагменті стирилу. У синтезах похідних 2-стирилхіноліну, конденсацію хінальдину з ароматичними альдегідами у присутності оцтового ангідриду було проведено під дією мікрохвильового опромінення. Це дозволяє, по-перше, знизити час реакції і, по-друге, підвищити вихід продуктів [17].

Як було показано авторами в роботі [18], реакція 2-метилхіноліну з ароматичними альдегідами прискорюється мікрохвильовим опроміненням, але все ж таки даний синтез краще проводити без розчинника і використовувати каталітичну кількість  $\text{ZnCl}_2$ . Запропонований метод дозволяє підвищити вихід продуктів до 70%, а час реакції зменшити до 5-15 хвилин та спростити процедуру очистки продуктів реакції (схема 1.3).



**I** –  $\text{Ar} = \text{Ph}$ , **II** –  $\text{Ar} = 4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , **III** –  $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ , **IV** –  $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$ ,  
**V** –  $\text{Ar} = 4\text{-IC}_6\text{H}_4$ , **VI** –  $\text{Ar} = 4\text{-FC}_6\text{H}_4$ , **VII** –  $\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_6\text{H}_4$ , **VIII** –  $\text{Ar} = 4\text{-}(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$ , **IX** –  $\text{Ar} = 4\text{-OHC}_6\text{H}_4$ , **MW** – мікрохвильове опромінення.

Схема 1.3

Дослідження кінетики накопичення 2-стирилхінолінів (2СХ) показало, що вже за 1 хвилину мікрохвильового впливу у реакційній суміші, що містить 1 екв. хінальдину, 2 екв. бензальдегіду та 0,45 екв. хлориду цинку, утворюється значна кількість продукту, а, починаючи з 10-12 хвилин опромінення, вихід 2-стирилхінолінів практично не змінюється (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

Залежність виходу 2СХ (I) від часу опромінення реакційної суміші і співвідношення реагентів

Співвідношення 2СХ :PhCHO:ZnCl <sub>2</sub>	Час опромінення: хв.	Вихід %	Співвідношення 2СХ :PhCHO:ZnCl <sub>2</sub>	Час опромінення: хв.	Вихід %
1:2:0.45	0	0	2:1:0.45	10	37
1:2:0.45	1	37	1:1:0.45	10	58
1:2:0.45	2	57	1:2:0.45	10	78
1:2:0.45	3	65	1:3:0.45	10	97
1:2:0.45	5	70	1:2:0	10	0
1:2:0.45	8	75	1:2:0.25	10	61
1:2:0.45	10	78	1:2:0.45	10	78
1:2:0.45	12	79	1:2:1	10	76
1:2:0.45	16	77			

В роботі [19] було проаналізовано синтези похідних стирилхінолінів під дією мікрохвильового випромінювання та в оцтовому ангідриді. Наведені результати підтверджують ефективність першого методу синтезу.

Зазвичай, при відсутності хлориду цинку в реакції конденсації 2-метилхіноліну з ароматичними альдегідами в мікрохвильовій печі за таких умов не відбувались. Але Лі В. [20] та його науковою групою було встановлено, що конденсація 2-метилхіноліну і його похідних з 4-гідроксибензальдегідом успішно проходить і при відсутності хлориду цинку (схема 1.4). Для проведення реакцій, як і в попередніх випадках, використовували двократний надлишок бензальдегіду.

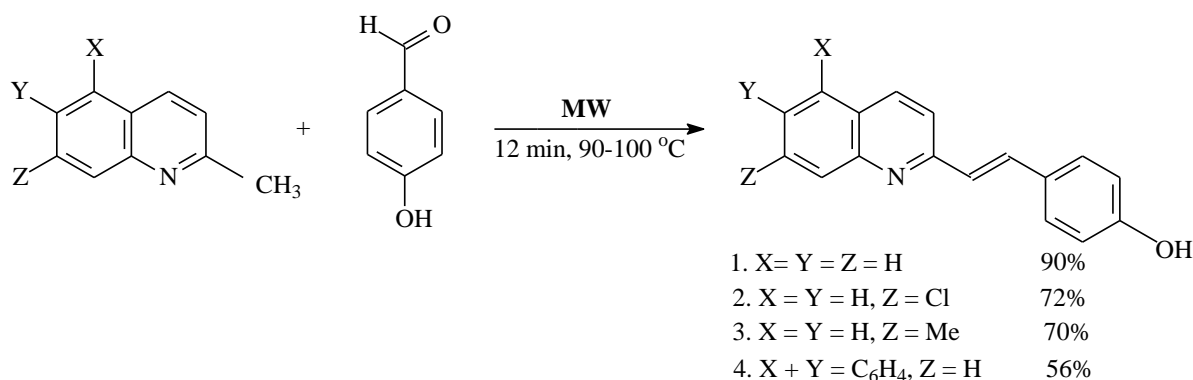


Схема 1.4

Здатність 4-гідроксибензальдегіду вступати в реакцію конденсації з 2-метилхіноліном за відсутності зовнішнього каталізатора автори пояснюють можливістю утворення водневих зв'язків між гетероатомом азоту та фенольним протоном 4-гідроксибензальдегіду, що сприяє підвищенню реакційної здатності метальної групи хінальдину. Таким чином, в ролі каталізатора реакції виступає 4-гідроксибензальдегід і додатковий каталізатор не потрібен.

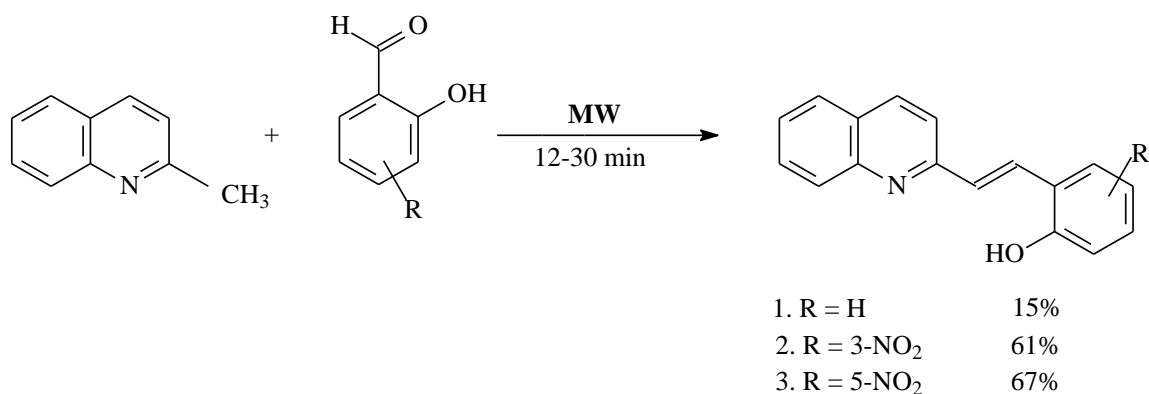
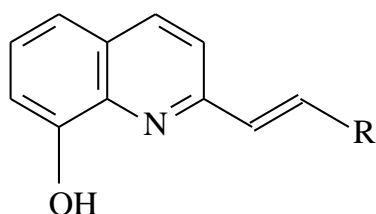


Схема 1.5

На відміну від 4-гідроксибензальдегіду, саліциловий альдегід не вступав в реакцію з хінальдином за аналогічних умов, що можна пояснити утворенням внутрішньо молекулярного водневого зв'язку між фенольним протоном та киснем карбонільної групи цього альдегіду, яка перешкоджає активації гетеро атома азоту. За більш жорстких умов, при опроміненні реакційної суміші при температурі 170°C протягом 30 хв, Лі В. вдалось отримати цільовий 2-(2-гідроксистирил)хінолін з виходом 15 %. Саліцилові альдегіди, які містять нітрогрупу в положеннях 3 або 5, навпаки, легко вступали в реакцію конденсації з хінальдином за таких самих умов,

що і 4-гідроксибензальдегід, утворюючи при цьому відповідні продукти і з виходами 61% та 67% відповідно (схема 1.5).

В роботах [5, 21] вже було описано синтези 2-стирил-8-гідроксихінолінів конденсацією 8-гідроксихінальдину з ароматичними альдегідами у присутності оцтового ангідриду (схема 1.6).

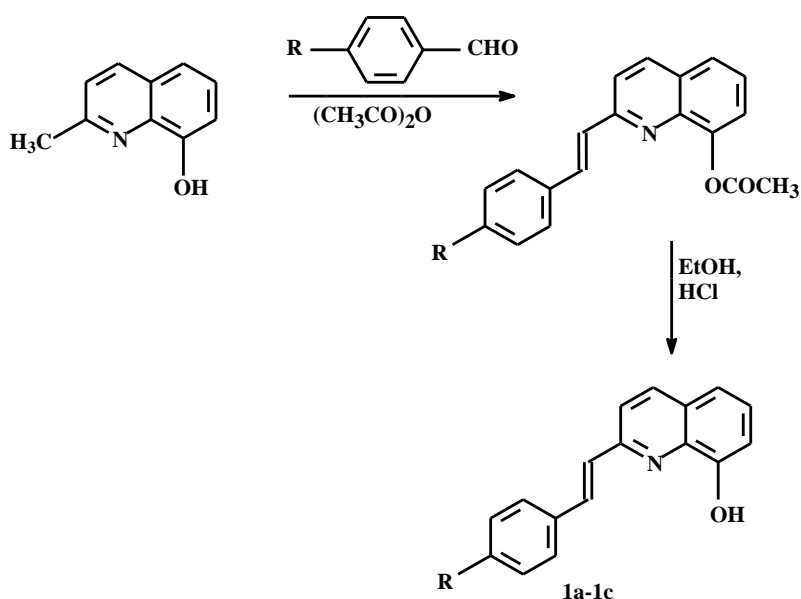


1-9

, де **R**: **1** = Ph, **2** = Ph-4-OH, **3** = Ph-4-CN, **4** = Ph-4-F,  
**5** = Ph-4-NO<sub>2</sub>, **6** = Ph-2,3-диОН, **7** = піридин-3-іл,  
**8** = фуран-2-іл, **9** = 5-NO<sub>2</sub>-фуран-2-іл

Схема 1.6

Похідні 2-стирил-8-гідроксихіноліну із замісниками CH<sub>3</sub>, Cl, OCH<sub>3</sub> в пароположенні до стирильного фрагменту, синтезовано з метою використання як лігандів для створення комплексів з алюмінієм та цинком, що було описано в роботі (схема 1.7) [22].

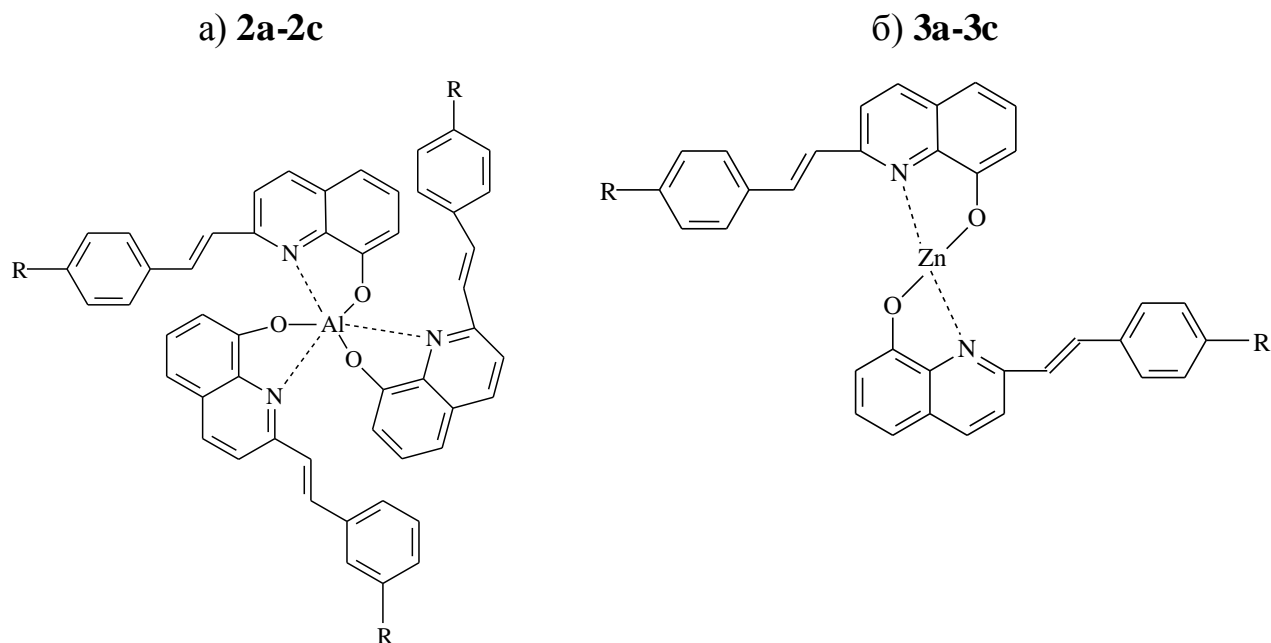


, де R:

**1a** – CH<sub>3</sub>,**1b** – Cl,**1c** – OCH<sub>3</sub>

Схема 1.7

Приготування комплексів передбачало розчинення похідних 2СХ в тетрагідрофурані або диметилформаміді та додавання солей цинку або алюмінію до реакційної суміші. Після осадження та фільтрування було отримано комплекси жовтого кольору (схема 1.8)



**2a** – CH<sub>3</sub>, **2b** – Cl, **2c** – OCH<sub>3</sub>

**3a** – CH<sub>3</sub>, **3b** – Cl, **3c** – OCH<sub>3</sub>

Схема 1.8

## 1.2 Фотохімічні властивості стирилхінолінів

Перспективним напрямком досліджень стирилхінолінів є вивчення їх фотохромних властивостей [23] з метою створення на їх основі нових полімерних матеріалів з рядом властивостей, що зберігаються від вихідних [24-26]. Завдяки розвитку та вдосконаленню фотонних технологій, як найбільш прогресивних при оптичній обробці інформації, зростає інтерес саме до полімерних матеріалів, властивостями яких можна керувати за допомогою світла. Фотохромні перетворення, що супроводжуються зміною геометрії молекули та дипольного моменту, впливають на оптичні характеристики фотоактивних сполук [27,28]. Слід зазначити, що фотоіндуковані перетворення однієї структури в іншу, досліджені для багатьох органічних сполук. В літературі значну увагу приділено вивченню фотооптичних процесів характерних для дихроїчних барвників, таких як, азобензолні барвники, хризофеніни, спіропірани, піроксазени, стильбени та інші сполуки, що класифікуються за структурними елементами [29]. Значно менше уваги

приділено 2- і 4-стирилхінолінам, для яких описано особливості проходження транс-цис фотоізомеризації та зворотного процесу [30, 31]. Завдяки визначеній фотоактивності стиліхіноліновмісних сполук запропоновано створювати молекулярні логічні елементи на їх основі [32]. Принципи проектування різних молекулярних фотореле і логічних пристроїв [33-35] ґрунтуються на реакції фотоізомеризації діарилетиленів [36, 37]. Наявність додаткових функціональних груп в молекулах діарилетиленів, наприклад, краун-ефірної групи [38], робить можливим контроль фотохімічних властивостей діарилетиленів впливаючи безпосередньо на функціональні групи цих молекул. У стиліхінолінах, роль такої функціональної групи відіграє ендоециклічний атом азоту, протонування, якого змінює квантовий вихід процесу транс-цис фотоізомеризації [30].

Завдяки тому, що для стиліхінолінів є типовими реакції фотоізомеризації, фотоциклізації та протонування, вони є зручними об'єктами для вивчення моделювання та принципів роботи молекулярних пристроїв [39]. Поєднання двох вхідних сигналів, опромінення та протонування, робить можливим отримання різних вихідних відгуків, що може використовуватись для реалізації логічних операцій [22].

2-Стиліхіноліни мають довгохвильову смугу поглинання (ДХСП) з максимумом при 338-340 нм (в етанолі) [30, 40]. У кислому середовищі, при протонуванні атома азоту, ДХСП зсувається батохромно до 380-381 нм. У нейтральній формі, 2-стиліхінолін випромінює при 377 нм з квантовим виходом флуоресценції ( $\varphi_{fl}$ ) 0,04; в кислому середовищі, смуга емісії зсувається в червону область до 435 нм без  $\varphi_{fl}$  змін. Значення  $pK_a$  2-стиліхіноліну зростає від  $pK_a = 4,8$  до  $pK_a^* = 12,0$  в збудженому  $S_1$  стані, тому, ця сполука є фото базою [40].

2-Стиліхінолін є фотохромом, для якого квантовий вихід транс-цис фотоізомеризації ( $\varphi_{tc}$ ) становить 0,2-0,27, а для цис-транс фотоізомеризації ( $\varphi_{ct}$ ) 0,27-0,38 [30, 40]. В протонованій формі, згідно до різних даних, значення  $\varphi_{tc}$  зростають до 0,62-0,83, значення  $\varphi_{ct}$  лежать в межах 0,36-0,67. Тому, повний цикл зворотніх перетворень 2-стиліхіноліну зображено на схемі 1.9.

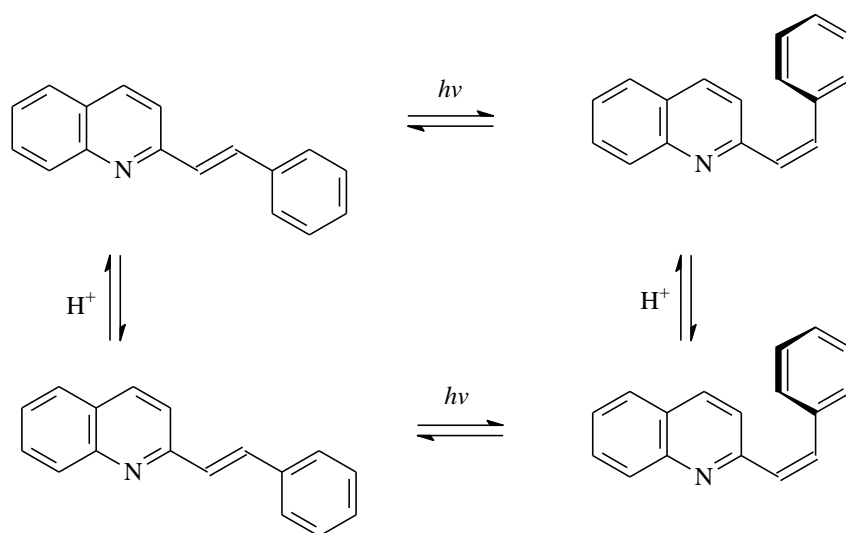


Схема 1.9

Теоретично, поруч з фотоізомеризацією, для 2-стирилхіноліну може відбуватися внутрішньомолекулярна фотоциклізація з утворенням двох різних дигідроциклофотопродуктів (ДГП, похідних дигідрофенантрени). Структура ДГП залежить від початкового s-цис або s-транс конформера (схема 1.10).

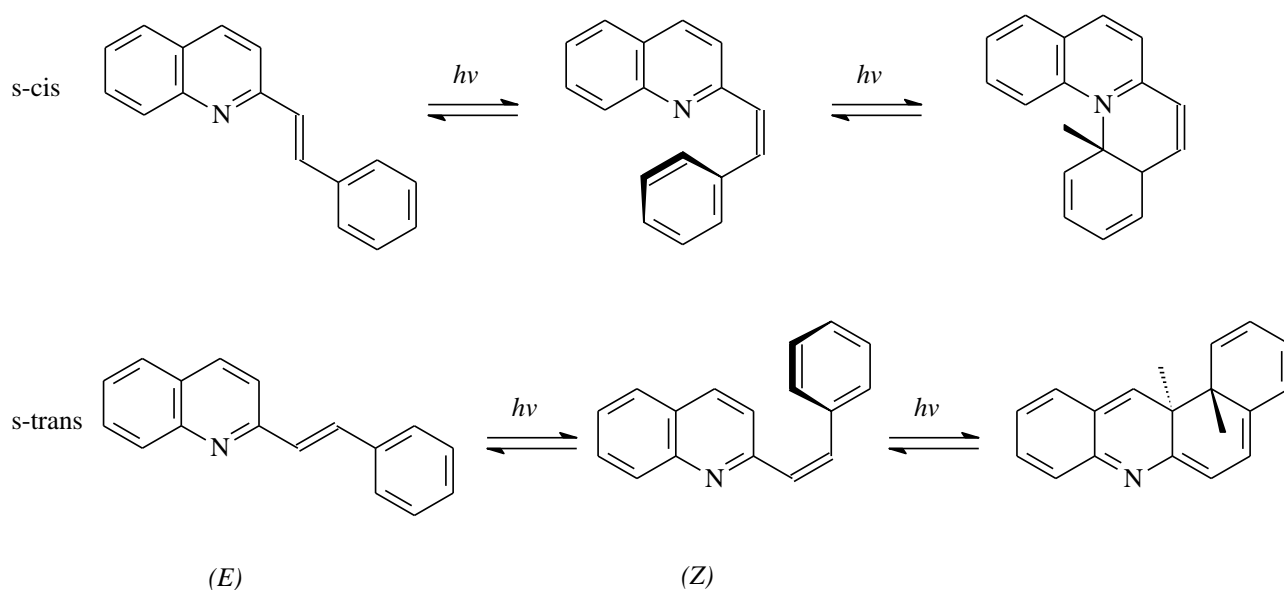


Схема 1.10

Проте, на відміну від 4-стирилхіноліну [28-30], незаміщений 2-стирилхінолін не піддається фотоциклізації [30]. Квантово-хімічні розрахунки дозволяють припустити, що це може бути пов'язане з відносно високим енергетичним бар'єром реакції циклізації 2-стирилхіноліну [30, 31]. Замкнуті кільцеві сполуки (ДГП), якщо вони утворюються в збудженому стані, через термічну нестабільність швидко

розпадаються при відкритті кільця в основному стані, що перешкоджає їх спостереженню при фотолізі в стаціонарному стані [32].

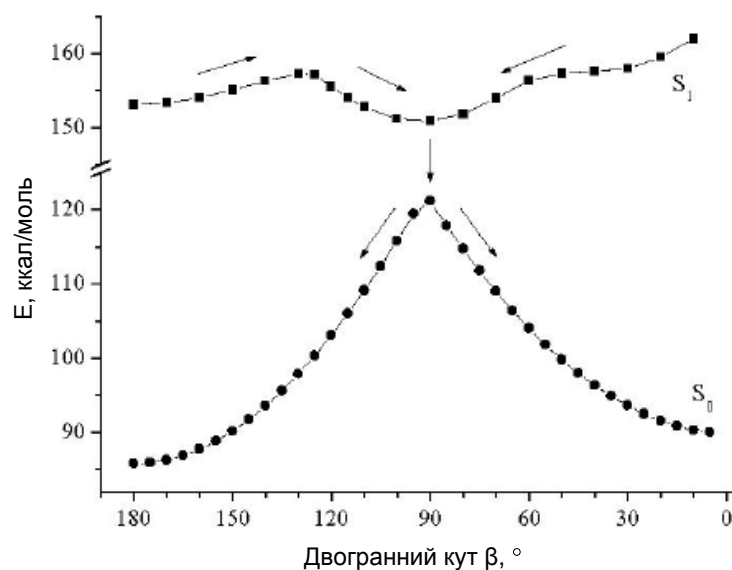


Рис. 1.1 Мінімальні енергетичні шляхи транс-цис-ізомеризації s-цис конформера 2-стирилхіноліну в стані  $S_0$  і в стані  $S_1$

На рисунку 1.1 представлено розрахунковий профіль потенційної енергетичної поверхні (ПЕП) поперечного перерізу вздовж координати реакції ізомеризації (зміна двогранного кута між двома ароматичними ядрами при обертанні навколо етиленового зв'язку) в стаціонарному ( $S_0$ ) і збудженому ( $S_1$ ) станах вказує на s-цис конформер 2-стирилхіноліну [32].

У стані  $S_0$ , ізомери E та Z відокремлені високим потенційним бар'єром в області перпендикулярного конформера ( $\beta = 90^\circ$ ). На ПЕП в стані  $S_1$ , перпендикулярний конформер відповідає глобальному мінімуму. Неглибокий мінімум збудженого E-ізомеру відокремлюється від глобального мінімуму на маленький бар'єр. Бар'єр виникає через відсутність перетину між «ароматичним» збудженим станом у районі переходу Франка-Кондона транс-ізомеру і «етиленовий» збуджений стан в області перпендикулярного конформера [32]. Загалом, ця картина відповідає фотоізомеризації за діабатичним механізмом. Після переходу  $S_1 \rightarrow S_0$  конфігурація перпендикулярного конформера з однаковою ймовірністю може утворювати як транс-ізомер, так і цис-ізомер, коефіцієнт розділення вважається рівним 0,5. Тому для діабатичної реакції гранична величина квантового виходу фотоізомеризації не може перевищувати 0,5.

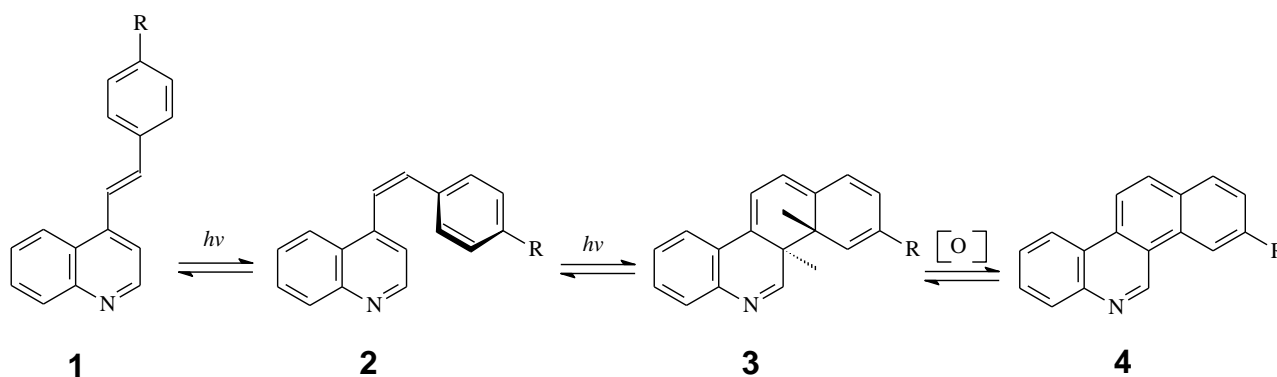
В роботі [41] було досліджено реакції транс-цис та цис-транс фотоізомеризації подвійного зв'язку в похідних 2- та 4-стирилхінолінів у нейтральній та протонуваній формах. Як було показано, у нітрозаміщених похідних стирилхінолінах протонування не мало жодного ефекту на квантові виходи фотоізомеризації. У аміностирилхінолінвмісних похідних реакція фотоізомеризації «вимикається», коли утворюється монокатіон, завдяки конкурентоспроможному процесу – внутрішньомолекулярному переносу енергії, і «вмикається» знову, коли утворюється дикатіон, квантовий вихід транс-цис фотоізомеризації зростає в 2-2,5 рази, в той час як вихід цис-транс фотоізомеризації залишається майже таким самим в порівнянні із сполукою в нейтральній формі.

Реакція переносу протону в збудженому стані і вплив протонування на люмінесцентні властивості було досліджено для 2-(4)-диметиламіностирилхінолінів [42]. Якщо протонування включає в себе лише хіноліновий атом азоту (при малій концентрації кислоти), то в обох випадках спектрів поглинання та емісії спостерігається довгохвильовий зсув. При високій концентрації кислоти відбувається подвійне протонування, що призводить до короткохвильового зсуву максимумів абсорбції та емісії.

Більшість стирилхінолінів є барвниками з вираженими фото- та електролюмінісцентними властивостями. Вони знаходять застосування в різноманітних галузях, включаючи медицину та фармакологію. Наприклад, в спектрах транс-2-(4-диметиламіно)стирил-6-хлорохіноліну, синтезованого Ванг та Лін [43], максимуми емісії добре корелюють з полярністю розчинника. У водних розчинах ця сполука в основному стані утворює Н-тип агрегатів, в якому молекули влаштовуються голова до голови і їхні максимуми поглинання характеризуються гіпсохромним зсувом, але екстинція веде до деагрегації. Фотофізичні властивості транс-2-(4-диметиламіно)стирил-6-хлорохіноліну у водному розчині та в сумішах вода-органічні розчинники відкривають можливість використовувати сполуку як біосенсор.

Фотохімічні властивості похідних 4-стирилхіноліну з фтором, хлором та нітро-групою в пара-положенні до стирольного фрагменту досліджувались у роботі [44].

Під час опромінення нейтральних спиртових розчинів цих сполук відбувається зворотня транс-цис-ізомеризація з квантовими виходами близьким до 0,5 і цис-ізомери здатні до фото циклізації, з утворенням продуктів бенз[і]фенантрідинів (**4**) (схема 1.11) з квантовими виходами, які не перевищують 0,01. Для кількох сполук, проміжним продуктом фотоциклізації яких є дигідробенз[і]фенантрідин (**3**), було спектрально доведено, що при переході від нейтральної до протонованої форми квантові виходи фотоізомеризації цих стирилхінолінів практично не змінилися, а фотоциклізація взагалі не відбулася.



де R = H (a), F (b), Cl (c), NO<sub>2</sub> (d)

Схема 1.11

Зміни спектрів поглинання під час опромінення етанольного розчину транс-4-(4-хлоростирил)хіноліну **1c** при 313 нм наведені на рис. 1.2. Крім смуг поглинання, характерних для транс- та цис-ізомерів в інтервалі 300-350 нм та для циклічного продукту в діапазоні 260-270 нм, спостерігалися слабо інтенсивні смуги поглинання у довгохвильовій області 400-500 нм, які науковці відносять до утвореного продукту фотоциклізації, що добре узгоджується з літературними даними.

Порівнюючи фотохімічні властивості похідних 2- та 4-стирилхінолінів в багатьох роботах показано, що лише похідні останнього здатні до фотоциклізації [45, 46]. Експериментально було доведено, що 2-стирилхіноліни не вступають в реакцію фотоциклізації з утворенням С-С зв'язку.

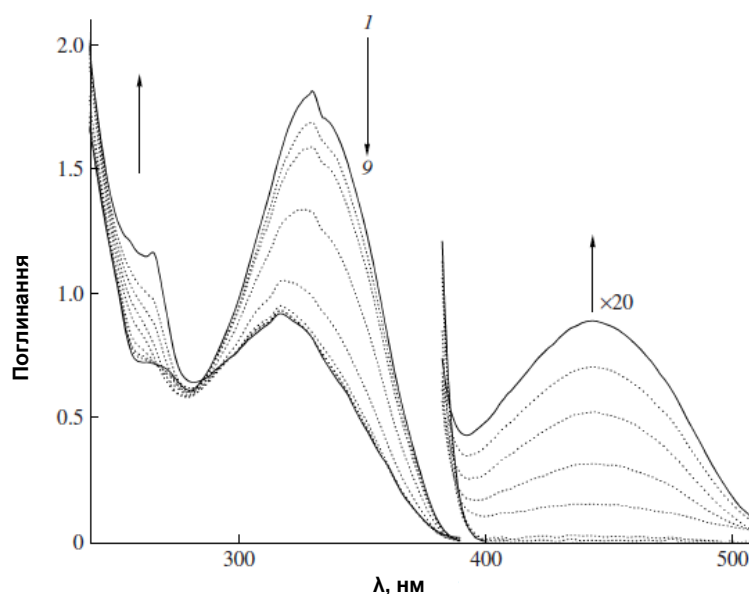


Рис.1.2 Спектри поглинання етанольного розчину транс-4-(4-хлоростиріл)хіноліну **1c** під час опромінення на довжині хвилі 313 нм: 1 – 0 с, 2 – 30 с, 3– 60 с, 4 – 180 с, 5 – 480 с, 6 – 1080 с, 7 – 1980 с, 8 – 2980 с, 9 – 4980 с.

Для 2-стирилхінолінів було досліджено регіоспецифічну С-N фотоциклізацію, що призводить до утворення потенційно біологічно активних похідних хіно[1,2-*a*]хінолізініуму (схема 1.12) [47].

Наявність сильних електронодонорних груп у фенільному кільці визначає, що вони є вирішальним чинником ефективності фотоциклізації. Впровадження фракції краун-ефіру дозволяє змінити параметри фотореакції за допомогою комплексоутворення з  $Mg(ClO_4)_2$ .

Теоретично, фотоциклізація 2-стирилхінолінів **1a-f** може відбуватися завдяки утворенню зв'язків С-С і/або С-N (схема 1.13). Фотоциклізація С-С виявляється найпоширенішим способом для структурно-споріднених гетарилфенілетенів. Проте слід зазначити, що продукти циклізації С-С для 2-стирилхінолінів досі не повідомлялись. У той же час, похідні 4-стирилхіноліну здатні до С-С фотоциклізації [48].

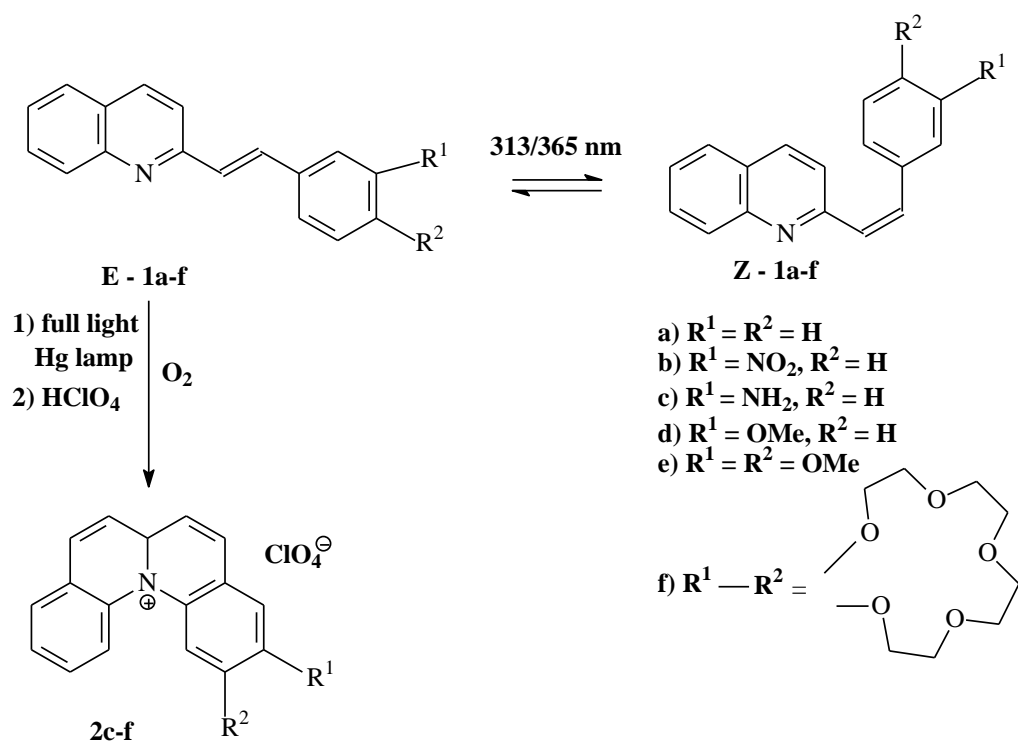


Схема 1.12

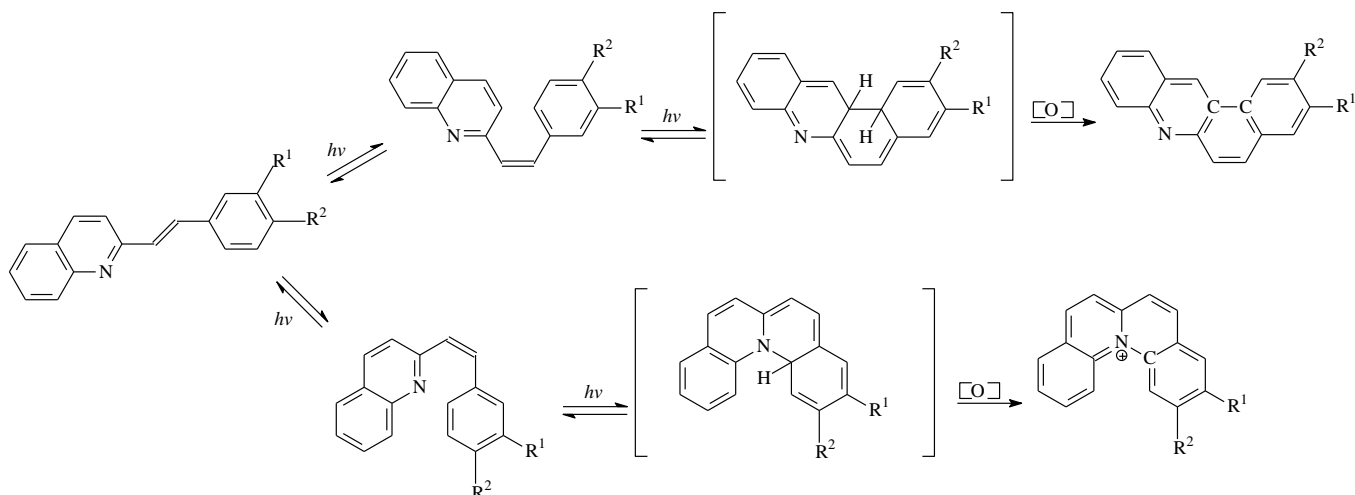


Схема 1.13

Для розробки можливих шляхів фотоперетворення 2-стирилхінолінів спочатку досліджено фотореакцію **1a-f** в ацетонітрилі при опроміненні фільтрованим світлом на 313 або 365 нм у повітряно насичених розчинах. У цих експериментах було досягнуто фотостационарну рівновагу суміші E і Z ізомерів (рис. 1.3а).

Опромінення сполук **1a-f** в присутності кисню повітря не фільтрованим світлом ртутної лампи високого тиску мало дещо складнішу поведінку. За таких умов незаміщений 2-стирилхінолін та похідний з нітрогрупою зазнав фотодеструкції молекулярного скелету. В той же час, фотохімічні перетворення аміно-, метокси- та

краун-заміщених стирилхінолінів **1c-f** під час опромінення повним світлом ртутної лампи показали певні зміни. У цьому випадку в результаті фотореакції виникають нові смуги поглинання в області 400-500 нм, які відносяться до циклічних продуктів **2c-f** (рис. 1.3б).

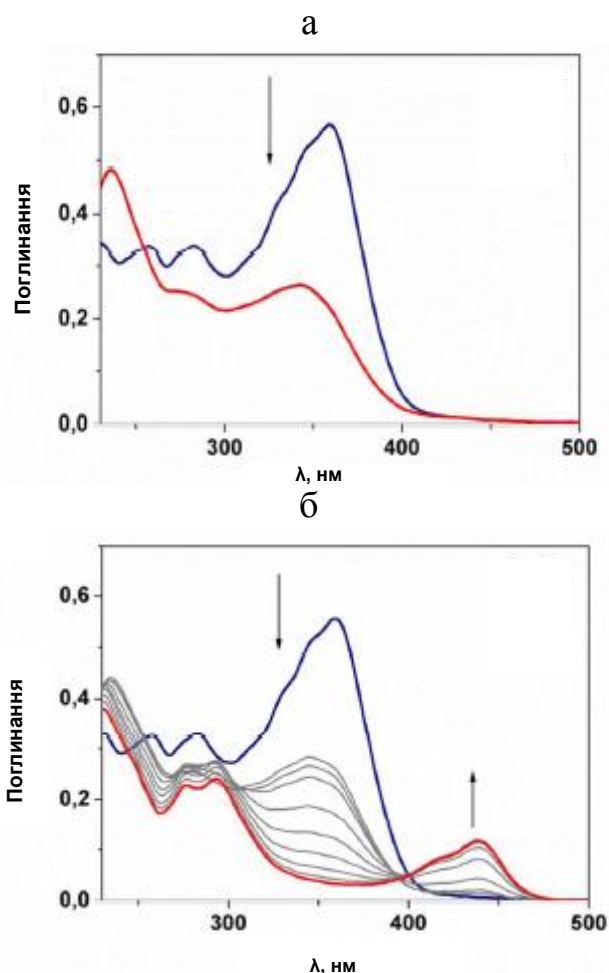


Рис. 1.3 Фотоперетворення для похідних 2-стирилхінолінів  
8-стирилхіноліни також здатні вступати в реакцію фотоциклізації, продуктом якої є дигідронафто[1,2-*h*]хінолін (схема 1.14) [49].

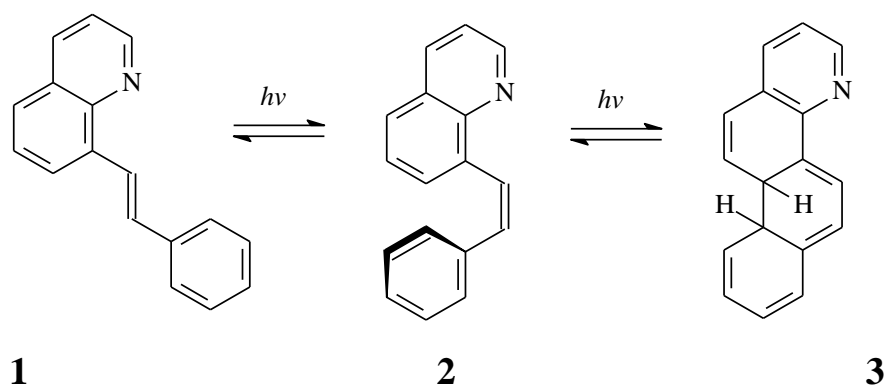


Схема 1.14

Спектральні зміни при фотолізі розчину *транс*-8-стирилхіноліну в гексані наведено на рис. 1.4: спостерігалось падіння смуги в області максимуму поглинання *транс*-ізомеру і чітко проявлялись смуги поглинання первинного продукту фотоциклізації – дигідронафтохіноліну (ДГНХ) (в області 450 нм) та кінцевого продукту циклізації – нафтохіноліну (НХ) (в області 270 нм, спектр 8). Остання сполука описана в літературі [49] та має характерний спектр поглинання: інтенсивну смугу в області 270 нм та набір коливально-розширених смуг в області 300-400 нм, спектр на рис. 1.4.

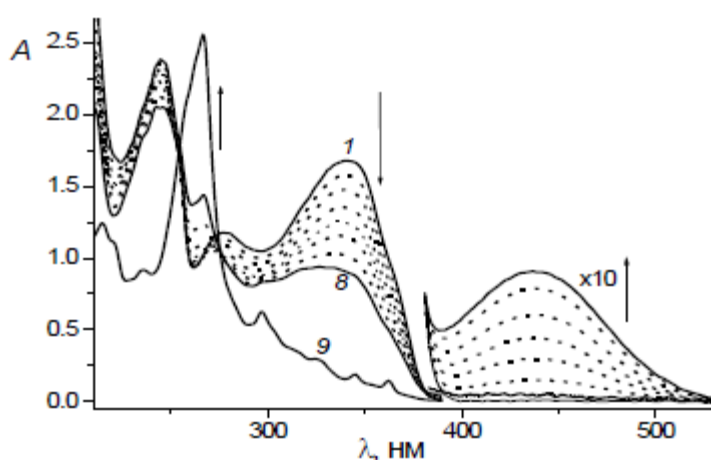


Рис. 1.4 Спектральні зміни при опроміненні повітряно-насиченого розчину 8-*транс*-стирилхіноліну ( $9,64 \cdot 10^{-5}$  М) в гексані світлом на довжині хвилі 313 нм, інтенсивність  $3,5 \cdot 10^{-10}$  Ейнштейн  $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , час фотолізу (с): 0 (1), 160 (2), 320 (3), 520 (4), 700 (5), 900 (6), 1200 (7), 1500 (8); спектр 9 – після опромінення реакційної суміші протягом 30 хв, тримання в темноті та розведення.

Фотоциклізація – є конкурентною реакцією по відношенню до фотоізомеризації, однак за кінетикою фотоциклізації можна судити про механізм реакції фотоізомеризації – діабатичний або адіабатичний. Метод заснований на тому, що фотоциклізація діарилетиленів відбувається в синглетно-збудженому *цис*-ізомері. Тому утворення ДГНХ є тестом на присутність в реакційній суміші збудженого *цис*-ізомера. Було досліджено початкову ділянку кінетичної кривої накопичення ДГНХ, при цьому виявилось, що експериментальні точки краще за все

апроксимуються з урахуванням як одно квантового, так і двоквантового шляху утворення ДГНХ, рис. 1.5.

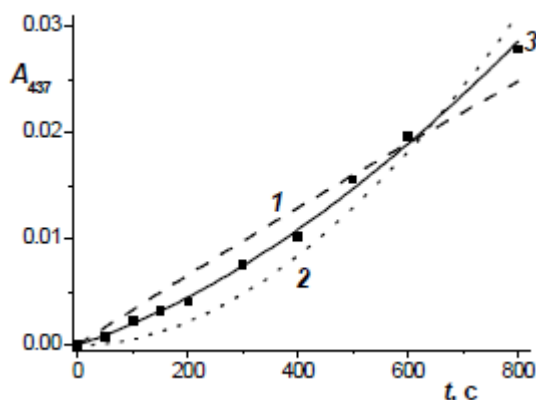


Рис. 1.5 Кінетика зміни оптичної густини на довжині хвилі 437 при опроміненні повітряно-насиченого розчину 8-*транс*-стирилхіноліну в гексані світлом на довжині хвилі 313 нм. Дані експериментальні точки і апроксимуючі криві, розраховані з урахуванням тільки одноквантового шляху (1), тільки двоквантового шляху (2), обох шляхів утворення ДГНХ (3)

Одноквантовий шлях утворення ДГНХ із *транс*-ізомера передбачає, що збуджений *транс*-ізомер за адіабатичним шляхом дає збуджений *цис*-ізомер, який далі циклізується. Двоквантовий шлях утворення ДГНХ при збудженні *транс*-ізомера 8-стирилхіноліну свідчить про проміжну участь *цис*-ізомера в основному стані, що утворюється за діабатичним механізмом, для циклізації якого необхідно поглинання другого кванту світла.

Таким чином, було встановлено, що реакція *транс-цис* фотоізомеризації 8-стирилхіноліну частково йде за адіабатичним шляхом, так як наявність прямої циклізації *транс*-8-стирилхіноліну  $\rightarrow$  ДГНХ свідчить про проміжну участь збудженого *цис*-ізомера, який утворюється за адіабатичною реакцією із збудженого *транс*-ізомера [20].

Кінетичні дослідження фотоциклізації *транс*-ізомеру **2** в гексані показали, що для цих сполук спостерігається однофотонна фотоциклізація з квантовим виходом  $\varphi_{td} = 0,009$  і двофотонна реакція з квантовими виходами  $\varphi_{tc} = 0,13$  на першому етапі (*транс*-ізомер фотоізомеризація) і  $\varphi_{cd} = 0,23$  на другому етапі (*цис*-ізомер фотоциклізація); квантовий вихід *цис-транс* фотоізомеризації був рівний 0,17.

Наявність двофотонного каналу транс-ізомер циклізації може вказувати на діабатичний механізм транс-цис фотоізомеризації [49].

Групою авторів [50] було досліджено кристалічні та молекулярні структури п'яти стирилгетероциклів ряду хіноліну і встановлено, що всі молекули є плоскими, а подвійний зв'язок у фрагменті етилену є локалізованим. У молекулі 2-(4-метилстирил)хіноліну, фрагмент етилену розбитий на візерунок велосипедної педалі. У чотирьох з п'яти з'єднань кристалічні наповнювачі не містять димерної укладки, попередньо налаштованих для реакції [2+2]фотоциклоприєднання. У кристалі 2-(3-нітростирил)хіноліну, пари кристалографічно незалежних молекул утворюють укладені димери. У димері фрагменти етилену мають поворотну орієнтацію, яка несумісна з реакцією фотоциклоприєднання. Спроба ініціювати термічно залежний процес ізомеризації велосипедної педалі в кристалі, і, як наслідок, реакція фотоциклоприєднання за допомогою одночасного опромінення та нагрівання монокристалу виявилась невдалою.

### **1.3. Полімери з нелінійно-оптичними властивостями**

В даний час нелінійна оптика є областю фізики, що динамічно розвивається, і вирішує ряд важливих прикладних та інженерних завдань. Дослідження нелінійних оптичних процесів дає багато можливостей використання у фізиці і математиці, сприяє розвитку лазерної техніки, спектроскопії, фотоніки та оптоінформатики, а також знаходить багаточисельні застосування в таких галузях, як екологія та медицина.

Проблема простого одержання функціональних органічних молекул з високою НЛО активністю, високою термічною та хімічною стійкістю, а також доброю прозорістю в області необхідної довжини хвилі залишається складною задачею [51].

Однією з найбільш швидко розвиваючих областей науки і технології є фотоніка – використання світла (фотонів) для обробки інформації так само, як в електроніці [52]. Фотоніка грає важливу роль в телекомунікації, розробці оптичних суперкомп'ютерів. Для створення подібних систем потрібні матеріали з нелінійно-

оптичними властивостями. При великих потужностях падаючого електромагнітного випромінювання, що випускається лазерами, відбувається взаємодія світла з речовиною в нелінійно-оптичних системах таким чином, що світло змінює властивості матеріалу, який, в свою чергу, змінює властивості світла [53-57]. В даний час нелінійно-оптичні матеріали знаходять застосування у фізиці, хімії, біології, медицині, зв'язку та екології [51-55].

У перших дослідах С.І. Вавилова по вивченню оптичних характеристик середовища при великій інтенсивності світла були використані уранові скельця. До цього часу як нелінійно-оптичні матеріали найчастіше застосовувалися кристали або тонкі плівки. Вони повинні бути дуже чистими, однорідними і мати задану орієнтацію молекул. За допомогою нелінійно-оптичних пристроїв вдається плавно перебудувувати випромінювання лазера в широкому діапазоні частот. Обмеження в застосуванні кристалів пов'язані з тим, що вони непрозорі у багатьох діапазонах довжин хвиль. Крім того, під дією потужного лазерного випромінювання відбувається руйнування кристалів і погіршення їх оптичних властивостей [55].

Для генерації короткохвильових випромінювань використовують газоподібні нелінійні середовища, які володіють резонансними оптичними властивостями [55, 56]. Низька концентрація частинок в газах в порівнянні з твердими тілами компенсується за рахунок багаторазових резонансних ефектів. У напівпровідниках, у яких один з розмірів можна порівняти з довжиною хвилі де Бройля в речовині, оптичні властивості середовища залежать від потужності світлового потоку. Сильні оптичні нелінійності в напівпровідниках виникають за рахунок збудження світлом електронів і дірок, і використовуються для створення оптичних транзисторів [58].

Сучасні технології дозволяють створювати на основі полімерних матеріалів з нелінійно-оптичними властивостями надійні і недорогі електро-оптичні пристрої. Синтезовано різні типи нелінійно-оптичних полімерів. Пошук нових нелінійно-оптичних полімерних матеріалів триває, причому проміжок часу від наукових розробок до їх комерційного використання, як правило, не перевищує 3-5 років. Такий помітний прогрес став можливим завдяки тому, що хіміки і фізики працюють в тісній співпраці.

Короткий огляд нелінійно-оптичних властивостей полімерів демонструє багате розмаїття явищ, що відбуваються при сильному збудженні макромолекул електричним полем світлової хвилі. Досягнення в дослідженні цих властивостей в поєднанні з можливостями сучасної технології створюють основу для розробки оптичних модуляторів і перемикачів, транзисторів, необхідних для конструювання оптичного комп'ютера.

Предметом вивчення нелінійної оптики є взаємодія електричних полів інтенсивного світла лазерів з електронами речовини [51-56]. Під дією вектора напруженості електричного поля  $\vec{E}$  світлової хвилі частинки середовища поляризуються і перетворюються в хиткі електричні диполі. Одиниця обсягу середовища набуває електричного моменту  $\vec{P}$ , що називається поляризацією середовища:  $\vec{P} = \chi \vec{E}$ ,  $\chi$  – макроскопічна характеристика середовища, що називається діелектричною сприйнятливістю. При нелінійних коливаннях елементарних диполів середовища співвідношення між поляризацією середовища  $\vec{P}$  і напруженістю електричного поля світлової хвилі стає нелінійним:

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

Коефіцієнти  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , ...,  $\chi^{(m)}$  називаються нелінійними сприйнятливостями відповідного порядку [2, 3]. Індукована поляризація є джерелом випромінювання, а сприйнятливості характеризують величину відгуку. Величина сприйнятливості залежить від частоти прикладеного електромагнітного поля. При цьому виникають різноманітні оптичні ефекти: генерація оптичних гармонік, генерація сумарних частот та частот різниць [2-5]. Макроскопічні величини сприйнятливості можна пов'язати з поляризованістю, що характеризують електричні властивості окремих молекул. Дипольний лінійний і нелінійний відгук молекули  $\vec{p}$  в зовнішньому електричному полі  $\vec{E}$  може бути записаний наступним чином:

$$p_i = \mu_i + \alpha_{ij} E_j + \beta_{ijk} E_j E_k + \gamma_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots, \quad (2)$$

де  $i, j, k$  і  $l$  – індекси для координат,  $\mu_i$  – постійний дипольний момент молекули і  $\alpha_{ij}$ ,  $\beta_{ijk}$ ,  $\gamma_{ijkl}$  – елементи тензора поляризації, квадратичної і кубічної гіперполяризації молекули відповідно. Наявність центру симетрії в молекулі призводить до зникнення величин  $\mu$  і  $\beta$ , і такі молекули не володіють нелінійно-оптичними властивості другого порядку (в дипольному наближенні) [51-54].

Фізична природа нелінійності матеріалів визначається природою потенціалу, який обмежує рух електронів. При великих значеннях напруженості електричного поля світлової хвилі коливання елементарних диполів середовища набувають великої амплітуди і стають нелійними. В органічних барвниках (хромофорах) потенціал взаємодії заряду з остовом ангармонічний, і ці сполуки мають нелінійно-оптичними характеристики.

На нелінійно-оптичні властивості матеріалів впливають такі чинники: ефект різних хромофорів, послідовність чергування одинарних і подвійних зв'язків, внесок коливань атомів і донорно- акцепторних замісників. Необхідно також урахувувати вплив середовища. Для розчинів молекул можна виміряти фактор  $F$ , що характеризує нелінійно-оптичні властивості хромофору. Відповідно до моделі орієнтованого газу, для поляризації оптичного променя, паралельної напрямлення електричного поля,  $F$  може бути представлений як сума двох вкладів:

$$F(\omega) = \frac{\mu_g^2 \Delta\alpha(\omega)}{kT} + 9f_\omega \mu_g \beta_z^{EO}(\omega), \quad (3)$$

де  $\mu_g$  – дипольний момент молекули в основному стані,  $\Delta\alpha(\omega)$  – лінійна анізотропія молекулярної поляризації,  $k$  – постійна Больцмана,  $T$  – абсолютна температура,  $\beta_z^{EO}(\omega)$  – векторна частина динамічної квадратичної поляризації вздовж осі  $z$ , обраної вздовж напрямку вектора дипольного моменту основного стану  $\mu_g$ , і  $f_\omega$  – поправка локального поля для циклічної частоти лазера  $\omega$ . Лінійна анізотропія поляризації  $\Delta\alpha$  визначається як

$$\Delta\alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}, \quad (4)$$

де символи  $\parallel$  і  $\perp$  відносяться до орієнтації, відповідно паралельної і перпендикулярної осі  $z$ . Як видно з рівняння (3),  $F$  залежить від молекулярних параметрів  $\mu_g$ ,  $\Delta\alpha$  і хромофорів.

Перший член в рівнянні (3) представляє внесок в  $F$  орієнтуючого показника заломлення, що виникає через здатність хромофора орієнтуватися уздовж внутрішнього електричного поля при кімнатній температурі, другий викликаний електрооптичним ефектом.

Часто для різних хромофорів порівнюють величину відтворення  $\mu_g\beta_z$ . Для досягнення більших величин кубічної гіперполяризації необхідно, щоб в молекулі існували низько лежачі електронні переходи, що характеризуються великою силою осциляторів, і електронні переходи, пов'язані з сильною зміною дипольного моменту між основним і збудженим станом. Молекули з внутрішньомолекулярним переносом заряду мають цікаві нелінійно-оптичні властивості. Ці сполуки, що складаються з донорних і акцепторних кінцевих груп, взаємодіючих через систему сполучення, мають більшу кубічну гіперполяризацію. Загальна унікальна властивість цього класу сполук полягає в наявності електрон-фононної взаємодії. Через таку взаємодію вже не можна розділити рух ядер (фононів) і електронів. Таким чином, при деформації електронної хмари індукується перебудова ядер і, навпаки, коливання ядер призводять до поляризації електронного заряду. Для того щоб отримати асиметричний розподіл зарядів і створити матеріали з великою нелінійністю другого порядку, використовуються різні пов'язані структури з приєднаними донорами і акцепторами. Шляхом зміни донорів і акцепторів електронів типу  $\pi$  сполученого містка або його довжини синтезовані нові хромофори. Вони мають суттєву нелінійно-оптичну активність, високу гіперполяризацію та термостабільність [53-57].

Оптимізація нелінійно-оптичних властивостей полієнів може бути виконана на основі моделі гіперполяризації. У цій моделі основний і перший збуджені стани розглядаються як лінійні комбінації двох граничних резонансних форм молекули, нейтральної (N) і іонної (Z) форм (рис. 1.6). Тому відносна маса нейтральної та іонної хвильових функцій, яка входить в опис основного і першого збуджених

станів, стає єдиним параметром, керуючим поляризацією. В рамках цієї моделі можна показати, що електронні і коливальні гіперполяризації тісно пов'язані. Цей підхід успішно застосовувався для визначення шляхів синтезу високоефективних нелінійно-оптичних хромофорів і розуміння їх фізичних властивостей. Як хромофори зазвичай використовують молекули бензолу або стильбену, що містять систему ароматических  $\pi$ -електронів з електродонорними і електроноакцепторними замісниками, такими, як аміногрупи і нітрогрупи.

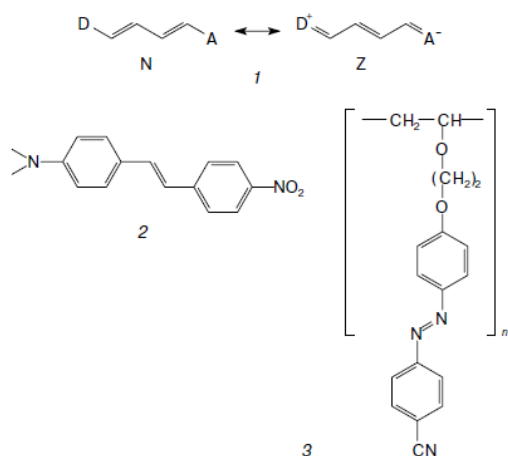


Рис. 1.6 Нейтральна (N) та іонна (Z) форми молекули донорно-акцепторного полієну (1); молекула 4-N,N-диметиламіно-4'-нітrostильбену (2); поліметилівніловий ефір з хромофором 4-ціано-4'-алкоксиазобензолом в бічного ланцюзі (3)

Наприклад, молекула 4-N,N-диметиламіно-4'-нітrostильбену містить систему сполучених зв'язків у вигляді полієнового ланцюжка і володіє внутрішньомолекулярним комплексом переносу заряду (див. рис. 1.3). Ця молекула сильно поляризована, оскільки на різних її кінцях знаходяться донорна N-метильна група і сильна акцепторна  $\text{NO}_2$ -група. Недостатньо вивчено фотостабільність хромофорів, тобто реакцію розкладу, індуковану поглинутим фотоном. Тим часом в оптичних пристроях, що працюють з фотонами, цей фактор істотно обмежує час життя компонентів.

Коефіцієнти  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , ...,  $\chi^{(m)}$  у формулі (1) залежать від властивостей речовини. При певній симетрії частинок середовища, в якій поширюється світло, окремі коефіцієнти можуть звернутися в нуль.

Матеріали, які не володіють центром симетрії і мають орієнтовані диполі, можна використовувати для генерації другої гармоніки (ГДГ), показувати електрооптичні ефекти. Наприклад, в п'єзоелектриках (це речовини що змінюють свої розміри при подачі до них електричного поля, і навпаки при стисненні яких на

певних точках їхніх поверхонь виникає електричне поле) центр симетрії відсутній як на молекулярному, так і на макроскопічному рівні.

Кристали деяких несиметричних органічних молекул відносяться до просторових груп, які мають центр симетрії, і подібні матеріали не мають нелінійно-оптичних властивостей другого порядку (в дипольному наближенні) [55]. У центросиметричних кристалах можливі тільки нелінійно-оптичні процеси третього порядку. Для досягнення макроскопічної асиметрії застосовується поляризація в електричному полі, самовпорядкування молекул і тонкі плівки. Одним з широко поширених методів одержання несиметричних матеріалів є використання полярних полімерів. Якщо полярну речовину розчинити в полімері, що знаходиться при температурі вище температури склування  $T_g$ , коли він показує високоеластичні властивості, і помістити в потужне електричне поле, то відбувається орієнтація диполів в напрямку поля. Після охолодження полімеру при включеному електричному полі до температури склування, коли рух молекул хромофора загальмований, певна орієнтація диполів зберігається після відключення електричного поля і виходить несиметричний матеріал з нелінійно-оптичними властивості другого порядку.

Загальна проблема при використанні полімерних матеріалів з нелінійно-оптичними властивостями пов'язана з втратою орієнтації нелінійно-оптичного хромофора з часом. Це викликано досить високою рухливістю хромофора і матриці, коли хромофор просто розчинений в полімері. Велике значення має взаємодія між молекулою хромофора і макромолекулою полімеру, наприклад за допомогою водневих зв'язків. Утворення водневих зв'язків покращує розчинність хромофора, перешкоджає агрегації молекул і збільшує нелінійний відгук на порядок. Для стабілізації оптичної анізотропії необхідно обмежити рухливість орієнтованих хромофорів. Це досягається шляхом впровадження хромофора частково або повністю в скелет полімерів. У цьому випадку немає необхідності прикладати зовнішнє електричне поле, а хромофори можуть бути організовані несиметричним чином як бічні групи полімерів з жорстким скелетом. Фазового поділу не

відбувається, і такі матеріали володіють високими нелінійно-оптичними характеристиками [52-58].

Асиметричні молекули, що мають нелінійно-оптичні властивості другого порядку, можна ввести в полімерний ланцюг. У тонких плівках відбувається самовпорядкування макромолекул. Гіперполяризація таких полімерних з'єднань виявляється набагато більшою, ніж у відповідних хромофорів. Це пов'язано з тим, що хромофор введений в полімерний ланцюг таким чином, що кожен хромофор дає когерентний внесок в гіперполяризацію полімеру. Можна показати, що сприйнятливості другого порядку залежить від статичного дипольного моменту хромофора  $\mu$ , числа молекул хромофора, векторної частини гіперполяризації хромофора в полімерній матриці  $\beta_z$  і величини напруженості зовнішнього електричного поля  $\vec{E}$ . До теперішнього часу синтезовані полімери з нелінійно-оптичними властивостями, що містять хромофор в бічному ланцюзі: поліметилметакрилати, поліалкільвінілові етери, полістироли, полііміди і поліакриламіді [59].

Оскільки електрооптичні пристрої повинні працювати протягом тривалого часу при підвищених температурах, проблемам термостабільності полімерних нелінійно-оптичних матеріалів приділяється особлива увага [60]. Для того щоб запобігти дезорієнтацію хромофорів в полімерних системах з часом, можна після поляризації в зовнішньому полі проводити зшивання полімерних ланцюгів або використовувати полімери з високою температурою склування. Обидва методи дають задовільні результати і покращують тимчасову стабільність нелінійно-оптичних властивостей.

Для надшвидкісних оптичних перемикачів потрібні матеріали з високими величинами сприйнятливості третього порядку  $\chi^{(3)}$ , низькими оптичними втратами, малим часом відгуку, високою хімічною і оптичною стабільністю. Нелінійність третього порядку, яка веде до генерації третьої гармоніки або залежності показника заломлення від інтенсивності, може проявлятися в будь-якому матеріалі і не мати обмежень за симетрією. Дослідження ефектів третього порядку представляє інтерес, оскільки залежність показника заломлення і коефіцієнта поглинання від інтенсивності світла дозволяє контролювати поширення світла оптичними

способами і обробляти оптичний сигнал. Парні полімери є важливим класом нелінійно-оптичних матеріалів. Вони мають надзвичайно великі величини сприйнятливості  $\chi^{(3)}$  [61].

Виявлено лінійну залежність нелінійно-оптичних властивостей полімерів від довжини сполученого ланцюга, причому для досить великих ланцюгів відбувається насичення поляризованості першого, другого і третього порядків.

Нелінійно-оптичні процеси в органічних матеріалах зазвичай відбуваються протягом дуже малих часових проміжків (близько пікосекунд), а величини сприйнятливості третього порядку  $\chi^{(3)}$  мають значення на порядок менші, ніж це необхідно для застосування в практичних пристроях.

Особливий інтерес представляють фотореактивні нелінійно-оптичні полімери [60-62]. Давно відомо, що під дією світла відбувається реакція полімеризації і зшивання багатьох полімерних матеріалів. Традиційне затвердіння використовує однофотонне ініціювання. У цьому випадку світло сильно поглинається матеріалом і не може проникати на великі відстані. Така технологія обмежена покриттями або тонкими плівками. Введення в полімер хромофора, який під дією двох інфрачервоних фотонів індукує ультрафіолетове або видиме випромінювання, дозволяє світлу проникати в глиб полімеру і зшивати епоксидні або акрилові полімери товщиною більше одного сантиметра. Зміною складу композиційних матеріалів вдається досягати оптимальних фізичних властивостей: фоточутливості, фотопровідності та електрооптичного відгуку. Подібні композиційні матеріали перспективні для створення голографічних запам'ятовуючих пристроїв.

### **Короткі висновки**

Розглянуто відомі методи синтезу похідних стирилхінолінів, зокрема 2-стирилхінолінів. Отримані результати дослідження закономірностей проходження фотохімічних процесів за допомогою спектрів поглинання і квантових виходів

фотоізомеризації стирилхінолінів розширюють відомі уявлення про вплив замісників і середовища на спектральні і фотохімічні властивості стирилхінолінів.

Фактори, які визначають співвідношення адіабатичного та діабатичного шляхів фотоізомеризації стирилхінолінвмісних сполук і можуть бути використані для цілеспрямованого дизайну та синтезу сполук, які володіють заданими властивостями.

Незважаючи на значний прогрес в області синтезу нелінійно-оптичних полімерів, необхідні подальші дослідження в цій швидко прогресуючій області науки.

## РОЗДІЛ 2

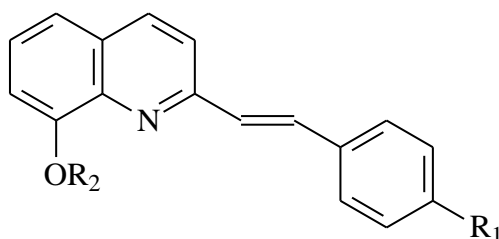
### СИНТЕЗ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОХІДНИХ

#### 2.1 Синтез 8-ацилокси- та 8-гідрокси- похідних стирилхіноліну

З літературних даних відомо, що основним методом синтезу стирилгетероциклів є конденсація метильних похідних гетероциклічних основ з відповідними похідними бензальдегіду (конденсація Кноєвенагеля) [16-22].

З метою подальшого одержання полімерів з заданими властивостями нами було синтезовано нові похідні, що містили в своєму складі стирилхіноліновий фрагмент. Одержано нові метакрильні похідні продуктів конденсації відповідних бензальдегідів з 2-метилхінолін-8-олом з метою вивчення можливостей їх введення в вінілові полімери при полімеризації останніх.

Нами синтезовано наступні сполуки, що відповідають загальній формулі (схема 2.1):



де  $R_1 =$   $-\text{OCH}_3$  (1),  $-\text{CH}_3$  (2),  $-\text{H}$  (3),  $-\text{F}$  (4),  $-\text{Cl}$  (5),  $-\text{Br}$  (6),  $-\text{CN}$  (7),  $-\text{NO}_2$  (8)

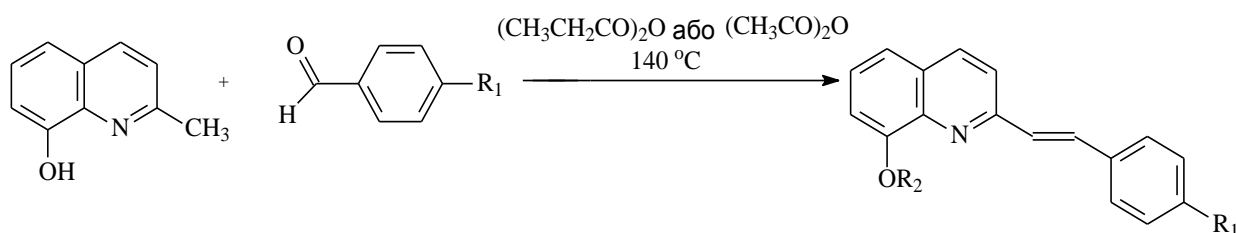
$R_2 =$   $\begin{array}{c} \text{---C---CH}_2\text{---CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$  (A),  $\begin{array}{c} \text{---C---CH}_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$  (Б),

$-\text{H}$  (В),  $\begin{array}{c} \text{---C---C=CH}_2 \\ || \quad | \\ \text{O} \quad \text{CH}_3 \end{array}$  (М)

Схема 2.1

Вихідні стирилхінолінвмісні гідроксипохідні одержано конденсацією відповідних бензальдегідів з 2-метилхінолін-8-олом в пропіоновому (ПА) або оцтовому (ОА) ангідридах при  $140^\circ\text{C}$ , що одночасно призводило до ацилювання

гідроксильної групи (схема 2.2).



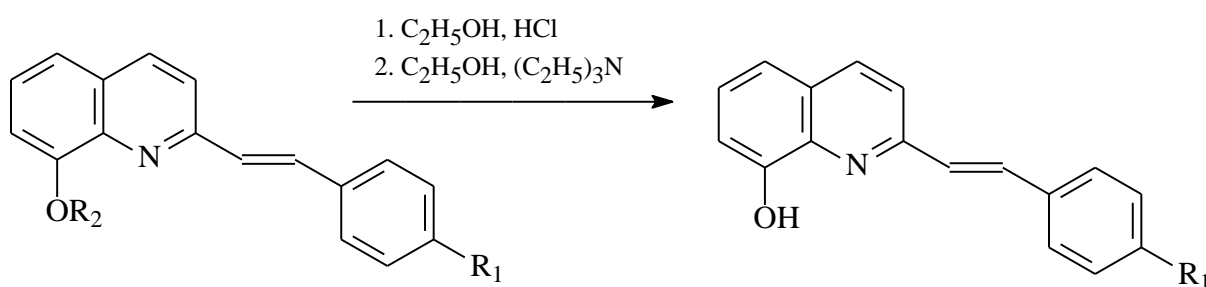
**A3, A5, A6, A8, B1, B2, B4, B7**

Схема 2.2

Спроба конденсації 2-метилхінолін-8-олу із 4-нітробензальдегідом у присутності каталітичної кількості хлориду цинку без розчинника та під дією мікрохвильового опромінення протягом 9 хв (по 3 хв із інтервалом 30 с) [18] – не призводила до виділення цільового продукту.

Під час конденсації 2-метилхінолін-8-олу із бензальдегідом в оцтовому ангідриді призводило до утворення продукту 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл ацетату з виходом 76%, а при конденсації тих самих вихідних в пропіоновому ангідриді вихід 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл пропіонату складав 58%.

Нагрівання продуктів **A3, A5, A6, A8, B1, B2, B4, B7** протягом 2 годин в суміші етанол + соляна кислота призводило до утворення солянокислих солей (схема 2.3). При одержанні гідроксильних похідних 2-стирилхіноліну як акцептор хлористого водню використовували триетиламін (ТЕА), як розчинник – етанол.



**A3, A5, A6, A8, B1, B2, B4, B7**

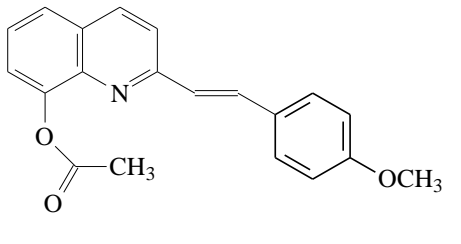
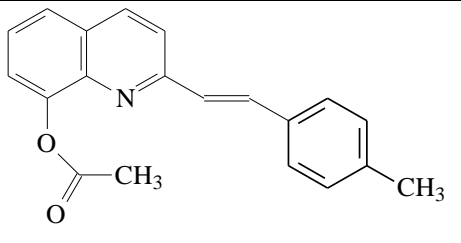
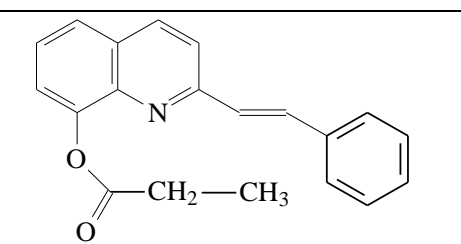
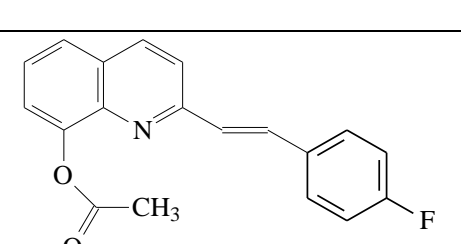
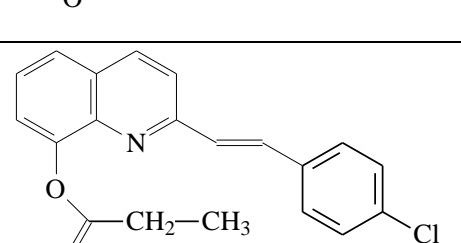
**B1-B8**

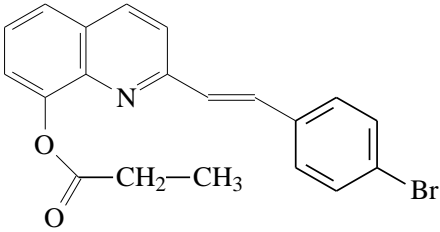
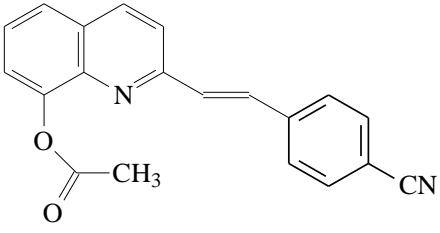
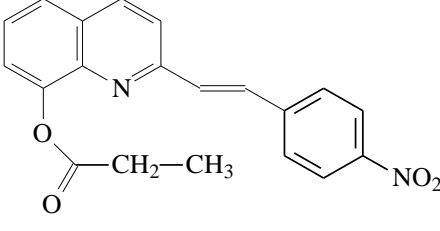
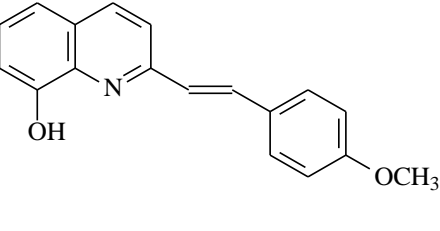
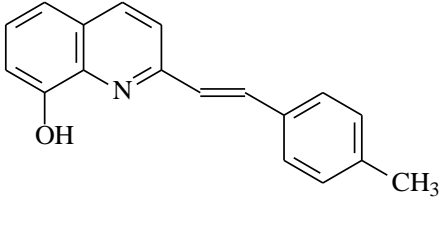
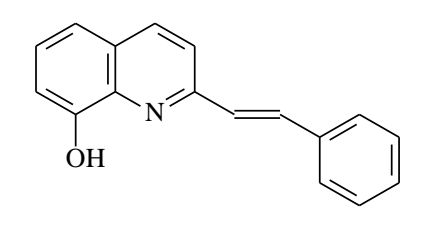
Схема 2.3

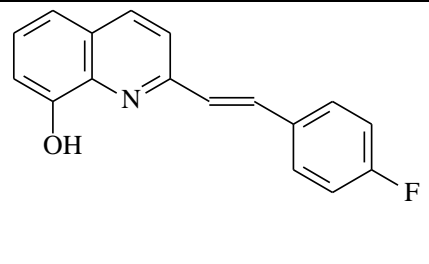
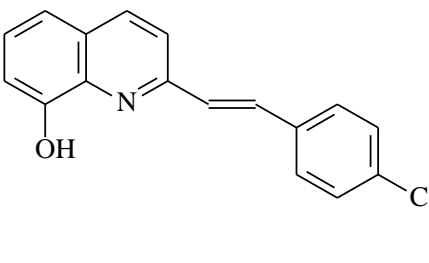
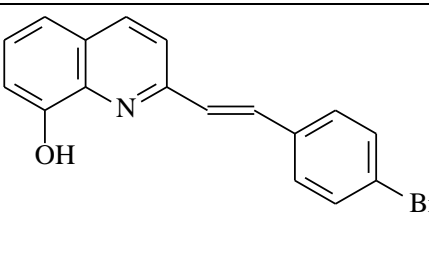
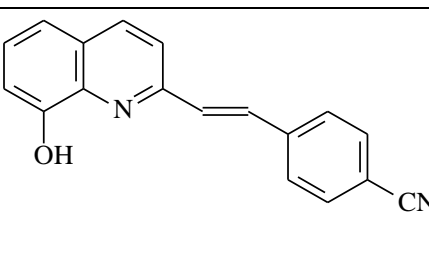
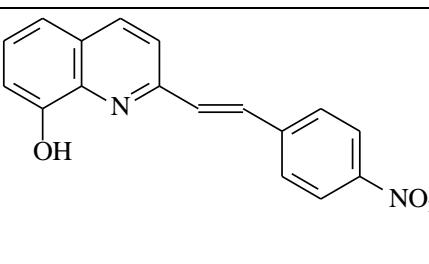
Основні аналітичні характеристики синтезованих сполук наведено в таблиці 2.1.

Перекристалізацію одержаних ацильованих похідних проводили з етилового спирту. В таблиці 2.1 наведено молекулярні маси, розчинник в реакції та температури плавлення.

Деякі характеристики ацильованих та гідроксильних похідних 3-стирилхіноліновим фрагментом

Шифр	Формула	М.М.	Розчинник в реакції	Вихід, %	T <sub>пл.</sub> , °C
1	2	3	4	5	6
<b>Б1</b>		319	ОА	62	127-128
<b>Б2</b>		303	ОА	51	121-122
<b>А3</b>		303	ПА	58	113-114
<b>Б4</b>		307	ОА	39	92-93
<b>А5</b>		337,5	ПА	76	193-195

<b>A6</b>		382	ПА	72	103-104
<b>B7</b>		288	ОА	67	213-215
<b>A8</b>		348	ПА	92	220-221
<b>B1</b>		277	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	69	113-115
<b>B2</b>		261	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	82	129-130
<b>B3</b>		247	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	99	104-105

<b>B4</b>		265	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	64	124-125
<b>B5</b>		281,5	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	96	151-153
<b>B6</b>		326	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	87	139-140
<b>B7</b>		272	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	87	235-236
<b>B8</b>		292	1.HCl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH 2.C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	87	200-201

Одержано ацильовані, гідроксильні похідні стирилхіноліну з різними замісниками в пара-положенні. Синтезовані сполуки розчинні в полярних та неполярних органічних розчинниках. Будову всіх синтезованих сполук доведено методом ПМР-спектроскопії.

## 2.2 Синтез метакрилових похідних на основі 8-гідроксистирилхіноліну

В останні десятиліття велику увагу дослідники приділяють вивченню фотохромних сполук, що пов'язано з інтенсивним розвитком високотехнологічних галузей промисловості. Особливий інтерес представляють сполуки, які можуть бути використані для створення поліфункціональних матеріалів. Однією із основних цілей нашої роботи було введення стирилхінолінового компонента в полімерний ланцюг. Тому цьому передувало створення нових метакрилових мономерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну.

Ацилюванням гідроксильної групи нових 8-гідроксистирилхінолінів хлорангідридом метакрилової кислоти (ХМАК) нами синтезовано відповідні мономері (схема 2.4).

При одержанні метакрилатів 8-гідроксистирилхіноліну як акцептор хлористого водню використовували триетиламін, як розчинник – тетрагідрофуран (ТГФ) або диметилформамід (ДМФА), в яких добре розчинні вихідні і кінцеві продукти. Солянокислий триетиламін, що утворюється, в ТГФ та ДМФА не розчинний, що спрощує виділення і очистку мономерів.

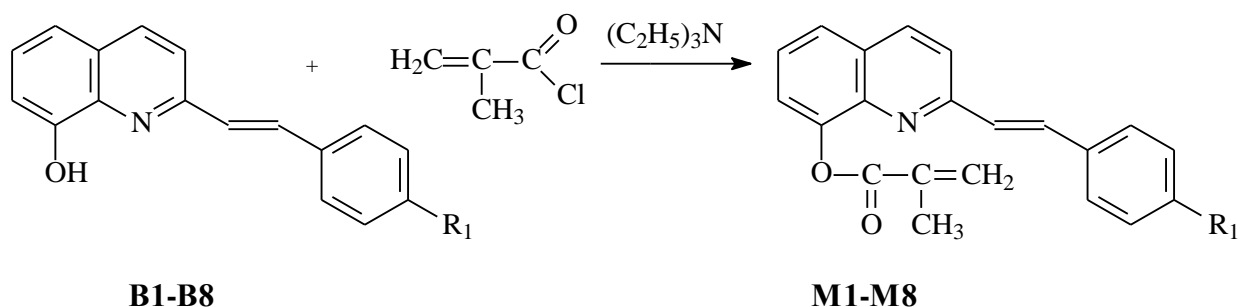


Схема 2.4

Ацилювання 8-гідроксистирилхінолінів хлорангідридом метакрилової кислоти проводили з триетиламіном при температурі 0°C в тетрагідрофурани.

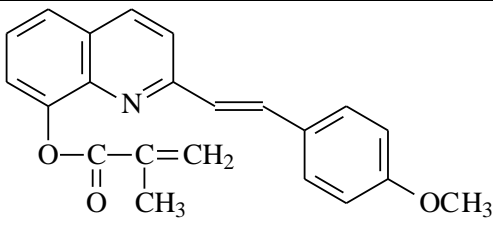
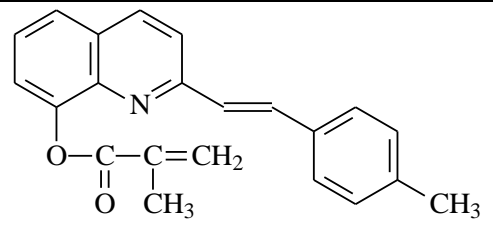
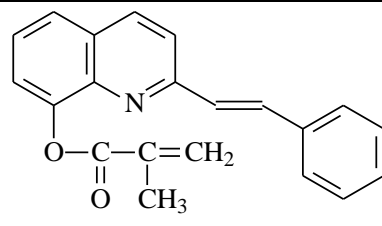
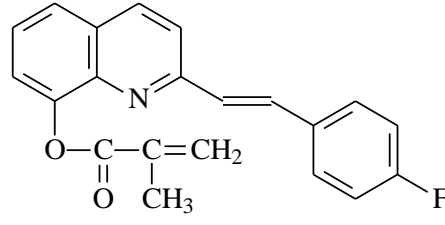
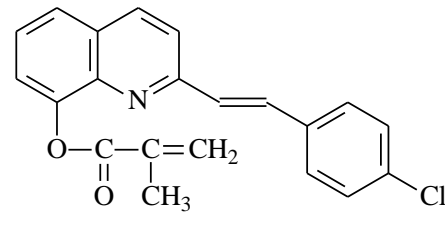
Перекристалізацію мономерів проводили з толуолу, гексану та бензолу. Вихід мономерів становив 40-74 %. Контроль за ступенем очистки мономерів проводили методом тонкошарової хроматографії на пластинках силуфолу (UV-254) (Елюент - толуол:етилацетат (1:1)).

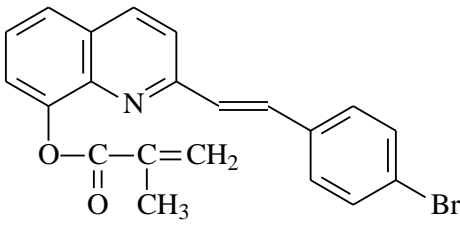
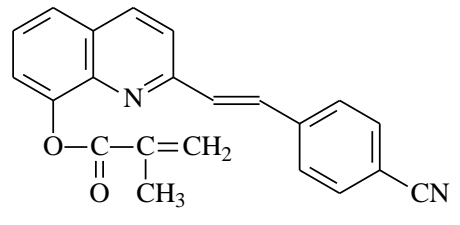
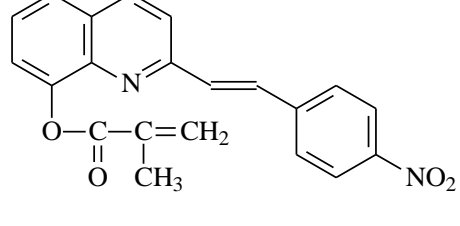
Будову синтезованих сполук було доведено методами ПМР- та УФ-спектроскопії.

Основні аналітичні характеристики метакрильних похідних наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2.

Деякі характеристики метакрилатів з стирилхіноліновим фрагментом.

Шифр	Формула	М.М.	Розчинник в реакції	Вихід, %	T <sub>пл</sub> , °C
1	2	3	4	5	6
<b>M1</b>		345	ТГФ	55	92-93
<b>M2</b>		329	ТГФ	40	103-104
<b>M3</b>		315	ТГФ	47	89-90
<b>M4</b>		333	ТГФ	49	110-111
<b>M5</b>		349,5	ТГФ	73	98-99

<b>M6</b>		394	ТГФ	74	104-105
<b>M7</b>		340	ДМФА	74	150-151
<b>M8</b>		360	ДМФА	69	158-159

### 2.3 Спектральні дослідження сполук з стирилхіноліновим фрагментом

З метою доведення будови нових сполук було використано дані ПМР-та ІЧ-спектроскопії. ПМР-спектри всіх речовин записано на спектрометрі «Mercury-400», у ДМСО- $d_6$  та  $CDCl_3$  (для сполук **B2**, **B7**) відносно тетраметилсилану.

#### 2.3.1 ПМР-спектри ацильованих та гідроксильних похідних стирилхінолінвмісних сполук

В ПМР спектрі сполуки **B1** протони  $-COCH_3$  групи – 2,53 (с, 3H);  $-OCH_3$  групи – 3,81 (с, 3H); фенільні – 6,85 (д, 2H), 7,52 (м, 2H); протони  $-CH=$  групи – 7,15 (д, 1H), 7,56 (м, 1H); протони другої ароматичної системи – 7.15 (д, 1H, 5-H), 7.38 (т, 1H, 6-H), 7.47 (м, 1H, 7-H), 7.54 (м, 1H, 3-H), 7.96 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **B1** протони  $-OCH_3$  групи – 3,83 (с, 3H);  $-OH$  групи – 9,11 (с, 1H); фенільні – 6,95 (д, 2H), 7,62 (д, 2H); протони  $-CH=$  групи – 7,26 (д, 1H),

8,00 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,03 (д, 1H, 5-H), 7,22 (м, 1H, 7-H), 7,34 (т, 1H, 6-H), 7,67 (д, 1H, 3-H), 8,16 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **Б2** протони  $-\text{COCH}_3$  групи – 2,49 (с, 3H);  $-\text{CH}_3$  групи – 2,37 (с, 3H); фенільні – 7,12 (д, 2H), 7,43 (д, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,56 (м, 1H), 7,22 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,31 (д, 1H, 5-H); 7,50 (м, 1H, 7-H); 7,37 (т, 1H, 6-H); 7,56 (м, 1H, 3-H); 7,99 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **В2** протони  $-\text{OH}$  групи – 9,15 (с, 1H);  $-\text{CH}_3$  групи – 2,35 (с, 3H); фенільні – 7,12 (м, 2H); 7,44 (д, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,33 (м, 1H); 8,05 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,04 (д, 1H, 5-H), 7,23 (м, 1H, 7-H), 7,29 (м, 1H, 6-H), 7,53 (м, 1H, 3-H), 8,01 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **А3** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 1,42 (с, 3H);  $-\text{CH}_2-$  групи – 2,88 (дд, 2H); фенільні – 7,41 (м, 2H), 7,49 (т, 1H), 7,73 (м, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,42 (м, 1H), 7,65 (м, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,4 (д, 1H, 5-H), 7,40 (м, 1H, 7-H), 7,4 (м, 1H, 6-H), 7,77 (м, 1H, 3-H), 8,24 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **В3** протони  $-\text{OH}$  групи – 9,17 (с, 1H); фенільні – 7,30-7,34 (м, 2H), 7,38 (м, 1H), 7,67-7,70 (м, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,41 (м, 1H), 8,07 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,03 (д, 1H, 5-H), 7,27 (м, 1H, 7-H), 7,42 (м, 1H, 6-H), 7,72 (м, 1H, 3-H), 8,20 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **Б4** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 2,48 (с, 3H); фенільні – 7,54 (м, 2H), 7,01 (м, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,55 (м, 1H), 7,33 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,05 (м, 1H, 5-H), 7,18 (д, 1H, 7-H), 7,42 (т, 1H, 6-H), 7,57 (м, 1H, 3-H), 8,03 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **В4** протони  $-\text{OH}$  групи – 9,10 (с, 1H); фенільні – 7,32 (м, 2H), 7,70 (м, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,29 (м, 1H), 8,07 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,05 (д, 1H, 5-H), 7,13 (м, 1H, 7-H), 7,15 (м, 1H, 6-H), 7,73 (м, 1H, 3-H), 8,19 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **А5** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 1,38 (с, 3H);  $-\text{CH}_2-$  групи – 2,84 (дд, 2H); фенільні – 7,41 (м, 2H), 7,67 (д, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,71 (м, 1H), 7,80 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,35 (м, 1H, 5-H), 7,39 (д, 1H, 7-H), 7,51 (т, 1H, 6-H), 7,77 (м, 1H, 3-H), 8,31 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **B5** протони –ОН групи – 9,21 (с, 1H); фенільні – 7,43 (м, 2H), 7,70 (м, 2H); протони –СН= групи – 7,33 (м, 1H), 8,08 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,05 (д, 1H, 5-H), 7,27 (м, 1H, 7-H), 7,35 (м, 1H,6-H), 7,71 (м, 1H, 3-H), 8,20 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **A6** протони –СН<sub>3</sub> групи – 1,38 (с, 3H); –СН<sub>2</sub>– групи – 2,84 (дд, 2H); фенільні – 7,55 (м, 2H), 7,60 (м, 2H); протони –СН= групи – 7,50 (м, 1H), 7,77 (м, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,37 (м, 1H, 5-H), 7,41 (д, 1H, 7-H), 7,70 (м, 1H,6-H), 7,80 (м, 1H, 3-H), 8,30 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **B6** протони –ОН групи – 9,18 (с, 1H); фенільні – 7,54-7,56 (м, 2H), 7,62-7,64 (м, 2H); протони –СН= групи – 7,45 (м, 1H), 8,08 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,05 (д, 1H, 5-H), 7,27 (м, 1H, 7-H), 7,35 (м, 1H,6-H), 7,69 (м, 1H, 3-H), 8,20 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **B7** протони –СОСН<sub>3</sub> групи – 2,52 (с, 3H); фенільні – 7,57-7,67 (м, 4H); протони –СН= групи знаходяться в межах – 7,57-7,67 (м, 2H); протони другої ароматичної системи – 7,35 (м, 1H, 5-H); 7,39 (м, 1H, 7-H); 7,49 (т, 1H, 6-H); 7,57-7,67 (м, 1H, 3-H); 8,13 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **B7** протони –ОН групи – 9,31 (с, 1H); фенільні – 7,78 (д, 2H), 7,88 (д, 2H); протони –СН= групи – 7,60 (д, 1H), 8,22 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,05 (д, 1H, 5-H), 7,30 (д, 1H, 7-H), 7,38 (т, 1H, 6-H), 7,73 (д, 1H, 3-H), 8,24 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **A8** протони –СН<sub>3</sub> групи – 1,43 (с, 3H); –СН<sub>2</sub>– групи – 2,88 (дд, 2H); фенільні – 7,76 (д, 2H), 8,19 (м, 2H); протони –СН= групи – 7,48 (м, 1H), 7,69 (м, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,37 (д, 1H, 5-H), 7,44 (м, 1H, 7-H), 7,66 (м, 1H, 6-H), 7,72 (м, 1H, 3-H), 8,21 (м, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **B8** протони –ОН групи – 9,28 (с, 1H); фенільні – 7,92 (д, 2H), 8,21 (м, 2H); протони –СН= групи – 7,65 (д, 1H), 8,25 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,05 (д, 1H, 5-H), 7,29 (д, 1H, 7-H), 7,38 (т, 1H,6-H), 7,73 (д, 1H, 3-H), 8,28 (д, 1H, 4-H).

В усіх випадках константи спінової взаємодії етиленових протонів знаходились в межах 16-16,2 Гц і свідчить про те, що в усіх синтезованих

стирилхінолінвімісних сполуках замісники при подвійному зв'язку знаходяться в транс-конфігурації.

За отриманими даними знайдено кореляцію хімічних зсувів в ПМР спектрах гідроксипохідних стирилхінолінвімісних сполук з константами Гаммета для протонів етиленового зв'язку та ОН групи (рис. 2.1). Як бачимо з графіків наведених на рисунках 2.1 – 2.3, для всіх трьох випадків спостерігається цілком задовільна кореляція між хімічними зсувами та константами Гаммета:

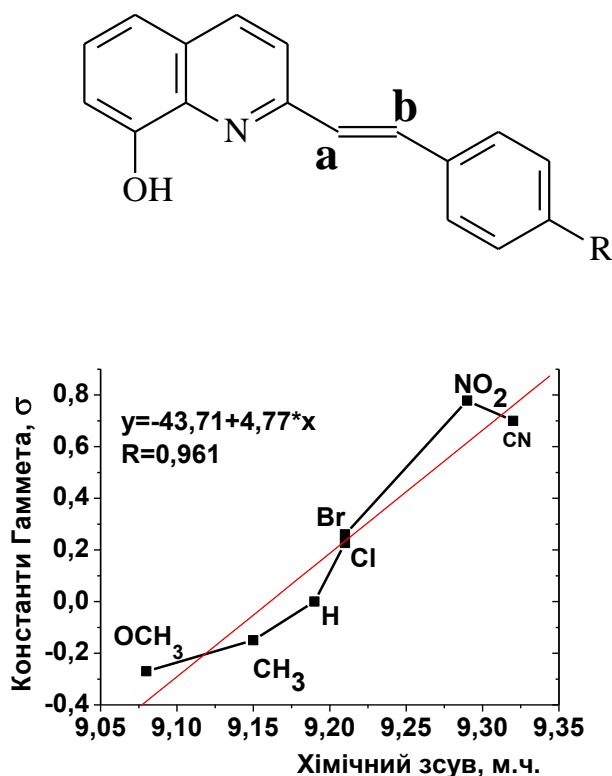


Рис.2.1 Кореляція хімічних зсувів протонів ОН груп в ПМР-спектрах гідроксипохідних стирилхінолінів з константами Гаммета

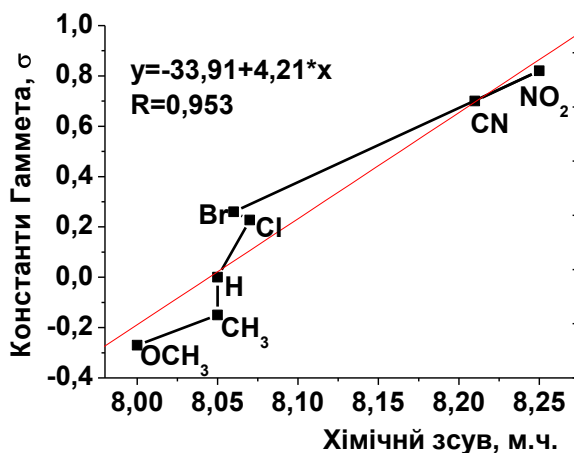


Рис.2.2 Кореляція хімічних зсувів  $H_a$  протонів  $-CH=CH-$  групи в ПМР-спектрах гідроксипохідних стирилхінолінів з константами Гаммета

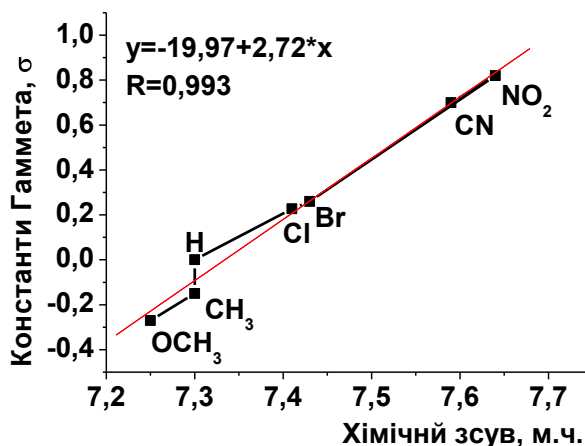


Рис.2.3. Кореляція хімічних зсувів  $H_b$  протонів  $-CH=CH-$  групи в ПМР-спектрах гідроксипохідних стирилхінолінів з константами Гаммета

### 2.3.2 ПМР-спектри метакрилових похідних стирилхіноліну

В ПМР спектрі сполуки **M1** протони  $-CH_3$  групи – 2,21 (с, 3H);  $-OCH_3$  групи – 3,82 (с, 3H); протони  $CH_2=$  групи – 6,50 (с, 1H), 5,95 (с, 1H); фенільні – 6,91 (д, 2H), 7,54 (м, 2H); протони  $-CH=$  групи – 7,49 (м, 1H); 7,69 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7,15 (д, 1H, 5-H), 7,45 (м, 1H, 7-H), 7,66 (м, 1H, 6-H), 7,76 (д, 1H, 3-H), 8,25 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **M2** протони  $-CH_3$  групи (від ацилу) – 2,20 (с, 3H);  $-CH_3$  групи (від бензальдегіду) – 2,38 (с, 3H); протони  $CH_2=$  групи – 6,48 (с, 1H), 5,94 (с, 1H); фенільні – 7,18 (д, 2H), 7,49 (м, 2H); протони  $-CH=$  групи – 7,23 (м, 1H); 7,66 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7,43 (д, 1H, 5-H), 7,45 (м, 1H, 7-H), 7,75 (м, 1H, 6-H), 7,78 (м, 1H, 3-H), 8,29 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **M3** протони  $-CH_3$  групи – 2,20 (с, 3H); протони  $CH_2=$  групи – 6,50 (с, 1H), 5,94 (с, 1H); фенільні – 7,52 (т, 1H), 7,59 (д, 2H), 7,75 (м, 2H); протони  $-CH=$  групи – 7,46 (д, 1H); 7,71 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7,30 (д, 1H, 5-H), 7,34 (д, 1H, 7-H), 7,39 (т, 1H, 6-H), 7,79 (м, 1H, 3-H), 8,30 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **M4** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 2,18 (с, 3H); протони  $\text{CH}_2=$  групи – 6,47 (с, 1H), 5,93 (с, 1H); фенільні – 7,61 (м, 2H), 7,77 (м, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,24 (д, 1H); 7,72 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7,12 (м, 1H, 5-H), 7,16 (м, 1H, 7-H), 7,51 (м, 1H, 6-H), 7,45 (д, 1H, 3-H), 8,30 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **M5** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 2,20 (с, 3H); протони  $\text{CH}_2=$  групи – 6,49 (с, 1H), 5,95 (с, 1H); фенільні – 7,39 (м, 2H), 7,58 (м, 2H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,47 (д, 1H); 7,77 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7,31 (м, 1H, 5-H), 7,35 (м, 1H, 7-H), 7,52 (м, 1H, 6-H), 7,71 (м, 1H, 3-H), 8,30 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **M6** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 2,19 (с, 3H); протони  $\text{CH}_2=$  групи – 6,49 (с, 1H), 5,95 (с, 1H); фенільні – 7,51-7,53 (м, 4H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,32 (д, 1H); 7,65 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,44 (м, 1H, 5-H), 7,50 (м, 1H, 7-H), 7,77 (м, 1H, 6-H), 7,79 (м, 1H, 3-H), 8,30 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **M7** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 2,18 (с, 3H); протони  $\text{CH}_2=$  групи – 6,47 (с, 1H), 5,94 (с, 1H); фенільні протони,  $-\text{CH}=\text{C}$  групи та протони другої ароматичної системи – 7,44-7,82 (м, 10H); 8,35 (д, 1H, 4-H).

В ПМР спектрі сполуки **M8** протони  $-\text{CH}_3$  групи – 2,18 (с, 3H); протони  $\text{CH}_2=$  групи – 6,47 (с, 1H), 5,97 (с, 1H); фенільні – 7,80-7,84 (м, 4H); протони  $-\text{CH}=\text{C}$  групи – 7,59 (м, 1H); 8,22 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,48 (д, 1H, 5-H), 7,55 (м, 2H, 7-H, 6-H), 7,88 (м, 1H, 3-H), 8,39 (д, 1H, 4-H).

### 2.3.3 ІЧ-спектри метакрилових похідних стирилхіноліну

ІЧ-спектри пропускання отриманих зразків записували на ІЧ-Фур'є спектрометрі Perkin Elmer Spectrum BX FTIR з роздільною здатністю  $1 \text{ cm}^{-1}$  за кімнатної температури у спектральному діапазоні  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Похибка вимірювань не перевищувала  $0,1 \%$ . Спектри записували в таблетках з KBr.

У ІЧ-спектрах стирилхінолінвмісних метакрилових мономерів є характерні валентні коливання  $\text{C}=\text{O}$  групи, які проявляються інтенсивними смугами в діапазоні  $1725\text{--}1735 \text{ cm}^{-1}$ . В усіх спектрах присутні смуги валентних коливань зв'язку  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  –  $1180\text{--}1190$  та  $1124\text{--}1138 \text{ cm}^{-1}$ .

У спектрах присутні валентні коливання в області  $962\text{-}978\text{ см}^{-1}$ , що свідчать про *транс*-конфігурацію (C=C зв'язок) стирилхінолінвмісних мономерів.

Валентні коливання для C=C зв'язку в ароматичному ядрі характеризуються смугами середньої інтенсивності в області  $1508\text{-}1599\text{ см}^{-1}$ ,  $1498\text{-}1429\text{ см}^{-1}$ . Валентні коливання C-H зв'язків в ароматичному ядрі дають незначні за інтенсивністю смуги в межах  $3020\text{-}3060\text{ см}^{-1}$ .

На рисунку 2.4 для прикладу наведено ІЧ-спектр мономеру **M8**.

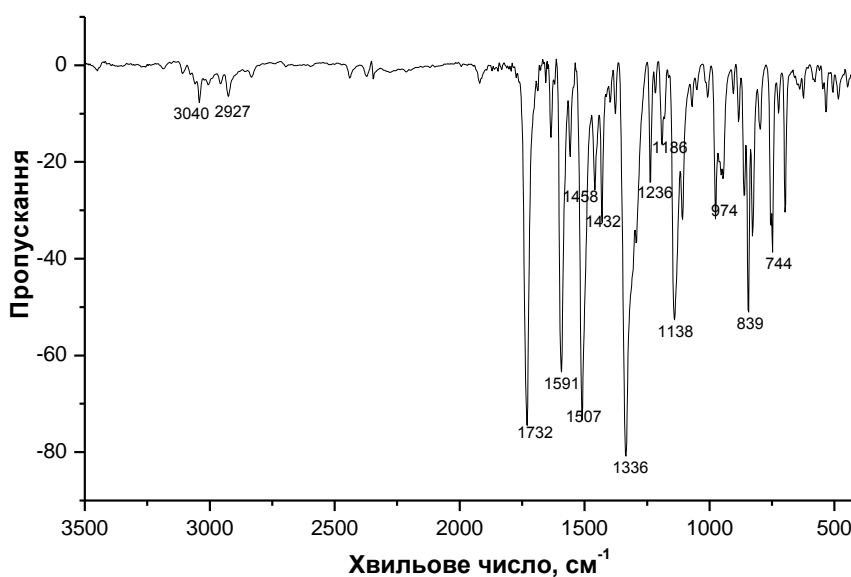


Рис. 2.4 ІЧ-спектр мономеру 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M8**)

Сигнал групи =CH<sub>2</sub>, що здатний до полімеризації проявляється в усіх спектрах мономерів в області  $1634\text{-}1636\text{ см}^{-1}$ , яка є характерною для валентних коливань C-H зв'язків.

## 2.4 Експериментальна частина

### 2.4.1 Очистка реагентів та розчинників

#### Н-Гексан

Розчинник сушили кип'ятінням із зворотнім холодильником протягом декількох годин над натрієвим дротом і очищали перегонкою при нормальному тиску:  $T_{\text{кип}} = 67\text{-}68\text{ °C} / 760\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,3751$ .

### Діюксан

Розчинник очищали кип'ятінням з металічним натрієм із зворотнім холодильником протягом 12 годин, потім переганяли при нормальному тиску:  $T_{\text{кип}} = 102\text{ }^{\circ}\text{C} / 760\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4224$ .

### Диметилформамід

Розчинник кип'ятили зі зворотнім холодильником (~8 годин) над гідридом кальцію (10 г/л) і потім відганяли на колонці довжиною 30 см у вакуумі:  $T_{\text{кип}} = 54\text{-}55\text{ }^{\circ}\text{C} / 20\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4269$ .

### Азо-біс-ізобутиронітрил

Азо-біс-ізобутиронітрил розчиняли при нагріванні в етиловому спирті до одержання насиченого розчину. Гарячий розчин фільтрували. Кристали, які випадали з розчину відфільтрували і сушили в вакуумі при кімнатній температурі.  $T_{\text{пл}} = 103\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### Метилметакрилат

Для очистки від гідрохінону і метакрилової кислоти ММА промивали 3 рази 5 % розчином соди (на 4 об'єму мономеру застосовували 1 об'єм розчину соди), потім дистильованою водою до нейтральної реакції. Промитий ММА сушили над безводним сульфатом натрію, а потім над безводним сульфатом магнію. Висушений мономер переганяли в вакуумі при температурі не вище  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  $T_{\text{кип}} = 100\text{ }^{\circ}\text{C} / 760\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,4140$ .

### Тетрагідрофуран

Для очистки від перекисів, розчинник кип'ятили з 0,5% суспензією  $\text{CuCl}$  в тетрагідрофурані протягом 30 хв, після цього переганяли. Висушували розчинник над гранулами  $\text{KOH}$  при кип'ятінні зі зворотнім холодильником, після цього переганяли над гідридом кальцію.  $T_{\text{кип}} = 66\text{ }^{\circ}\text{C} / 760\text{ мм рт. ст.}$ ,  $n_D^{20} = 1,406$ .

Реагенти, які використовувалися без додаткової очистки (виробник – Aldrich Chemical Company, Inc., «Acros Organics»):

Триетиламін – 99,5 %,  $T_{\text{кип}} = 88,8$ ,  $n_D^{25} = 0,726$ .

2-метилхінолін-8-ол – 97,5 %,  $T_{\text{пл}} = 68\text{-}73\text{ }^{\circ}\text{C}$

Бензальдегід – 99 % ,  $T_{\text{пл}} = 178-179\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1,044$ .

4-Метоксибензальдегід – 98 % ,  $T_{\text{пл}} = 248\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{25}=1,119$ .

4-Метилбензальдегід – 97 % ,  $T_{\text{пл}} = 204-205\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{25} = 1,019$ .

4-Хлоробензальдегід – 97 % ,  $T_{\text{пл}} = 213-214\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

4-Бромобензальдегід – 98 % ,  $T_{\text{пл}} = 123-125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{20}=1,85$ .

4-Флуоробензальдегід – 98 % ,  $T_{\text{пл}} = 181\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $n_D^{25}=1,157$ .

4-Ціанобензальдегід – 95 % ,  $T_{\text{пл}} = 133\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

4-Нітробензальдегід – 98 % .

## 2.4.2 Методики синтезу ацильованих та гідроксильних похідних стирилхінолінів

Синтез 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (**Б1**) та 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**В1**)

В колбі на 100 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 2-метилхінолін-8-олу 3,18 г (20 ммоль) та 4-метоксибензальдегіду 5,44 г (40 ммоль) в 20 мл оцтового ангідриду, та нагрівають при  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом 10-11 годин. Потім реакційну масу охолоджують та виливають на лід. Осад, що утворився, фільтрують, промивають водою до рН  $\sim 7$  та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують жовто-коричневі кристали **Б1** масою 3,82 г.  $T_{\text{пл}} = 127-128\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вихід 62 %.

Зняття ацильної групи проводили за методикою [22]. Розчиняють 4,91 г 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату в 123 мл етанолу, додають 20 мл соляної кислоти (конц.) та гріють протягом 2 годин при  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Утворений жовто-помаранчевий осад фільтрують, промивають водою до рН  $\sim 7$  та висушують. Потім послідовно розчиняють в 60 мл етанолу та 20 мл триетиламіну. Суміш перемішують протягом 1 години за кімнатної температури та висаджують на лід. Осад фільтрують, промивають водою до рН  $\sim 7$  та висушують. Одержують 3,41 г яскраво-жовтих кристалів 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**В1**).  $T_{\text{пл}} = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Вихід 69 %.

Синтез 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (**Б2**) (жовто-коричневі кристали,  $m = 2,75$  г,  $T_{\text{пл}} = 121-122$  °С, вихід 51 %), 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**В2**) (яскраво-жовті кристали  $m = 1,94$  г,  $T_{\text{пл}} = 129-130$  °С, вихід 82 %), 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (**Б4**) (жовто-коричневі кристали  $m = 1,28$  г,  $T_{\text{пл}} = 92-93$  °С, вихід 39 %), 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**В4**) (яскраво-жовті кристали  $m = 0,71$  г,  $T_{\text{пл}} = 124-125$  °С, вихід 64 %), 2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (**Б7**) (жовті кристали  $m = 12,19$  г,  $T_{\text{пл}} = 213-215$  °С, вихід 67 %) та 4-[2-(8-гідроксихінолін-2-іл)етеніл]бензонітрил (**В7**) (яскраво-жовті кристали  $m = 3,43$  г,  $T_{\text{пл}} = 235-236$  °С, вихід 87 %) проводили за аналогічною методикою як для **Б1** та **В1**.

Синтез 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл пропіонату (**А3**) та 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-олу (**В3**)

В колбі на 100 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 2-метилхінолін-8-олу 2,8 г (17,6 ммоль) та бензальдегіду 3,8 г (35,84 ммоль) в 20 мл пропіонового ангідриду, та нагрівають при 140 °С протягом 15 годин. Потім реакційну масу охолоджують та виливають на лід. Осад, що утворився фільтрують, промивають водою до рН  $\sim 7$  та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують світло-коричневі кристали **А3** масою 3,1 г.  $T_{\text{пл}} = 113-114$  °С. Вихід 58 %.

Зняття ацильної групи проводили за методикою [22]. Розчиняють 3,1 г 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл пропіонату в 79 мл етанолу, додають 19 мл соляної кислоти (конц.) та гріють протягом 2 годин при 80 °С. Утворений жовтий осад фільтрують, промивають водою до рН  $\sim 7$  та висушують. Потім послідовно розчиняють в 20 мл етанолу та 12 мл триетиламіну. Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад фільтрують, промивають водою до рН  $\sim 7$  та висушують. Одержують 2,51 г яскраво-жовтих кристалів 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-олу (**В3**).  $T_{\text{пл}} = 105$  °С. Вихід 99 %.

Синтез 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (**A5**) (жовто-коричневі кристали  $m = 3,05$  г,  $T_{\text{пл}} = 193-195$  °С, вихід 76 %), 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B5**) (яскраво-жовті кристали  $m = 2,45$  г,  $T_{\text{пл}} = 151-153$  °С, вихід 96 %), 2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (**A6**) (жовто-коричневі кристали  $m = 3,95$  г,  $T_{\text{пл}} = 103-104$  °С, вихід 72 %), 2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B6**) (яскраво-жовті кристали  $m = 3,43$  г,  $T_{\text{пл}} = 139-140$  °С, вихід 87 %), 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (**A8**) (жовто-коричневі кристали  $m = 2,05$  г,  $T_{\text{пл}} = 220-221$  °С, вихід 92 %) та 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B8**) (яскраво-жовті кристали  $m = 1,5$  г,  $T_{\text{пл}} = 200-201$  °С, вихід 87 %) проводили за аналогічною методикою як для **A3** та **B3**.

### 2.4.3 Методики синтезу мономерів із стирилхіноліновим фрагментом

Синтез 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M1**)

В колбі на 50 мл розчиняють 3,41 г (12,86 ммоль) 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B1**) в 12 мл тетрагідрофурану, додають 1,95 мл триетилміну та, по краплях, додають 1,34 мл (12,82 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з суміші толуол : гексан (1:5). Одержують 2,42 г світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M1**).  $T_{\text{пл}} = 93$  °С. Вихід 55 %.

Синтез 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M2**)

В колбі на 50 мл розчиняють 1,9 г (7,27 ммоль) 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B2**) в 15 мл ТГФ та 1,5 мл диметилформаміду, додають 1,10 мл ТЕА та, по краплях, додають 0,76 мл (7,27 ммоль) ХМАК при 0°С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з суміші толуол : гексан (1:5). Одержують 0,92 г світло-коричневих кристалів 2-[2-(4-

метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M2**).  $T_{пл} = 104$  °С. Вихід 40 %.

#### Синтез 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M3**)

В колбі на 50 мл розчиняють 2,7 г (10,97 ммоль) 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-олу (**B3**) в 15 мл ТГФ, додають 1,67 мл ТЕА та, по краплях, додають 1,15 мл (11 ммоль) ХМАК при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з гексану. Одержують 1,61 г світло-жовтих кристалів 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M3**).  $T_{пл} = 90$ °С. Вихід 47%.

#### Синтез 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M4**)

В колбі на 50 мл розчиняють 0,7 г (2,64 ммоль) 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B4**) в 10 мл ТГФ, додають 0,4 мл ТЕА та, по краплях, додають 0,27 мл (2,58 ммоль) ХМАК при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з гексану. Одержують 0,43 г світло-коричневих кристалів 2-[2-(4-флуорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M4**).  $T_{пл} = 111$  °С. Вихід 49 %.

#### Синтез 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M5**)

В колбі на 50 мл розчиняють 2,45 г (8,70 ммоль) 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B5**) в 12 мл ТГФ, додають 1,31 мл ТЕА та, по краплях, додають 0,9 мл (8,6 ммоль) ХМАК при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 2,21 г світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M5**).  $T_{пл} = 100-101$  °С. Вихід 73 %.

#### Синтез 2-[2-(4-бромофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M6**)

В колбі на 50 мл розчиняють 3,43 г (10,52 ммоль) 2-[2-(4-бромфеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B6**) в 15 мл ТГФ, додають 1,6 мл ТЕА та, по краплях, додають 1,09 мл (10,43 ммоль) ХМАК при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 3,08 г світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-бромфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M6**).  $T_{пл} = 105$  °С. Вихід 74 %.

Синтез 2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M7**)

В колбі на 250 мл розчиняють 10 г (36,76 ммоль) 4-[2-(8-гідроксихінолін-2-іл)етеніл]бензонітрилу (**B7**) в 100 мл ДМФА, додають 5,57 мл ТЕА та, по краплях, додають 3,85 мл (36,84 ммоль) ХМАК при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 9,26 г світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-ціанофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M7**).  $T_{пл} = 150-151$  °С. Вихід 74 %.

Синтез 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M8**)

В колбі на 50 мл розчиняють 1,5 г (5,13 ммоль) 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-олу (**B8**) в 10 мл ТГФ, додають 1,5 мл ТЕА та, по краплях, додають 1,5 мл (14,85 ммоль) ХМАК при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з толуолу. Одержують 1,26 г світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M8**).  $T_{пл} = 100-101$  °С. Вихід 70 %.

#### 2.4.4 Методики синтезу допоміжних речовин

Синтез хлорангідриду метакрилової кислоти – 97%, т. кип. 96 °С,  $n_D^{20} = 1,442$ . В колбу на 500 мл з ялинковим дефлегматором висотою 35 см поміщають 85

мл (1 моль) метакрилової кислоти та 255 мл (2 моль) бензоїлхлориду. Суміш нагрівають на масляній бані до слабкого кипіння і відганяють хлорангідрид метакрилової кислоти при досягненні пари 100°C. Сирий ХМАК переганяють із колби з дефлегматором, збираючи фракцію з  $T_{\text{кип}} = 95-97$  °C. Вихід 70-73 г (68-70 %).

### Короткі висновки

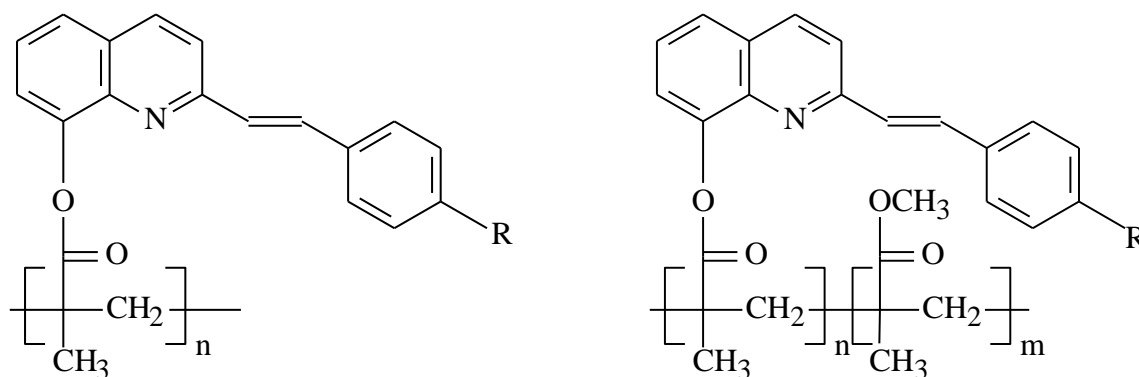
Отже, нами було синтезовано 16 стирилхінолінвмісних похідних та 8 нових метакрилових мономерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну. Будову синтезованих сполук підтверджено методами ПМР та ІЧ-спектроскопії, і доведено, що всі синтезовані сполуки мають *транс*-конфігурацію. За ПМР-спектрами було встановлено кореляцію хімічних зсувів з константами Гаммета замісників в пароположенні бензольного кільця стирилхіноліну.

### РОЗДІЛ 3

## ФОТОХІМІЧНІ ТА ФОТОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАКРИЛОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

На сьогодні гетероциклічні аналоги стильбену широко затребувані в різних областях науки та технології. Завдяки ціним фотофізичним та фотохімічним властивостям стильбеноподібні молекули застосовуються для створення різноманітних фотоних та оптоелектронних приладів (oLED, OFET) як сенсори на катіони металів, оптичних маркерів для біологічних та медичних досліджень, активних середовищ для лазерів на барвниках, матеріалів, що володіть нелінійно-оптичними властивостями.

Стирилхіноліни є аналогами стильбенів, для яких фотохімічні властивості включають три типи фотоперетворень: 1) E-Z-ізомеризація подвійного зв'язку C=C; 2) міжмолекулярне [2+2]-фотоциклоприєднання за подвійними зв'язками C=C з утворенням циклобутанового кільця; 3) фотоциклізація – утворення похідних дигідрофенантрени. В літературному огляді розглянуто всі три можливі випадки фотопроцесів. За заданих умов експерименту було досліджено транс-цис-ізомеризацію для похідних 2-стирил-8-гідроксихіноліну.



**П1-П6, П8**

**К1-К6, К8** (n=1, m=3)

**С1-С6, С8** (n=m=1)

, де **R** = -OCH<sub>3</sub> (1), -CH<sub>3</sub> (2), -H (3), -F (4), -Cl (5), -Br (6), -CN (7), -NO<sub>2</sub> (8)

Схема 3.1

На основі нових метакрилових стирилхінолінвмісних мономерів нами синтезовано полімери, що відповідають загальній формулі (схема 3.1) та досліджено їхні фотохімічні та фотофізичні властивості.

### 3.1 Спектральні властивості похідних 8-гідроксистирилхіноліну

Незаміщений транс-2-стирил-8-гідроксихінолін, його метакрилат, гомо- та кополімери останнього з ММА та метакрилати з замісниками F, Cl, Br і CH<sub>3</sub> мають довгохвильову смугу поглинання (ДХСП) близько 340 нм з чітко вираженою коливальною структурою та інтенсивну безструктурну смугу близько 285 нм. Спектри останніх візуально мало відрізняються від спектру незаміщеної сполуки (див. рис. 3.1). Введення в молекулу стирилхіноліну метокси- і нітрогрупи призводить до батохромного зсуву ДХСП на 23 і 30 нм, відповідно, і, у випадку нітрогрупи, до зникнення коливальної структури ДХСП (рис. 3.1, спектри 1 і 6).

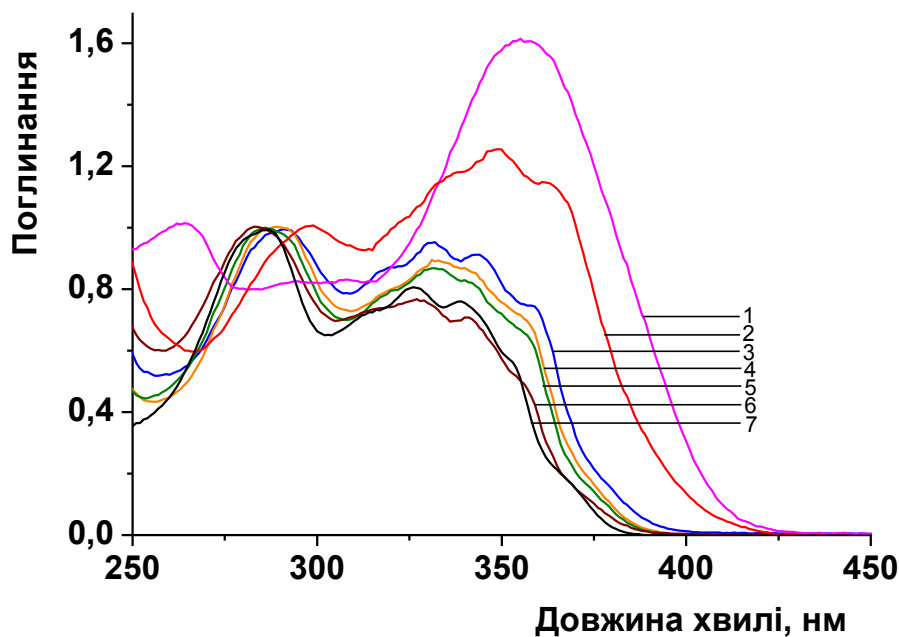


Рис 3.1 Нормовані спектри поглинання в ТГФ транс-ізомерів гомополімеру метакрилату 2-стирил-8-гідроксихіноліну (спектр 7) і його заміщених похідних з: OCH<sub>3</sub> – спектр 2, CH<sub>3</sub> – спектр 3, F – спектр 6, Cl – спектр 5, Br – спектр 4, NO<sub>2</sub> – спектр 1.

### 3.2 Фотоізомеризація похідних 8-гідроксистирилхіноліну

При опроміненні розчинів 2-стирил-8-гідроксихіноліну і його похідних світлом з довжиною хвилі 366 нм спостерігалася реакція фотоізомеризації (схема 3.2):

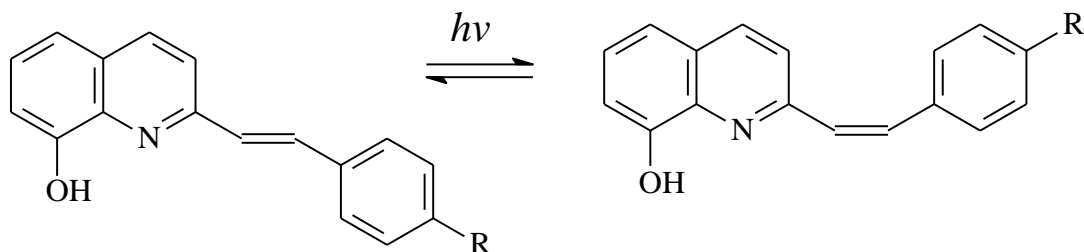


Схема 3.2

яка проявлялася в характерних спектральних змінах, показаних на рисунку 3.2 на прикладі розчину **П2** гомополімеру 4-метилпохідної в ТГФ:

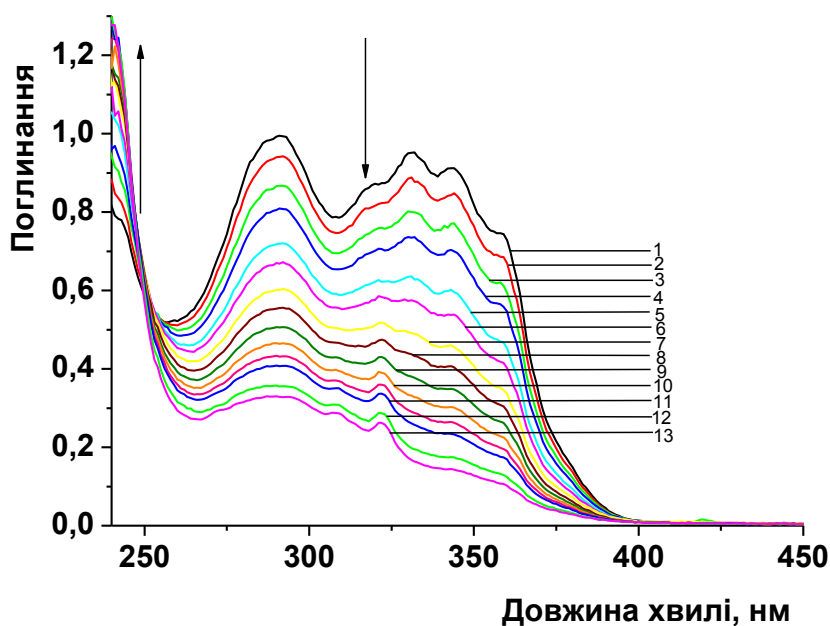


Рис. 3.2 Спектри поглинання розчину **П2** в ТГФ ( $C = 1,0 \cdot 10^{-4}$  моль/л) під час опромінення на довжині хвилі 366 нм: 1 – 0 с, 2 – 3 с, 3 – 8 с, 4 – 13 с, 5 – 23 с, 6 – 33 с, 7 – 53 с, 8 – 73 с, 9 – 103 с, 10 – 143 с, 11 – 193 с, 12 – 253 с, 13 – 553 с, 14 – 1153 с.

Вихідний спектр на рис. 3.2 відноситься до термодинамічно стійкого транс-ізомеру. По мірі проходження фотолізу відбувалося зменшення інтенсивності смуги поглинання ДХСП транс-ізомеру і симбатне зростання смуги поглинання цис-

ізомеру в області 240 нм, до досягнення фотостаціонарного стану (ФСС), який характеризується рівністю швидкостей транс-цис і цис-транс фотоізомеризації. Цей процес супроводжується появою ізобестичної точки при 252 нм, яка існує перші 50 секунд опромінення (на рисунку 3.2 спектри до 50 секунд опромінення позначено жирними лініями). При подальшому опроміненні вона зміщується на кілька нанометрів в короткохвильову область через проходження повільного фотохімічного процесу – перегрупування Фріса (схема 3.3):

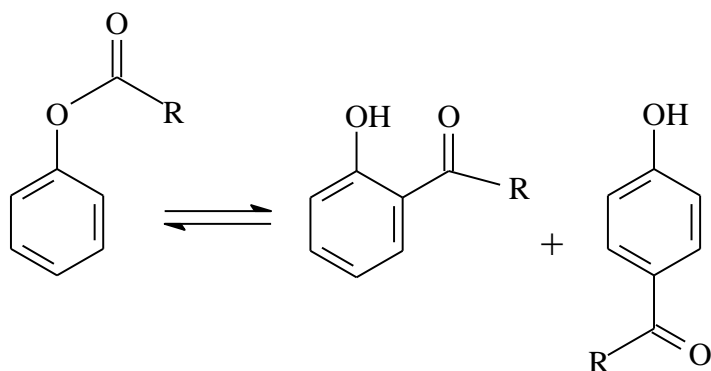


Схема 3.3

Остання фотореакція характерна для арилметакрилатів та їх полімерів.

При подальшому опроміненні одержаного розчину світлом з довжиною хвилі  $\lambda = 254$  нм відбуваються зворотні зміни, які можна спостерігати за змінами спектрів поглинання до переходу в новий фотостаціонарний стан.

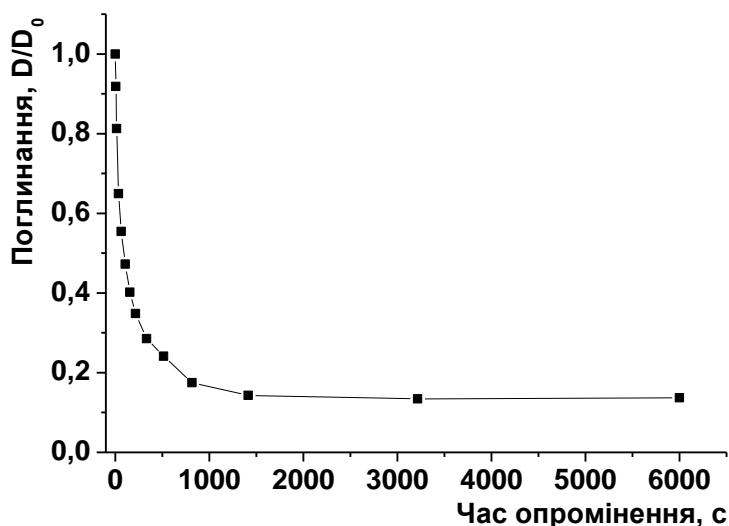


Рис. 3.3 Кінетика зміни оптичної густини розчину **П2** в ТГФ на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом  $\lambda = 366$  нм

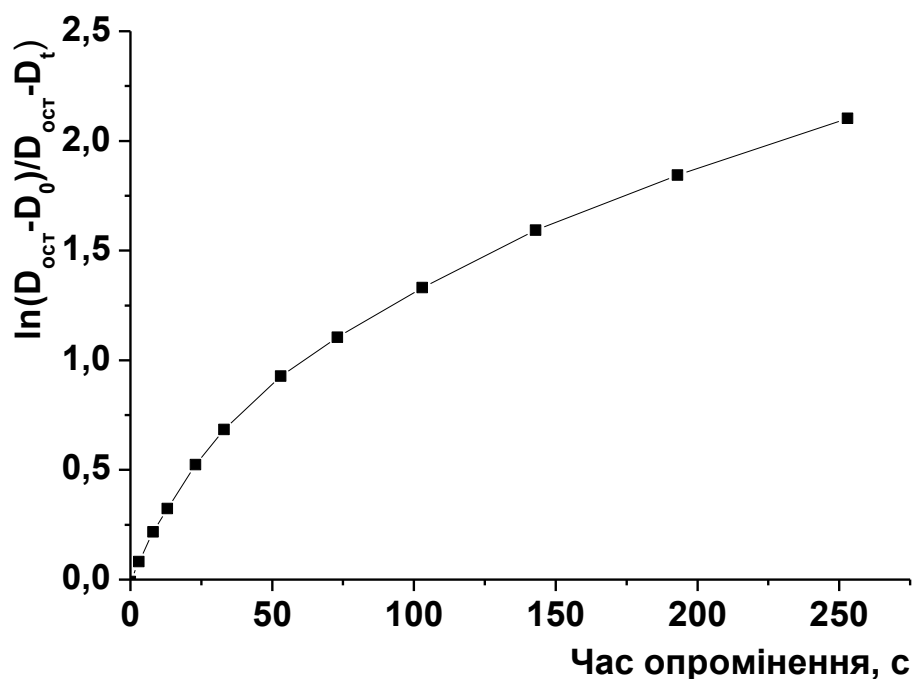


Рис. 3.4 Графічна залежність  $\ln(D_{\text{фсс}} - D_0) / D_{\text{фсс}} - D_t$  на довжині хвилі 295 нм від часу опромінення при опроміненні світлом  $\lambda = 366$  нм

На рис. 3.3 наведено кінетику зміни оптичної густини розчину **П2** в ТГФ на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом  $\lambda = 366$  нм.

Виявилось, що графічна залежність  $\ln(D_{\text{фсс}} - D_0) / D_{\text{фсс}} - D_t$  від часу опромінення при опроміненні світлом  $\lambda = 366$  нм (рис. 3.4) не є лінійною, що можна пояснити впливом проходження повільного перегрупування Фріса.

Оскільки при транс-цис ізомеризації розчинів похідних 2-стирил-8-гідроксихіноліну найбільші зміни оптичної густини відбуваються близько 295 нм, нами перевірено пропорційність між падінням оптичної густини на довжині хвилі 295 нм та її падінням на довжині хвилі 366 нм при опроміненні світлом  $\lambda = 366$  нм (Рис. 3.5). З рисунку видно, що лінійність спостерігається до досить значних часів опромінення, що дозволило вивчати зміни оптичної густини на довжині хвилі 295 нм.

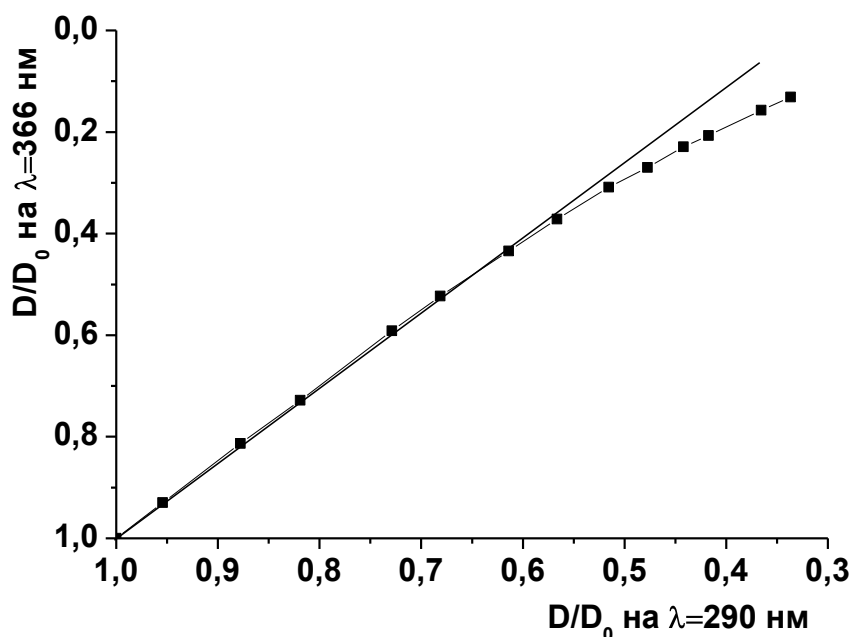


Рис. 3.5 Пропорційність між падінням оптичної густини розчину транс-ізомера на довжині хвилі 290 нм та її падінням на довжині хвилі 366 нм при опроміненні світлом  $\lambda = 366$  нм

Для порівняння, швидкості процесів транс-цис ізомеризації досліджуваних полімерів були приготовлені їх розчини в ТГФ з однаковою оптичною густиною ( $A = 0,7$ ) на довжині хвилі 366 нм. Розчини опромінювали світлом 366 нм, і реєстрували залежність зміни оптичної густини від часу опромінення. Будували спектри поглинання в часі. Зареєстровані спектральні зміни при невеликих часах опромінення характеризуються наявністю ізобестичної точки. Спектральні зміни в усіх випадках однакові та типові для проходження процесів транс-цис ізомеризації.

Далі будували напівлогарифмічну залежність змін оптичної густини  $\ln(D/D_0)$  в часі на довжині хвилі 295 нм. На рис. 3.6 наведено одержані залежності для гомополімерів та кополімерів складу 1:1 та 1:3.

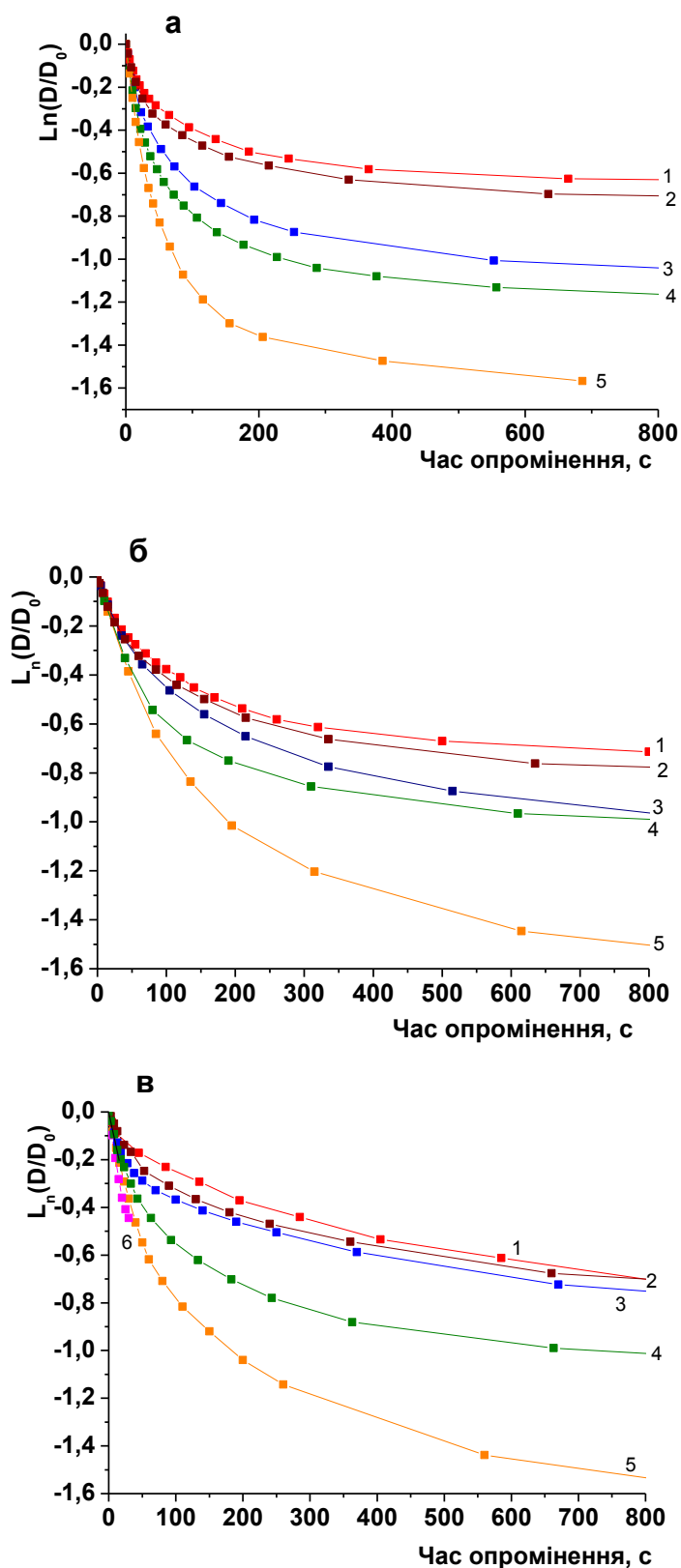


Рис 3.6 Графічна залежність  $\ln(D_t/D_0)$  на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом полімерів  $\lambda = 366$  нм: а) 1 – П1, 2 – П4, 3 – П2, 4 – П5, 5 – П6; б) 1 – С1, 2 – С4, 3 – С2, 4 – С5, 5 – С6; в) 1 – К1, 2 – К4, 3 – К2, 4 – К5, 5 – К8, 6 – К6.

Порівняння рисунків 3.6а – 3.6в показує, що хід перегрупування приблизно однаковий для гомо- та кополімерів, а збільшення електроноакцепторності замісника прискорює цей процес (крім фтору).

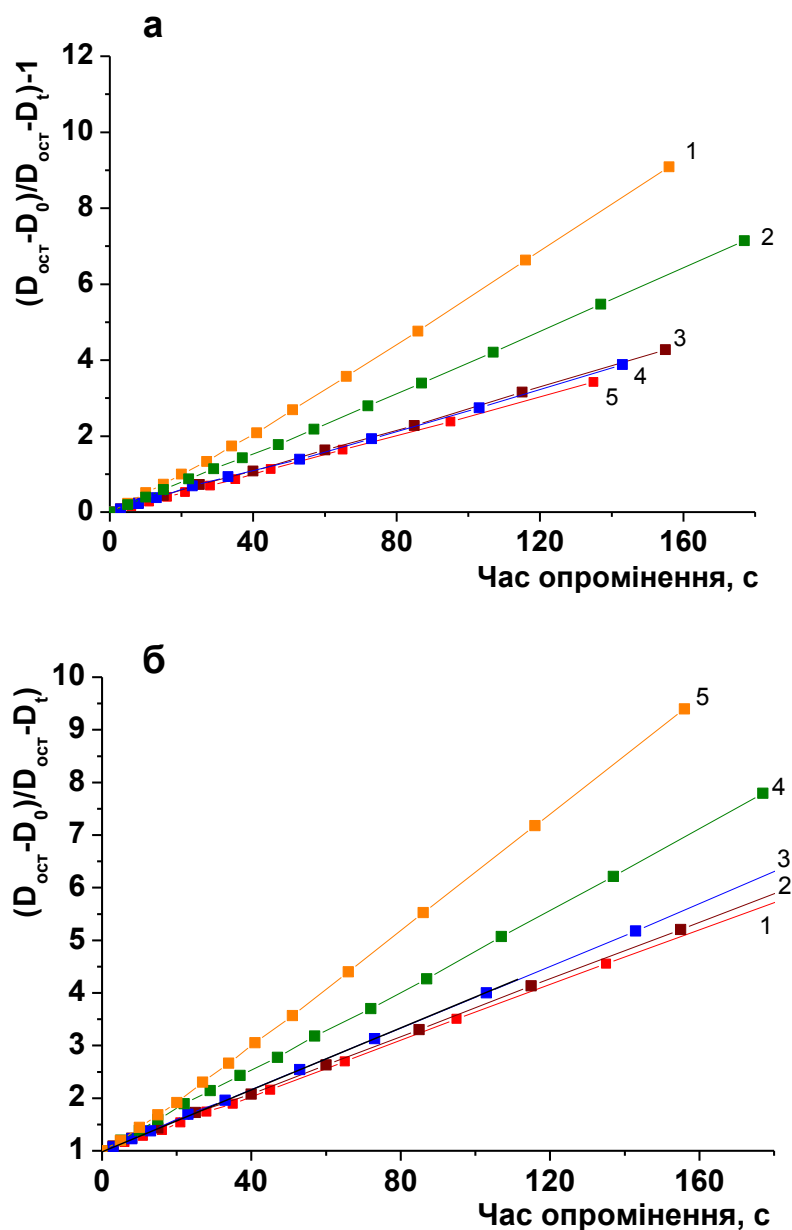


Рис 3.7 Графічна залежність  $\ln(D_{\text{фсс}} - D_0) / (D_{\text{фсс}} - D_t)$  на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом кополімерів (1:1) (а) та гомо полімерів (б)  $\lambda = 366$  нм: а) 1 – С6, 2 – С5, 3 – С4, 4 – С2, 5 – С1; б) 1 – П1, 2 – П4, 3 – П2, 4 – П5, 5 – П6.

Для визначення часу напівперетворення спочатку знаходили константи швидкості транс-цис ізомеризації використовували початкові ділянки кривих (див. рис. 3.7). Константи швидкості транс-цис фотоізомеризації визначали за тангенсом

кута нахилу залежності  $(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$  від часу опромінення на лінійних ділянках (до 200 секунд опромінення). Часи напівперетворення – за формулою:

$$\tau_{0,5} = \ln 2 / k_{t-c}$$

Слід зазначити, що отримані таким чином константи швидкості (та часи напівперетворення) не є константами швидкості елементарного фотопроцесу, а є безпосередньо характеристиками швидкості зникнення транс-ізомеру за даних експериментальних умов опромінення (інтенсивності, температури та довжини хвилі опромінення).

Розраховані значення констант швидкостей фотоізомеризації та часів напівперетворення транс-ізомеру наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Значення констант швидкостей транс-цис фотоізомеризації та часів напівперетворення транс-ізомеру

Замісник	Шифр сполуки	Константа швидкості, $K_{t-c}, \times 10^2, \text{с}^{-1}$	Час напівперетворення, $\tau_{0,5}, \text{с}$	$\sigma_0$ -константа Гамета
ОСНЗ	П1	2,5	28	-0,28
	С1 (1:1)	2,6	27	
СНЗ	П2	2,7	26	-0,14
	С2 (1:1)	2,9	24	
F	П4	2,8	25	0,15
	С4 (1:1)	2,7	26	
Cl	П5	4,0	17	0,24
	С5 (1:1)	3,8	18	
Br	П6	5,8	12	0,26
	С6 (1:1)	5,4	13	

Видно, що одержані значення констант швидкостей транс-цис фотоізомеризації та часів напівперетворення транс-ізомерів гомо- та кополімерів практично співпадають. Швидкість фотоізомеризації збільшується з ростом значення константи Гамета замісника.

### 3.3 Цис-транс ізомеризація похідних 8-гідроксистирилхіноліну

Нами досліджувався процес зворотної термоіндукованої цис-транс ізомеризації похідних 8-гідроксистирилхіноліну. Для цього їх розчини в ТГФ опромінювали на довжині хвилі 366 нм до досягнення ФСС, нагрівали до 60°C і реєстрували електронні спектри поглинання. Термоіндукованої цис-транс ізомеризації протягом 2 годин нагрівання розчинів не спостерігалось. Ймовірно, енергетичний бар'єр цис-транс-переходу істотно вище, ніж енергія, забезпечена нагріванням розчину до 60°C.

Наступним етапом роботи було дослідження фотоіндукованої цис-транс ізомеризації стирильних похідних. Для порівняння швидкості процесів цис-транс ізомеризації досліджуваних полімерів використовували їх розчини в ТГФ, попередньо опромінені на довжині хвилі 366 нм до досягнення фотостационарного стану. Максимум поглинання цис-форм полімерів знаходиться в області 270-330 нм, зворотною реакцію проводили під дією світла 254 нм і реєструвалася залежність зміни оптичної густини від часу опромінення. Будували спектри поглинання в часі. Зареєстровані спектральні зміни при невеликих часах опромінення характеризуються наявністю ізобестичної точки. Спектральні зміни в усіх випадках однакові та типові для проходження процесів цис-транс ізомеризації. Слід відмітити, що за даних умов 100 % зворотною конверсію з транс- в цис-форму не зафіксовано, можливо через наявність поглинання транс-формою в цьому спектральному діапазоні.

На рисунках 3.8 – 3.10 наведено спектри поглинання розчинів полімерів **К1**, **К3**, **К8** в ТГФ під час опромінення на довжині хвилі 366 нм – транс-цис-ізомеризація, а також під час опромінення на довжині 254 нм – цис-транс-ізомеризація.

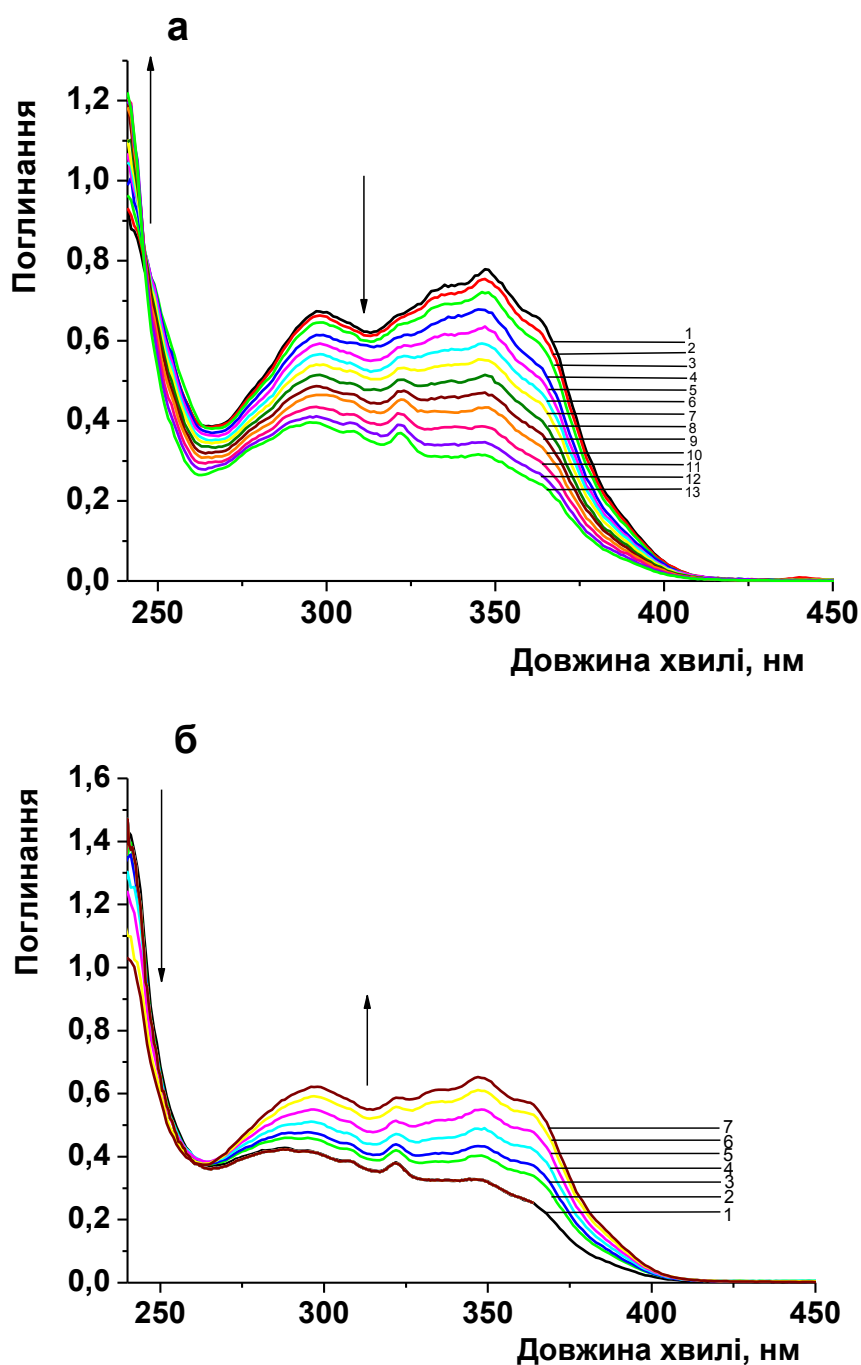


Рис. 3.8 Спектри поглинання розчинів **К1** в ТГФ: а) транс-цис ізомеризація під час опромінення на довжині хвилі 366 нм: 1 – 0 с, 2 – 5 с, 3 – 10 с, 4 – 45 с, 5 – 85 с, 6 – 135 с, 7 – 195 с, 8 – 285 с, 9 – 405 с, 10 – 585 с, 11 – 885 с, 12 – 1485 с, 13 – 2685 с; б) цис-транс ізомеризація під час опромінення на довжині хвилі 254 нм: 1 – 0 с, 2 – 10 с, 3 – 40 с, 4 – 70 с, 5 – 130 с, 6 – 250 с, 7 – 550 с.

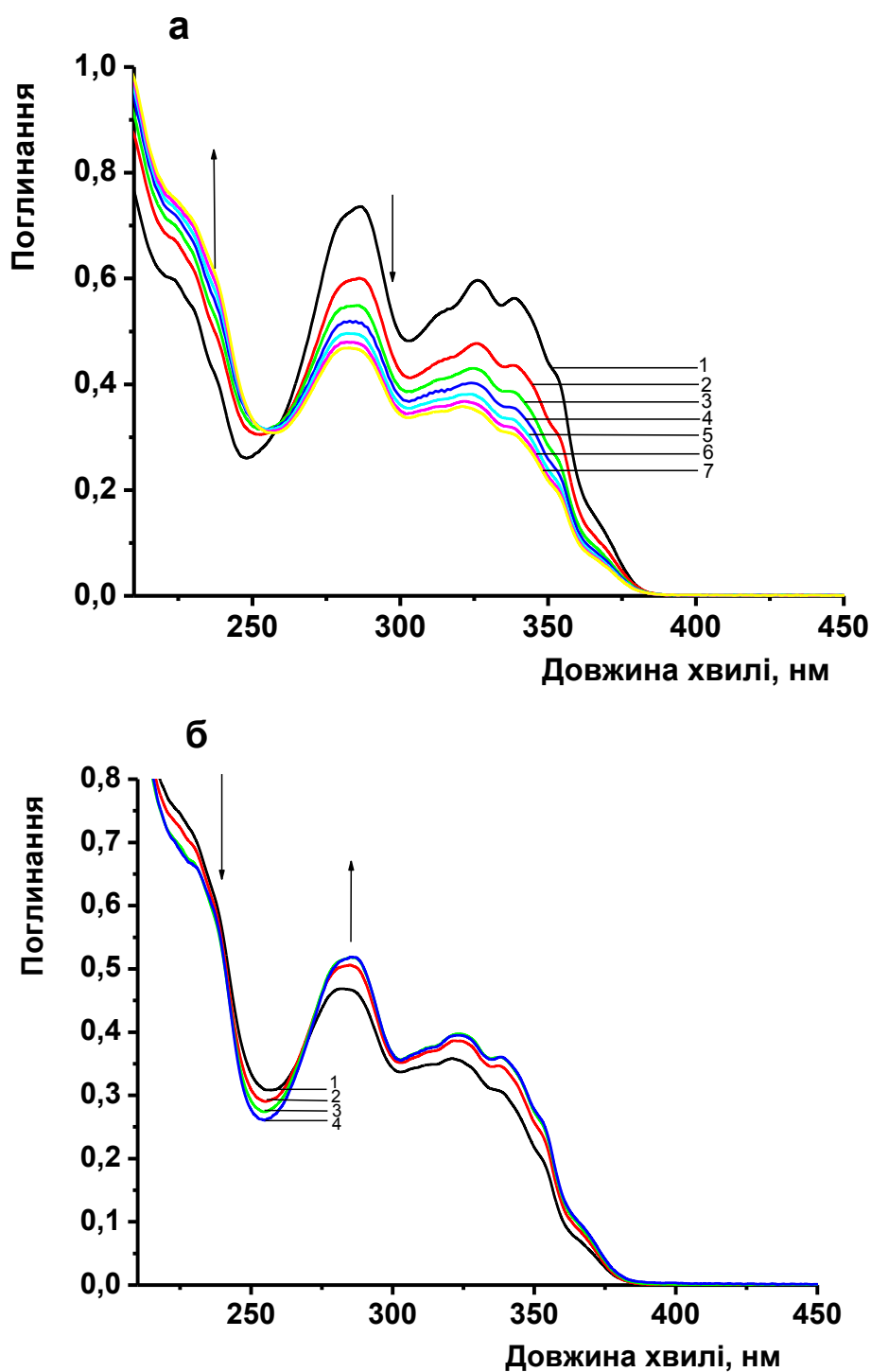


Рис. 3.9 Спектри поглинання розчинів **КЗ** в ТГФ: а) транс-цис ізомеризація під час опромінення на довжині хвилі 366 нм: 1 – 0 с, 2 – 7 через кожні 5 с; б) цис-транс ізомеризація під час опромінення на довжині хвилі 254 нм: 1 – 0 с, 2 – 5 с, 3 – 10 с, 4 – 20 с.

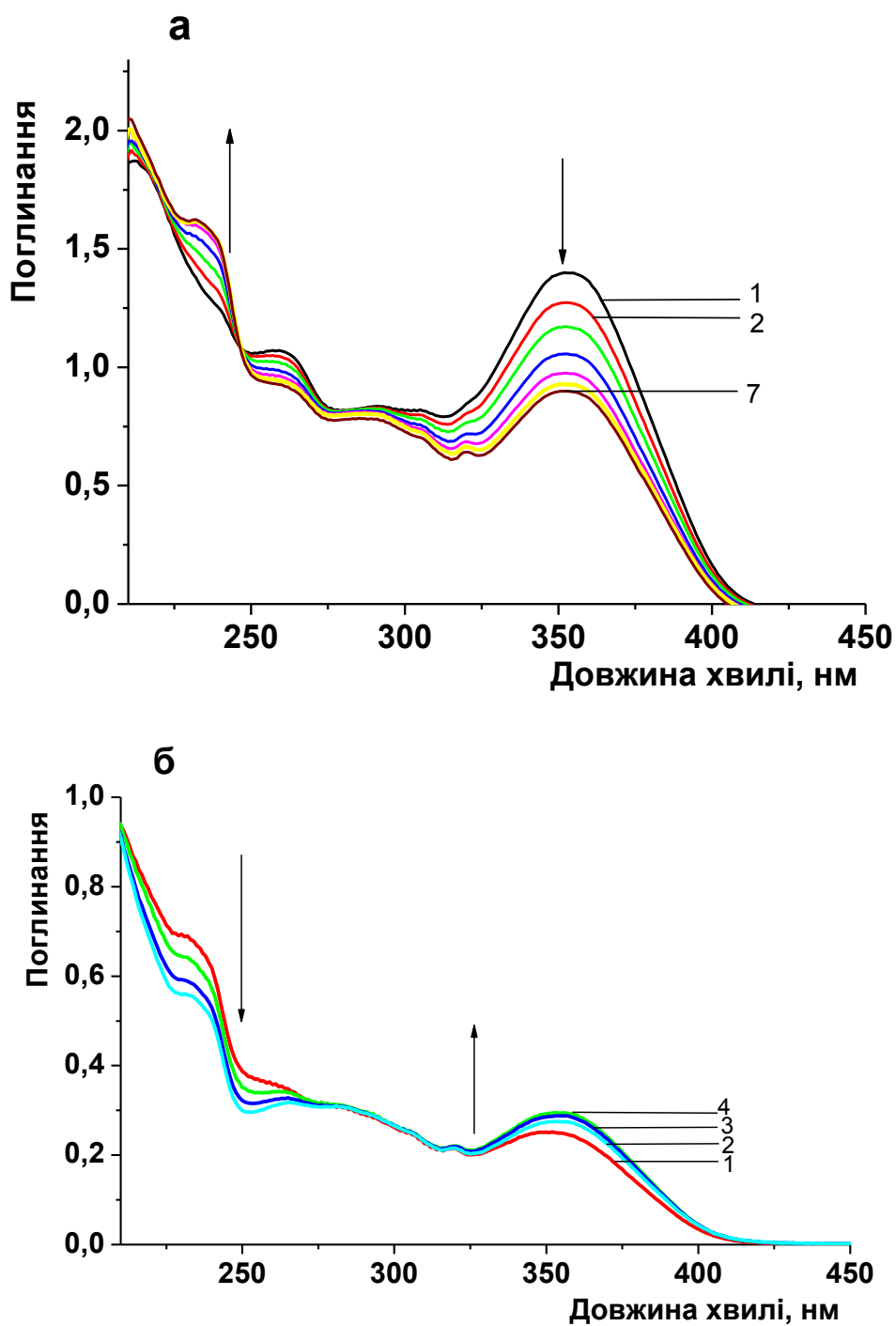


Рис. 3.10 Спектри поглинання розчинів **K8** в ТГФ: а) транс-цис ізомеризація під час опромінення на довжині хвилі 366 нм: 1 – 0 с, 2 – 7 через кожні 5 с; б) цис-транс ізомеризація під час опромінення на довжині хвилі 254 нм: 1 – 0 с, 2 – 1 хв, 3 – 2 хв, 4 – 3 хв.

Додатково було досліджено фотохімічні властивості стирилхінолінвмісних полімерів в плівках. На рисунку 3.11 зображено спектри поглинання полімеру П8 в плівці під час опромінення довжиною хвилі 366 нм, які характеризуються ДХСП в області 300-400 нм.

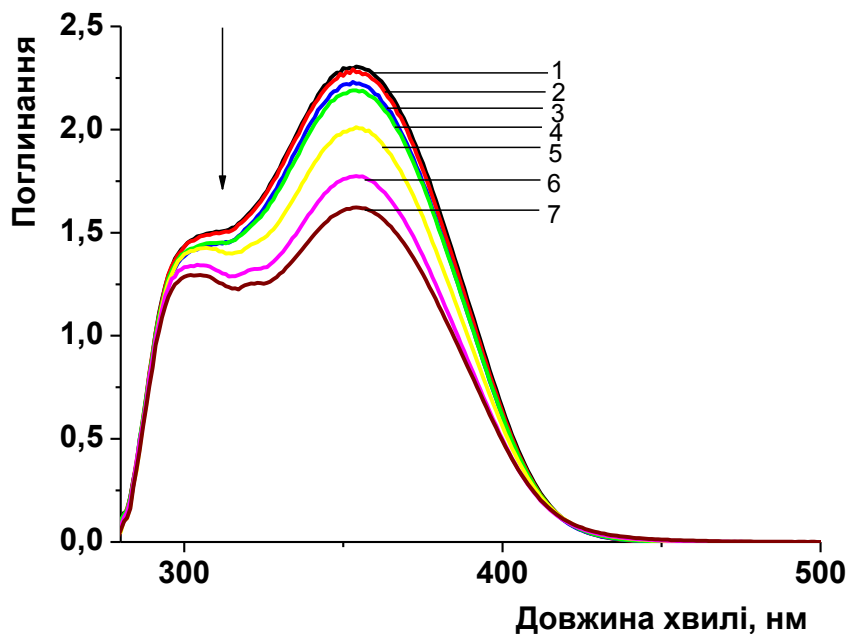
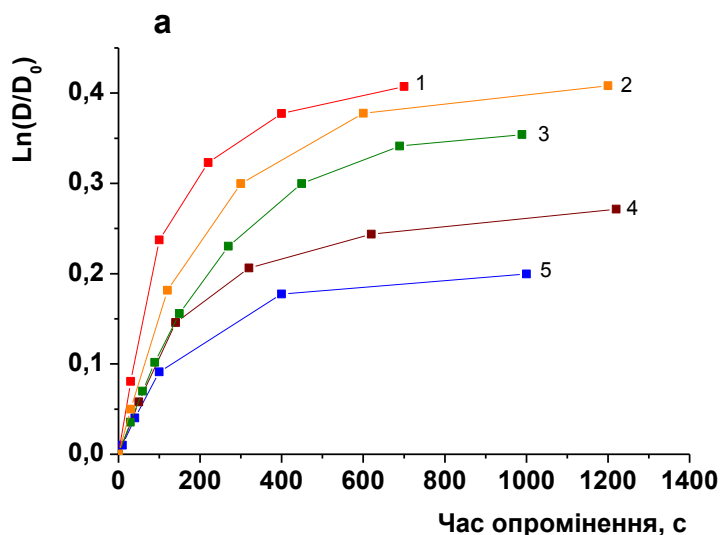


Рис. 3.11 Спектри поглинання полімеру **К8** в плівці на скляній підложці під час опромінення: 1 – 0 с, 2 – 5 с, 3 – 10 с, 4 – 20 с, 5 – 5 хв, 6 – 7 хв, 7 – 10 хв на довжині хвилі  $\lambda=366$  нм.

Далі будували напівлогарифмічну залежність змін оптичної густини  $\ln(D/D_0)$  в часі на довжині хвилі 295 нм. На рис. 3.12 наведено одержані залежності для гомополімерів та кополімерів складу 1:1 та 1:3.



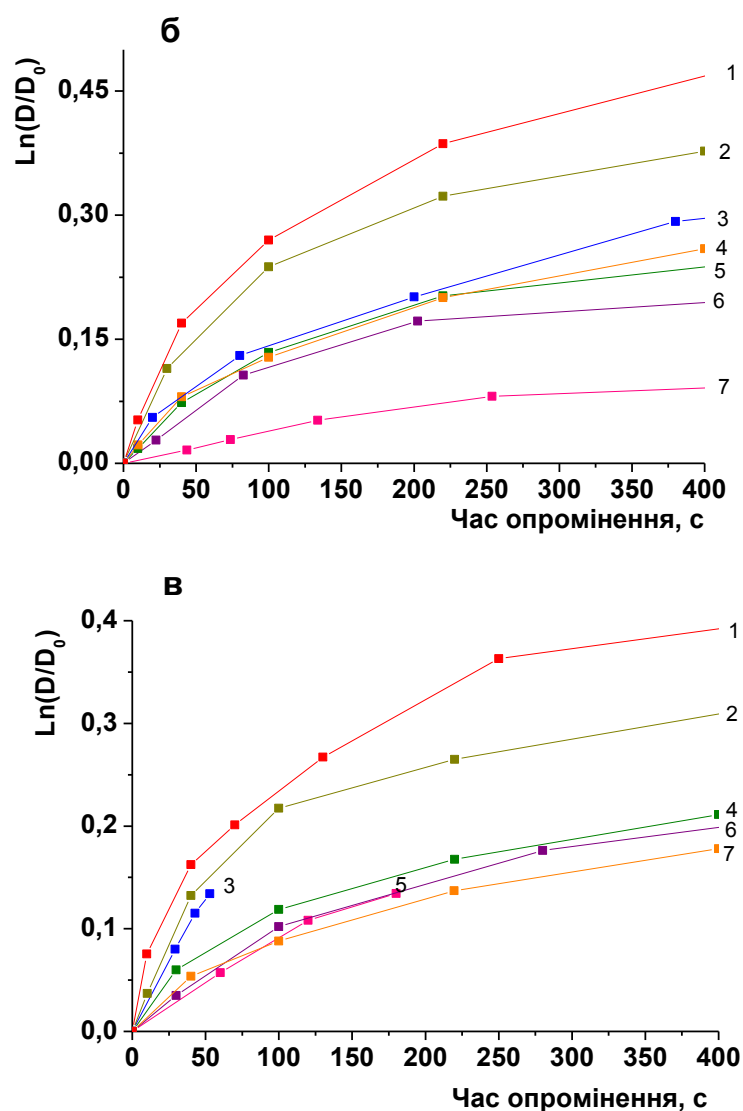


Рис 3.12 Графічна залежність  $\ln(D_t/D_0)$  на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом  $\lambda = 254$  нм: а) 1 – П1, 2 – П2, 3 – П5, 4 – П4, 5 – П6; б) 1 – С1, 2 – С2, 3 – С3, 4 – С4, 5 – С5, 6 – С6, 7 – С8; в) 1– К1, 2 – К2, 3 – К3, 4 – К5, 5 – К4, 6 – К6, 7 – К8.

Порівняння рисунків 3.12а-3.12в показує, що хід перегрупування приблизно однаковий для гомо- та кополімерів, а збільшення електронодонорності замісника прискорює цей процес. Константи швидкості цис-транс фотоізомеризації визначали за тангенсом кута нахилу залежності  $(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$  від часу опромінення на лінійних ділянках (до 300 секунд опромінення). Часи напівперетворення – за формулою:

$$\tau_{0,5} = \ln 2 / k_{c-t}$$

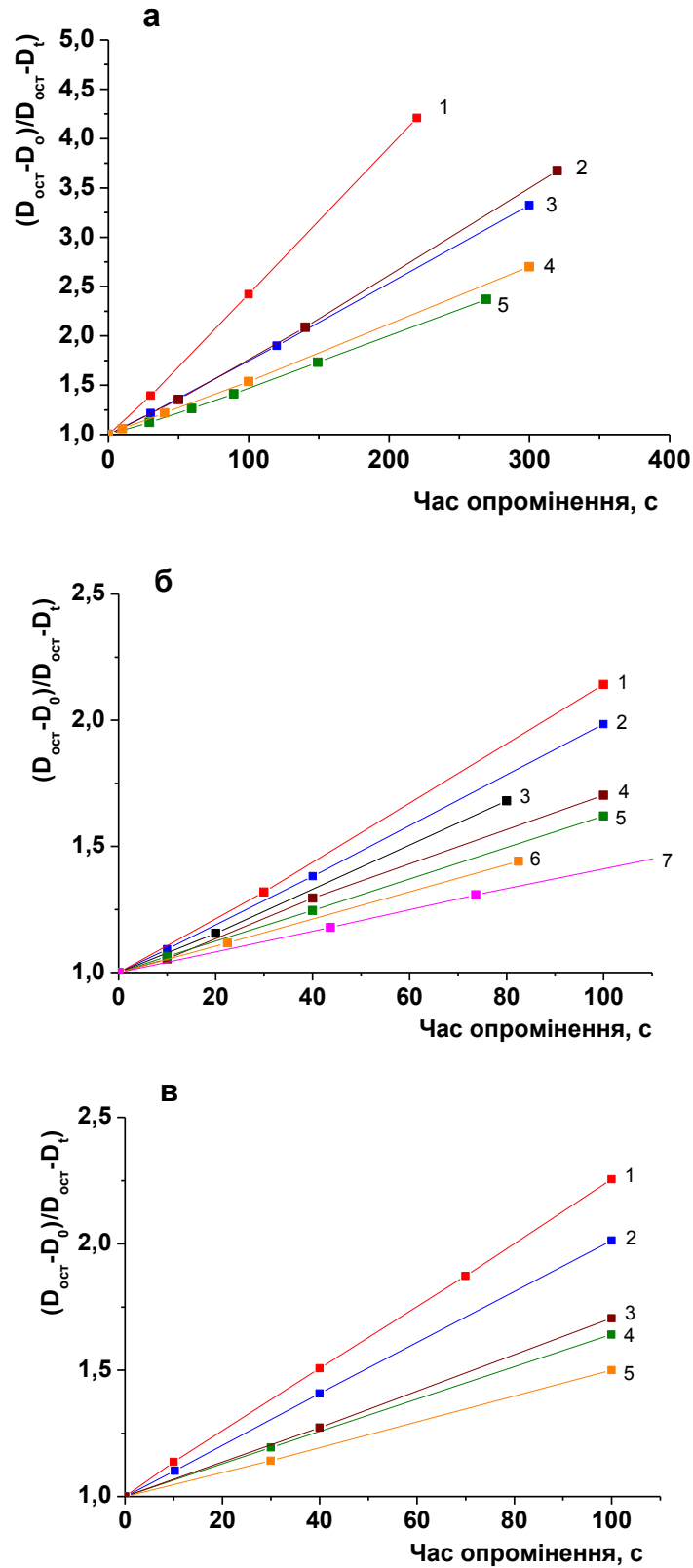


Рис 3.13 Графічна залежність  $\ln(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$  на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом  $\lambda = 254$  нм: а) 1 – П1, 2 – П4, 3 – П2, 4 – П6, 5 – П5; б) 1 – С1, 2 – С2, 3 – С3, 4 – С4, 5 – С5, 6 – С6, 7 – С8; в) 1 – К1, 2 – К2, 3 – К4, 4 – К5, 5 – К6

На рис. 3.13 наведено часи напівперетворення стирилхінолінвмісних полімерів.

Розраховані значення констант швидкостей фотоізомеризації та часів напівперетворення транс-ізомеру наведено в табл. 3.2.

Таблиця 3.2

Значення констант швидкостей транс-цис фотоізомеризації та часів напівперетворення

Сполука		Константа швидкості, $K_{t-c}, \times 10^3, c^{-1}$	Час напівперетворення, $\tau_{0,5}, c$	$\sigma_0$ -константа Гамета
ОСНЗ	Гомополімер	15	46	-0,28
	Кополімер 1:1	12	58	
	Кополімер 1:3	12,5	55	
СНЗ	Гомополімер	7,9	88	-0,14
	Кополімер 1:1	10	69	
	Кополімер 1:3	10	69	
Н	Кополімер 1:1	9,0	77	0
F	Гомополімер	8,4	83	0,15
	Кополімер 1:1	7,0	99	
	Кополімер 1:3	7,0	99	
Cl	Гомополімер	5,1	135	0,24
	Кополімер 1:1	6,0	116	
	Кополімер 1:3	6,4	108	
Br	Гомополімер	5,7	122	0,26
	Кополімер 1:1	5,1	135	
	Кополімер 1:3	5,0	139	
NO2	Кополімер 1:1	4,0	173	0,81

Видно, що одержані значення констант швидкостей транс-цис фотоізомеризації та часів напівперетворення цис-ізомерів гомо- та кополімерів досить близькі. На рис. 3.14 наведено залежність час напівперетворення –  $\sigma_0$  константа Гамета.

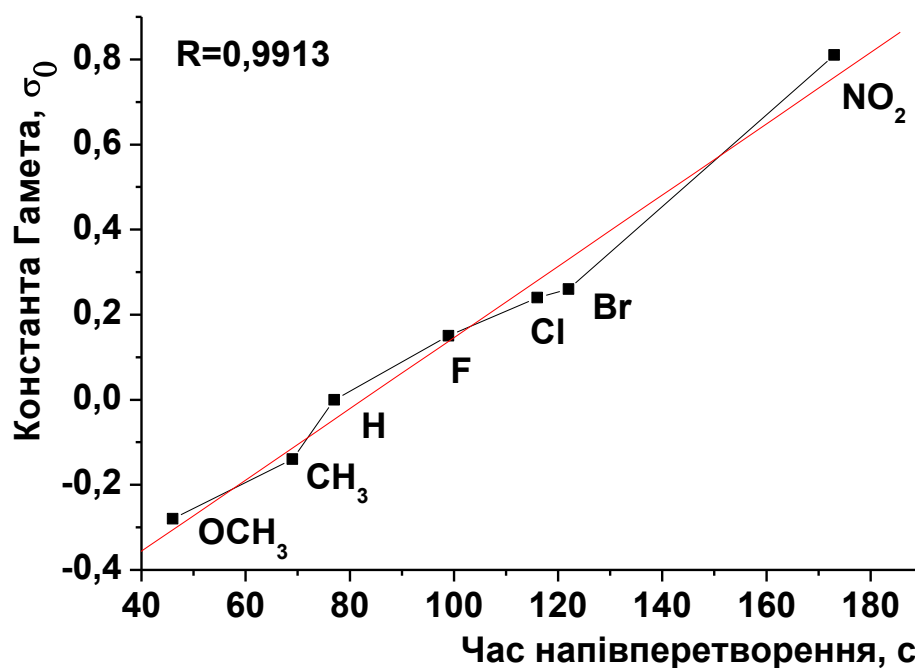


Рис. 3.14 Залежність час напівперетворення –  $\sigma_0$  константа Гамета

Видно, що швидкість фотоізомеризації збільшується зі зменшенням значення константи Гамета замісника, причому спостерігається досить добра лінійна залежність.

### 3.4. Експериментальна частина

#### 3.4.1. Спектри поглинання

Фотоізомеризацію стирилхінолінвмісних полімерів вивчали за допомогою УФ-спектроскопії. Розчини речовин опромінювали в стандартних паронепроникних кюветах товщиною 1 см за допомогою лампи DESAGA UV-20W 254/366 нм.

Спектри поглинання для полімерів П1, П2, П4-П6, К1, К2, К4-К6, С1-С6, С8 було знято на спектрофотометрі VARIAN UV/VIS/NIR при 293 К в діапазоні довжин хвиль 200 - 500 нм. Спектри поглинання для полімерів П3, П8, К3, К8 було знято на спектрофотометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 при 293 К в діапазоні довжин хвиль 200 - 500 нм.

## Короткі висновки

Проведено дослідження транс-цис та цис-транс ізомеризації полімерних похідних 8-гідроксистирилхіноліну, встановлено, що:

- під дією світла на досліджувані сполуки протікає фотоіндукована транс-цис-ізомеризація, швидкість якої зростає зі збільшенням електроноакцепторності замісника в бензольному кільці;

- термоіндукована цис-транс-ізомеризація в розчинах ТГФ практично не відбувається за обраних умов;

- фотоопромінення фотостаціонарних сумішей транс- і цис-форм в області максимального поглинання цис-форм призводить до протікання зворотної цис-транс реакції, швидкість якої лінійно зростає зі збільшенням електронодонорності замісника (значення його  $\sigma_0$  константи Гамета) в бензольному кільці.

Проведені нами квантово-хімічні розрахунки в напівемпіричному наближенні АМ1 показали, що порядок подвійного зв'язку стирильної групи менший для транс-ізомерів, що сприяє саме транс-цис ізомеризації.

Спостерігається складний механізм впливу замісника, який приводить не тільки до перерозподілу електронної густини в молекулі, а й істотно впливає на розподіл енергетичних рівнів в збудженому стані молекули.

## РОЗДІЛ 4

### РАДИКАЛЬНА ПОЛІМЕРИЗАЦІЯ СТИРИЛХІНОЛІНВІСНИХ МОНОМЕРІВ

Акрилові та метакрилові мономери відносяться до категорії тих мономерів, які під дією світла, тепла та ініціаторів легко полімеризуються. Поліметилметакрилат (ПММА) є оптично чистим (прозорим) термопластичним полімером, який характеризується високою ударною міцністю, легкістю, вибухостійкістю. ПММА є перспективним матеріалом для використання в оптиці, для сенсорного, аналітичного відокремлення та провідних пристроїв. Інші застосування включають використання ПММА в біомедицині, наприклад в доставці ліків, використовуючи електродифузію або електроосмотичний потік.

ПММА – продукт радикальної полімеризації ММА – аморфний полімер лінійної будови, який відноситься до термопластів. Як відомо, термопласти знаходяться в твердому стані, а при нагріванні розм'якшуються – переходять у в'язкотекучий (пластичний) стан, в якому полімер піддається формоутворенню, затвердівають при охолодженні, зберігаючи здатність знову переходити у в'язкотекучий стан.

Поліметилметакрилат є досить широковживаним матеріалом в оптиці завдяки його атмосферостійкості, хімічній довговічності, хорошим механічним властивостям, прозорості та світло пропусканню в широкому діапазоні, включаючи УФ, видиму та ближню область ІЧ. В інтервалі довжин хвиль  $\lambda=360-2000$  нм світло пропускання ПММА може бути практично ідеальним ( $\approx 92\%$ ). За світлопроникністю у видимій області спектра він поступається лише кварцовому склу, що пропускає практично 100% видимого світла. Це обумовлює здатність ПММА до зафарбовування в різні кольори. Завдяки цим властивостям ПММА часто використовують як полімерну матрицю для створення фоточутливих полімерів та полімерів з нелінійно-оптичними (НЛО) властивостями [63].

Для створення полімерів з нелінійно-оптичними властивостями молекули хромофорів повинні бути введені в полімерний ланцюг. Для цього існує два

принципово різні способи. Перший полягає у створенні композиційного матеріалу, де хромофор є дисперсною фазою, і вводиться в систему як «гість». В другому випадку хромофор вводиться в полімерний ланцюг ковалентно, і може бути включений як у бічний, так і в головний ланцюг [64]. Матеріали «гість-хазяїн» є більш простими у виготовленні, що пов'язано із широким спектром вибору НЛО хромофорів – гостей та полімерних матриць. Однак, поряд з цим існують певні недоліки у створенні таких систем, наприклад: молекулярна орієнтація хромофорів є нестабільною і швидко руйнується; високий вміст хромофорів може призвести до зменшення температури склування полімеру, втрати прозорості, що в свою чергу зменшує НЛО ефект; схильність до термічної деструкції [65].

Лінійні полімери з ковалентно приєднаними хромофорами позбавлені від таких недоліків. Переваги цих полімерів полягають в тому, що можна досягнути відносно високої концентрації хромофорів. Також релаксаційні процеси відбуваються значно повільніше, що можна пояснити тим, що хімічний зв'язок з головним ланцюгом уповільнює рух хромофора. Збільшення часової та термічної стабільності також пояснюється тим, що ковалентно приєднані хромофори збільшують температуру склування полімеру. За розташуванням хромофорів в ланцюзі виділяють дві групи матеріалів: полімери з НЛО активними частками в основному ланцюзі та полімери з хромофорами в бічному ланцюзі [63].

НЛО фрагменти, які знаходяться в бічному ланцюзі, краще піддаються орієнтації під дією електричного поля. Враховуючи вище згадані переваги поліфункціональних полімерних матеріалів та різноманіття НЛО хромофорів, нами було обрано останній описаний метод синтезу нових НЛО матеріалів.

Полімери, що містять стирилхінолінові фрагменти можуть бути одержані, як гомополімеризацією відповідних метакрильних похідних, так і кополімеризацією стирилхінолінвмісних мономерів з метилметакрилатом (ММА) або іншими вініловими комономерами.

#### 4.1. Термоініційована радикальна полімеризація стирилхінолінів

З метою дослідження полімеризаційної здатності стирилхінолінвмісних мономерів вивчали кінетику їх термоініційованої гомополімеризації у 10 % розчинах дилатометричним методом в умовах, що були обрані як стандартні: як розчинник використовували ДМФА, ініціатор – АІБН, температура – 80 °С, в атмосфері аргону. Полімери виділяли, висаджуючи полімеризат в етиловий спирт.

Кінетичні криві гомополімеризації нових мономерів з стирилхіноліновим фрагментом наведено на рисунку 4.1.

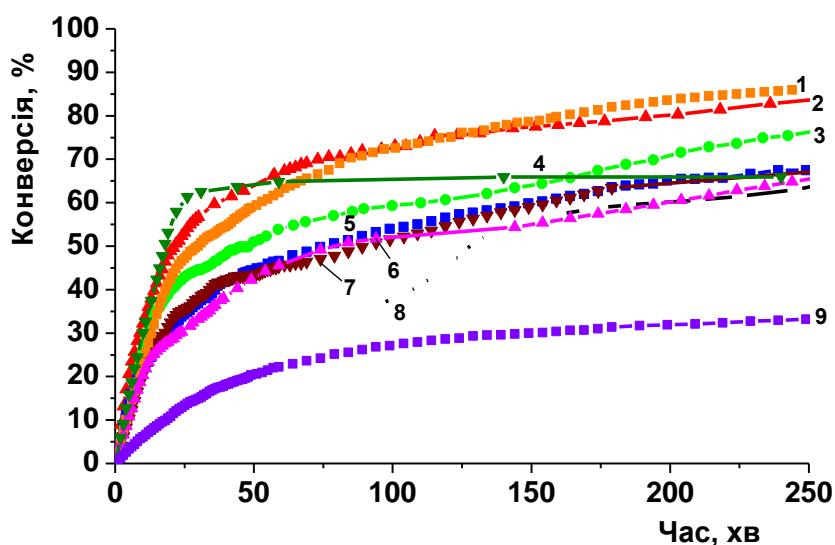


Рис. 4.1 Кінетичні криві гомополімеризації 10%-х розчинів метакрилових стирилхінолінвмісних мономерів у ДМФА при 80 °С у присутності 1% АІБН (аргон): 1 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ); 2 – М3; 3 – М6; 4 – М2; 5 – М5; 6 – М4; 7 – М1; 8 – М8; 9 – ММА

За кінетичними кривими розраховано швидкості росту ( $V_p$ ), приведену швидкість ( $V_{np}$ ) та сумарну константу швидкості полімеризації ( $K_{сум}$ ), які порівняно з відповідними параметрами для гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ), фенілметакрилату (ФМА) та ММА і наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Виходи, швидкості росту ( $V_p$ ), приведені швидкості ( $V_{пр}$ ) та сумарні константи швидкості полімеризації ( $K_{сум}$ ) радикальної гомополімеризації нових метакрилових мономерів, ММОХ, ФМА та ММА (80°C, 10 % розчин в ДМФА, 1 % АІБН, аргон)

Мономер	Замісник	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^4$ , моль/л×с	$V_{пр} \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K_{\Sigma} \times 10^3$ , л/моль×с
<b>M1</b>	-OCH <sub>3</sub>	67	0,95	3,29	2,55
<b>M2</b>	-CH <sub>3</sub>	66	1,62	5,33	8,33
<b>M3</b>	-H	83	1,78	5,59	4,50
<b>M4</b>	-F	64	1,08	3,58	5,60
<b>M5</b>	-Cl	68	1,24	4,34	3,45
<b>M6</b>	-Br	75	1,04	4,11	3,27
<b>M8</b>	-NO <sub>2</sub>	63	0,8	2,90	1,36
<b>MMA</b>		33	1,08	1,08	0,51
<b>ФМА*</b>		-	0,52	0,86	1,10
<b>ММОХ</b>		85	1,81	4,17	3,28

\* [66]

Як видно з рисунку 4.1 та наведених в таблиці 4.1 даних, гомополімеризація нових стирилхінолінвмісних мономерів відбувається з достатньо високою швидкістю ( $K_{сум} = 1,36-8,33 \times 10^3$  моль/л×с) і проходить до високих конверсій (63-83%).

Всі вони полімеризуються з більшою швидкістю ніж ММА, ФМА та з близькою до гомополімеризації ММОХ ( $K_{сум} = 3,28 \times 10^3$  моль/л×с). Вцілому, швидкість полімеризації збільшується зі збільшенням електронодонорності замісника, крім метокси похідної **M1**. Гомополімеризація мономеру **M8** відбувається з меншою швидкістю, в порівнянні з іншими мономерами, оскільки нітро-групи зазвичай виступають в ролі «пасток» вільних радикалів.

Для порівняння наведено криві полімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну, та ММА. Як видно з таблиці 4.1, полімеризація стирилхінолінвмісних

мономерів проходить зі швидкістю 2,3-1,5 раз більше, ніж полімеризація ММА, 1,5-7,5 разів більше, ніж гомополімеризація фенілметакрилату і близькою до швидкості полімеризації ММОХ.

#### 4.2. Термоініційована радикальна кополімеризація метакрилових мономерів на основі стирилхінолінів з метилметакрилатом

Вивчення процесу кополімеризації стирилхінолінвмісних мономерів з метилметакрилатом проводили в 10% розчинах ДМФА при 80°C в атмосфері аргону з 1% АІБН. Оскільки метилметакрилат є пасивним оптичним матеріалом, в якому відсутнє розсіювання, є оптимальна температура склування  $T_{\text{скл}}$ , яка значним чином впливає на релаксаційні процеси в полімері, тому його було обрано для дослідження процесу кополімеризації.

Кінетичні криві процесу кополімеризації (1:3) наведено на рис. 4.2.

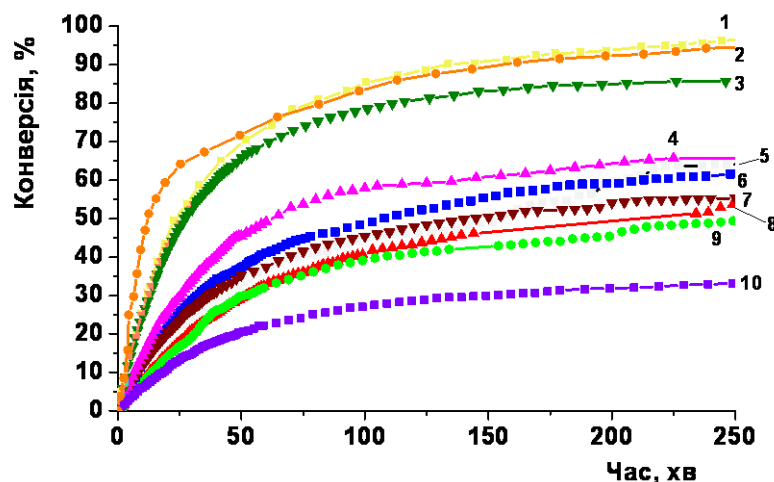


Рис. 4.2 Кінетичні криві кополімеризації (1:3) 10%-х розчинів метакрилових стирилхінолінвмісних мономерів з ММА у ДМФА при 80 °С у присутності 1% АІБН (аргон): 1 – ММОХ:ММА; 2 – ММОХ; 3 – М2:ММА; 4 – М4:ММА; 5 – М8:ММА; 6 – М5:ММА; 7 – М1:ММА; 8 – М3:ММА; 9 – М6:ММА; 10 – ММА.

Для того щоб підібрати оптимальні зразки для дослідження нелінійно-оптичної сприйнятливості, а саме щоб характеристики кополімерів ( $T_{\text{скл}}$ , час релаксації)

підходили для експерименту і подальшого дослідження НЛО властивостей було синтезовано кополімери з вихідними співвідношеннями 1:3 та 1:1.

Як видно з кінетичних кривих кополімеризації, наведених на рис.4.2, кополімеризація стирилхінолінвмісних мономерів з метилметакрилатом відбувається швидше, ніж гомополімеризація MMA, але повільніше, ніж гомополімеризація MMOX. Найшвидше проходить кополімеризація з MMA мономеру **M2**.

Склад кополімерів було розраховано методом ПМР-спектроскопії. Показано, що всі кополімери, при вихідному співвідношенні 1:3 збагачуються ланками, що містять стирилхіноліновий фрагмент. Згідно з даними ПМР спектрів мольний вміст для M1:MMA складає 1:2,7; M2:MMA – 1:2,8; M3:MMA – 1:2,6; M4:MMA – 1:2,95; M5:MMA – 1:2,9; M6:MMA – 1:3; M8:MMA – 1:2,5.

Для прикладу на рисунку 4.3. наведено ПМР-спектр кополімеру M8:MMA. Мольне співвідношення ланок мономерів після кополімеризації складає 1:2,5 відповідно.

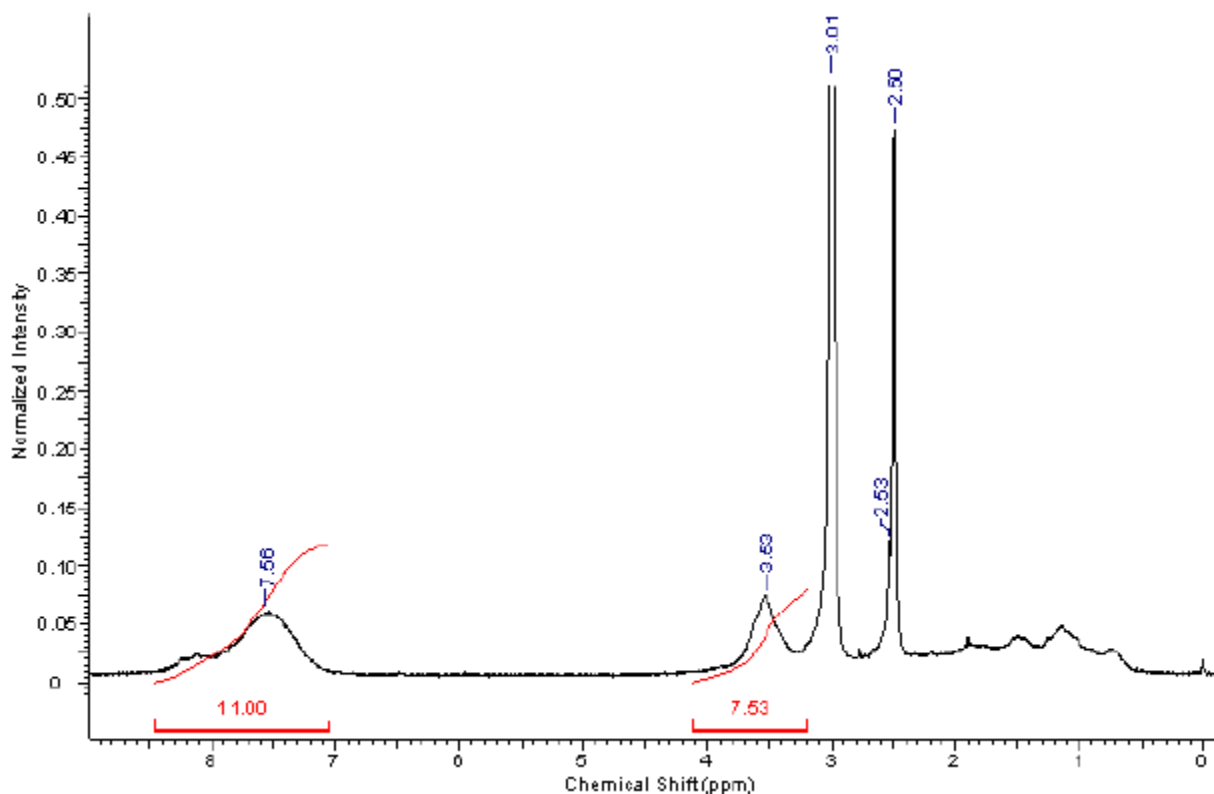


Рис. 4.3 ПМР-спектр кополімеру M8:MMA.

Кінетичні параметри процесу кополімеризації (1:3) мономерів **M1–M6, M8** з MMA такі як швидкість, приведена швидкість та ефективна (сумарна) константа процесу полімеризації розраховано за кінетичними кривими кополімеризації та наведено в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2

Виходи, швидкості росту ( $V_p$ ), приведені швидкості ( $V_{пр}$ ) та сумарні константи швидкості полімеризації ( $K_{\Sigma}$ ) радикальної кополімеризації (1:3) нових метакрилових мономерів (80°C, 10 % розчин в ДМФА, 1 % АІБН, аргон)

Вихідні мономери	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^5$ , моль/л×с	$V_{пр} \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K_{\Sigma} \times 10^3$ , л/моль×с
<b>M1:MMA</b>	57	0,10	1,67	1,33
<b>M2:MMA</b>	86	0,12	3,44	2,74
<b>M3:MMA</b>	60	0,14	1,24	0,99
<b>M4:MMA</b>	65	0,14	2,26	1,80
<b>M5:MMA</b>	65	0,13	1,82	1,51
<b>M6:MMA</b>	60	0,10	1,20	1,00
<b>M8:MMA</b>	68	0,14	1,44	1,14

Як видно з одержаних результатів, кополімеризація стирилхінолінвмісних метакрильних мономерів з MMA відбувається з достатньою швидкістю і проходить до високих конверсій.

Кінетичні криві процесу кополімеризації (1:1) наведено на рис. 4.4.

Методом ПМР-спектроскопії було розраховано склад кополімерів. Показано, що тільки деякі кополімери збагачуються стирилхіноліновми ланками. Так, згідно з даними ПМР спектрів мольний вміст для M1:MMA складає 1:2,3; M2:MMA – 1:2,1; M3:MMA – 1:0,92; M4:MMA – 1:1,52; M5:MMA – 1:1; M6:MMA – 1:0,97; M8:MMA – 1:0,85.

Кінетичні параметри термінційованої радикальної кополімеризації (1:1) наведено в таблиці 4.3.

З одержаних результатів видно, що і в цьому початковому співвідношенні комономерів кополімеризація стирилхінолінвмісних метакрильних мономерів відбувається з достатньою швидкістю і проходить до високих конверсій.

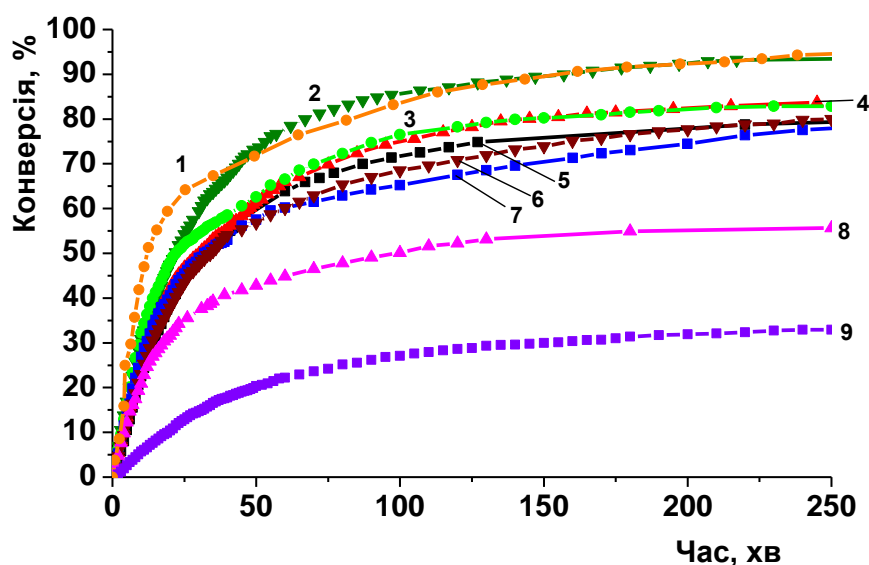


Рис. 4.4 Кінетичні криві кополімеризації (1:1) 10%-х розчинів метакрилових стирилхінолінвмісних мономерів з ММА у ДМФА при 80 °С у присутності 1% АІБН (аргон): 1 – ММОХ; 2 – М2:ММА; 3 – М6:ММА; 4 – М3:ММА; 5 – М8:ММА; 6 – М1:ММА; 7 – М5:ММА; 8 – М4:ММА; 9 – ММА.

З рисунків 4.2 та 4.4 видно, що кополімеризація всіх нових мономерів з ММА відбувається швидше, ніж гомополімеризація ММА, але повільніше, ніж гомополімеризація ММОХ. В усіх випадках мономер М2 кополімеризується з більшою швидкістю та більшою конверсією, а швидкість кополімеризації інших мономерів змінюється в залежності від початкового співвідношення комономерів. Це означає, що значення констант кополімеризації нових метакрилатів з ММА не буде дорівнювати одиниці (кополімеризація не буде ідеальною). Тому нами далі було визначено константи кополімеризації і параметри  $Q$  та  $e$  схеми Алфрея-Прайса для кількох нових мономерів.

Таблиця 4.3

Виходи, швидкості росту ( $V_p$ ), приведені швидкості ( $V_{пр}$ ) та сумарні константи швидкості полімеризації ( $K_{сум}$ ) радикальної кополімеризації (1:1) нових метакрилових мономерів (80°C, 10 % розчин в ДМФА, 1 % АІБН, аргон)

Вихідні мономери	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^5$ , моль/л×с	$V_{пр} \times 10^4$ , с <sup>-1</sup>	$K_{\Sigma} \times 10^3$ , л/моль×с
<b>M1:MMA</b>	80	0,15	3,44	2,74
<b>M2:MMA</b>	94	0,18	3,97	3,16
<b>M3:MMA</b>	82	0,17	3,65	2,91
<b>M4:MMA</b>	55	0,12	2,63	4,11
<b>M5:MMA</b>	78	0,16	3,54	2,82
<b>M6:MMA</b>	83	0,17	4,19	3,34
<b>M8:MMA</b>	86	0,17	3,99	3,18

Для доведення факту утворення саме полімерних гомополімерів та кополімерів (1:3) на основі **M1-M6, M8** було визначено середньочислову ( $\overline{M}_n$ ), середньомасову ( $\overline{M}_w$ ) молекулярні маси та ступінь полідисперсності методом гель-проникної хроматографії, а також температури склування методом диференційно-скануючої калориметрії. Отримані результати наведено в таблиці 4.4.

Середньомасові молекулярні маси коливаються від 17 000 до 36 000, ступінь полі дисперсності – в межах від 1,45 до 1,98. Температури склування для гомополімерів коливаються в межах від 178 до 190 °С, а для кополімерів відповідні значення є меншими і коливаються в межах від 151 до 160 °С. Введення в основний полімерний ланцюг стирилхінолінів такого мономеру як MMA приводить до зменшення його жорсткості, що позначається на зменшенні  $T_{скл}$  кополімерів порівняно з відповідними гомополімерами.

Таблиця 4.4

Молекулярні маси та температури склування стирилхінолінвмісних полімерів

Полімер	Мольне співвідношення в кополімері	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	$T_{\text{скл}}$
П1	-	14700	28100	1,9	-
П2	-	14500	24800	1,7	185
П3	-	16000	31000	1,93	184
П4	-	15900	31400	1,98	178
П5	-	18900	33000	1,74	190
П6	-	20500	33200	1,61	189
П8	-	11000	21000	1,91	182
К1	1:2,7	11700	16900	1,45	156
К2	1:2,8	13600	25000	1,83	-
К3	1:2,6	15000	22000	1,46	155
К4	1:2,95	20500	33200	1,61	159
К5	1:2,9	18600	36000	1,94	160
К6	1:3	17000	32100	1,89	151
К8	1:2,5	15000	23000	1,53	153

#### 4.3. Визначення констант кополімеризації $r_1$ і $r_2$ стирилхінолінвмісних мономерів при кополімеризації з ММА

Розвиток сучасних інформаційних технологій потребує розробки наукових основ створення нових поліфункціональних матеріалів. Велике значення серед таких сполук мають полімерні фотохромні матеріали, які можна отримати не тільки простим змішуванням полімеру із фотохромним додатком, але і хімічним введенням фотохромних груп в склад макроланцюгів. У зв'язку з цим виникає потреба синтезу нових мономерів та кополімерів, а також встановлення залежностей між складом кополімеру та вихідною сумішшю мономерів [65, 67, 68].

Важливими характеристиками, які дозволяють прогнозувати умови синтезу кополімерів заданого складу та будови є константи кополімеризації  $r_1$  і  $r_2$ , які є

відношенням констант швидкостей приєднання до активного центру «свого» та «чужого» мономерів, тобто характеризують вибірковість реакцій росту. Користуючись константами кополімеризації  $r_1$  і  $r_2$  можна використовуючи схему Алфрея-Прайса визначити величину ( $Q$ ), яка характеризує ступінь супряження подвійного зв'язку мономеру з іншими групами в його молекулі, і полярність мономера ( $e$ ), що визначає електроннодонорний (тоді  $e$  – негативна величина) або електронноакцепторний (тоді  $e$  – позитивна величина) характер замісників при подвійному зв'язку мономеру [69-72].

Полімеризаційну активність нових стирилхінолінвмісних метакрилових мономерів було вивчено на прикладі мономерів **M1**, **M3**, **M8**.

Таблиця 4.5

Параметри полімеризації мономерів **M1**, **M3**, **M8** з MMA, розраховані за методом Файнмена-Росса

Мономер	Зразок	$f=M_1/M_2$	$F=m_1/m_2$	$f^2/(1-f)^2 \times (1-F)/F$	$f(1-2F)/(1-f)F$
<b>M3</b>	1	0,25	0,29	0,2720	0,4828
	2	0,33	0,35	0,4505	0,4222
	3	0,5	0,45	1,2222	0,2222
	4	0,67	0,54	3,2099	-0,2876
	5	0,75	0,6	6	-1
<b>M1</b>	1	0,25	0,33	0,2256	0,3434
	2	0,33	0,39	0,3794	0,2778
	3	0,5	0,49	1,0408	0,0408
	4	0,67	0,58	2,7287	-0,5355
	5	0,75	0,64	5,0625	-1,3125
<b>M8</b>	1	0,25	0,32	0,2361	0,375
	2	0,33	0,38	0,3958	0,3111
	3	0,5	0,48	1,0833	0,0833
	4	0,67	0,575	2,7852	-0,5064

$M_1$ : мольна частка мономерів **M1, M3, M8** в реакційній суміші;  $M_2$ : мольна частка мономеру MMA в реакційній суміші;  $m_1$ : мольна частка мономерів **M1, M3, M8** в кополімері;  $m_2$ : мольна частка мономеру MMA в кополімері.

Кополімеризацію проводили протягом 7-15 хвилин для досягнення конверсії 5-10%, в 10%-х розчинах ДМФА при 80 °С в присутності АІБН, в атмосфері аргону. Полімери висаджували в етанол. Очищення полімеру проводили переосадженням з ДМФА в етанол. Полімери висушували у вакуумі при 40 °С. Склад кополімерів визначали за допомогою ПМР спектрів.

На рисунку 4.5 зображено «миттєвий» склад кополімеру, де  $F_1$  – мольна частка модельного мономерів **M1, M3, M8** в кополімері,  $f_1$  – мольна частка модельного мономеру **M1, M3, M8** в мономерній суміші.

Відносні константи кополімеризації  $r_1$  та  $r_2$  розраховували за методом Файнмена-Росса [73] (рис. 4.6), за яким рівняння  $y = r_2 - r_1 \cdot x$  розв'язується графічно. Для розв'язання будують пряму в координатах  $x - y$ , де  $x = (f^2 / (1-f)^2) \cdot (1-F) / F$  та  $y = f(1-2F) / (1-f)F$ , відповідно. Значення  $r_2$  знаходять за відрізком, що відсікається, а тангенс кута нахилу прямої до осі  $x$  дорівнює значенню  $r_1$ . Отримані результати наведено в таблиці 4.5.

Для обрахунку констант полімеризації  $r_1$  і  $r_2$  розрахунковим методом використовували рівняння складу кополімеру:

$$[M_1]/[M_2] \times ([m_2]/[m_1] - 1) = -r_1 \times ([M_1]/[M_2])^2 \times [m_2]/[m_1] + r_2,$$

$$\text{де } y = [M_1]/[M_2] \times ([m_2]/[m_1] - 1) \text{ і } x = ([M_1]/[M_2])^2 \times [m_2]/[m_1]$$

Відносні константи кополімеризації  $r_1$  та  $r_2$  визначені розрахунковим методом представлені у таблиці 4.6.

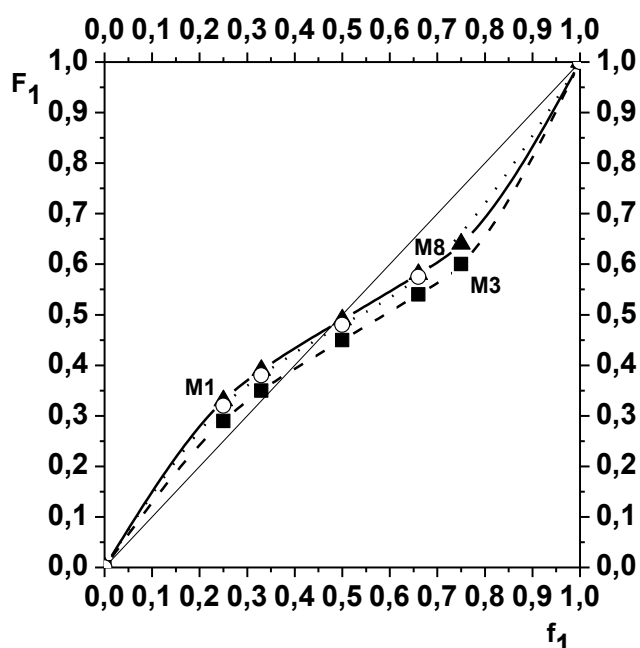


Рис. 4.5 «Миттєвий» склад кополімеру  $F1$  (мольна частка мономерів **M1**, **M3**, **M8** в кополімерах) в залежності від складу мономерної суміші  $f1$  (мольна частка мономерів **M1**, **M3**, **M8** у вихідній суміші мономерів).

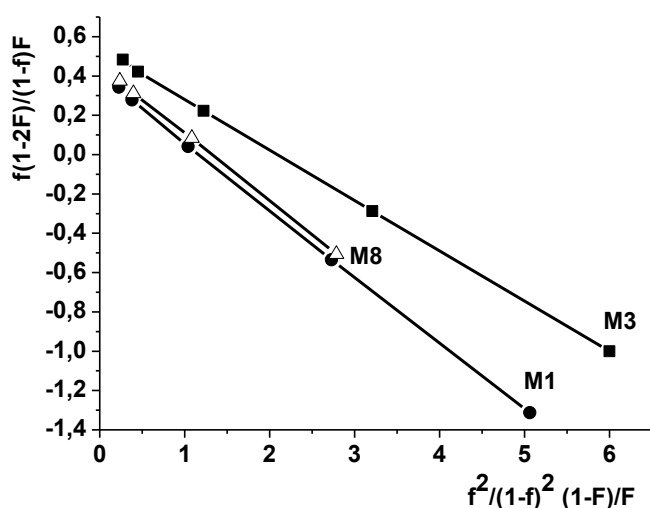


Рис. 4.6 Графік для визначення констант  $r_1$  та  $r_2$  за методом Файнмена-Росса для кополімеризації мономерів **M1**, **M3**, **M8** з **MMA**.

Дані параметри практично збігаються з отриманими даними за методом Файнмена-Росса. Далі, за одержаними значеннями сталих кополімеризації були розраховані параметри  $Q$  (резонансний фактор) та  $e$  (полярний фактор) схеми Альфрея-Прайса за рівняннями:

$$r_1 = Q_1/Q_2 \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$$

$$r_2 = Q_2/Q_1 \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$$

Для **MMA** брали наступні значення параметрів:  $Q=0,74$  та  $e=0,4$  [74]. Одержані значення параметрів наведено в таблиці 4.6.

Таблиця 4.6

Відносні константи кополімеризації  $r_1$  та  $r_2$ , а також параметри активності  $Q$  та полярності  $e$  в системі М1:ММА, М3:ММА, М8:ММА

Мономер	Метод		Розрахунковий метод		$r_1 \times r_2$	$1/r_2$	$Q$	$e$
	Файнмена-Росса		$r_1$	$r_2$				
<b>М1</b>	0,34	0,41	0,34±0,004	0,41±0,011	0,14	2,44	3,16	1,80
<b>М3</b>	0,26	0,55	0,25±0,004	0,55±0,014	0,14	1,82	2,37	1,80
<b>М8</b>	0,33	0,44	0,33±0,004	0,44±0,006	0,15	2,27	2,91	1,79

Як видно з таблиці 4.6, значення зворотної константи  $1/r_2$ , показує, що мономери **М1**, **М3**, **М8** активно приєднуються до радикала ММА. Значення добутку  $r_1 \times r_2$  говорить про значну схильність метакрилоксистирилхінолінів до чергування з ланками ММА. Значення параметру  $Q$  корелює зі значенням  $1/r_2$ .

Одержані данні свідчать про можливість отримання кополімерів нових метакрилатів з вініловими мономерами бажаного складу.

#### 4.4 Експериментальна частина

##### 4.4.1 Методика дилатометричного дослідження кінетики радикальної термоініційованої полімеризації

Дилатометричний метод базується на вимірюванні об'єму реакційної суміші під час полімеризації мономерів. Утворення полімеру пов'язано із збільшенням густини і, відповідно, із зменшенням об'єму реакційної суміші, яке проходить по мірі перетворення мономеру в полімер.

Дилатометр об'ємом близько 3,5 мл (константа дилатометра 0,0111 мл – одна поділка катетометра) виготовлений з термостійкого скла калібрували заздалегідь. Відкалібрований дилатометр вміщували в «сорочку», що була термостатована та

з'єднана з ультратермостатом УТ-15 (термостатуюча рідина – дистильована вода). Нестабільність робочої температури не перевищувала  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Температура води в сорочці, контролювалась за допомогою термометру типу ТЛ-6 з точністю до  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  з врахуванням поправки, що вказана в атестаті. Виміри контракцій робили за допомогою катетометру «КМ-6» з точністю до 0,001мм. Виміри часу робили за допомогою секундоміру. Похибка вимірювань за 30 хвилин не перевищувала 1 секунди.

У пікнометрі на 5 мл готували розчин мономеру, куди вміщували 0,35 г мономеру та 1% від маси мономеру ініціатора (АІБН). При  $20^\circ\text{C}$  вміст пікнометру доводили до риски ДМФА. Розчин за допомогою довгої скляної лійки переносили в дилатометр. Дилатометр приєднували до вакуумного насосу та до балону з аргоном через трьохходовий кран, вміст дилатометру спочатку вакуумували, а потім заповнювали аргоном. Даний процес проводили тричі.

Підготовлений дилатометр термостатували при  $20^\circ\text{C}$  і брали за допомогою катетометру відрахунок за меніском та найближчою рискою. Після цього дилатометр вставляли у сорочку, що термостатувалась, з необхідною робочою температурою та за допомогою катетометру спостерігали за розширенням розчину в дилатометрі. Коли стовпчик рідини зупинявся, включали секундомір. Відрахунки проводили через певні інтервали часу (в залежності від розміру контракції).

Після останнього відрахунку дилатометр виймали з сорочки та переносили в крижану воду. Вміст дилатометру кількісно переносили в стакан з осаджувачем. Осад відстоювали, фільтрували через завчасно зважений скляний фільтр (16 пор) та сушили у вакуум-сушильній шафі при  $40^\circ\text{C}$  до постійної ваги. За виходом полімеру, який визначили гравіметрично, далі вели розрахунок конверсії в часі експерименту.

#### **4.4.2 Розрахунок складу кополімерів за даними ПМР-спектроскопії**

Склад стирилхінолінвмісних кополімерів було записано на спектрометрі «Mercury-400», у ДМСО- $d_6$  відносно тетраметилсилану. Метод ПМР є досить простим та точним методом для визначення складу кополімеру. Розподіл

відповідних піків в ПМР спектрі дозволяє точно оцінити вміст кожного мономерного фрагменту, вбудованого в полімерний ланцюг. Загальну методику для визначення складу кополімеру наведено в роботі [75].

Сигнали ароматичних та гетероциклічних протонів фрагменту мономеру знаходяться у вигляді мультиплетів в інтервалі 6,9–8,35 м.ч. Сигнали естерних метильних протонів в фрагменті MMA проявляються в ПМР спектрі полімеру в області 3,8 м.ч. Інші сигнали – метил та метиленові протони в фрагментах мономеру та MMA – знаходяться в межах 1,1 – 2,2 м.ч. Мольна частка стирилхінолінвмісного мономеру і MMA в кополімері була визначена з співвідношення інтегральної площі ароматичних та –CH=CH– протонів стирилхінолінвмісного мономеру, 6,9-8,35 м.ч., естерних метильних протонів в області 3,8 для MMA [76]:

$$M3 : MMA = \frac{\text{Інтегральн а площа ароматични х протонів 6.9 - 8.35 м.ч.}}{12} \cdot \frac{\text{Інтегральн а площа 3.8 м.ч.}}{3}$$

#### **4.4.3 Визначення молекулярних мас та температур склування стирилхінолінвмісних полімерів**

Молекулярні маси синтезованих полімерів визначали за допомогою гел-проникної хроматографії (ГПХ). Використано детектори Spectra SYSTEM RI-150 та SYSTEM UV2000. Як елюент використовували тетрагідрофуран (ТГФ). Швидкість потоку 1 мл/хв при температурі 35 °С. Стандартом калібрування слугував полістирол ( $580-4,83 \times 10^3$  г/моль).

Температури склування одержаних полімерів досліджували методом диференційної скануючої калориметрії (ДСК) на диференційному скануючому калориметрі DSC Q20 в струмені азоту. Нагрівання проводили до температури 160°C з наступним охолодженням до 20 °С. Для визначення значень температур склування ( $T_{\text{скл}}$ ) застосовували два цикли нагрів-охолодження. Швидкість нагріву складала 10 °С /хв.

### **Короткі висновки**

Отже, стирилхінолінвмісні метакрилові мономери здатні як до гомо-, так і до кополімеризації, які відбуваються з достатньою швидкістю і проходять до високих конверсій. Показано, що, в цілому, збільшення електроноакцепторності замісника в бензольному кільці зменшує швидкість процесу полімеризації.

## РОЗДІЛ 5

### ТЕРМОСТАБІЛІЗАЦІЙНІ ТА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ 8-ГІДРОКСИСТИРИЛХІНОЛІНУ

При експлуатації полімерних матеріалів виникає багато проблем, пов'язаних з їх старінням у результаті впливу природних чинників – УФ-опромінення, високих температур, радіації, біодеструкції тощо. Запобігти цим факторам можна завдяки введенню стабілізаторів різними методами [77], наприклад, у вигляді механічних сумішей [78]. Такі системи нерівноважні, через деякий час розшаровуються, стабілізатори можуть з них випаровуватись або вимиватись.

Створення високоефективних внутрішньо-молекулярних мономерів-стабілізаторів, які введено в полімерні ланцюги у невеликих кількостях під час синтезу основного полімеру – новий підхід в отриманні полімерних матеріалів, стійких до дії тепла та інших факторів. Постійне розширення областей використання полімерних матеріалів, підвищення вимог до їх експлуатаційних характеристик, економічності та екологічної чистоти ставить завдання ефективної стабілізації полімерних матеріалів. Окремий розділ науки про старіння (втрату вихідних властивостей) та стабілізацію полімерних матеріалів становлять дослідження в галузі високотемпературної термостабілізації полімерів. У цій області не можуть бути використані загальні прийоми, які поширені при стабілізації нетермостійких полімерів [79].

Важливими аспектами дії стабілізаторів є інгібування ланцюгових реакцій розкладу полімерів шляхом дезактивації активних центрів в елементарних реакціях процесу деструкції, дезактивація вільних радикалів, руйнування гідропероксидів (що утворюються при окисленні) та дезактивація домішок шляхом їх зв'язування у стабільні комплекси.

Вибір стабілізаторів, що ефективні до 200-260°C, достатньо різноманітний. Однак при більш високих температурах «низькотемпературні» стабілізатори типу фенолів, амінів і т. п. часто випаровуються або самі перетворюються на ініціюючі агенти, що призводить до обмеження вибору стабілізаторів для таких умов.

Очевидно, речовини, які мають як фенольні, так і амідні групи, повинні діяти досить ефективно як внутрішні термостабілізатори. Однак, на відміну від стабілізації звичайних полімерів, механізм якої добре вивчений, для стабілізації термостійких матеріалів поки що не сформульовані загальні теоретичні підходи, які дозволять помітно продовжити «життя» таких полімерів, що «працюють» при підвищених температурах.

Слід зазначити, що на ефективність звичайних стабілізаторів суттєво впливає їх леткість, здатність до екстрагування та сумісність з полімером. Тому перспективним вважається використання високомолекулярних антиоксидантів, а також стабілізаторів та антиоксидантів, хімічно пов'язаних з полімером, стабільність якого необхідно підвищити. Метод хімічного зв'язування антиоксидантів з макромолекулами полімеру забезпечує одержання стабілізованого матеріалу без додаткового введення інгібіторів окиснення. Однак реалізація такого методу стабілізації – складна технологічна задача. Зміна природи полімера-носія, антиоксиданта і типу зв'язку полімер-антиоксидант (азометинова, складно-ефірна, амінна, гідразидна) дає можливість регулювати швидкість відщеплення антиоксиданта від полімера.

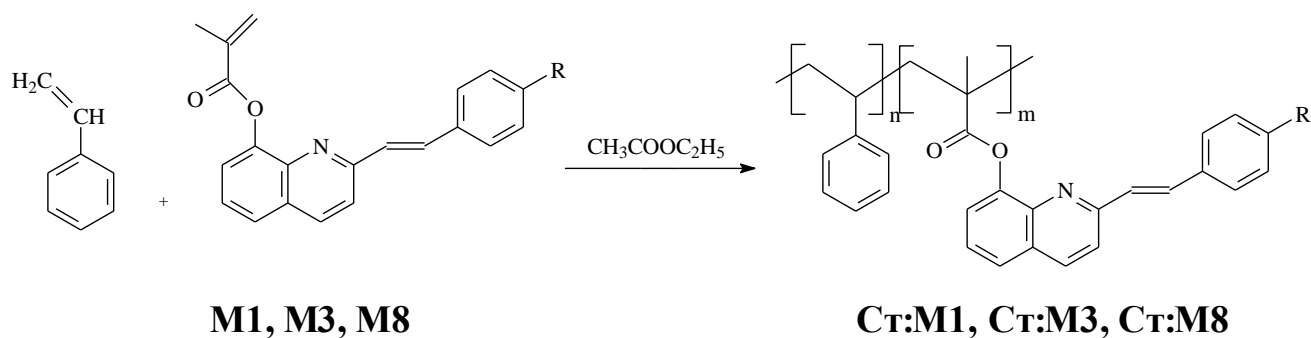
Речовини, що містять амідні та імідні групи, діють досить ефективно як внутрішні термостабілізатори. Розроблено кополімери стиролу з нонілметакрилатом (СТ-НМА), леговані, наприклад, ациламіно-фенілметакрилатами, що використовуються як електроночутливі шари в мікроелектронних приладах. У роботах [80-81] було показано, що імідофенілметакрилати мають підвищену термостабілізуючу дію у порівнянні з ациламінофенілметакрилатами. Ці мономери знайшли використання як внутрішньоланцюгові термостабілізатори кополімерів, що застосовуються в приладах для мікроелектроніки.

Практичний інтерес мають дослідження закономірностей термічного та термоокиснювального піролізу «легованих» кополімерів в залежності від хімічної будови введених модифікуючих ланок, оскільки це дає можливість виявити температурні діапазони практичного використання матеріалу.

Питання про термостабільність полімерів та пошуки шляхів її підвищення існують завжди, тому що виникають на кожній стадії існування полімерних матеріалів – при їх виробництві та зберіганні, при переробці у вироби та подальшому використанні. Розвиток виробництва стабілізаторів нерозривно пов'язаний з розвитком виробництва полімерів і має велике значення для науково-технічного прогресу та економічного потенціалу країни. Дослідження в області старіння та стабілізації полімерів, зокрема полістиролу (ПС), який широко застосовується в різних галузях промисловості, є актуальним завданням і має практичне спрямування на пошук нових ефективних та економічних стабілізаторів [82-84].

### 5.1 Термостабілізаційні властивості мономерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну

Полістирол (ПС) та його модифіковані зразки з 3% (моль) додатку були одержані радикальною термоініційованою полімеризацією (вихід полімерів складав 7-24%). Полімеризація відбувалася за схемою:



де R = OCH<sub>3</sub> (1), H (3), NO<sub>2</sub> (8)

Схема 5.1

Термостабільність ПС та модифікованих зразків (Ст:М1, Ст:М3, Ст:М8) вивчали методом динамічного термогравіметричного аналізу. Виділення або поглинання тепла, якими супроводжуються процеси деструкції, вивчали за допомогою диференційно скануючої калориметрії.

Було досліджено вплив наступних додатків на термостабільність полістиролу – 2-[2-(4-метоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M1**), 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M3**), 2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (**M8**).

Фрагменти термогравіметричних (ТГ) кривих термоокиснювальної деструкції полістиролу (ПС) та його легованих зразків, представлено на рисунку 5.1.

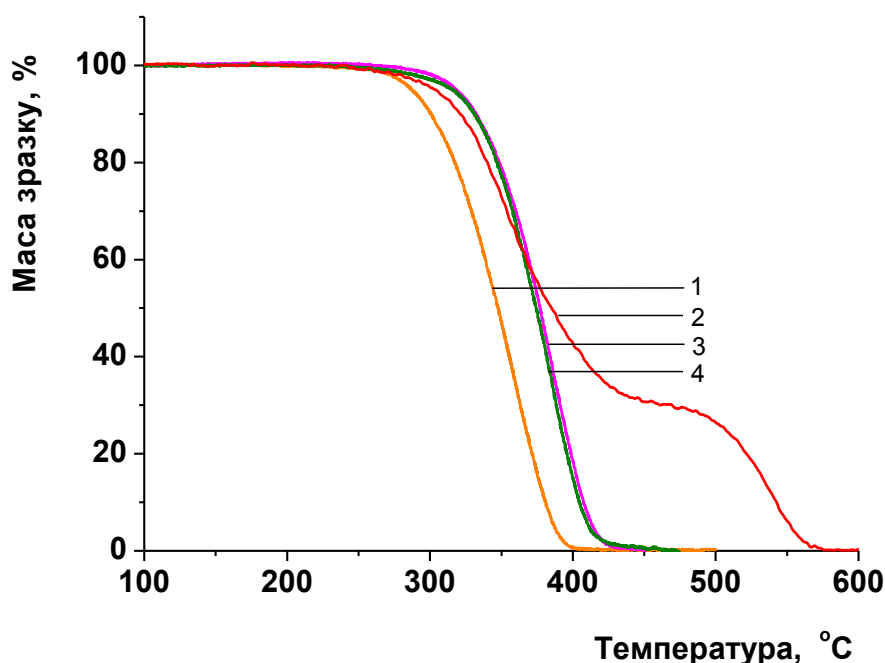


Рис. 5.1 Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря: 1 – ПС, 2 – Ст:М8, 3 – Ст:М3, 4 – Ст:М1.

На рисунку 5.1 наведено фрагменти термогравіметричних (ТГ) кривих для полістиролу та його легованих зразків. Видно, що зразки з додатками мономерів **M1** та **M3** починають деструктувати при температурі майже на 30°C більшій, ніж нестабілізований полістирол і їх деструкція відбувається однаково, а зразок з додатком мономера **M8** деструктує з набагато меншою швидкістю, ніж нестабілізований полістирол (при досягненні 340°C нестабілізований зразок втрачає 40% маси, а стабілізований – тільки 20%).

В порівнянні з новими стирилхінолінвмісними легованими зразками, ковалентно введений в ПС додаток м-АМАФМА, при введенні 3% моль не змінює

характер термоокиснювальної деструкції ПС, але впливає на характеристичні температури процесу: різниця між значеннями  $T_{\text{поч.}}$  для ПС-м-АМАФМА і не модифікованого ПС складає  $25^{\circ}\text{C}$  [85].

У роботі [85] також було досліджено, що введення таких додатків як п-МАФМА, м-НФТІФМА, п-ЕНДФМА, п-АНТРІФМА, помітно впливає на термостабільність ПС. Вони зсувають  $T_{\text{поч.}}$  деструкції ПС в бік більш високих температур на  $8^{\circ}\text{C}$ . Ця група додатків проявляє уповільнюючу дію на швидкість деструкції ПС, ефективність якої зростає в ряду п-МАФМА < п-АНТРІФМА < м-НФТІФМА < п-ЕНДФМА.

Таким чином, нові стирилхінолінвмісні мономери при їх ковалентному введенні в полістирол виступають ефективними інгібіторами або уповільнювачами процесу його термоокиснювальної деструкції і можуть використовуватись як термостабілізатори.

## **5.2 Нелінійно-оптичні властивості полімерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну**

Органічні та полімерні нелінійно оптичні (НЛО) матеріали постійно викликають великий інтерес завдяки ряду переваг, у порівнянні з неорганічними речовинами, такими як великий нелінійний оптичний коефіцієнт, надшвидкісний відгук, смуга широкої відповіді, високе порогове значення оптичного пошкодження та легка комбінація і модифікація. Як правило, НЛО матеріали повинні мати комплекс характеристик: НЛО активність, високу оптичну прозорість та термічну стійкість. Проектування та синтез нових хромофорів є важливою задачею для створення полімерних матеріалів з НЛО властивостями [86-93].

Нелінійна оптика вивчає явища, які виникають внаслідок зміни оптичних властивостей матеріалу при дії світла [94-99].

Нелінійно-оптичні матеріали відіграють провідну роль у розвитку фотоніки. Для подальшого підвищення продуктивності оптичних приладів дослідники шукають матеріали з покращеними нелінійно-оптичними властивостями,

включаючи неорганічні напівпровідники, полімерні системи та органічні молекули [100].

У цьому розділі описуються результати досліджень НЛО відкликів другого та третього порядків для нових полімерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну, які потенційно можуть застосовуватись в нелінійно-оптичних пристроях.

Нелінійно-оптичні властивості вивчено для кополімерів **К3** та **К8**. Полімери синтезовано термоініційованою вільнорадикальною полімеризацією за аналогічною методикою синтезу стирилхінолінвмісних полімерів, яка описана в розділі 4.

Техніку «спін-коатінгу» [101] (рис. 5.2) було використано для приготування тонких плівок стирилхінолінових полімерів з контролем товщини, на скляній підкладці ВК7. Поливали полімерні плівки з 10% мас. розчину полімеру в 1,2-дихлоретані (швидкість обертання – 1000 об/хв). Перед нанесенням на скляну підкладку розчин фільтрували через мембранний фільтр з пористістю 400 нм. Одразу після поливу плівки витримували в вакуумній шафі при 50°C протягом 180 хвилин, щоб виключити будь-які залишки розчинника. Товщину плівок вимірювали профілометром (Dektak 6M Stylus Surface Profilometer, Veeco), яка складала 0,92  $\mu\text{m}$  для полімеру **К3** та 0,67  $\mu\text{m}$  для полімеру **К8**.

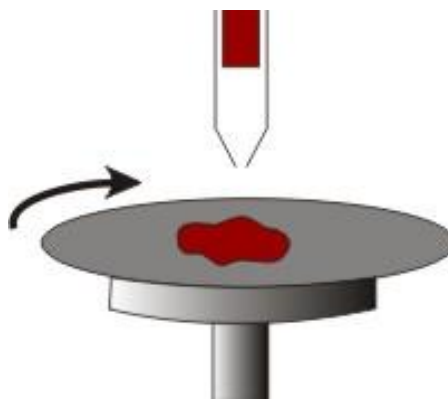


Рис. 5.2 Принцип формування плівок за методом «спін-коатінг».

НЛО дослідження проводили методом інтерфераційних смуг Мейкера. При цьому генерація другої гармоніки (ГДГ) та генерація третьої гармоніки (ГТГ) в досліджуваних зразках здійснювалася за допомогою 30 пс імпульсного лазера (YAG-Nd<sup>3+</sup>) з довжиною хвилі опромінення 1064 нм. Відомо, що для полімерів, що



Орієнтацію стирилхінолінового фрагменту необхідну для порушення центросиметричності системи хромофорів та збільшення нелінійного відклику генерації другої гармоніки проводили за допомогою техніки полінга [102]. Зразок нагрівали до температур близьких до температур склування  $T_{\text{скл}}$ , після чого прикладалося потужне постійне зовнішнє електричне поле, яке утворюється за допомогою коронарного розряду [103]. Далі в електричному полі, плівку охолоджували до кімнатної температури.

На рисунку 5.3 наведені кутові залежності ГДГ в полімерах **К3** (а) та **К8** (б) при *s-p* та *p-p* поляризаціях.

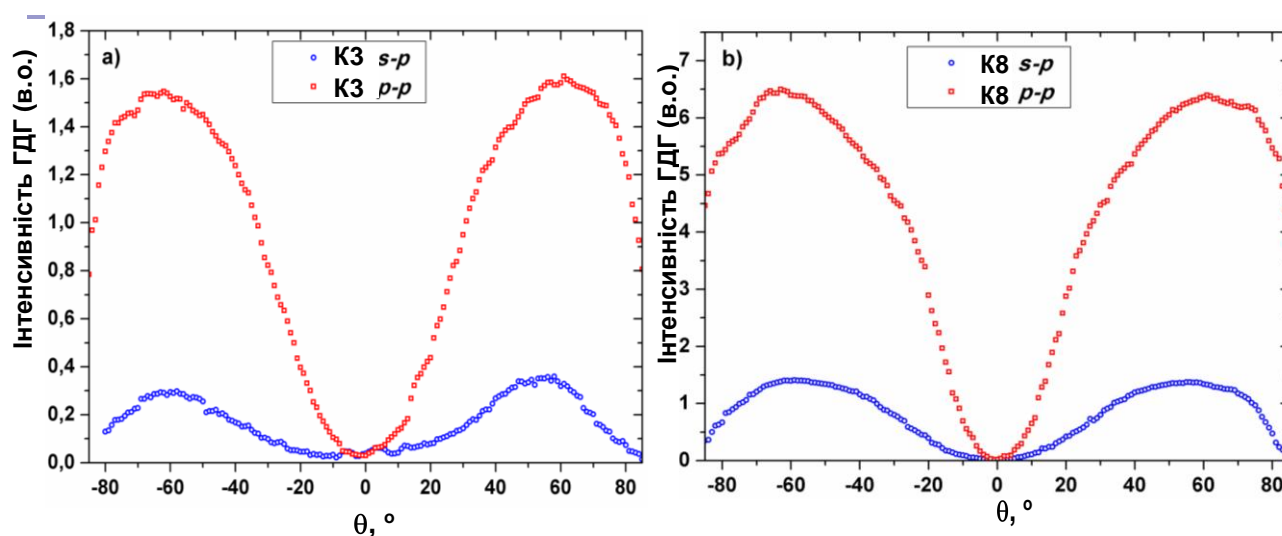


Рис. 5.3 Кутові залежності ГДГ в полімерах **К3** (а) та **К8** (б) при *s-p* та *p-p* поляризаціях.

Виміри проводились при різних конфігураціях поляризації збудження-детектування (*p-p*, *s-p*) після орієнтації стирилхінолінового фрагменту (рис. 5.3). Під час досліджень було виявлено достатньо повільний характер відповідних процесів релаксації-дезорієнтації хромофорів в часі після опромінення та орієнтації (рис. 5.4).

Високоінтенсивні сигнали відповідних НЛО-відкликів досліджуваних полімерних плівок також залишалися практично незмінними протягом довгого часу після завершення орієнтації хромофорів.

Вищі значення генерації другої гармоніки були одержані для кополімеру **К8**, який має електронно-акцепторний замісник в пара-положенні у порівнянні з

кополімером **К3** без замісника. Значення  $\chi^{(2)}$  для кополімеру **К8** є значно більшими за величину  $\chi^{(2)}$  для **К3** як у випадку *p-p* так і *s-p* поляризації. Слід відзначити, що нелінійно-оптичний відклик другого порядку для досліджених полімерів значно вищий саме при *p-p* поляризації. Збудження лазером при *p-p* поляризації вздовж дипольного моменту супроводжується кращим перерозподілом електронної густини в хромофорному стирилхіліновому фрагменті, ніж при поляризації перпендикулярно до дипольного моменту, що в свою чергу обумовлено тим що бічні фрагменти досліджуваного полімеру не мають *x*, *y*, *z* - складової диполя і відсутній просторовий перерозподіл електронної густини.

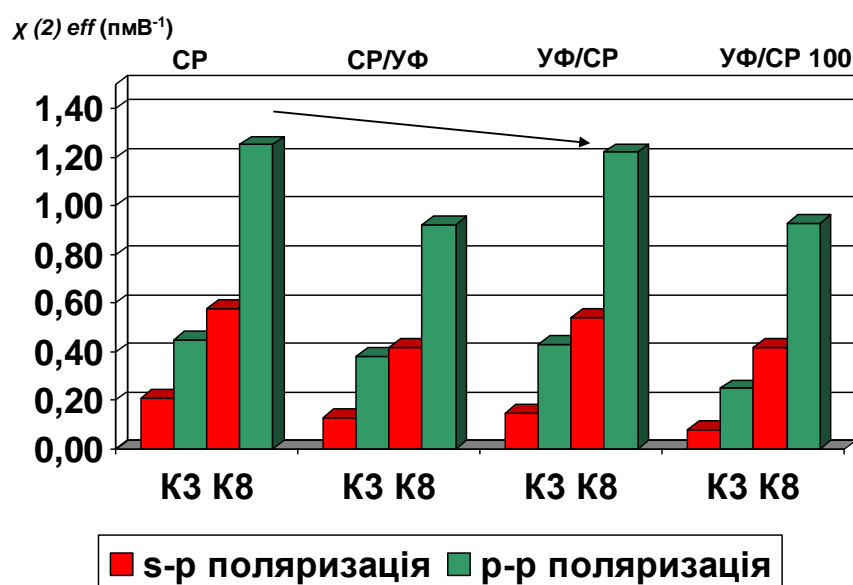


Рис. 5.4 Нелінійно-оптичної сприйнятливості другого порядку  $\chi^{(2)}$  кополімерів **К3**, **К8**. CP – після орієнтації хромофорів; CP/УФ – після орієнтації хромофорів та УФ-опромінення; УФ/CP – після УФ- опромінення та орієнтації хромофорів; УФ/CP 100 – після 100 годин релаксації.

Порівняльні вимірювання ГТГ методом Мейкера проводились між полімерами **К3** та **К8**, використовуючи ss-поляризацію, до та після опромінення на довжині хвилі 366 нм впродовж 20 хвилин (рис.5.5). Отримані значення наведено в таблиці 5.1.

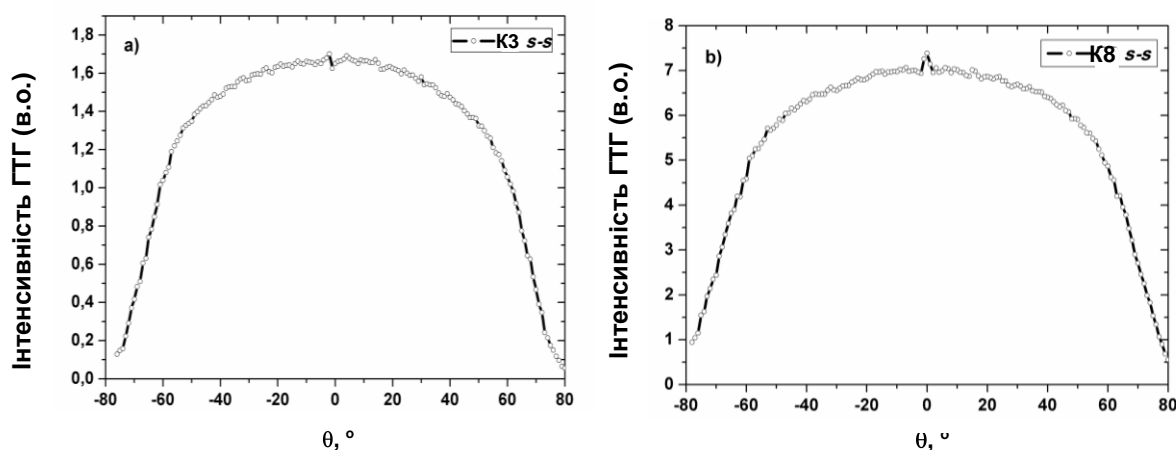


Рис. 5.5 Порівняння значень ГТГ для полімерів **К3** (а) та **К8** (б) за однакових експериментальних умов при ss-поляризації

Таблиця 5.1

Значення нелінійно-оптичної сприйнятливості третього порядку  $\chi^{<3>}$  кополімерів **К3** та **К8**.

Шифр сполуки	$\chi^{<3>}_{dec} (10^{-21} \text{ м}^2 \text{ Вт}^{-2})$	
	Без опромінення	Після УФ-опромінення
<b>К3</b>	3,98	1,34
<b>К8</b>	11,4	7,02

З даних  $\chi^{<3>}$  наведених в таблиці 5.1 видно, що найбільш ефективним для використання в нелінійній оптиці є кополімер **К8**, оскільки він має найвище значення генерації третьої гармоніки. Слід відзначити, що фотоіндукована *транс-цис* ізомеризація під дією УФ-опромінення зменшує відповідь генерації третьої гармоніки, що пов'язано з зміною делокалізації електронів в молекулі полімеру. Так само як у випадку генерації другої гармоніки нелінійно-оптична сприйнятливості третього порядку вища для стирилхінолінового фрагменту, який має електроноакцепторний замісник в пара-положенні у порівнянні з полімером **К3** без замісника. Як видно, змінюючи замісники у стирилхіноліновому фрагменті бічного ланцюга кополімеру вдається досягти оптимальної фоточутливості та значного

електрооптичного відклику. Такі кополімерні матеріали є перспективними для створення голографічних пристроїв.

### **5.3 Експериментальна частина**

#### **5.3.1 Методика синтезу полістиролу та кополімерів на основі стирилхінолінвмісних мономерів і стиролу**

В колбу об'ємом 100 мл зі зворотнім холодильником поміщали 50 мл етилацетату і 3 мл (0,0262 моль) свіжоперегнаного стиролу. Далі, до розчину додавали 1% від загальної маси мономерів ініціатору (АІВН). У випадку модифікованих зразків, додавали 3% моль додатку. Після повного розчинення компонентів вміст колби кип'ятили протягом 16 год. Реакційну суміш упарювали до 25 мл загального об'єму, охолоджували до кімнатної температури і висаджували в 50 мл ізопропанолу. Полімерні зразки відфільтрували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в ізопропанол та висушували до постійної маси у вакуумі. Вихід для Ст:М1 24%, для Ст:М3 – 20%, для Ст:М8 – 7%.

#### **5.3.2 Термогравіметричні дослідження**

Термогравіметричні дослідження проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60Н. Зразки нагрівали на повітрі зі швидкістю 10°C/хв від кімнатної температури до 600 °С. Як стандартний матеріал для порівняння використовувався  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Наважки полімерів становили 2-5 мг.

#### **5.3.3 Метод Мейкера для вимірювання ГДГ/ГТГ**

Нелінійно оптичний відклик другого та третього порядку було вивчено методом Мейкера генерації другої та третьої гармонік (ГДГ/ ГТГ) [104]. Загальну схему установки для вивчення нелінійно-оптичних властивостей одержаних сполук

наведено на рисунку 5.6. Джерелом випромінювання слугував лазер Nd: YAG / YVO4 з блокуванням режиму з частотою 1064 нм із тривалістю імпульсу 30 ps та частотою повторення 10 Гц. Інтенсивність випромінювання лазерного імпульсу у пучку мала гаусівський розподіл у просторі. Лазерний пучок фокусувався за допомогою лінзи з фокусною відстанню 250 мм, при цьому фокус знаходився не на самому зразку з метою уникнення його руйнування. Діаметр пучка на півці становив 0,4 мм, а інтенсивність нанесеного лазера становила від 1 до 10 ГВт/см<sup>2</sup>. Стадія обертання з роздільною здатністю 0,5° із змонтованим зразком дозволила змінювати кут падіння. Після проходження зразка було використано фільтр KG3, щоб відрізати лазерний промінь перед фотоелектронним помножувачем.

Забезпечення насиченості детектора запобігали за допомогою фільтрів лінійної нейтральної щільності, значення витратності яких враховано під час обробки даних. Сигнали другої та третьої гармоніки були виявлені трубкою фотопомножувача (модель: HAMAMATSU R1828-01) та оброблено комп'ютером. Інтерференційний фільтр FL532 нм (або FL355 нм) використовувався для вибору потрібної довжини хвилі світла. Поляризація другої та третьої гармонік контролювалася поляризатором, розташованим перед фотоелектронним помножувачем. Вимірювання інтенсивності сигналу другої та третьої гармонік як функції кута падіння виконувалися на загальну кількість 20 лазерних імпульсів для кожного кутового положення проби. Нарешті, так звані смуги Мейкера [105] були отримані і записані шляхом обертання зразка навколо вертикальної осі.

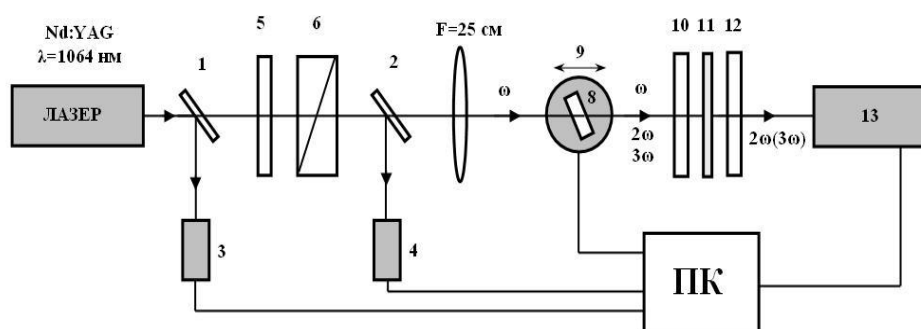


Рис. 5.6 Загальна схема установки для вимірювання ГДГ та ГТГ: 1,2 – розділювачі лазерного пучка; 3,4 – фотодіоди; 5 – півхвильова пластинка; 6 – поляризатор Глана; 7 – лінза; 8 – зразок; 9 – поворотний столик; 10 – фільтри;

11 – інтерференційний фільтр; 12 – поляризатор; 13 – фотоелектронний помножувач; ПК – персональний комп'ютер

### **Короткі висновки**

У розділі описано результати досліджень нелінійно-оптичних відгуків другого та третього порядку нових полімерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну з метою їх подальшого застосування як оптичних перемикачів, модуляторів, пристроїв для процесів частотного змішування, оптичних датчиків, інтегральних оптичних схем для телекомунікацій та оптичних обчислень, а також для запису та зберігання інформації. Експериментально було доведено, що кополімер із стирилхіноліновим хромофором, який має нітро- групу у пара-положенні, проявляє вищі значення НЛО відгуку ГДГ та ГТГ у порівнянні з кополімером без замісника в хромофорному фрагменті.

Також було досліджено термостабілізуючу дію нових метакрилових стирилхінолінвмісних мономерів на полістирол, і виявлено, що нові мономері при їх ковалентному введенні виступають ефективними інгібіторами та уповільнювачами термодеструкції полістиролу на повітрі.

## ВИСНОВКИ

Дисертацію присвячено новим мономерам та полімерам на основі 8-гідроксистирилхіноліну як перспективним об'єктам для запису та збереження інформації, а саме:

1. Синтезовано, підбрано оптимальні шляхи синтезу, доведено будову та спектрально охарактеризовано похідні стирилхінолінів, 8 нових метакрилових мономерів, гомополімери та кополімери на їх основі.

2. Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилатів в радикальній полімеризації показали, що нові мономери активно гомополімеризуються за обраних умов експерименту та кополімеризуються з вініловими мономерами. Доведено, що швидкість процесу полімеризації, в цілому, корелює з електронодонорністю замісника в бензольному ядрі мономеру.

3. Дослідження фотохімічних властивостей синтезованих полімерів показали, що вони здатні до зворотної *транс-цис-транс* ізомеризації під дією УФ опромінення. Визначено, що швидкість реакції фотоізомеризації корелює з електронодонорністю замісника в бензольному ядрі.

4. Дослідження нелінійно-оптичних властивостей тонких плівок полімерів за допомогою методики Мейкера показали, що нові поліметакрилати з стирилхінолінвмісними фрагментами мають нелінійно-оптичні відклики другого та третього порядку які залежать від замісника в стирилхіноліновому фрагменті. Показано, що *транс-цис* фотоізомеризація стирилхінолінового фрагменту змінює нелінійно-оптичні сприйнятливості другого та третього порядку нових полімерів, що є перспективним для оптоелектроніки та нелінійної оптики.

5. Досліджено термостабілізуючу дію додатків стирилхінолінових мономерів на полістирол. Показано, що нові мономери при їх ковалентному введенні виступають ефективними інгібіторами та уповільнювачами термодеструкції полістиролу на повітрі.

**СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Musiol R. Investigation the activity spectrum for ring-substituted 8-hydroxyquinolines / R. Musiol, J. Jampilek, E.J. Nycz, M. Pesko, J. Carroll, K. Kralova, M. Vejsova, J. O'Mahony, A. Coffey, A. Mrozek, J. Polanski // *Molecules*. – 2010. – 15. – P. 288–304.
2. Fei Mao et al. New multi-target-directed small molecules against Alzheimer's disease: a combination of resveratrol and clioquinol / Fei Mao, Jun Yan, Jianheng Li, Xian Jia, Hui Miao, Yang Sun, Ling Huang, Xingshu Li // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2014. – 12. – P. 5936–5944.
3. Mekouar K. et al. Styrylquinoline derivatives: a new class of potent HIN-1 integrase inhibitors that block HIV-1 replication in CEM cells / K. Mekouar, J.-F. Mouscadet, D. Desmaele, F. Subra, H. Leh, D. Savoure, C. Auclair, J. d'Angelo // *Journal of Medical Chemistry*. – 1998. – 41. – P. 2846–2857.
4. Yoo H. et al. Synthesis of styrylbenzofuran derivatives as styrylquinoline analogues for HIV-1 integrase inhibitor / Jae Yeol Lee, Jang Hyun Park, Bong Young Chung, Yong Sup Lee // *Il Farmaco*. – 2003. – 58. – P. 1243–1250
5. Chang F.-S., Chen W. Synthesis and antiproliferative evaluations of certain 2-phenylvinylquinoline (2-styrylquinoline) and 2-furanilvinylquinoline derivatives / F.-S. Chang, W. Chen, C. Wang, C.-C. Tzeng, Y.-L. Chen // *Bioorganic & Medical Chemistry*. – 2010. – 18. – P. 124–133.
6. Mrozek-Wilczkiewicz A., Musiol R. Investigation the anti-proliferative activity of styrylazanaphthalenes and azanaphthalenediones / A. Mrozek-Wilczkiewicz, R. Musiol, D. Kalinowski, J. Finster et al. // *Bioorganic & Medical Chemistry*. – 2010. – 18. – P. 2664–2671.
7. Musiol R. Antifungal properties of new series of quinoline derivatives / R. Musiol, J. Jampilek, V. Buchta, L. Silva, H. Niedbala // *Bioorganic & Medical Chemistry*. – 2006. – 14. – P. 3592–3598.
8. Musiol R. Investigation biological activity spectrum for novel quinoline analogues / R. Musiol, J. Jampilek, Kralova K., D. Richrdson, D. Kalinowski, B. Podeszwa, J. Finster,

- Niedbala H., Palka A., Polanski J. // *Bioorganic & Medical Chemistry*. – 2007. – 15. – P. 1280–1288.
9. Rubtsov M.V. Derivatives of 2-Styrylquinoline / M.V. Rubtsov, G.N. Pershin, N.A. Yanbuktin, L.A. Pelenitsina, T.J. Gurevich, N.A. Novitskaya, S.N. Milovanova, S.A. Vichkanova // *Journal of Medical Chemistry*. – 1959. – Vol. 2. – 2. – P. 113–131
10. Podeszwa B. Investigating the antiproliferative activity of quinoline-5,8-diones and styrylquinolinecarboxylic acids on tumor cell lines / B. Podeszwa, H. Niedbala, J. Polanski, R. Musiol, D. Tabak, J. Finster, K. Serafin // *Bioorganic & Medical Chemistry*. – 2007. – 17. – P. 6138–6141.
11. Mekouar K. Styrylquinoline Derivatives: A New Class of Potent HIV-1 Integrase Inhibitors That Block HIV-1 Replication in CEM Cells / K. Mekouar, J.-F. Mouscadet, D. Desmaele, F. Subra, H. Leh, D. Savoure, Ch. Auclair and J. D'Angelo. // *Journal of Medical Chemistry*. – 1998. – Vol. 41. – P. 2846–2857.
12. Fedorova O.A. Synthesis of Novel Stilbene Ligands Containing a 15-Crown-5 Ether Moiety / O. A. Fedorova, E. N. Andryukhina, M. M. Mashura, S. P. Gromov // *ARKIVOC*. – 2005. – Vol. 15. – P. 12–24.
13. Harms A.E.. An Efficient Synthesis of 2-Quinoxalinecarboxylic Acid // *Organic Process Research & Development*. – 2004. – Vol. 8. – P. 666–669.
14. Андрюхина Е.Н. и др. Синтез и строение краунсодержащих гетарилфенилэтенон на основе азинов // *Известия Академии Наук, Серия химия*. – 2005. – P. 1650–1659.
15. Phillips A.P. Condensation of Aromatic Aldehydes with  $\alpha$ -Picoline Methiodide // *Journal of Organic Chemistry*. – 1947. – Vol. 12. – P. 333–341.
16. Gulakova E. Synthesis and Structure of Styryl-Substituted Azines / E. Gulakova, A. Sitin, L. Kuz'mina, O. Fedorova // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2011. – Vol. 47. – 2. – P. 245–252
17. Budyka M.F. Molecular logic gates based on 2-styrylquinoline derivatives / M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, and V. M. Lee *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. – 2008. – Vol. 57. – 12. – P. 2586–2591.

18. Li V.M. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of 2-Styrylquinolines in the Presence of Zinc Chloride / V.M. Li, T.N. Gavrishova, M.F. Budyka // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2012. – Vol. 48. – 6. – P. 823–828.
19. R. Musiol. An Efficient Microwave-Assisted Synthesis of Structurally Diverse Styrylquinolines / R. Musiol, B. Podeszwa, J. Finster, H. Niedbala, J. Polanski // *Monatshefte für Chemie, Chemical Monthly*. – 2006. – Vol. 137. – 9. – P. 1211–1217.
20. Ли В. М. Синтез азиарилэтиленов для молекулярных фотопереключателй и логических устройств: : автореф. дис. канд. хим. наук: 02.00.03. / Ли Виталий Моееевич. – Центр Фотохимии РАН. – М. – 2011. – 22 с.
21. Phillips J.P. Styryl Derivatives of 8-Quinololinol / Phillips J.P., R. Breese, E. Barrall // *Journal of Organic Chemistry*. – 1959. – Vol. 24. – 8. – P. 1104–1106.
22. Barberis V., Mikroyannidis J. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl subsituent in 2-position / V. Barberis, J. Mikroyannidis // *Synthetic Metals*. – 2006. – 156. – P. 865–871.
23. Budyka M. et al. Solvent-driven adiabatic trans-to-cis photoisomerization of 4-styrylquinoline / M. Budyka, N. Potashova, T. Gavrishova et al // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2009. – Vol. 203. – P. 100–104.
24. Smokal V. Nonlinear optical properties of thiazolidinone derivatives / V. Smokal, B. Derkowska, R. Czaplicki et al. // *Optical Materials*. – 2009. – 31. – P. 554–557.
25. Nikonorova N, Yakimansky A, N. Smirnov et al (2007) Dielectric relaxation in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores / N. Nikonorova, A. Yakimansky, N. Smirnov et al // *Polymer*. – 2007. – 48. – P. 556–563.
26. Hong P.K, et al. Nonlinear optical polymers with novel benzoxazole chromophores: IV. Synthesis of maleimide–styrene and maleimide–methacrylate copolymers / P.K. Hong, T. Lim, S. Song et al. // *Reactive & Functional Polymers*. – 1999. – 40. – P. 169–175.
27. Shin E. Excited state properties of some 1-(9-anthryl)-2-naphthylethene and 1-(9-anthryl)-2-quinolyethene derivatives / E. Shin, R. Stackowa, C. Foote // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2002. – 4. – P. 5088–5095.
28. Yamaki S. et al. Photochemical behavior and the ability to control liquid crystal alignment of polymethacrylates with styrylpyridine side chains / S. Yamaki, M.

Nakagawa, S. Morino et al. // *Macromolecular Chemistry and Physics*. – 2001. – 202. – P. 325–334.

29. Коган И.И. Химия красителей / И. И. Коган – Л.: «Хим. Лит». – 1956. – 696 с.

30. Lipunova G. et al. Azinylarylethenes: synthesis and photophysical and photochemical properties / G. Lipunova, E. Nosova, T. Trashakhova et al. // *Russian Chemical Reviews*. – 2011. – 80. – P. 1115–1133.

31. Budyka M. et al. Photoisomerization of 2–Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms / M. Budyka, N. Potashova, T. Gavrishova et al. // *High Energy Chemistry*. – 2008. – 42. – P. 446–453.

32. Budyka M. et al. Reconfigurable molecular logic gate operating in polymer film / M. Budyka, N. Potashova, T. Gavrishova et al. // *Journal of Materials Chemistry*. 2009. – 19. – P. 7721–7724.

33. Balzani V. Molecular Logic Circuits / V. Balzani, A. Credi, M. Venturi // *Chem. Phys.Chem.* – 2003. – 4. – P. 49–59.

34. De Silva A., McClenaghan N. Molecular-Scale Logic Gates / A. De Silva, N. McClenaghan // *Chemistry: A European Journal*. – 2004. – 10. – P. 574–586.

35. Gust D. Molecular switches controlled by light / D. Gust, T. Moore, A. Moore // *Chemical Communications*. – 2006. – 11. – P. 1169–1178.

36. Lewis J. Proton-controlled photoisomerization: rhenium(I) tricarbonyl bipyridine linked to amine or azacrown ether groups by a styryl pyridine bridging ligand / J. Lewis, R. Perutz, J. Moore // *Chemical Communications*. – 2000. – 19. – P. 1865–1866.

37. Sugimoto H. An alternative supramolecular approach based on E-Z-photoisomerization of a stilbene-type pyridine ligand leads to photomodulation of axial ligation in aluminum porphyrins and hence catalytic activity in the copolymerization of carbon dioxide and ethylene oxide / Sugimoto H, Kimura T, S. Inoue // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – 121. – P. 2325–2326.

38. Alfimov M. Photoswitchable molecular receptors / M. Alfimov, O. Fedorova, S. Gromov // *Journal of Photochemistry and Photobiology*. – 2003. – 158. – P. 183–198.

39. Gavrishova T.N. Synthesis of photoactive bichromophoric dyads containing 2-styrylquinoline and 2-naphthol moieties / T.N. Gavrishova, V.M. Li, K.F. Sadykova, M.F.

Budyka // *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. –2011. – Vol. 60. – 7. – P. 1495–1499.

40. Galiazzo G. Synthesis and photochemical behaviour of n-styrylquinolines and n-styrylisoquinolines / G. Galiazzo, P. Bortolus, G. Gennari // *Gazzetta chimica italiana*. – 1990. – 120 (9). – P. 581–585.

41. Budyka M.F. Photochemical properties of amino and nitro derivatives of 2- and 4-styrylquinolines and their hydrochlorides / M.F. Budyka, N.I. Potashova, N.V. Biktimirova, T.N. Gavrishova. // *High Energy Chemistry*. – 2008. – Vol. 42. – 3. – P. 220–226.

42. Wang S.-L., Ho T.-L. Protonation dependent electron transfer in 2-styrylquinolines / S.-L. Wang, T.-L. Ho // *Chemical Physics Letters*. – 1997. –268. – P. 434–438.

43. Wang S.-L., Lin J.-M. Photophysics and applications in biosensor for 4'-N,N-dimethylamino-2-trans-styryl-(6-chloroquinoline) / S.-L. Wang, J.-M. Lin. // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – 444. – P. 71–75.

44. Budyka M.F. et al. Photoisomerization and photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives / M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Li // *High Energy Chemistry*. – 2009. – Vol. 43,. – 5. – P. 370–376.

45. Budyka M.F. Photoisomerization of 2-styrylquinoline in neutral and protonated forms / M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Lee // *High Energy Chem*. – 2008. – Vol. 42. – P. 446–453.

46. Budyka M.F. Solvent-driven adiabatic trans-to-cis photoisomerization of 4-styrylquinoline / M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Lee // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. – 2009. – Vol. 203. – P. 100–104.

47. Gulakova E.N. Regiospecific C-N photocyclization of 2-styrylquinolines / E.N. Gulakova, D.V. Berdnikova, T.M. Aliyev, Y.V. Fedorov, I.A. Godovikov, O.A Fedorova // *Journal of Organic Chem*. – 2014. – Vol. 79. – 12. – P. 5533–5537.

48. Budyka M.F. The effect of substituents in the styryl moiety on the photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives / M.F. Budyka, N.I. Potashova, T.N. Gavrishova, V.M. Lee // *High Energy Chemistry*. – 2010. – Vol. 44. – 5. – P. 404–411.

49. Budyka M.F. Diarylethene photoisometization and photocyclization mechanisms / M.F. Budyka // *Russian Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 81. – 6. – P. 477–493.
50. Kuz'mina L. G. Molecular structures and crystal packings of 2-styrylquinoline and its derivatives / L. G. Kuz'mina, A. G. Sitin, E. N. Gulakova, O. A. Fedorova, E. Kh. Lermontova, A. V. Churakov // *Crystallography Reports*. – 2011. – 56 (4) – P. 611–621.
51. Bruno V. Second harmonic generation in polymers containing a new azo chromophore based on phenylnitrobenzoxazole / V. Bruno, A. Castaldo, R. Centore, A. Sirigu, F. Sarcinelli, M. Casalboni, R. Pizzoferrato // *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. – 2002. – 40. – P. 1468–1475.
52. Днепровский В.С. Оптическая бистабильность и проблема создания оптического транзистора / В.С. Днепровский // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 1999. – 5. – С. 105–111.
53. Шен И.Р. Принципы нелинейной оптики. – М.: Наука. – 1989. – 558 с.
54. Делоне Н.Б. Нелинейная оптика / Н.Б. Делоне // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 1997. – 3. – С. 94–99.
55. Попов А.К. Резонансная нелинейная оптика газообразных сред / А.К. Попов // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 1999. – 9. – С. 94–100.
56. Слабко В.В. Нелинейно-оптические преобразования частот / В.В. Слабко // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 1999. – 5. – С. 105–111.
57. Слабко В.В. Резонансная нелинейная оптика / В.В. Слабко // *Соросовский Образовательный Журнал*. – 2000. – 11. – С. 77–82.
58. Фурер В.Л. Полимеры с нелинейно-оптическими свойствами / В.Л. Фурер // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – 8 (1). – С.64–70.
59. Li J. Linear and nonlinear optical properties of covalently bound C.I. Disperse Red 1 chromophore/silica hybrid film / J. Li, P. Jiang, C. Wei, J. Shi // *Dyes and Pigments*. – 2008. – 78. – P. 219–224.
60. Scarpaci A. Synthesis and nonlinear optical properties of a peripherally functionalized hyperbranched polymer by DR1 chromophores / A. Scarpaci, E. Blart, V. Montembault, L. Fontaine, V. Rodriguez, F. Odobel // *Applied materials and interfaces*. – 2009. – 1(8). – P. 1799–1806

61. Sugita A. Linear and nonlinear optical properties of disperse red dyes in poly-(cyano phenylene sulfide) / A. Sugita, M. Morimoto, Y. Ishida, N. Mase, Y. Kawata, S. Tasaka // *Chemical Physics Letters*. – 2010. – 501. – P. 39–43
62. Zhang C.-Z. Significant effect of bromo substituents on nonlinear optical properties of polymer and chromophores / C.-Z. Zhang, C.-Yu Wang, C. Im, G.-Y. Lu, C.-S. Wang // *Journal of Physical Chemistry: B*. – 2010. – 114. – P. 42–48.
63. Серова В.Н. Полимерные оптические материалы / В.Н. Серова. Санкт-Петербург, Из-во «Научные основы и технологии». – 2011. – 384 с.
64. Ревенюк Т.А. Формирование и релаксация поляризации в диэлектрических пленках на основе легированного полистирола: дис. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук: 01.04.01.
65. Серова В.Н. Оптические и другие материалы на основе прозрачных полимеров: монография / В.Н. Серова; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. технол. ун-т. – Казань: КГТУ. – 2010. – 540 с.
66. Вретік Л.О. Синтез та дослідження властивостей нафтилінвмісних мономерів – модифікаторів полімерних матеріалів: автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.06. / Вретік Людмила Олександрівна. – Київск. ун-т. ім. Т.Шевченка – К., 1997. – 20 с.
67. Мітіна Н.Є., Заїченко О.С., Раєвська К.А. Особливості процесу кополімеризації, ініційованої олігопероксидними метало комплексами // *Вісник НУ «Львівська політехніка»*. – 2003. – 488. – С. 310–314.
68. Волошинець В., Маршалок О., Ковальський Ю. Реакційна здатність метил- $\alpha$ -алкілзаміщених акрилатів у радикальній кополімеризації з метилметакрилатом // *Полімерний журнал*. – 2010. – Vol. 32. – 4. – С. 367–371.
69. Дерябина Г. И. Сополімеризация: учебное пособие / Г. И. Дерябина. Самара :Изд-во «Самарский университет». – 2013. – 48 с.
70. Alfrey C., Price C. The Q-e scheme. Price-alfrey equation / C. Alfrey, C. Price // *J. Polym. Sci.* – 1947. – Vol. 2. – 1. – 101 p.
71. Gordon A.J., Ford R.A. *The Chemist's Companion: A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*, Wiley. – 1972. – 537 p.

72. Fineman M., Ross S. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization / M. Fineman, S. Ross // *Journal of polymer science*. – 1950. – Vol. 5. – 2. – P. 259–265.
73. Зильберман Е., Наволокина Р. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений / Е. Зильберман, Р. Наволокина. – 1984. – 224 с.
74. Гордон А. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография (справочник). Москва. – «Мир». – 1976. – 541 с.
75. Kadir D. Polymers based on phenyl methacrylate: synthesis via atom transfer radical polymerization, characterization, monomer reactivity ratios, and thermal stabilities / D. Kadir, K. Esin, C. Mehmet // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2006. – 99. – P. 3344–3354.
76. Ayaz N. et al. Polymers based on methacrylate bearing coumarin side group: synthesis via free radical polymerization, monomer reactivity ratios, dielectric behavior, and thermal stabilities / N. Ayaz et al. // *Polymer Science*. – 2012. – 13. – 13 p.
77. Pielichowsski J., Puszynski A. *Technologia tworzyw sztucznych*. Warszawa: WNT. – 1994.
78. Химические добавки к полимерам (справочник) / под ред. И. П. Масловой. – М.: Химия. – 1981. – 264 с.
79. Черезова Е.Н. Старение и стабилизация полимеров. Часть 1 (Учебное пособие) / Е.Н. Черезова, Н.А. Мукменева, В.П. Архиреев. – Казань: Изд-во Казанского национального исслед. технол. ун-та. – 2012. – 150 с.
80. Syromyatnikov V. et al. Studies on aging and intrachain stabilization of styrene-based polymeric materials / V. Syromyatnikov, A. Kolendo, I. Savchenko, V. Yashchuk, L. Paskal, T. Prot // *Reactive and Functional Polymers*. – 1998. – 38. – P. 31–34.
81. Vretik L. A. Alkenyl-substituted methacrylates as bifunctional monomers in radical polymerization / L. A. Vretik, E. A. Nikolaeva, V. V. Zagniy, V. G. Syromyatnikov // *Polymer Science Series B*. – 2014. – 56 (6). – P. 695–706.
82. Сиром'ятніков В., Колендо О. та ін. Нові можливості внутрішньої ланцюгової стабілізації полімерних матеріалів / В. Г. Сиром'ятніков, О. Ю. Колендо, О.

Савченко, Л. О. Вретік, Л. П. Паскаль, О. В. Демченко, Е. Г. Бездушна, К. Голець// Український хімічний журнал. – 2000. – 66 (9). – С. 41–45.

83. Архиреев В.П. Старение и стабилизация полимеров. Учебное пособие. – Казань: Казанский государственный технологический университет. – 2002. – 88 с.

84. Несторак Ю.С. Термостабілізація полістиролу імідофеніл(мет)акрилатами: автореф. дис. канд. хім. наук: 02.00.06. / Несторак Юлія Сергіївна. – Київський університет ім. Т. Шевченка. – К. – 2011. – 20 с.

85. Несторак Ю.С. Термостабілізація полістиролу імідофеніл(мет)акрилатами: дис. канд. хім. наук: 02.00.06. / Несторак Юлія Сергіївна. – Київск. ун-т. ім. Т.Шевченка – К. – 2011. – 146 с.

86. Zhang C.-Z. et al. Significant effect of bromo substituents on nonlinear optical properties of polymer and chromophores / C.-Z. Zhang, C.-Y. Wang, C. Im, G.-Y. Lu, C.-S. Wang // Journal of Physical Chemistry. – 2010. – 114. – P. 42–48.

87. Burland D.M. Second-order nonlinearity in poled-polymer systems / D.M. Burland, R.D. Miller, C.A. Walsh. // Chemical Reviews. – 1994. – Vol. 94. – 1. – P. 31–75.

88. Cho M.J. Recent progress in second-order nonlinear optical polymers and dendrimers / M.J. Cho, D.H. Choi, P.A. Sullivan, A.J.K. Akelaitis, L.R. Dalton // Progress in Polymer Science. – 2008. – 33. – P. 1013–1058.

89. Kajzar F.. Concentration Variation of Quadratic NLO Susceptibility in PMMA-DR1 Side Chain Polymer / F. Kajzar, O. Krupka, G. Pawlik, A. Mitus, I. Rau. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. – 2010. – 522. – P. 180–190.

90. Nikonorova N.A. Dielectric relaxation in copolymethacrylates containing side-chain nonlinear optical chromophores / N.A. Nikonorova, A.V. Yakimansky, N.N. Smirnov, V.V. Kudryavtsev, R. Diaz-Calleja, P. Pissis // Polymer. – 2007. – 48. – 556–563.

91. Barto R.R. Bonding and Molecular Environment Effects on Near-Infrared Optical Absorption Behavior in Nonlinear Optical Monoazo Chromophore-Polymer Materials / R. R. Barto, C. W. Frank, P. V. Bedworth, R. E. Taylor, W. W. Anderson, S. Ermer, A. K.-Y. Jen, J. D. Luo, H. Ma, H. Z. Tang, M. Lee and A. S. Ren // Macromolecules. – 2006. – 39. – P. 7566–7577.

92. D. Marinotto, S. Proutiere, C. Dragonetti, A. Colombo, P. Ferruti, D. Pedron, M. C. Ubaldi and S. Pietralunga, *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2011. – 357. – P. 2075–2080.
93. A. V. Vannikov, A. D. Grishina, R. V. Rychwalski and A. T. Ponomarenko, *Russ. Chem. Rev.* – 1998. – 67. – P. 451– (Usp. Khim., 1998, 67, 507).
94. Розеншер Э. Оптоэлектроника / Розеншер Э., Винтер Б. Перевод с французского. – 2004. – 504 с.
95. Делоне Н.Б. Нелинейная оптика / Н.Б. Делоне. – 2003. – 64 с.
96. Ostroverkhova O. Electric field-induced second harmonic generation studies of chromophore orientational dynamics in photorefractive polymers / O. Ostroverkhova, A. Stickrath, K. Singer // *Journal of Applied Physics*. – 2002. – 91 (12). – P. 9481–9486.
97. Verkhovskaya K.A. Second Harmonic Generation of Light in Doped Ferroelectric Polymer Films / K. A. Verkhovskaya, N. I. Kuznetsova // *Ferroelectrics*. – 2003. – 286. – P. 363–369.
98. Svorcik V. Refractive index of doped polymers modified by electrical field/ V. Svorcik, M. Prajer, I. Huttel // *Materials Letters*. – 2005. – 59 (2-3). – P. 280–282.
99. Ushiwata T. Development of thermally stable novel EO-polymers/ T. Ushiwata, E. Okamoto, T. Kaino // *Molecular Crystals and Liquid Crystal*. – 2002. – 374. – P. 303–314.
100. De Boni L. Nonlinear Optical Absorption of Organic Molecules for Applications in Optical Devices / L. De Boni, D. S. Corra, C. R. Mendonca // *Advances in Lasers and Electro Optics*. – 2010. – P.33–58.
101. Tyona M.D. A theoretical study on spin coating technique / M.D. Tyona // *Advances in Materials Research*. – 2013. – 2 (4). – P. 195–208.
102. Kajzar F. Polymeric materials and their orientation techniques for second-order nonlinear optics / F. Kajzar, K.S. Lee, A.K.Y. Jen // *Advances in Polymer Science*. – 2003. – 161. – P. 1–85.
103. Gindre D. Coumarin-Containing Polymers for High Density Non-Linear Optical Data Storage / D. Gindre, K. Iliopoulos, O. Krupka, M. Evrard, E. Champigny, M. Sallé // *Molecules*. – 2016. – 21 (2). – 147. – 13 p.

104. Kajzar F., Messier J. Third-harmonic generation in liquids / F. Kajzar, J. Messier // *Physical Review. A.* – 1985. – 32 (4). – P. 2352–2363.

105. Maker P. Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics / P. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff, C. Savage // *Physical Review Letters.* – 1962. – 8 (21).