

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет  
кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота  
Тимошика Антона Андрійовича

**Синтез нових метакрилатів на основі 6-фенілхіноліну та їх вплив на  
термодеструкцію полістиролу**

на здобуття освітнього ступеня «Магістр»  
спеціальність 102 «Хімія»  
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»  
галузь знань 10 «Природничі науки»

**Науковий керівник:**  
к.х.н, доц. Наталія ЮХИМЕНКО

*Допустити до захисту:*

*завідувач кафедри, д.х.н., професор*

*Ірина САВЧЕНКО*

“ \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2023 р.

## Анотація

*Магістерська робота присвячена синтезу нових метакрилатів на основі 6-фенілхіноліну та їх вплив на термодеструкцію полістиролу. В роботі ацилюванням 3- та 4-гідроксифенілхінолінів хлорангідридом метакрилової кислоти синтезовано 11 нових хінолін-6-іл-фенілметилакрилатів для створення полімерів спеціального призначення. Будову синтезованих сполук доведено спектральними методами. Досліджено дію нових мономерів на деструкцію полістиролу. Встановлено, що досліджені добавки при ковалентному введенні в полістирол слабо інгібують процес його деструкції, а добавки, що містять нітрогрупу – навіть сприяють його прискореній деструкції.*

**Ключові слова:** *гідроксифенілхіноліни, термостабілізація полістиролу, метакрилові мономери, хінолінвмісні мономери та полімери, деструкція полістиролу.*

## Abstract

*The master's thesis is devoted to the synthesis of new methacrylates based on 6-phenylquinoline and their influence on thermal destruction of polystyrene. In this work for the creation of polymers of special purpose 6 new quinolin-6-yl-phenylmethacrylates by acylation of 3- and 4-hydroxyphenylquinolines with methacrylic acid chloroanhydride were synthesized. The structure of the synthesized compounds was proved by spectral methods. The effect of new monomers as dopands on the destruction of polystyrene was investigated. It was found that the investigated additives at covalent introduction into polystyrene weakly inhibit the process of its destruction, and additives containing nitro group - even contribute to its accelerated destruction.*

**Keywords:** *hydroxyphenylquinolines, polystyrene thermal stabilization, methacrylic monomers, quinolin-containing monomers and polymers, polystyrene destruction.*

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП</b>	<b>5</b>
<b>1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД</b>	<b>6</b>
1.1 Застосування похідних хіноліну	6
1.2 Термодеструкція полістиролу	10
1.3 Стабілізація полістиролу	14
<b>2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</b>	<b>17</b>
2.1 Методи	17
2.2 Матеріали	17
2.3 Загальна методика синтезу хінолін-фенолів з замісниками в 2 і 3 положеннях	17
2.4 Загальна методика синтезу хінолін-фенілметилакрилату	19
2.5 Загальна методика термогравіметричних досліджень	20
2.6 Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків	21
<b>3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ</b>	<b>22</b>
3.1 Результати дослідження термогравіметрії	23
3.2 Вивчення дії світла на метакрилати хіноліну	26
<b>ВИСНОВКИ</b>	<b>30</b>
<b>СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ</b>	<b>31</b>
<b>ДОДАТКИ</b>	<b>37</b>

## ВСТУП

Полімерні матеріали широко застосовуються в різних галузях людської діяльності, задовольняючи потреби промисловості, сільського господарства, медицини і побуту. На сьогоднішній день чимала увага приділяється розробці нових полімерних матеріалів з заданим комплексом властивостей, якими не володіють відомі полімери. Однією з актуальних проблем сучасної полімерної хімії є створення „розумних” полімерів. Полімери, які мають біологічно активну складову, останнім часом вийшли на новий перспективний рівень. Завдяки квантово-хімічним розрахункам з високою точністю можна прогнозувати біологічну активність отриманих сполук використовуючи метод віртуального скринінгу. Одним з найперспективніших цілей для даних сполук є можливість створення препаратів для лікування раку[1]. Хінолін та його похідні представляють важливий клас азотовмісних гетероциклів, які є корисними проміжними сполуками в органічному синтезі та проявляють широкий спектр біологічної активності. Крім того, ядро хіноліну входить до складу природних алкалоїдів та лікувальних препаратів, тому синтез нових похідних хіноліну є актуальним завданням [2].

Метою роботи є синтез мономерів на основі заміщених феніл-хінолінів та вивчення їх властивостей, зокрема їх дію при ковалентному введенні в полістирол при його термодеструкції, для створення полімерних матеріалів з рядом корисних властивостей.

# 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

## 1.1 Застосування похідних хіноліну

Хінолін - чудовий, цікавий азотний гетероциклічний каркас, що має величезне значення для людства. Його каркас часто є привабливою основою для створення низки синтетичних сполук, спрямованих проти різних фармакологічних мішеней, що призводить до відкриття сильнодіючих лікарських засобів. Хінолін відіграє вирішальну роль у медичній хімії завдяки наявності атома азоту, який притягує електрони за рахунок резонансу. Ця біциклічна ароматична сполука є електронодефіцитною системою зі слабкими властивостями третинної основи. Вона демонструє як електрофільні, так і нуклеофільні заміщення, і піридин демонструє подібні заміщення. Клінічні спостереження доводять, що навіть при вдиханні хіноліну в концентрації 0,001 ppm протягом 8 годин людина була абсолютно нетоксичною, що є повною протилежністю бензолу; навіть менша концентрація бензолу призводить до різних біологічних розладів, таких як рак. Хінолін можна отримати з різних природних джерел.

Хімія хіноліну та його похідних переживає відносний ренесанс інтересу через зростаючу кількість хінолінових компонентів у різних природних продуктах, фармацевтичних препаратах та нових матеріалах. Корисність похідних хіноліну в медицині [1], харчовій промисловості, виробництві каталізаторів, барвників [2], матеріалів, нафтопереробці та електроніці [3,4] добре відома. Ці сполуки виявляють різноманітну біологічну активність: протималарійну [5-7], антибактеріальну [8-11], протигрибкову [12-14], протиракову [15-18]. Вони широко використовуються як антибіотики [19], алкалоїди, каучук, хімікати та ароматизатори. Додаткові

промислові застосування включають їх використання як інгібіторів корозії, консервантів [20], розчинників, смол, комплексних каталізаторів перехідних металів для рівномірної полімеризації та люмінесцентних хімікатів [21].

Спочатку препарати, що містять систему хінолінового кільця, такі як хінін, хлорохін, амодіахін, мефлохін, піперхін та примахін, використовувались як ефективні протималярійні засоби. Згодом було виявлено, що похідні хіноліну виявляють значну антибактеріальну активність, впливаючи на основні бактеріальні топоізомерази типу II, і кілька антибіотиків, що складаються з хінолінового скелету, були схвалені та застосовуються клінічно протягом останніх 40 років. З моменту відкриття в 1966 році хінолінового алкалоїду камптотецину як протипухлинного препарату, інтенсивні дослідження були спрямовані на пошук більш потужних протипухлинних агентів, а структурна модифікація та взаємозв'язок структура-активність похідних хіноліну як потенційних протипухлинних агентів також були широко досліджені.

Хінолін є ефективною платформою для розробки протиракових препаратів, оскільки його похідні показали потужні результати за допомогою декількох механізмів, таких як регулятори росту через "апоптоз, порушення клітинної міграції, пригнічення ангіогенезу, модуляцію чутливості ядерних рецепторів та зупинку клітинного циклу тощо". Потенціал похідних хіноліну був доведений на декількох лініях ракових клітин, таких як рак молочної залози, рак товстої кишки, рак легенів, рак товстої кишки, рак нирки тощо[43].

Природні хінолінові алкалоїди, такі як куспарин, куспареїн, галіпін, вазицин, ехінопсин, фабрифугін [35], цинхона, стрептонігрин [36], нітидин [37], лавендаміцин [38], хелеритрин, похідне берберину [39], диктамнін [40], камптотецин [41] та хелідонін [42]. Ці алкалоїди мають потужну протиракову активність. Багато хінолінвмісних сполук було розроблено та перевірено на протиракову активність. Наразі босутиніб, камптотецин, ленватиніб,

кабозантініб, топотекан, іринотекан та деякі інші похідні хіноліну використовуються як потенційні препарати для лікування різних видів раку.

Огляд літератури показав, що синтетичні похідні хіноліну та заміщені похідні хіноліну пов'язані з широким спектром біологічних властивостей у лікуванні багатьох захворювань. Серед них естери хіноліну є одними з найважливіших похідних, проте в літературі описано лише декілька методів їх синтезу [22-32]. Нещодавно було виявлено, що хінолін-4-метилові естери слугують інгібіторами непанкреатичної секреторної фосфоліпази А2 людини [33], а дикарбонові естери хіноліну використовуються як біосумісні флуоресцентні мітки [34]. Як наслідок, синтез хіноліну та його похідних завжди привертав значну увагу, особливо з боку біохіміків та хіміків-синтетиків, які займаються проблемами охорони здоров'я людини і тварин.

Термостабільні полімери викликають значний інтерес у зв'язку зі зростаючим попитом на високотемпературні полімери як замітники кераміки та металів в автомобільній, аерокосмічній та мікроелектронній галузях. Ароматичні поліаміди є одним з найважливіших класів високоефективних полімерів, оскільки вони мають відмінні механічні властивості, термічну стабільність, хімічну стійкість і низьку горючість [44, 45]. Тому їх використовують як клеї, плівки, композитні матриці, покриття, мембрани тощо в суворих умовах експлуатації. Однак вони стикаються з труднощами в переробці через обмежену розчинність в органічних розчинниках і високі температури склування або плавлення, що є результатом жорсткості ланцюга і міжмолекулярних водневих зв'язків між амідними групами [46]. Модифікація високоефективних матеріалів за рахунок збільшення розчинності і зниження температур переходу при збереженні термічної стабільності представляє особливий інтерес. Зниження температури склування, а також покращення розчинності поліамідів пов'язують з гнучкими зв'язками [47,48], використанням мета-орієнтованих мономерів [49,50] некопланарних ланок у полімерних ланцюгах [51],

змішаних зв'язків (естер-естер-імід)[52] та (амід-естер-імід)[53] , введенням об'ємних бічних груп у полімерні ланцюги[53-56]. Відомо, що розчинність полімерів часто покращується, коли до їхнього складу включаються гнучкі зв'язки, крупні маятникові групи або полярні замісники. Якщо ці групи ретельно підібрані, вони можуть підвищити розчинність, не впливаючи на термічні та механічні властивості в значній мірі. Ці модифікації діють шляхом порушення симетрії та регулярності ланцюга, руйнування водневих зв'язків і, як правило, призводять до зниження температури переходу та покращення розчинності. Було синтезовано та охарактеризовано нові поліаміди на основі діамінового мономеру, що містять некопланарну та об'ємну підвісну групу. Очікувалося, що введення 4-(хінолін-8-ілокси)анілінового фрагмента в мета-зв'язані поліаміди забезпечить молекулярну нерегулярність і добру розчинність. З іншого боку, присутність об'ємної групи 4-(хінолін-8-ілокси)аніліну в основі поліаміду може зменшити міжланцюгову взаємодію і здатність полімерних ланцюгів до пакування, забезпечуючи при цьому бар'єр для сегментарної рухливості за рахунок внутрішньомолекулярних водневих зв'язків, що призводить до покращення розчинності і підвищення  $T_g$  поліамідів.

Також багато зусиль було докладено до розробці та синтезі нових діангідридів[57-60] і діамінів[61-64] і, отже, отримання великої різноманітних розчинних і перероблюваних поліамідів для різних цілей і застосувань. Включення гнучких ланок, таких як  $-NHCO-$ ,  $-O-$  та  $-SO_2-$ [65], замінює симетричні ароматичні кільця на несиметричними, що призводить до зменшення кристалічності[66], введення об'ємних бічних замісників які зменшують щільність упаковки в полімерному каркасі і призводять до покращення розчинності полімеру[67-71], та введення некопланарних ланок[72] є найважливішими підходами до подолання цих проблем переробки. Серед цих підходів ефективним вважається введення об'ємних підвісних замісників і гетероароматичних кілець у поліамідні

ланцюги, які можуть забезпечити не тільки підвищену розчинність, але й хорошу термічну і термоокислювальну стабільність. Було представлено серію нових розчинних і термічно стабільних поліїмідів (ПІ) на основі діамінового мономеру, що містить некопланарний і об'ємний підвісний фрагмент з 4-(8-хінолінілокси)аніліновим фрагментом. Очікувалося, що введення об'ємної (хінолінілокси)анілінової групи в мета-зв'язані поліїміди забезпечить молекулярну нерегулярність і добру розчинність. З іншого боку, наявність об'ємної підвішеної групи з хінолінілоксигрупою в основі поліїміду зменшує міжланцюгову взаємодію і здатність полімерних ланцюгів до пакування, одночасно створюючи бар'єр для сегментарної рухливості, що призводить до покращення розчинності і підвищення ТГ для поліїміду. В рамках нашої попередньої роботи<sup>24</sup> було синтезовано діамінний мономер, 3,5-діаміно-N-(4-(8-хіноліноокси)феніл) анілін, який було використано в реакції олігоконденсації з трьома тетракарбоновими диангідрідами для одержання ПІ.

## **1.2 Термодеструкція полістиролу**

### **Термодеструкція полімерів**

Термічна деструкція під час переробки полімерів може призвести до шкідливих наслідків або може бути використана за призначенням, наприклад, для вторинної переробки пластмас. У найбільш поширених процесах переробки розплаву полімерних матеріалів екструзією та литтям під тиском при підвищених температурах можуть відбуватися процеси розкладання, а також щеплення або затвердіння. Правильний вибір температурного інтервалу переробки повинен враховувати необхідну в'язкість розплаву і ефекти термічної деструкції, які можуть призвести до зменшення молекулярної маси полімеру через розщеплення зв'язків. Механізми і кінетика цих реакцій, що відбуваються під час переробки при

підвищених температурах, повинні бути зрозумілими для подальшого розвитку технологій переробки. Важливою проблемою під час переробки полімерів залишається окислення, яке може призвести до розриву ланцюгів при високій концентрації кисню або до реакцій зшивання при низькій концентрації кисню.

Термічна деструкція полімерних матеріалів має величезне значення для розробки раціональної технології переробки полімерів, створення стійких до високих температур полімерів, а також ефективних шляхів термічної переробки полімерів. Контроль деструкції вимагає розуміння різних явищ, оскільки термічна деструкція є складним процесом, який може відбуватися під час переробки, використання, зберігання, застосування та утилізації полімерів. Незважаючи на те, що в полімерних матеріалах визначено численні взаємозв'язки між фізико-хімічною структурою, переробкою та властивостями, все ще існує потреба дослідити, як присутність нанорозмірних або біологічних наповнювачів впливає на шлях деградації полімерних матеріалів та їхні кінцеві характеристики. Можна очікувати, що нещодавні розробки обчислювальних інструментів і підходів до моделювання/симуляції, а також прогрес у надмолекулярній хімії та хімії інтерфейсів сприятимуть кращому розумінню гібридних полімерних матеріалів наступного покоління з покращеними термічними властивостями. Крім того, майбутні розробки повинні будуть вирішувати питання переробки з особливою увагою до питань охорони здоров'я та екологічної безпеки.

Термодеструкція полістиролу - це процес розкладу полістирольної молекули на менші фрагменти під впливом тепла. Це може статися через підвищення температури під час виробництва або експлуатації полістирольних виробів, а також через експозицію ультрафіолетовому випромінюванню.

При термодеструкції полістиролу відбувається розрив хімічних зв'язків, що призводить до утворення менших молекулярних фрагментів, таких як

мономери, димери та тримери. Цей процес супроводжується вивільненням різних газів, таких як водень, метан, етилен та інші, а також утворенням продуктів піролізу, таких як ациклічні та ароматичні вуглеводні, альдегіди та кетони.

Рівень термодеструкції полістиролу залежить від багатьох факторів, таких як температура, тривалість нагріву, присутність каталізаторів, тип та якість полімеру, наявність домішок та інших забруднень. Цей процес може призвести до зниження фізико-механічних властивостей полістиролу, зміни його кольору та вигляду, а також викиду шкідливих газів, що може призвести до забруднення довкілля.

Одним із способів запобігання термодеструкції полістиролу є використання спеціальних термостабілізаторів, які допомагають знизити рівень розкладу полімеру під впливом тепла. Також важливо дотримуватись рекомендацій виробників щодо температурного режиму експлуатації полістирольних виробів

Додатковим способом запобігання термодеструкції полістиролу є оптимізація технологічних параметрів при його виробництві, таких як температура плавлення, швидкість охолодження та інші. Крім того, можливо використовувати спеціальні аддитиви, такі як антиоксиданти, які запобігають окисненню полімеру та знижують рівень його термодеструкції.

Термодеструкція полістиролу може мати також важливі наслідки для довкілля. Утворення відходів під час розкладу полістиролу може призвести до забруднення ґрунту та водойм, а викид шкідливих газів під час термодеструкції може спричинити загрозу для здоров'я людей та тварин.

Одним із способів зменшення впливу полістиролу на довкілля є його вторинна переробка. Полістирол може бути перероблений на вторинну сировину та використаний для виготовлення нових виробів. Це дозволяє зменшити об'єм відходів та зменшити потребу в нафтових сировинах для виробництва нових полімерних матеріалів. Також важливо стимулювати

споживачів викидати відходи в контейнери для сортування, щоб вони можуть бути вторинно перероблені.

Узагальнюючи, термодеструкція полістиролу є важливим процесом, який може призвести до зниження фізико-механічних властивостей полімеру, зміни його кольору та вигляду, а також викиду шкідливих газів. Щоб запобігти термодеструкції полістиролу, можна використовувати спеціальні термостабілізатори, оптимізувати технологічні параметри виробництва та використовувати адитиви, такі як антиоксиданти. Також важливо забезпечити вторинну переробку полістиролу з метою зменшення впливу його відходів на довкілля. Вторинна переробка може включати в себе механічну переробку, хімічну переробку або піроліз.

Механічна переробка полягає в розмелюванні полістиролу на дрібні шматочки, які потім можуть бути використані для виготовлення нових виробів. Хімічна переробка включає в себе хімічне розщеплення полімерного ланцюга, що дозволяє отримати мономерні сполуки, які можуть бути використані для синтезу нових полімерів. Піроліз передбачає нагрівання полістиролу при високих температурах без доступу повітря, що дозволяє отримати мономери та інші сполуки.

Незважаючи на те, що переробка полістиролу може бути важливим способом зменшення впливу на довкілля, вона також може мати свої власні екологічні наслідки. Наприклад, механічна переробка може призвести до викиду пилу та інших відходів, а хімічна переробка може потребувати використання хімічних реагентів та інших матеріалів, які також можуть мати негативний вплив на довкілля.

У процесі виробництва полістиролу можуть бути використані також інші технології, які дозволяють зменшити його вплив на довкілля. Наприклад, можна використовувати біорозкладані матеріали, такі як полімери на основі кукурудзяного крохмалю, замість полістиролу. Також

можна зменшити кількість полістиролу, який використовується, замінивши його іншими матеріалами.

### **1.3 Стабілізація полістиролу**

Існує кілька методів стабілізації полістиролу. Основні методи включають додавання стабілізаторів до полімеру, використання стабілізуючих композицій та застосування процесів обробки для полімеру. Нижче описані деякі методи стабілізації полістиролу:

1. Додавання антиоксидантів. Антиоксиданти допомагають запобігти окисленню полістиролу, забезпечуючи йому додаткову стійкість до впливу кисню та інших окислювальних факторів.
2. Використання УФ-стабілізаторів. Ультрафіолетові стабілізатори запобігають руйнуванню полістиролу під впливом ультрафіолетового випромінювання.
3. Додавання антистатиків. Антистатиками зменшують електростатичний заряд полістиролу, що зменшує його схильність до забруднення та інших проблем, пов'язаних з електростатичним зарядом.
4. Додавання термостабілізаторів. Термостабілізатори допомагають запобігти розкладу полістиролу під впливом тепла.
5. Використання стабілізуючих композицій. Стабілізуючі композиції містять комбінацію різних стабілізаторів, які працюють разом для забезпечення максимальної стійкості полістиролу до різних факторів.
6. Застосування процесів обробки. Деякі процеси обробки, такі як екструзія та формування випадкових орієнтаційних структур, можуть також допомогти покращити стійкість полістиролу.

Вибір методу стабілізації залежить від багатьох факторів, включаючи тип полістиролу, умов застосування полістиролу, середовища, в яких він буде знаходитись, та умов використання. Для кожного застосування може

бути оптимальний метод стабілізації, який забезпечить максимальну стійкість полістиролу до впливу факторів.

Наприклад, якщо полістирол використовується в зовнішніх конструкціях, він повинен мати високу стійкість до ультрафіолетового випромінювання та інших погодних умов, тому використання УФ-стабілізаторів може бути оптимальним методом стабілізації. У той же час, якщо полістирол використовується для виготовлення пакувальних матеріалів, його можна стабілізувати за допомогою антистатиків, які зменшують електростатичний заряд полімеру та забезпечують його стійкість до забруднення.

Термостабілізація полістиролу похідними хіноліну є одним з методів підвищення стійкості полімеру до високих температур.

Похідні хіноліну є ефективними антиоксидантами, які запобігають руйнуванню полістиролу внаслідок термічного розкладу. Ці сполуки допомагають знизити ризик виникнення процесів деградації та зберегти фізико-механічні властивості полістиролу.

Застосування похідних хіноліну для термостабілізації полістиролу може бути виконане шляхом додавання їх до полімерної матриці під час виробництва полістирольних виробів або шляхом використання їх у складі спеціальних термостабілізуючих добавок.

Важливим фактором для ефективної термостабілізації полістиролу є правильний вибір похідних хіноліну та їх дозування. Дозування залежить від багатьох факторів, таких як тип полістиролу, умови обробки, температура та тривалість експозиції, а також вимоги до фінальних властивостей продукту.

Для досягнення найкращих результатів можуть використовуватись також інші сполуки, такі як фосфітні естери, сірчисті аміни та інші антиоксиданти, які можуть бути використані як додаткові або комбіновані з похідними хіноліну.

Важливою перевагою використання похідних хіноліну є їх широке застосування у багатьох інших полімерах, таких як поліетилен, поліпропілен, ПВХ, акрилонітрил-бутадієн-стирол та інші, що робить їх важливими антиоксидантами для підвищення термостійкості цих полімерів.

Незважаючи на переваги, використання похідних хіноліну для термостабілізації полімерів також має свої обмеження. Наприклад, при високих температурах може відбуватись розпад хіноліну з вивільненням шкідливих газів, що може призвести до забруднення довкілля. Також можливе виникнення небажаних побічних реакцій при взаємодії похідних хіноліну з іншими компонентами матеріалу.

У цілому, термостабілізація полістиролу похідними хіноліну є ефективним методом для підвищення стійкості полімеру до високих температур. Однак, перед застосуванням такого методу, необхідно ретельно дослідити його вплив на фізико-механічні властивості матеріалу та екологічну безпеку.

## 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### 2.1 Методи

Температури плавлення визначали на капілярному апараті Томаса-Гувера. Розчинники концентрували при зниженому тиску.

Спектри  $^1\text{H}$ -ЯМР отриманих продуктів записували на спектрометрі Bruker Avance 500 (500 МГц) у розчинах ДМСО- $d_6$  з ТМС як внутрішнім стандартом.

Мас-спектри записували на приладі Agilent 1100 LCMSD SL (хімічна іонізація при атмосферному тиску (APCI)) та HP 5890 Series II GC з приладом HP 5972 MSD (іонізація електронним ударом (EI)).

Спектри поглинання знято на спектрофотометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 при 293 К у діапазоні довжин хвиль 200 - 500 нм.

### 2.2 Матеріали

Для триетиламіну, етилацетату,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  та стиролу виконували стандартні процедури дистиляції безпосередньо перед використанням. Всі інші реагенти та розчинники були комерційно доступними і використовувалися в тому вигляді, в якому вони були отримані.

### 2.3 Загальна методика синтезу хінолін-фенолів з замісниками в 2 і 3 положеннях

У круглодонній колбі Шленка з магнітним перемішуванням під аргоном об'ємом 100 мл до 2 г вихідної сполуки, 1,1 еквіваленту 6-(4,4,5,5-тетраметил-1,3,2-діоксаборолан-2-іл)хіноліну додавали 50 мл діоксану і 5 мл води, 2,1 еквіваленту  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 0,03 еквіваленту каталізатора [1,1'-

біс(дифенілфосфіно)ферроцен] дихлоропаладію (II). Суміш нагрівали протягом 12 годин в атмосфері аргону на масляній бані при 85 °С. Після цього реакційну суміш відфільтровували, фільтрат видаляли під вакуумом. Осад, що випав, розчиняли у хлороформі (30 мл) та промивали водою (7×20 мл). Органічний шар сушили над Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Після видалення розчинника перекристалізували з гексану-МТБЕ (3:1 25 мл). Виходи становили 82-94%.

**4-(quinolone-6-yl)phenol.** The beige crystals were obtained, m.p. 230°C, yield: 85 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 5.35 ( 1H, s, OH), 6.86 (1H, d ), 6.86 (1H, d), 7.58 (1H, t), 7.62 (1H, d), 7.62 (1H, d), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

**3-(quinolone-6-yl)phenol.** The beige crystals were obtained, m.p. 180°C, yield: 85 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 5.35 ( 1H, s, OH), 6.91 (1H, d ), 7.08 (1H, d), 7.32 (1H, s), 7.34 (1H, t), 7.58 (1H, t), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

**2-methoxy-4-(quinolone-6-yl)phenol.** The gray crystals were obtained, m.p. 175°C, yield: 82 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 3.83 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.38 (1H, s, OH), 6.89 (1H, s ), 6.9 (1H, d), 7.18 (1H, d), 7.58 (1H, t), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 ( 1H, d), 8.83 (1H, d).

**2-methoxy-5-(quinolone-6-yl)phenol.** The gray crystals were obtained, m.p. 180°C, yield: 85 %.

<sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>), δ, ppm: 3.83 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 5.35 (1H, s, OH), 6.88 (1H, d ), 7.21 (1H, s), 7.24 (1H, d), 7.58 (1H, t), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 ( 1H, d), 8.83 (1H, d).

**2-nitro-4-(quinolone-6-yl)phenol.** The yellow crystals were obtained, m.p. 220°C, yield: 93 %.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 5.35 (1H, s, OH), 7.27 (1H, d), 7.58 (1H, t), 7.9 (1H, s), 8.01 (1H, d), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.48 (1H, s), 8.83 (1H, d).

**2-nitro-5-(quinolone-6-yl)phenol.** The yellow crystals were obtained, m.p. 200°C, yield: 94 %.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 5.35 (1H, s, OH), 7.36 (1H, d), 7.58 (1H, t), 7.58 (1H, s), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.15 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

#### 2.4 Загальна методика синтезу хінолін-фенілметилакрилату

До 1 г сполук, розчинених у  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , додають 2 еквіваленти триетиламіну і капають 1,5 еквівалента хлориду метакрилової кислоти. Розчин інтенсивно перемішують протягом 3-5 годин при температурі 0-10 °C. Після цього вміст колби випарюють при зниженому тиску і промивають водою 3 рази по 40 мл. Сушать на повітрі. Отриманий продукт перекристалізують з водно-спиртової суміші. Вихід 60-80%.

**4-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate.** The brown crystals were obtained, m.p. 105°C, yield: 70 %.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 2.01 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.18 (s,  $-\text{C}=\text{CH}$  (cis)), 6.43 (s,  $-\text{C}=\text{CH}$  (trans)), 7.15 (1H, d), 7.15 (1H, d), 7.58 (1H, t), 7.76 (1H, d), 7.76 (1H, d), 7.9 (1H, d), 8.04 (1H, s), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

**3-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate.** The red crystals were obtained, m.p. 110°C, yield: 74%.

$^1\text{H-NMR}$  (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 2.01 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 6.18 (s,  $-\text{C}=\text{CH}$  (cis)), 6.43 (s,  $-\text{C}=\text{CH}$  (trans)), 7.25 (1H, d), 7.33 (1H, d), 7.48 (1H, t), 7.48 (1H, s), 7.58 (1H, t), 7.66 (1H, s), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

**2-methoxy-5-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate.** The yellow crystals were obtained, m.p. 105°C, yield: 64%.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 2.01 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.18 (s, -C=CH (cis)), 6.43 (s, -C=CH (trans)), 7.03 (1H, s), 7.24 (1H, d), 7.32 (1H, d), 7.58 (1H, t), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

***2-methoxy-4-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate.*** The yellow crystals were obtained, m.p. 130°C, yield: 62 %.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 2.01 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 3.83 (3H, s, OCH<sub>3</sub>), 6.18 (s, -C=CH (cis)), 6.43 (s, -C=CH (trans)), 7.02 (1H, d), 7.48 (1H, d), 7.55 (1H, s), 7.58 (1H, t), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

***2-nitro-5-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate.*** The yellow crystals were obtained, m.p. 100°C, yield: 82 %.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 2.01 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6.18 (s, -C=CH (cis)), 6.43 (s, -C=CH (trans)), 7.58 (1H, t), 7.61 (1H, d), 7.9 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.15 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.62 (1H, s), 8.83 (1H, d).

***2-nitro-4-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate.*** The brown crystals were obtained, m.p. 105°C, yield: 80 %.

$^1\text{H}$ -NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ , ppm: 2.01 (3H, s, CH<sub>3</sub>), 6.18 (s, -C=CH (cis)), 6.43 (s, -C=CH (trans)), 7.58 (1H, t), 7.61 (1H, d), 7.9 (1H, s), 7.92 (1H, s), 8.04 (1H, d), 8.21 (1H, d), 8.29 (1H, d), 8.38 (1H, d), 8.83 (1H, d).

## 2.5 Загальна методика термогравіметричних досліджень

Термогравіметричні дослідження полімерних зразків проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Зразки нагрівали на повітрі зі швидкістю 10°C/хв від кімнатної температури до 600°C. Як стандарт для порівняння використовувався  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Наважки полімерів становили близько 5 мг. Для кожного зразка одночасно реєструвалися втрата маси і швидкість втрати маси та будувалися ТГ та ДТГ

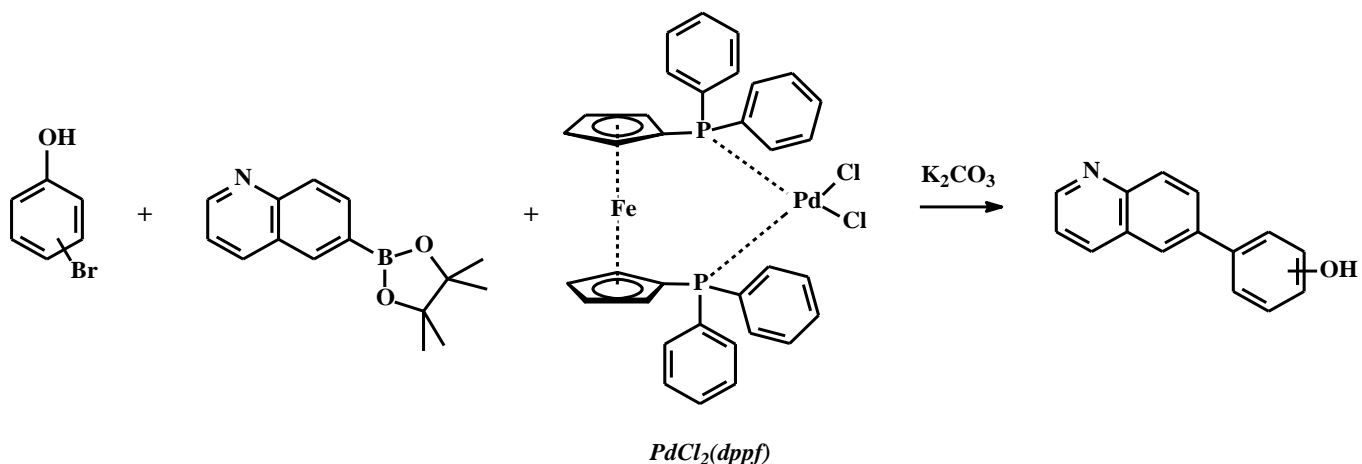
криві. З експериментальних даних визначали температуру початку ( $T_{\text{поч.}}$ ) та кінця ( $T_{\text{кін.}}$ ) процесу деструкції, температуру максимальної швидкості процесу за максимумом на кривій ДТГ ( $T_{\text{макс.}}$ ) і температури, які відповідають різній втраті маси зразками ( $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$  та  $T_{50\%}$ ).

## **2.6 Методика синтезу ПС і його модифікованих зразків**

ПС та його модифіковані зразки одержано радикальною термоініційованною полімеризацією в розчині. Для цього в колбу поміщали 50 мл етилацетату і 3 мл (0,0262 моль) свіжоперегнаного стиролу та 1% від загальної маси мономерів, ініціатору - азо-біс-ізобутиронітрилу (АІБН). У випадку модифікованих зразків, додавали 3% моль додатку. Вміст колби кип'ятили протягом 16 год. Реакційну суміш висаджували в 50 мл етанолу. Полімер відфільтровували та очищали подвійним переосадженням з етилацетату в етанол і висушували до постійної маси у вакуумі. Вихід складав 15%.

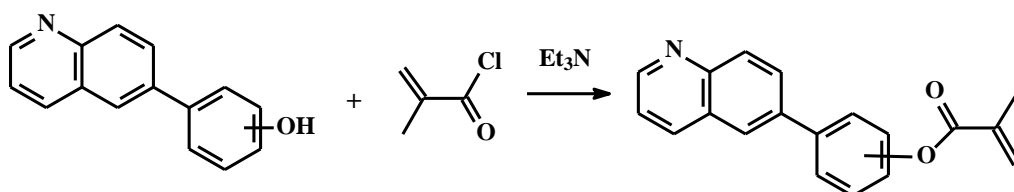
### 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДАНИХ

Метою роботи було вивчення впливу метакрилатів на основі 6-фенілхіноліну різного заміщення, ковалентно введених у полістирол під час його полімеризації, на термічну деструкцію отриманого модифікованого полістиролу. Для створення таких полімерів ми синтезували нові метакрилові мономери на основі 6-(гідроксифеніл)хінолінів. Синтез 6-гідроксифенолів проводили за реакцією Судзукі в атмосфері аргону з бромованими фенолами з використанням поташу та  $\text{PdCl}_2(\text{dppf})$ :



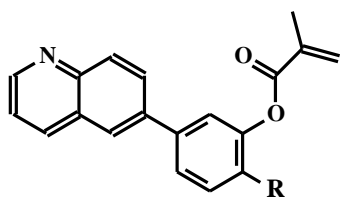
#### Схема 1

Ацилюванням 3- та 4-гідроксифенілхінолінів хлороангідридом метакрилової кислоти в присутності триетиламіну як акцептора  $\text{HCl}$  в умовах охолодження отримано нові метакрилові похідні (I-VI):

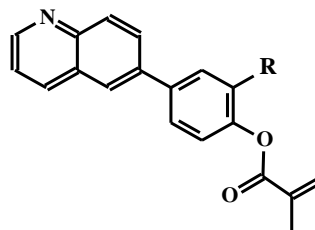


#### Схема 2

Нижче наведено формули синтезованих нами метакрилатів:



R= -H (I), R= -OCH<sub>3</sub> (IV),  
R= -NO<sub>2</sub> (VI)



R= -H (III), R= -OCH<sub>3</sub> (II),  
R= -NO<sub>2</sub> (V)

Очищення нових метакрилатів проводили з водно-спиртової суміші, вихід становив 60-80%. Будову сполук доведено спектральними методами.

Синтезовані мономери вводили в стирол у кількості 3% за масою, проводили термоініційовану радикальну полімеризацію останнього, а потім вивчали термічну деструкцію отриманих модифікованих зразків полістиролу порівняно з немодифікованим полістиролом, отриманим за тих самих умов [4-6].

Попередні дослідження молекулярної маси зразків ПС, модифікованих імідофенілметакрилатами, показали, що введення 1-7% добавок майже не впливає на молекулярну масу, молекулярно-масовий розподіл і полідисперсність полістиролу [7].

### 3.1 Результати дослідження термогравіметрії

На рис. 1 наведено термогравіметричні (ТГ) та диференціальні термогравіметричні (ДТГ) криві деструкції зразків полістиролу, отриманих в умовах кополімеризації (крива 1), та полістиролу, модифікованого метакриловими мономерами на основі 6-(гідроксифеніл)хінолінів: I-VI (криві 2-7) при їх введенні в кількості 3 % моль.

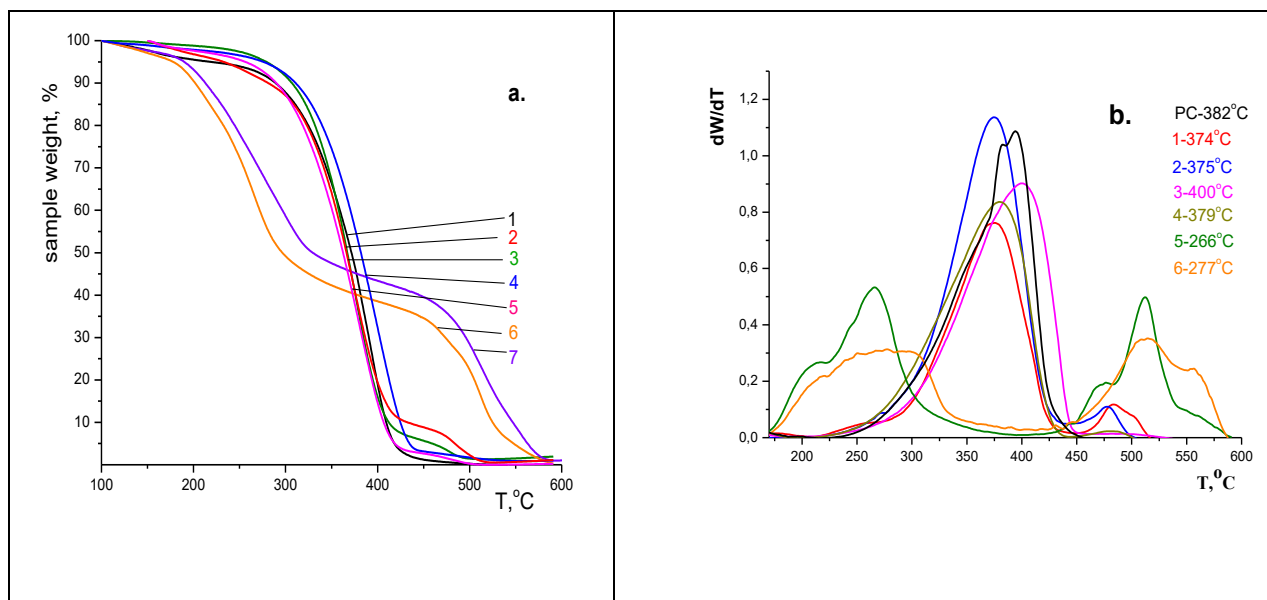


Рис. 1. Фрагменти ТГ (а) та ДТГ (б) кривих деструкції в атмосфері повітря ПС – (1), ПС-І – (2), ПС-ІІ – (3), ПС-ІІІ – (4), ПС-ІV – (5), ПС-V – (6), ПС-VI – (7), при введенні 3 % моль додатку.

**Таблиця 1. Характеристичні температури деструкції зразків полістиролу**

Шифр	$T_{10\%}$ , °C	$\Delta T_{10\%}^*$ , °C	$T_{20\%}$ , °C	$\Delta T_{20\%}^*$ , °C	$T_{50\%}$ , °C	$\Delta T_{50\%}^*$ , °C	$T_{\text{макс.}}$ , °C	$\Delta T_{\text{макс.}}^*$ , °C
ПС	289	0	324	0	371	0	382	0
ПС-І	281	-8	324	0	366	-5	374	-8
ПС-ІІ	306	17	332	8	366	-5	375	-7
ПС-ІІІ	310	21	340	16	382	11	400	18
ПС-ІV	289	0	318	-8	362	9	380	-2
ПС-V	201	-88	232	-92	297	-74	266	-114
ПС-VI	213	-76	244	-80	329	-42	277	-105

- - різниця між значеннями відповідних характеристичних температур для зразків, що містять додаток і немодифікованого ПС.

Видно (див. рис. 1а і 1б), що деструкція ПС та його модифікованих зразків відбувається у два етапи: перший при 180-430°C і другий при 430-580°C. Перша стадія термоокислювальної деструкції ПС супроводжується окисненням полімеру та його деполімеризацією [7- 9].

Особливих відмінностей у характері кривих ТГА для ПС і модифікованих зразків на першій стадії деструкції не спостерігається, за винятком зразків з добавками ПС-V і ПС-VI.

Як видно з рис. 1, застосовані добавки ПС-I - ПС-IV не змінюють характер термоокислювальної деструкції ПС і практично не впливають на характерні температури процесу: температури 10, 20 і 50 % втрати маси -  $T_{10\%}$ ,  $T_{20\%}$  і  $T_{50\%}$ , а також температуру максимальної швидкості процесу деструкції -  $T_{max}$ . Руйнування всіх зразків починається майже при однаковій температурі, але модифіковані зразки спочатку протікають дещо повільніше. Після 10% втрати маси швидкість деструкції зразків ПС-I - ПС-IV стає однаковою до досягнення 80% втрати маси. Загалом, полістирол, модифікований добавками ПС-II і ПС-III, виявився більш терmostійким, ніж лабораторний немодифікований зразок ПС. Так,  $T_{10\%}$  модифікованих зразків ПС-II і ПС-III перевищує відповідну для ПС на 17-21 градус, а добавка з метакриловою групою в пара-положенні до хінолінового кільця (ПС-III) виявилася найефективнішою.

Дуже цікавою виявилася поведінка модифікованих зразків ПС-V і ПС-VI. Вони втрачають 10% маси при температурі 201 і 213°C відповідно, що на 76-88 градусів менше, ніж для нестабілізованого полістиролу! Вони мають максимальну температуру деструкції близько 270°C, коли всі інші зразки тільки починають деградувати. Це означає, що за допомогою таких добавок можна знизити температуру деструкції відходів модифікованого полістиролу майже на 90°C.

### 3.2 Вивчення дії світла на метакрилати хіноліну

Фотоізомеризацію метакрилатів заміщених феніл хінолінів вивчали за допомогою УФ-спектроскопії. Розчини речовин в етанолі опромінювали в стандартних кварцевих кюветах товщиною 1 см за допомогою лампи DESAGA UV-20W 254/366 нм.

**Таблиця 2.  $K_p$  – константа фотореакції,  $\tau_{0,5}$  – час напівперетворення,  $\tau_{99,999\%}$  - повний час фото реакції**

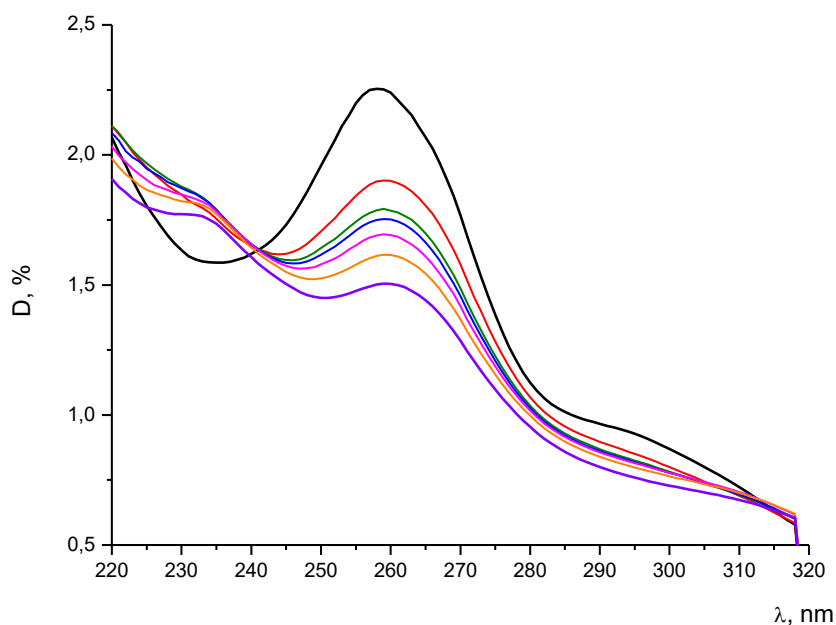
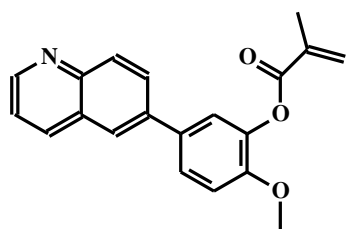


Рис. 1.а Фотоіндуковані зміни в УФ спектрах розчинів *2-methoxy-5-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate (a)*

$K_p 10^3, c^{-1}$	$\tau_{0,5}, \text{XB}$	$\tau_{99,999\%}, \text{XB}$	
2.82	4,1	54,5	Швидкий процес
0.28	40,8	542	Повільний процес

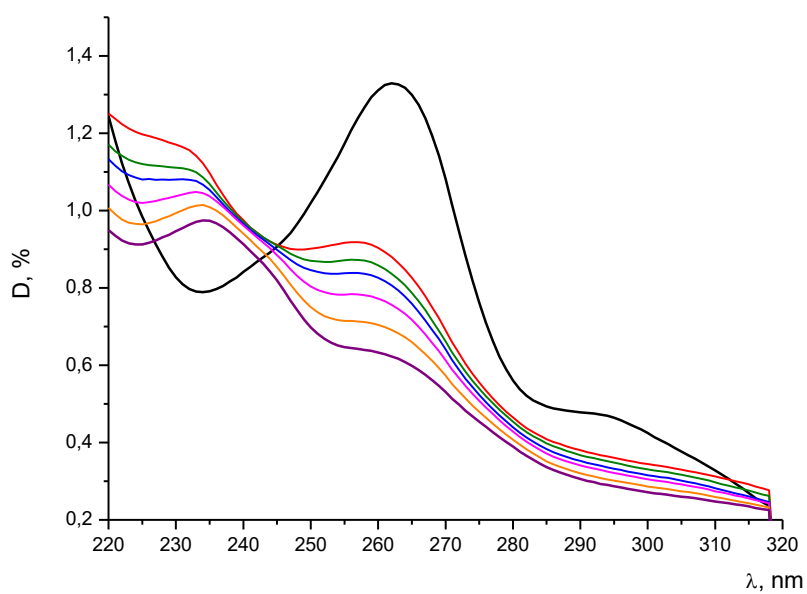
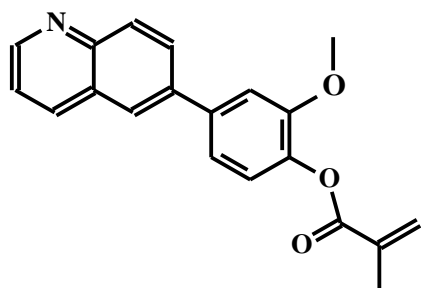
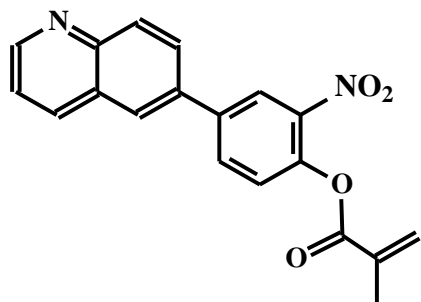


Рис. 1.6 Фотоіндуковані зміни в УФ спектрах розчинів *2-methoxy-4-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate* (б)

$K_p 10^3, \text{с}^{-1}$	$\tau_{0.5}, \text{ХВ}$	$\tau_{99,999\%}, \text{ХВ}$	
5.89	1.96	26	Швидкий процес
0.58	20	266	Повільний процес



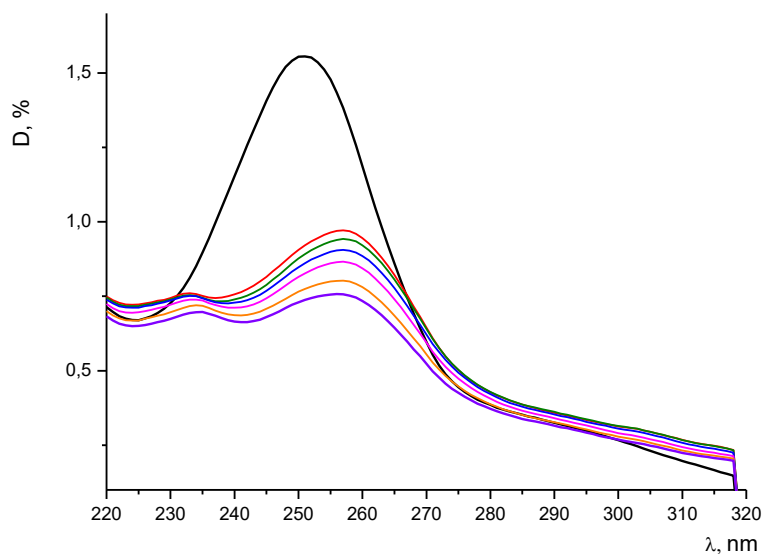


Рис. 1.в Фотоіндуковані зміни в УФ спектрах розчинів *2-nitro-4-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate*. (в)

$K_p \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$	$\tau_{0.5}, \text{ХВ}$	$\tau_{99,999\%}, \text{ХВ}$	
4.79	2.41	32	Швидкий процес
0.34	34	451	Повільний процес

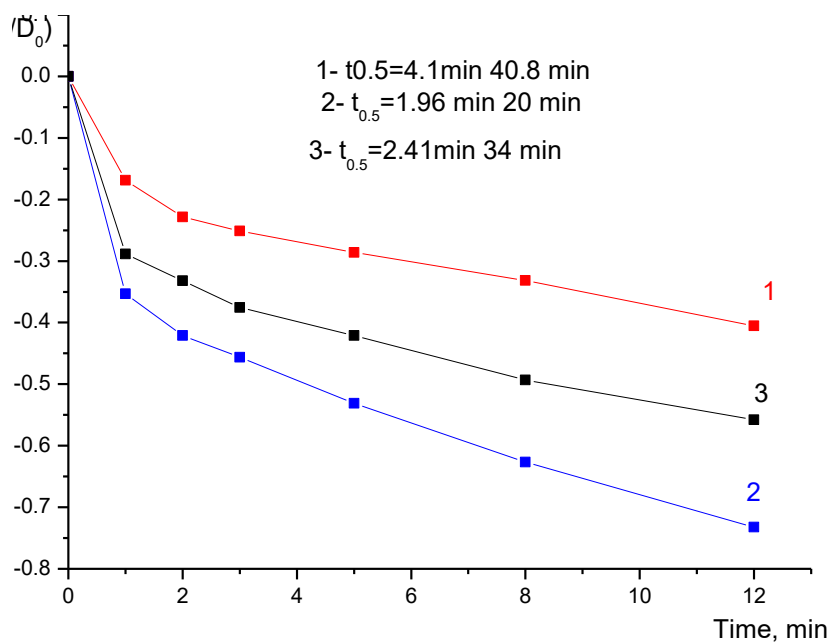


Рисунок 2 Графічні залежності  $\ln(D_t/D_0)$  на довжині хвилі 258 нм від часу опромінення світлом розчинів мономерів 1 – 3 в етанолі

При опроміненні розчинів хінолін фенілметакрилатів в етанолі світлом з довжиною хвилі **366** нм спостерігаються фотоперетворення, які проявляються в характерних спектральних змінах показаних в таблиці. По мірі проходження фотоперетворення відбувалося зменшення інтенсивності найбільш інтенсивної смуги поглинання в області 250-260 нм.

Цей процес у випадку мономера 1 супроводжується появою ізобестичної точки при 241 нм, яка існує перші 150 секунд опромінення і зникає через одночасне проходження більш повільного фотохімічного процесу. Оскільки фотоперетворення для мономерів 2 та 3 відбуваються швидше - ізобестичної точки через хвилину реакції вже не спостерігається.

На рис. 2 наведено напівлогарифмічну залежність змін оптичної густини  $\ln(D/D_0)$  розчинів мономерів 1-3 в часі на довжині хвилі 258 нм. Константи швидкості фотоперетворень визначити за тангенсом кута нахилу залежності  $\ln(D/D_0)$  від часу опромінення на лінійних ділянках. Часи напівперетворення – за формулою:  $\tau_{0,5} = \ln 2/k_p$ .

Видно, що в усіх випадках відбувається два фотохімічних перетворення. Перше – це швидка фотореакція з часом напівперетворення 2-4 хвилини (яка має закінчитися вже через 26-55 хвилин опромінення). Друге – це в 10 разів повільніша фотореакція з часом напівперетворення 20-40 хвилини (яка має закінчитися тільки через 266-542 хвилини опромінення).

Найповільніше реакції відбуваються для розчину мономеру 1, а найшвидше для розчину мономеру 3, який має донорну метоксильну групу в орто-положенні до метакрилатної.

Як припущення – це можуть бути реакції фотоперегрупування Фріса (в орто-положення бензольного кільця та радикальна фотополімеризація мономерів).

## ВИСНОВКИ

1. Синтезовано 11 нових хінолін-6-іл-фенілметилакрилатів.
2. Синтезовано 8 кополімерів хінолін-6-іл-фенілметилакрилатів зі стиролом.
3. Досліджено дію нових мономерів на деструкцію полістиролу.
4. Встановлено, що досліджені добавки при ковалентному введенні в полістирол слабо інгібують процес його деструкції, так введення 4-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate підвищує температуру втрати 10% маси полістиролу тільки на 21°C. Але додаток можна пропонувати для практичного використання при створенні термостабілізованого ПС. Такі добавки як 2-nitro-4-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate та 2-nitro-5-(quinolin-6-yl)phenyl methylacrylate можна використовувати для зниження температури деградації відходів модифікованого полістиролу майже на 90°C.
5. Дослідження фотохімічних властивостей хінолін-6-іл-фенілметилакрилатів показали, що вони здатні до транс-цис фотоізомеризації під дією УФ-опромінення. Встановлено, що швидкість реакції фотоізомеризації корелює з електроноакцепторністю замісника в бензольному ядрі.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Khomutnyk Y.Ya., Onisko M.Yu. and Lendyel V.G. (2006). *Synthesis of 3-Cyanoquinoline Derivatives as Active Inhibitors of Protein Kinases. Bulletin of UzhNU. Chemistry series. Vol. 16, pp. 78-80.*
- [2] Dastjerdi H.F., et.al. (2020). *Design, synthesis and anti-diabetic activity of novel 1, 2, 3-triazole-5-carboximidamide derivatives as dipeptidyl peptidase-4 inhibitors. J. Mol. Struct. Vol.1221(128745). doi: 10.1016/j.molstruc.2020.128745.*
- [3] Povidaichik M., et.al. (2022). *Synthesis of salts of n-allyltrichloroacetamidinium hexahalogenotellurate. Ukrainian Chemistry Journal, Vol.88(9), pp. 34-40. doi.org/10.33609/2708-129X.88.09.2022.34-40*
- [4] N. Iukhymenko, et.al. (2018). *Synthesis and study of methacrylic monomers and polymers on the basis of auronos Nanostructures, and Their Applications. Vol.222, Chapter 31. p.457-467. doi.org/10.1007/978-3-030-17755-3\_31*
- [5] Iu. Nestorak et al. (2011). *Investigation of inhibiting action mechanism of succinimidophenylmethacrylate derivatives prepared by the Diels-Alder reaction on polystyrene decomposition .Mol. Cryst. Liq Cryst. Vol.536. pp. 208-214. doi.org/10.1080/15421406.2011.538609*
- [6] Martynes-Harsiia, A., Iukhymenko, N. and Kolendo, A. (2021). *Synthesis and investigation of thermostabilitive action on polystyrene of new 6-methacryloxyaurones Molecular Crystals and Liquid Crystals this link is disabled, Vol. 719(1). pp. 53–60*
- [7] Yu.S. Epishkina, et.al. (2007). *Thermal stability of polystyrene doped with maleimidophenyl methacrylates // Questions of chemistry and chemical technology. Vol. 8(3). pp. 96-100.*
- [8] Karabets Yu. et al. (2017) *Synthesis and investigation of bromine containing oxy- and Propionoxyphenylimides for polymers thermostabilization*

[9] Nestorak Iu. et al. (2008) Thermal stabilizing properties of maleimidophenylmethacrylates derivatives with substitutes of various molecular architectures in imide cycle *Mol. Cryst. Liq Cryst. Vol.497. pp. 299-306.*  
*doi.org/10.1080/15421400801921991*

[1] M. Foley, L. Tilley, *Pharmacol. Ther.* 79 (1998) 55–87.

[2] V.K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, *J. Colloid Interface Sci.* 284 (2005) 89–98.

[3] H.M. Grandin, S.M. Tadayyon, W.N. Lennard, K. Griffiths, L.L. Coatsworth, P.R.

Norton, Z.D. Popovic, H. Aziz, N.X. Hu, *Org. Electron.* 4 (2003). pp. 19–14.

[4] X. Zhao, X. Zhan, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3728–3743.

[5] O. Bilker, V. Lindo, M. Panico, A.E. Etienne, T. Paxton, A. Dell, M. Rogers, R.E. Sinden, H.R. Morris, *Nature* 392 (1998) 289–292.

[6] G. Roma, M.D. Braccio, G. Grossi, F. Mattioli, H. Ghia, *Eur. J. Med. Chem.* 35 (2000) 1021–1035.

[7] Y.L. Chen, K.C. Fang, J.Y. Sheu, S.L. Hsu, C.C. Tzeng, *J. Med. Chem.* 44 (2000) 2374–2377.

[8] K.C. Fang, Y.L. Chen, J.Y. Sheu, T.C. Wang, C.C. Tzeng, *J. Med. Chem.* 43 (2000) 3809–3812.

[9] J. Chevalier, S. Atifi, A. Eyraud, A. Mahamoud, J. Barbe, *J. Med. Chem.* 44 (2001) 4023–4026.

[10] L.T. Phan, T. Jian, Z. Chen, Y.Q. Qiu, Z. Wang, T. Beach, A. Polemeropoulos, *J. Med. Chem.* 47 (2004) 2965–2968.

[11] S.J. Benkovic, S.J. Baker, M.R.K. Alley, Y.H. Woo, Y.K. Zhang, T. Akama, W. Mao, J. Baboval, P.T.R. Rajagopalan, M. Wall, L.S. Kahng, A. Tavassoli, L. Shapiro, *J. Med. Chem.* 48 (2005) 7468–7476.

- [12] K. MajerzManiecka, B. Oleksyn, R. Musiol, B. Podeszwa, Polanski, J. Abstracts Papers (2005) 20–23.
- [13] L.Y. Vargas, M.V. Castelli, V.V. Kouznetsov, J.M. Urbina, S.N. Lopez, M. Sortino, R.D. Enriz, J.C. Ribas, S. Zacchino, *Bioorg. Med. Chem.* 11 (2003) 1531–1550.
- [14] M. Singh, M.P. Singh, S.Y. Ablordeppey, *Drug Dev. Ind. Pharm.* 22 (1996) 377–381.
- [15] L. Dassonneville, A. Lansiaux, A. Wattelet, N. Wattez, C. Mahieu, S. Van Miert, L. Pieters, C. Bailly, *Eur. J. Pharmacol.* 409 (2000) 9–18.
- [16] L. Dassonneville, K. Bonjean, M.C. De Pauw-Gillet, P. Colson, C. Houssier, J. Quetin-Leclercq, L. Angenot, S.Y. Ablordeppey, *Bioorg. Med. Chem.* 10 (2002) 1337–1346.
- [17] C. Bailly, *Biochemistry* 38 (1999) 7719–7726.
- [18] C. Bailly, W. Laine, B. Baldeyrou, M.C. De Pauw-Gillet, P. Colson, C. Houssier, K. Cimanga, S.V. Miert, A.J. Vlietinck, L. Pieters, *Anti-Cancer Drug Des.* 15 (2000) 191–201.
- [19] B. Kunze, G. Hofle, H. Reichenbach, *J. Antibiot.* 40 (1987) 258–265.
- [20] J. Adams, C. Giam, *Environ. Sci. Technol.* 18 (1984) 391–394.
- [21] N.M. Shavaleev, H. Adams, J. Best, R. Edge, S. Navaratnam, J.A. Weinstein, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 9410–9415.
- [22] P.J. Bindu, K.M. Mahadevan, N.D. Satyanarayan, T.R. RavikumarNaik, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 22 (2012) 898–900.
- [23] Charmsak Thongsornkleeb, Charmsak Thongsornkleeb, Somsak Ruchirawata, Tanita Gettongsonga, *Org. Biomol. Chem.* 11 (2013) 1463.
- [24] Norio Sakai, Kosuke Tamura, Kazuyori Shimamura, Reiko Ikeda, TakeoKonakahara, *Org. Lett.* 14 (2012) 836–839.
- [25] Younes Laras, Vincent Hugues, Yogesh Chandrasekaran, Mireille Blanchard Desce, Francine C. Acher, Nicolas Pietrancosta, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 8294–8302.

[26] Ram Shankar Upadhyaya, Popat Shinde, A. SandipKadam, N. AmitBawane, Y. Aftab, Sayyed, A. RamakantKardile, N. Pallavi, Gitay, V. Santosh, Lahore, S. Shailesh Dixit, Andras Foldesi, Jyoti Chattopadhyaya, *Eur. J. Med. Chem.* 46 (2011) 1306–1324.

[27] Neha Sharma, Mrityunjaya Asthana, Durgesh Nandini, R.P. Singh, M. RadheySingh, *Tetrahedron* 69 (2013) 1822–1829.

[28] V. Krishnakumar, Fazlur-Rahman Nawaz Khan, Badal Kumar Mandal, Sukanya Mitta, Ramu Dhasamandha, Vindhya NanuGovindan, *Res. Chem. Intermed.* 38 (2012) 1819–1826.

[29] Ulrich Abel, Angela Hansen, Falko Ernst Wolter, Bioern Krueger, Valerians Kauss, Jevgenijs Rozhkovs, Valentina Semenihina, Irena Piskunova, Juris Pelss, *PCT Int. Appl.* (2012) 2012164085.

[30] M. SimonaCeccarelli, Aurelia Conte, Holger Kuehne, Bernd Kuhn, Werner Neidhart, Sander Ulrike Obst, Markus Rudolph, *PCT Int. Appl.* (2013) 2013064465.

[31] W. Donald Landry, Shixian Deng, Ottavio Aranico, Joie Fiorito, Andrew Wasmuth, *PCT Int. Appl.* (2013) 2013109738.

[32] Jae In Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 33 (2012) 1375–1378.

[33] Wu Yiran, Zheng Chen, Ying Liu, Yu Lanlan, Lu Zhou, Suijia Yang, Luhua Lai, *Bioorg. Med. Chem.* 19 (2011) 3361–3366.

[34] M.J. Davis, O.D. Iancu, F. Acher, B.M. Stewart, M.A. Eiwaz, R.M. Duvoisin, J.Raber, *J. Org. Chem.* 77 (2012) 8294–8302.

[35]B.S. Mathada *Polycyclic Aromat. Compd.* (2022), pp. 1-13, [10.1080/10406638.2022.2089177](https://doi.org/10.1080/10406638.2022.2089177)

[36] The structure of streptonigrin K.V. Rao, K. Biemann and R.B. Woodward *J. Am. Chem. Soc.*, 85 (16) (1963), pp. 2532-2533, [10.1021/ja00899a051](https://doi.org/10.1021/ja00899a051)

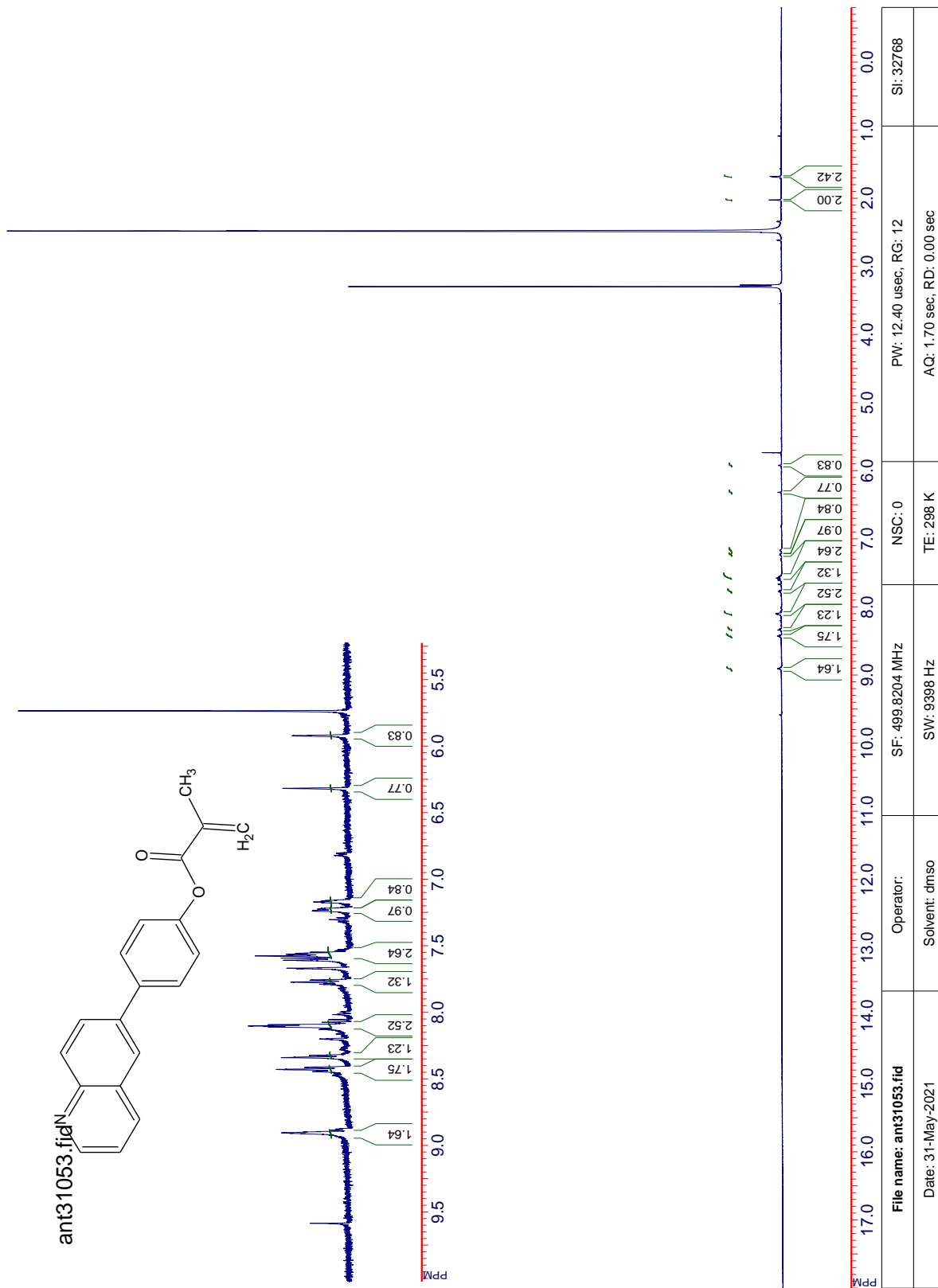
[37] Douglas and Hughes, 1991 Douglas, A. and Hughes, H. (1991) ‘Evaluation of Natural Products As Inhibitors of Human Immunodeficiency Virus Type 1’, (1)

- [38] Isolation of lavendamycin a new antibiotic from streptomyces lavendulae D.M. Balitz *et al.* J. Antibiot., 35 (3) (1982), pp. 259-265, [10.7164/antibiotics.35.259](https://doi.org/10.7164/antibiotics.35.259)
- [39] Guama'n Ortiz, L.M. *et al.*, 2014. Multiple effects of berberine derivatives on colon cancer cells. Biomed. Res. Int. 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/924585>.
- [40] Mariano *et al.*, 2002 Mariano, T. M. *et al.* (2002) 'Contents of Volume 63 and bacterial pathogens of the skin', 63(January), pp. 2208–2222
- [41] An overview of privileged scaffold: quinolines and isoquinolines in medicinal chemistry as anticancer agents Y. Mao *et al.* Curr. Top. Med. Chem., 20 (28) (2020), pp. 2599-2633, [10.2174/1568026620999200917154225](https://doi.org/10.2174/1568026620999200917154225)
- [42] The alkaloids of argemone mexicana A.C. Santos and P. Adkilen J. Am. Chem. Soc., 54 (7) (1932), pp. 2923-2924, [10.1021/ja01346a037](https://doi.org/10.1021/ja01346a037)
- [43] Mohan Ilakiyalakshmi, Ayyakannu Arumugam Napoleon Review on recent development of quinoline for anticancer activities [doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104168](https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2022.104168)
- [44] Cassidy, P. E. Thermally Stable Polymers; Marcel Dekker: New York, 1980.
- [45] Yang, H. H. Aromatic High-Strength Fibers; Wiley: New York, 1989.
- [46] Frazer, A. H. High Temperature Resistant Polymers. Polymer Reviews; Interscience: New York, 1968; Vol. 17.
- [47] Gutch, P. K.; Banerjee, S.; Jaiswal, D. K. J Appl Polym Sci 2003, 89, 69.
- [48] Mallakpour, S.; Kowsari, E. Adv Polym Technol 2005, 16, 732.
- [49] Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. Polymer 2001, 42, 839.
- [50] Nakata, S.; Brisson, J. J. J Polym Sci Part A: Polym Chem 1997, 35, 2379.
- [51] Liaw, D. J.; Hsu, P. N.; Liaw, B. Y. J Polym Sci Part A: Polym Chem 2001, 39, 63.
- [52] Mehdipour, S.; Ataei, S. Eur Polym J 2005, 41, 65.
- [53] Mallakpour, S.; Kolahdoozan, M. Iran Polym J 2006, 15, 307.

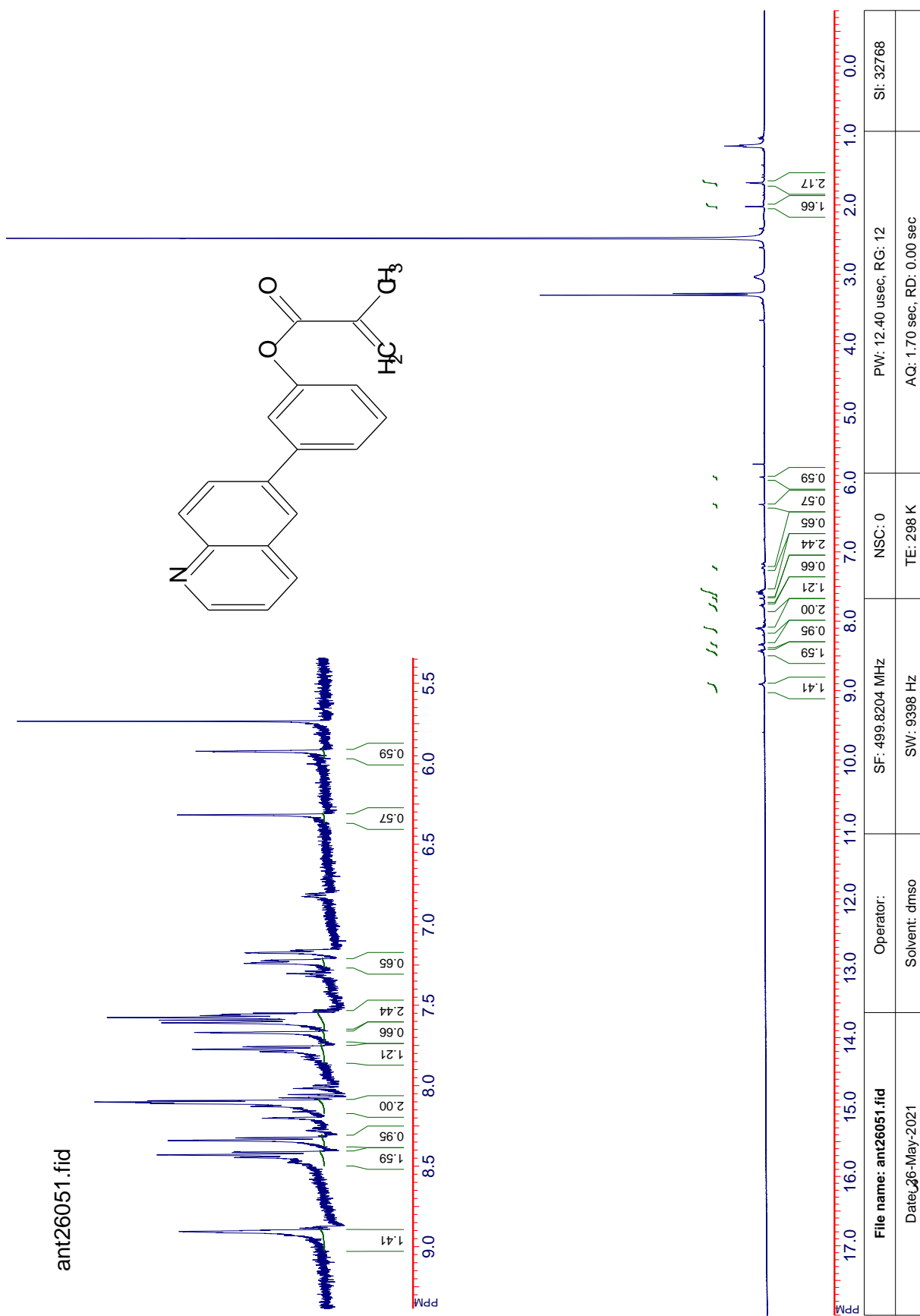
- [54] Liaw, D. J.; Liaw, B. Y.; Yang, C. M. *Macromol Chem Phys* 2001, 202, 1866.
- [55] Ferrero, E.; Espeso, J. F.; Campa, J. G.; Abajo, J.; Lozano, A. E. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2002, 40, 3711.
- [56] Ayala, V.; Maya, E. M.; Garcia, J. M.; De La Campa, J. G.; Lozano, bA. E.; J. De Abajo, J. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 2005, 43, 112.
- [57] Eastmond, G. C.; Gibas, M.; Paprotny, J. *Eur Polym J* 1999, 35, 2097.
- [58] Hsiao, S. H.; Yang, C. P.; Chu, K. Y. *Macromolecules* 1997, 30, 165.
- [59]. Liou, G. S.; Maruyama, M.; Kakimoto, M. A.; Ima, Y. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1998, 36, 2021.
- [60] Imai, Y. *React Funct Polym* 1996, 30, 3.
- [61] Yang, C. P.; Chen, W. T. *Macromolecules* 1993, 26, 4865.
- [62] Spiliopoulos, I. K.; Mikroyannidis, J. A. *Macromolecules* 1998, 31, 515.
- [63] Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. *Polymer* 2001, 42, 839.
- [64] Ghaemy, M.; Barghamadi, M. *J Appl Polym Sci* 2009, 112, 815.
- [65] Liaw, D. J.; Liaw, B. Y. *Chem Mater* 1998, 10, 734.
- [66] Shao, Y.; Li, Y.; Zhao, X.; Ma, T.; Gong, C.; Yang, F. *Eur Polym J* 2007, 43, 4389.
- [67] Hsiao, S. H.; Dai, L. R. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1999, 37, 665.
- [68] Ayala, D.; Lozano, A. E.; De Abajo, J.; Joser, G.; Campa, D. L. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1999, 37, 805.
- [69] Hsiao, S. H.; Li, C. T. *Macromolecules* 1998, 31, 7213.
- [70] Li, F.; Ge, J. J.; Honigfort, P. S.; Fang, S.; Chen, J. C.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D. *Polymer* 1999, 40, 4987.
- [71] Ghaemy, M.; Alizadeh, R. *Eur Polym J* 2009, 45, 1681.
- [72] Liaw, D. J.; Chang, F. C.; Leung, M. K.; Chou, M. Y.; Muellen, K. *Macromolecules* 2005, 38, 4024.

# ДОДАТКИ

## Додаток 1

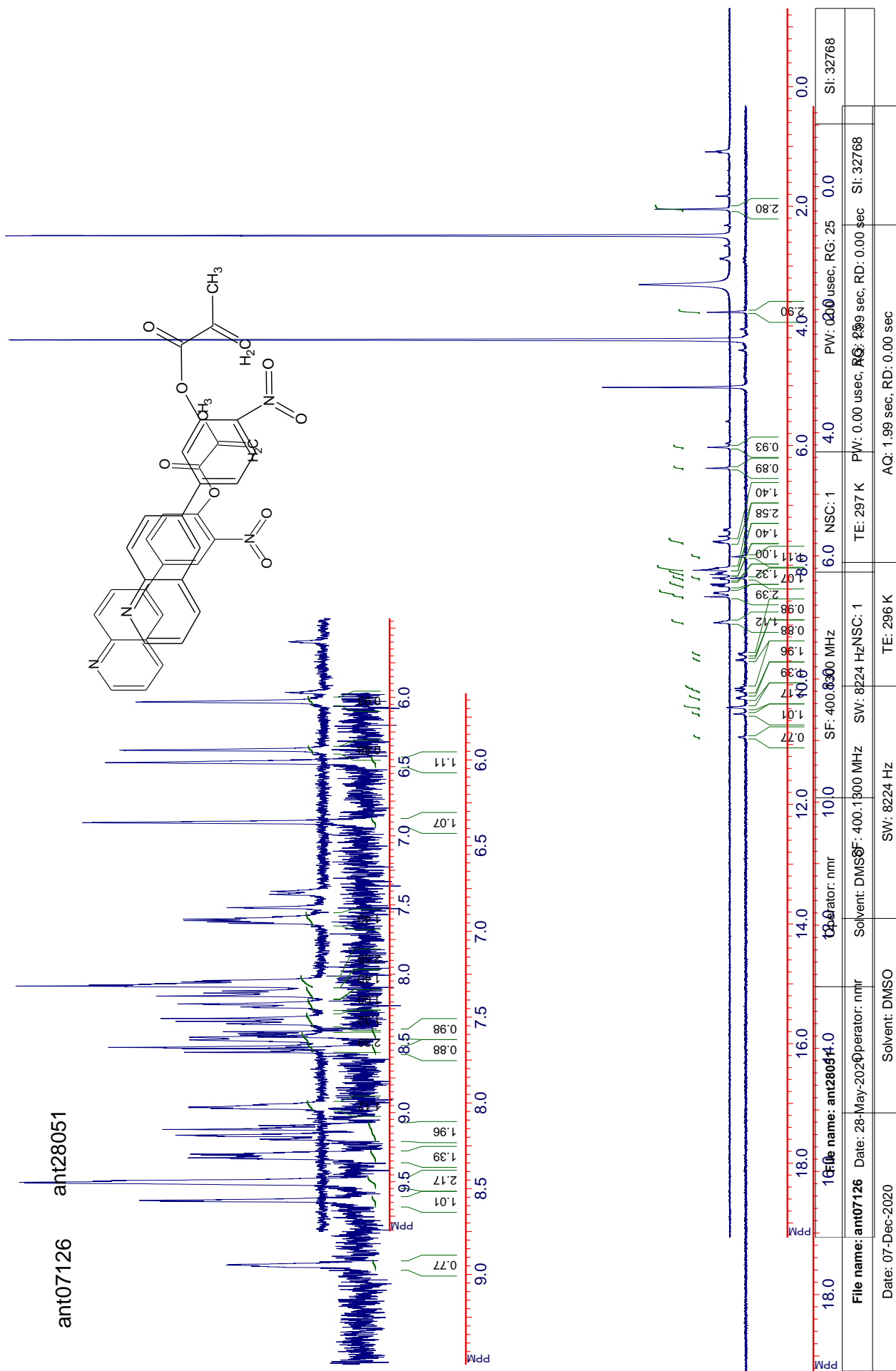


Додаток 2



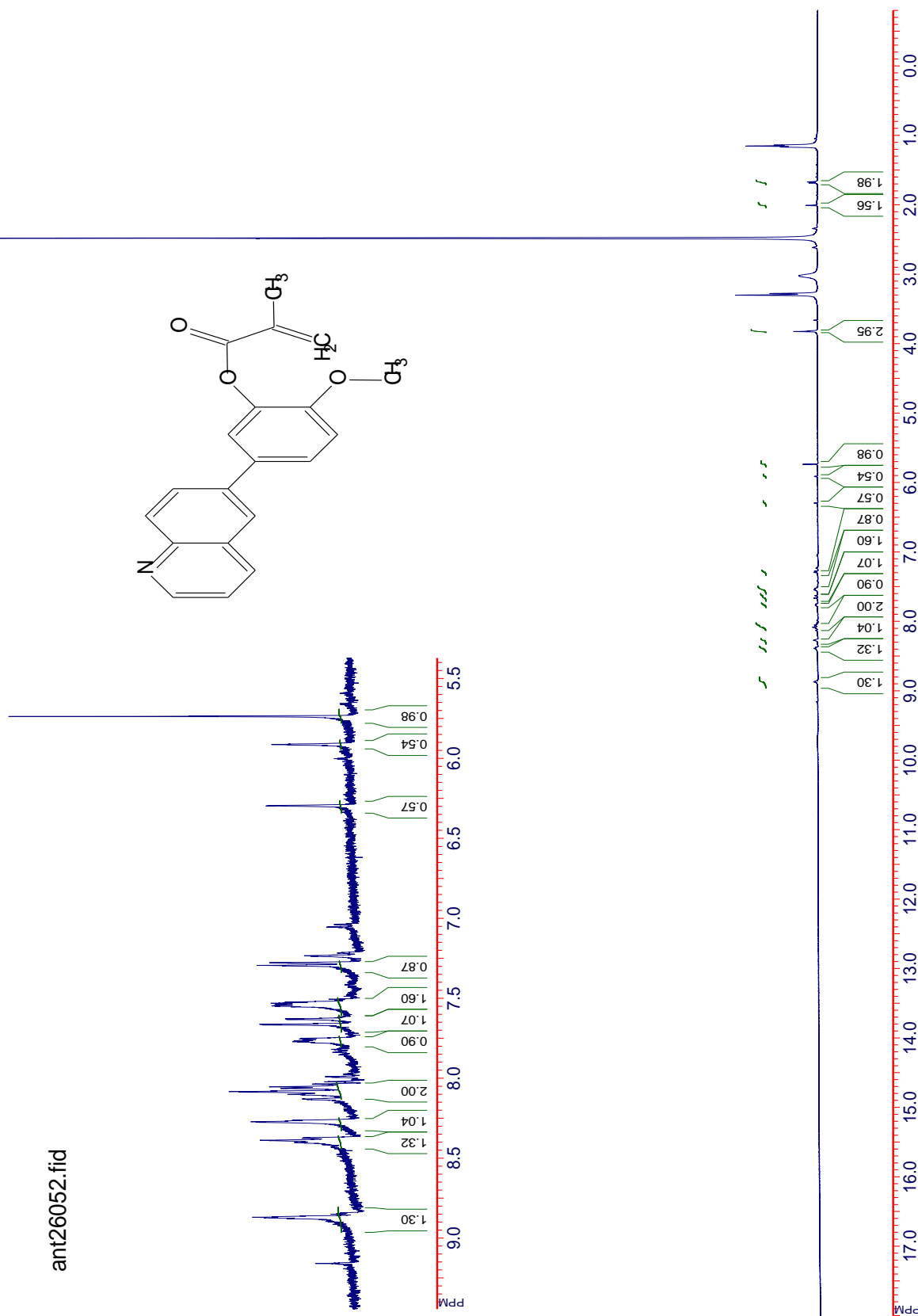
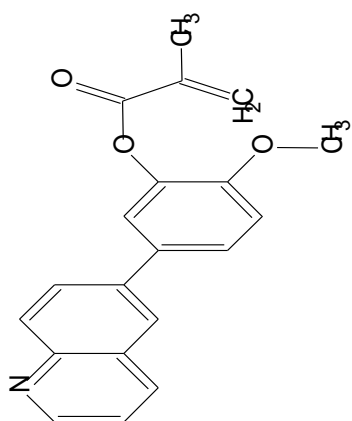
Додаток 3

Додаток 4



Додаток 6

ant26052.fid



File name: ant26052.fid	Operator:	SF: 499.8204 MHz	NSC: 0	PW: 12.40 usec, RG: 12	SI: 32768
Date: 26-May-2021	Solvent: dmso	SW: 9398 Hz	TE: 298 K	AC: 1.70 sec, RD: 0.00 sec	

