

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
Коритко Дмитра Петровича

**Синтез нових метакрилатів на основі 2-стирилхінолін-8-олу та
дослідження їх полімеризації**

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

Наукові керівники:
професор, д.х.н. Колендо О.Ю.
м.н.с., к.х.н. Харченко О.Г.

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

І.О Савченко

“ ____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	4
1.1 Синтез сполук на основі 2-стирилхінолін-8-олу	4
1.2. Фотохімічні властивості 2-стирилхінолін-8-олу	7
1.3 Молекулярно-логічні пристрої на основі 2-стирилхінолін-8-олу	11
1.4 Нелінійно-оптичні властивості (НЛО).....	15
РОЗДІЛ 2. СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 2-СТИРИЛХІНОЛІН-8-ОЛУ.....	18
2.1 Синтез вихідних сполук на основі 2-стирилхінолін-8-олу	18
2.2 Синтез метакрилових мономерів на основі 2-стирилхінолін-8-олу	22
2.3 Експериментальна частина	24
2.3.1 Методики синтезу ацильованих та гідроксильних похідних 2-стирилхінолін-8-олу	24
2.3.2 Методики синтезу мономерів на основі 2-стирилхінолін-8-олу	27
2.4 Спектральні дослідження сполук на основі 2-стирилхінолін-8-олу	28
РОЗДІЛ 3. ОЦІНКА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИНТЕЗОВАНИХ СПОЛУК.....	34
3.1 Обговорення розрахункових даних.....	34
3.2 Експериментальна частина	36
ВИСНОВКИ.....	37
СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	38
ДОДАТКИ.....	42

Вступ

В останні роки увагу вчених-хіміків привертають молекулярні пристрої, так як в сучасному світі завжди виникає необхідність в зменшенні всіх технологічних новинок. Є велика кількість наукових груп, спеціалізацією яких є створення пристроїв на молекулярному рівні. Це можуть бути фотоперемикачі, мікроконтролери, молекулярні установки, що здатні виконувати прості логічні операції. Цікавим фактом є те, що великий пласт таких мініатюрних пристроїв працює за рахунок збудження світлом, тобто проявляє фотохімічні властивості.

Найпоширенішими в своєму роді є азосполуки, стильбени, ціанові барвники та ін.. Вони здатні до фотоізомеризації, під час опромінення їх світлом певної довжини хвилі. Такі сполуки можуть мати спектри поглинання, які будуть вказувати на перспективність їх застосування в майбутньому. Але тільки подвійного зв'язку мало, потрібно щоб молекулярна система містила ще й хромофорні елементи з обох сторін.

Прикладом таких сполук є стирилхіноліни. Їх молекули, мають в своєму арсеналі центральний подвійний зв'язок та ендациклічний атом азоту, які здатні до зворотних перетворень – фотоізомеризації та протонування. Це робить їх гарними кандидатами для створення фотоактивних матеріалів на їх основі.

РОЗДІЛ 1. Літературний огляд

1.1 Синтез сполук на основі стирилхінолін-8-олу

В першу чергу для цієї роботи, важливо розглянути можливі шляхи синтезу похідних стирилхіноліну. Одним з найпоширеніших методів одержання даних сполук є конденсація Кневенагеля 2-метил-8-хінолінолу з заміщеними бензальдегідами в оцтовому ангідриді (Ac_2O) [1-2]. Так як в ході реакції відбувається ацилування гідроксильної групи, друга стадія синтезу – це зняття захисту (схема 1.1). Реакція проходить за 15-30 годин. Як каталізатори використовують органічні та мінеральні кислоти.

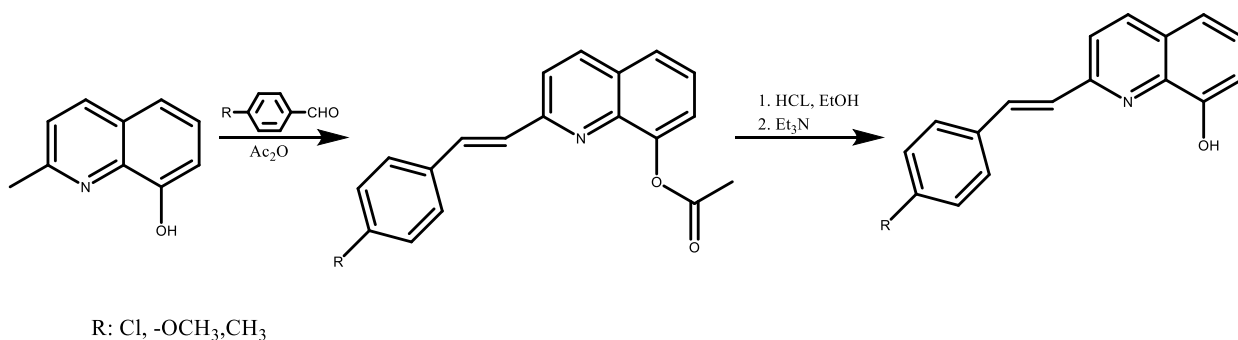


Схема 1.1

Щоб збільшити швидкість реакції, або вплинути на субстрати, які майже не взаємодіють за звичайних умов, використовують установки для мікрохвильового синтезу. Експерименти з синтезу умовах мікрохвильового опромінення проводилися за відсутності розчинника, та у присутності ZnCl_2 . За наявності мікрохвильового опромінення суттєво зменшується час реакції, до 5-15 хв (схема 1.2) [3-5].

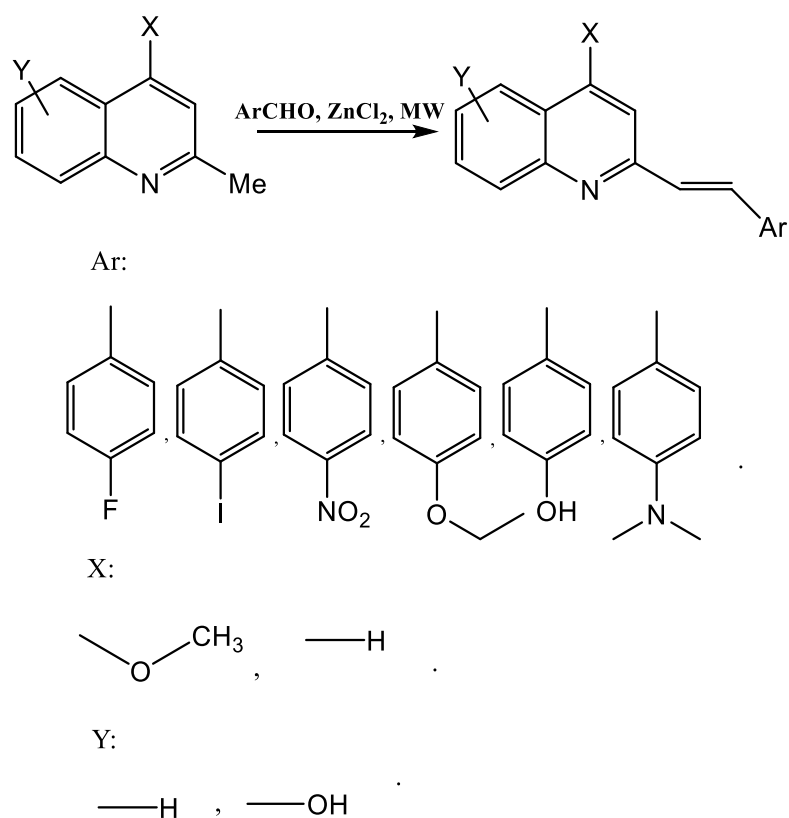


Схема 1.2

Також відомі альтернативні збірки стирилхінолінів, наприклад за реакцією Поварова [6, 8] відбувається 1,4 циклоприєднання аніліну до похідного акролеїну. В експериментах Шрідхарана та ін., де замісниками R1-R4 були: H, -CH₃, F, Br, Cl реакція проводилась за участі церій (IV) амоній нітрату як каталізатора (CAN) в розчині ацетонітрилу при кімнатній температурі (Схема 1.3). Даний метод являється досить цікавим, тому-що представляє собою альтернативний спосіб отримання стирилхінолінів, в ньому відбувається циклізація з утворенням хінолінового фрагмента, що іноді спрощує отримання певних сполук, так як деякі замісники можуть досить сильно впливати на реакційну здатність бензальдегідів (якщо ми розглядаємо класичний метод синтезу стирилхінолінів).

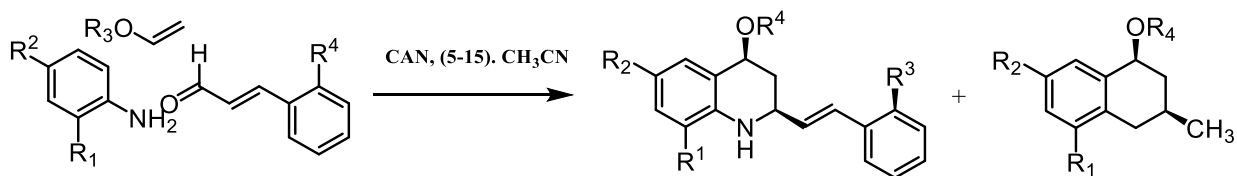


Схема 1.3

Далі за участі CAN-каталізатора відбувалась реакція дегідрування сполук та утворення ароматичної гетероциклічної системи. CAN-каталізатор беруть в надлишку (2.5 еквівалента) та реакція відбувається при 0°C (Схема 1.4) [6, 8].

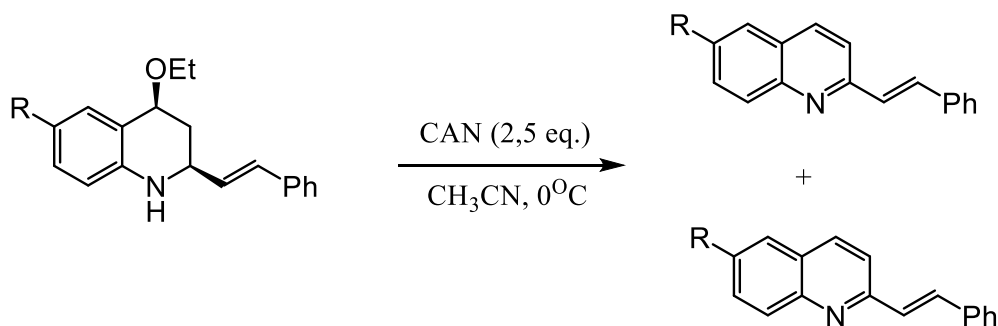


Схема 1.4

Реакції з'єднання та ізомеризації, під впливом мікрохвильового випромінювання, дають також можливість синтезувати похідні стирілхіноліну [7]. Дана методика синтезу поєднує в собі реакцію Соногаширу та основний каталіз ізомеризації пропаргілового спирту та енолу (схема 1.5).

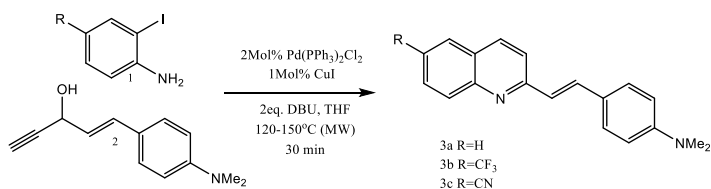


схема 1.5

В результаті даної реакції спостерігається висока конверсія та швидкість реакції. За методикою синтезу що наведено вище, стає можливим синтезувати похідні стирилхіноліну, які проблематично синтезувати шляхом конденсації 2-метилхіноліну з заміщеними бензальдегідами [7].

Ще один метод синтезу сполук, розглянутих вище, це реакція Віттіга-Хорнера [9]. В основі реакції лежить взаємодія альдегіду та фосфонату за присутності гідриду натрію в тетрагідрофурані (схема 1.6).

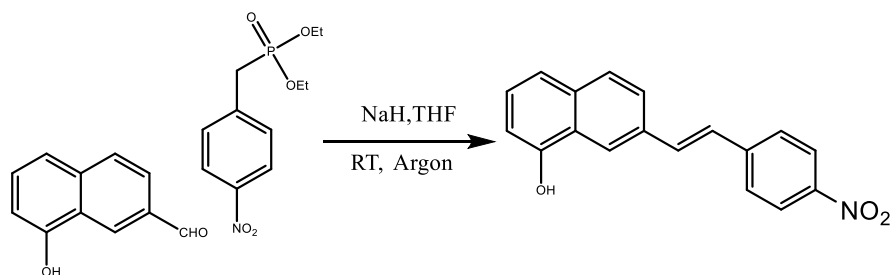


Схема 1.6

В реакції Віттіга-Хорнера також можна використовувати фосфонати на основі трифеніл фосфіну. Можливі втрати на стадії очистки та необхідність синтезувати фосфонати та солі трифеніл фосфонію (схема 1.7) ускладнюють синтетичний процес.

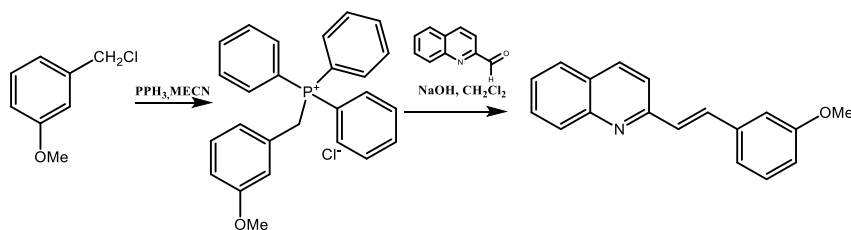


Схема 1.7

1.2 Фотохімічні властивості стирилхінолінів

Останні роки увагу вчених привертають сполуки, які здатні змінювати свою геометричну структуру та фізико-хімічні властивості при опроміненні

їх світлом певної довжини хвилі. Яскравими прикладами класів таких сполук є азобензени [10], стильбени [11], спіропірани [12] та багато інших.

Молекули на основі стирилхіноліну є гетероциклічними представниками класу стильбенів, тому для них характерною є фотоініційована цис-транс ізомерія (схема 1.8).

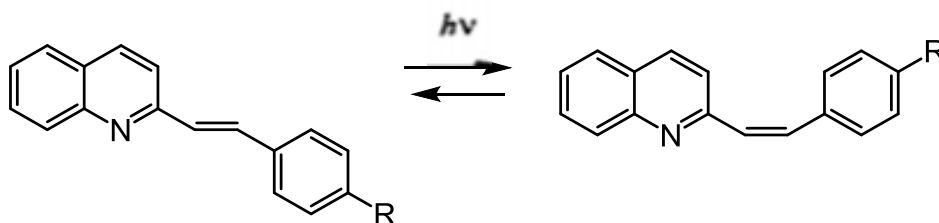


Схема 1.8

Вагомий внесок у вивчення фотохімічних властивостей похідних стирилхіноліну внесла наукова група під керівництвом М.Ф. Будики [13,14]. Було синтезовано серію зразків заміщених стирилхінолінів, зі структурою наведеною нище (схема 1.9).

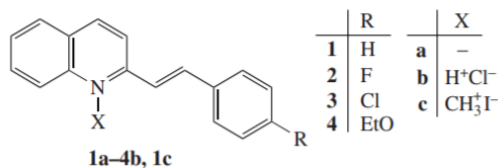


Схема 1.9

Також досліджено сполуки в нейтральній та протонованих формах, при опроміненні зразків світлом з довжиною хвилі 365 нм. Вивчення фотохімічних властивостей показало, що 2-стирилхінолін та кілька його похідних, що мають донорні замісники в стирильному фрагменті збільшують квантовий вихід транс-цис фотоізомеризації у нейтральній формі за рахунок стабілізації проміжних цвіттеріонних перпендикулярних конформерів (Схема 1.10).

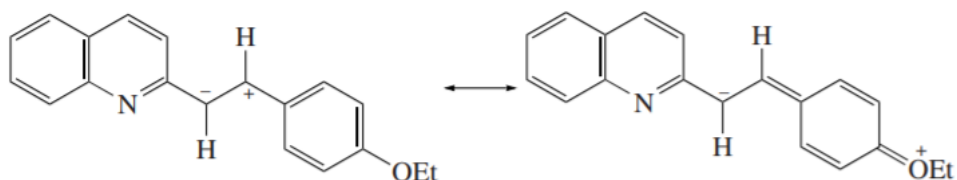


Схема 1.10

Порівняння властивостей протонованих і N-метильованих солей показали, що збільшення квантового виходу ϕ_{ic} було результатом позитивного заряду катіонів, а не специфічного NH – π водневого зв'язку.

Також вченими групи Будики М.Ф. були синтезовані діади з стирилхінолінових фрагментів поєднаних метиленовими містками та проведені дослідження по виявленню конкуруючої реакції циклоприєднання [15,16]. В рамках даного дослідження також було синтезовано модельні сполуки з замісником $R=C_8H_{17}$ (Схема 1.11). Помилка в схемі – всі сполуки транс -ізомери!

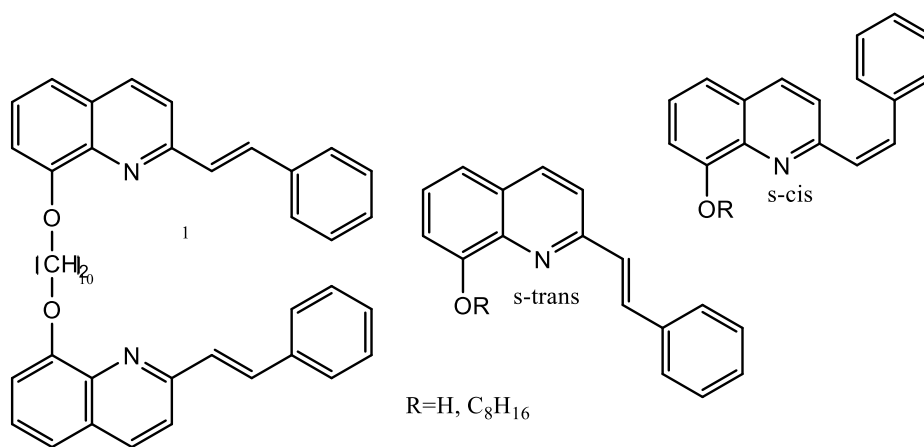


Схема 1.11

За спектральними даними, та за розрахунками, було виявлено, що в рамках модельних сполук, цис-ізомер із замісником $R=C_8H_{17}$ є більш стабільним, ніж транс. Було записано спектри поглинання, які підтверджують окреме і квазістійке існування цис- і транс-ізомерів (Рис. 1).

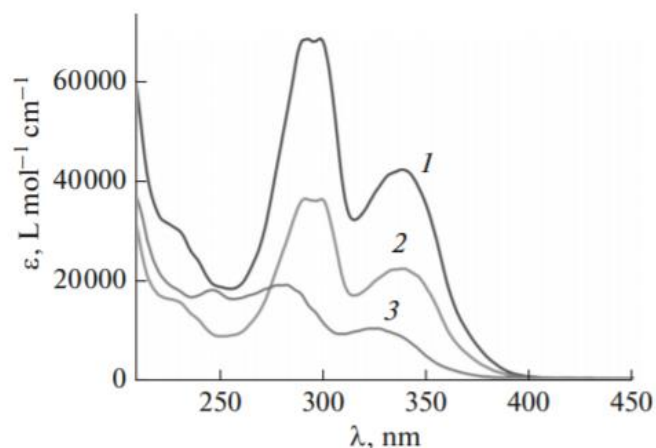


Рис. 1 Спектр абсорбції, записаний в етанолі: 1- діада, 2 – транс ізомер, 3 – цис ізомер

Також було виявлено, що в утворенні продукту циклоприєднання який зображений нижче (Схема 1.12) більшою мірою відіграє наявний метиленовий місток, а не π-стекинг:

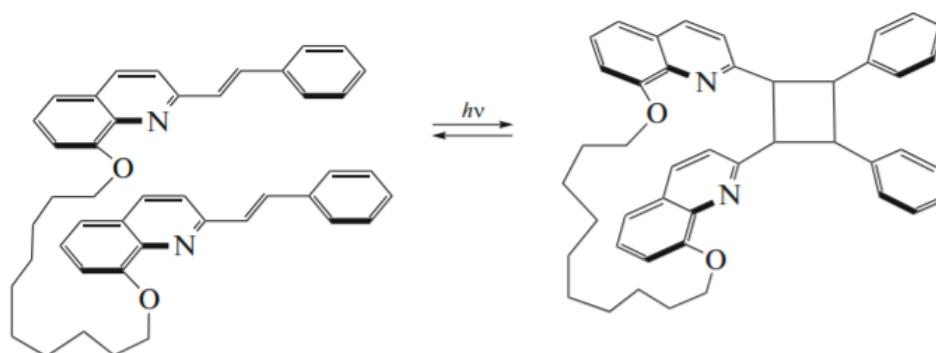


Схема 1.12

Тобто необоротна реакція циклоприєднання, в даному випадку її вихід становив 88%, характерна для поєднаних діад. Модельні сполуки показали зворотню ізомеризацію, з невеликим вмістом продукту [2+2] циклоприєднання (схема 1.13).

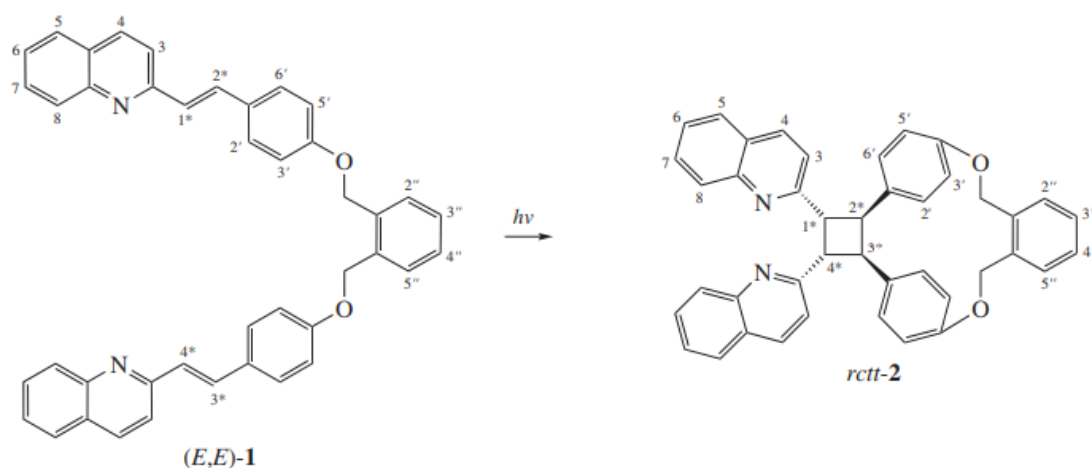


Схема 1.13

1.3 Молекулярно-логічні пристрої на основі стирилхіноліну

Комп'ютери виконують математичні операції з використанням логічних елементів на основі кремнію. Можливість молекул обробляти інформацію, подібну до електронних систем, була вперше продемонстрована в 1993 році групою А.П. де Сільви [17] і, як наслідок, ця ідея відкрила швидко зростаючу багатодисциплінарну область для досліджень [18,19]. Інформаційні технології потребують все більше нових молекулярних систем, які б могли виконувати прості логічні операції. Такі нові молекулярні системи, загалом, працюють за принципом модульного фотоелектронного перенесення в форматі «флуорофор-спейсер-рецептор» або «флуорофор-спейсер-рецептор-спейсер-рецептор2» [20].

Молекулярно-логічні пристрої (МЛП) функціонують за рахунок хімічних реакцій, які активуються за рахунок дії певного зовнішнього фактора, наприклад: дії на МЛП електричним струмом; магнітним випромінюванням або оптичною активацією, за рахунок дії світла з певною частотою хвилі. Стирилхіноліни відповідають вимогам даної концепції, за рахунок зворотної цис-транс ізомеризації, а також за рахунок можливості протонування атому азоту хінолінового ядра. Дана система буде містити

чотири можливі стабільні стани, переходи між якими зображені нижче (Схема 1.14) [21].

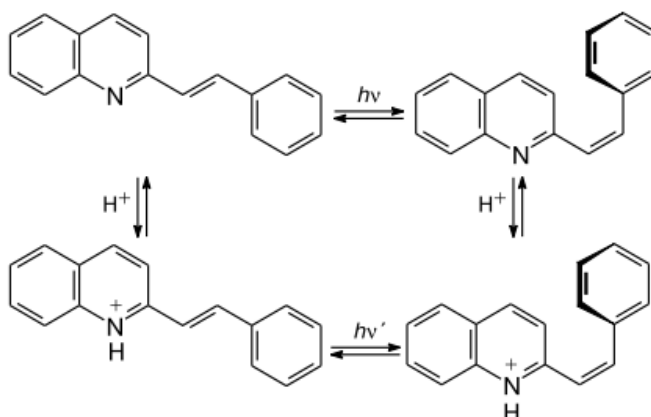


Схема 1.14

Також були створені МЛП на основі стирилхінолінових діад, поєднаних метиленовими містками. Цікаво, що в випадку короткого метиленового містка, реакція внутрішньомолекулярного циклоприєднання не характерна [22, 23]. Як видно зі схеми 1.15, для цієї МЛП-структури характерно також три стани, з різною варіативністю E та Z ізомерів.

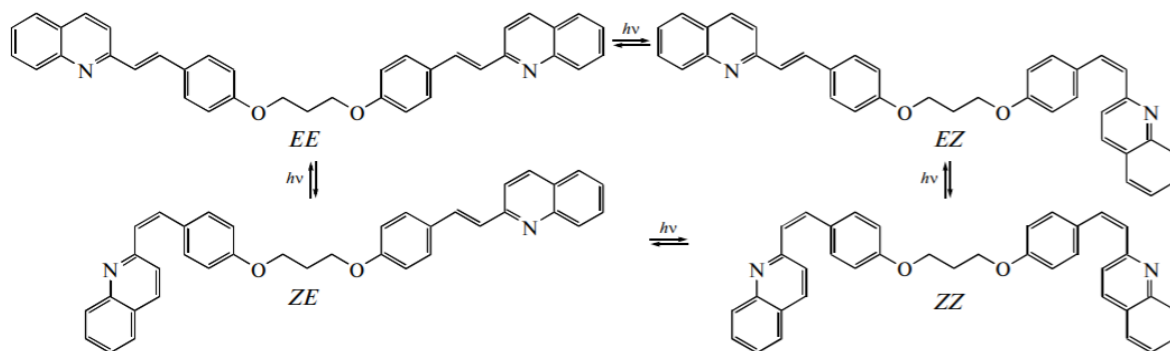


Схема 1.15

Ці три переходи реалізуються за рахунок опромінення світлом з довжиною хвилі 313 нм та 365 нм, а також при різних часах опромінення. В результаті чого реалізується ціла серія можливих команд, на які може відреагувати молекула. Зміни можна зафіксувати за допомогою спектру поглинання (Рис. 1.2):

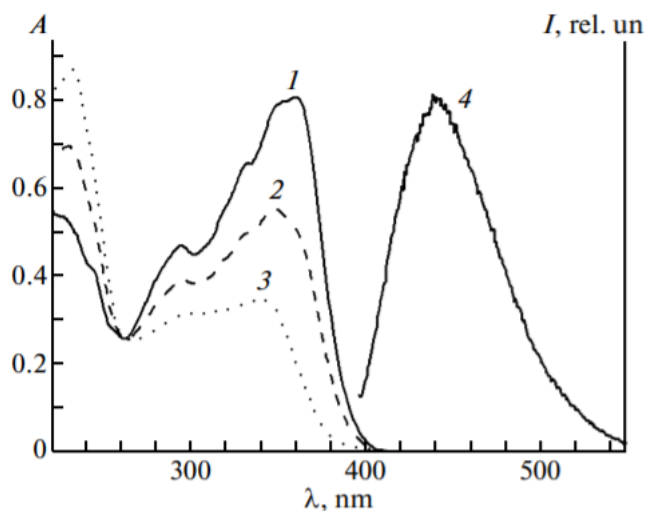


Рис. 1.2 Спектр поглинання в етанолі: 1- *EE* –ізомер; 2- *EZ*, *ZE* –ізомери; 3 – *ZZ* – ізомер; 4 – *EE* – ізомер, після опромінення 390 нм

Також групою вчених під керівництвом Д. Цзелі було розглянуто поєднання стирилхінолінів та краун ефірів. Слід відмітити, що краун-ефіри є сполуками, здатними вибірково захоплювати катіони в їх порожнинах (Схема 1.16).

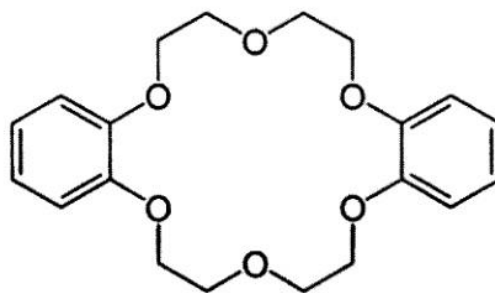


Схема 1.16

Це дозволяє використовувати краун ефіри для поділу катіонів різних типів і стабілізації катіонів металів в органічних середовищах. Здатність краун-ефірів зв'язувати катіони металів залежить від розміру порожнини і природи гетероатомів. Комбінація стирилхіноліну і краун-ефірів сприятиме додатковим функціям щодо їх використання як молекулярних логічних пристроїв.

Були синтезовані сенсори, які мають люмінофори, відмінні від стирилхіноліну, кон'юговані за допомогою подвійного зв'язку з краун-ефірами. Вивчався ефір бензо-18-краун-6 молекули стирилхіноліну,

(Схема 1.17) і проводились дослідження чи може дана сполука бути датчиком Ca^{2+} .

Перемикання між транс- і цис-ізомерами можна контролювати за допомогою опромінення і протонування атома азоту хіноліну. Результати підтвердили, що ефір бензо-18-краун-6 стирилхіноліну виконує роль молекулярного пристрою. Через зворотні переходи між вісьмома різними формами, будь-яка з них в різних фотостаціонарних станах може використовуватися як початковий стан МЛП [24].

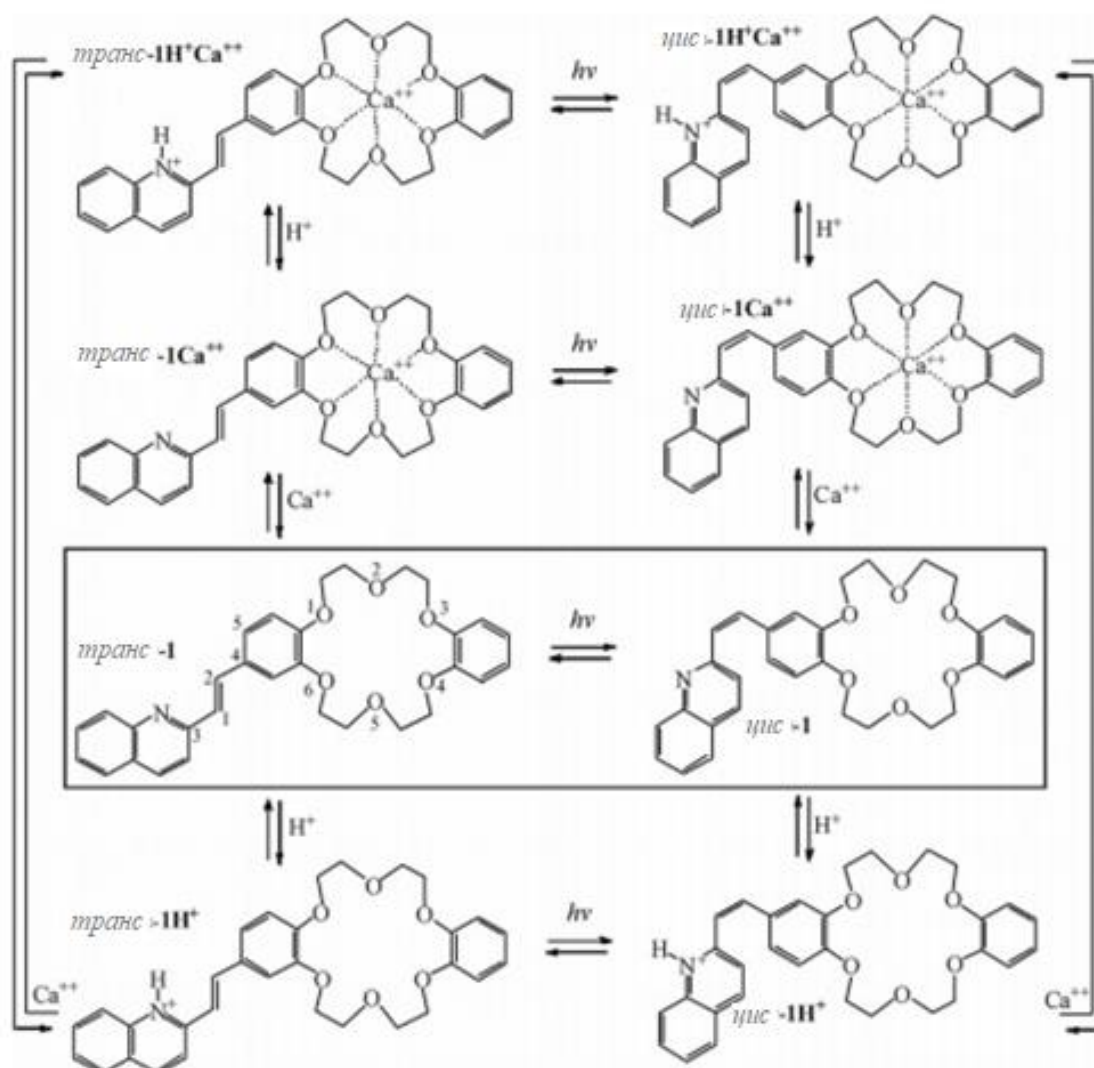


Схема 1.17

Під керівництвом Ткаченко С.В. [25] створювались краунвімісні стирилхіноліни. Електронні спектри поглинання таких сполук мають інтенсивні смуги поглинання з максимумами $\lambda_{\text{max}} = 358 \text{ нм}$ і $\lambda_{\text{max}} = 357 \text{ нм}$,

відповідно. Додавання 2-гідроксипропіл- β -циклодекстрину (ГП- β -ЦД) до водного розчину краунвмісного стирилхіноліну призводить лише до незначних змін спектрів поглинання $\lambda_{\max} = 362$ нм, $\Delta\lambda_{\max} = 4$ нм. Було виявлено, що поступове збільшення концентрації ГП- β -ЦД в розчині сполуки призводить до значної зміни флуоресценції: її інтенсивність збільшується приблизно в три рази для стирилхіноліну. Ці зміни дозволяють сформулювати висновок про утворення комплексів включення. Інкапсуляція молекул ліганду в молекулярні клітини циклодекстрину, прирікає молекулу ліганду на безвипромінювальну дезактивацію збуджених станів за рахунок обертання навколо одиночних зв'язків.

1.4 Нелінійно-оптичні властивості (НЛО)

Нелінійна оптика – розділ фізики, який досліджує взаємодії інтенсивного променя світла з матеріалами. Такі взаємодії можуть створити новий промінь світла, або змінений або частотою, або за фазою, або за амплітудою або іншими оптичними характеристиками падаючого світла. Величина наведеної поляризації залежить від характеру електронної структури матеріалів. Нелінійні оптичні процеси можуть бути корисні при обробці, передачі, зберіганні оптичних сигналів, і широко вивчаються останнім часом. Пошук нових і ефективних НЛО-матеріалів ведеться вже майже півстоліття, і до сих пір триває [26].

Дипольярні хромофори часто використовуються в органічних матеріалах НЛО. Дуже велика молекулярна гіперполяризація в дипольярному НЛО-хромофорі може бути досягнута шляхом оптимізації основного стану поляризації молекули на основі ретельного розгляду доступних донорів електронів, спряжених містків та акцепторів електронів (Схема 1.18) [27].

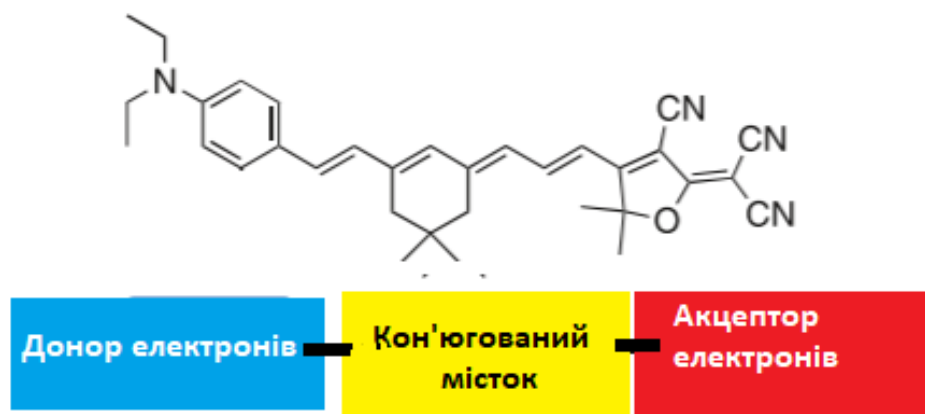


Схема 1.18

Щодо полімерних матеріалів НЛО, макроскопічний порядок розташування хромофорів може бути досягнутий різними методами: поляризацією електричного поля, завдяки атаці фотонами або дією електричного поля – використовується коли матеріали нагріваються до температури силювання, щоб викликати часткову переорієнтацію дипольних хромофорів в твердому розчині.

Вінілові полімери (наприклад, полістирол (ПС) та поліметилметакрилат (ПММА)) та полімери з високою температурою склування (наприклад, поліуретани, полііміди, поліаміди, поліефіри, поліефіри та поліхіноліни) представляють собою клас матеріалів, придатних для НЛО-досліджень, як лінійні полімери з модифікацією у бічному ланцюзі.

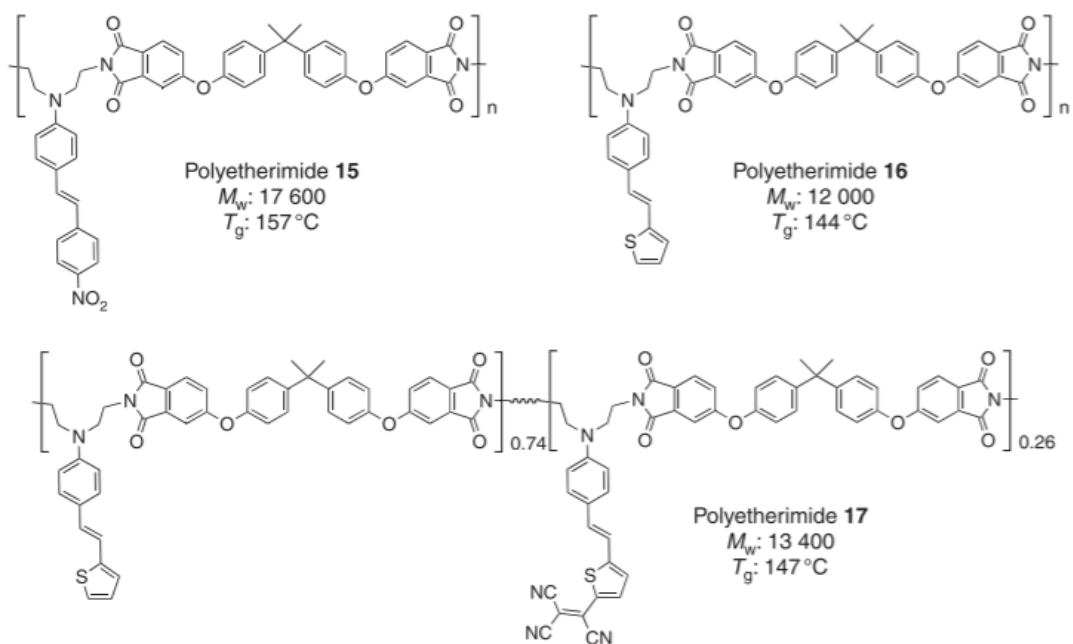


Схема 1.19

При використанні вінілових полімерів, або полімерів на основі ПММА, відбувається модифікація хромофорними елементами готових полімерів. Наприклад можливе створення кополімерів на основі ПММА та модифікованого хромофором метакрилового мономеру.

Саме створенню мономерів з потужними хромофорами і присвячена дана робота.

РОЗДІЛ 2

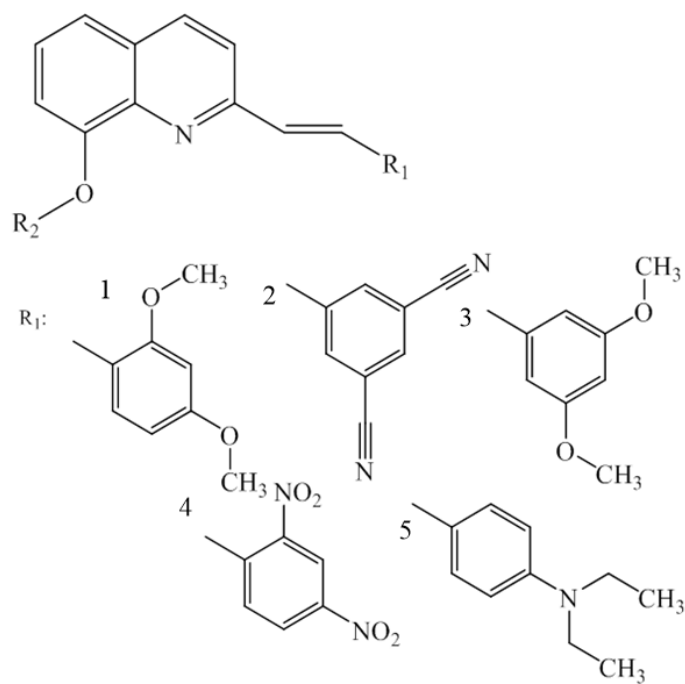
СИНТЕЗ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОХІДНИХ

2.1 Синтез вихідних сполук на основі стирилхінолін-8-олу

В процесі опрацювання літературних джерел, було виявлено що один з найоптимальніших шляхів синтезу сполук на основі стирилхінолін-8-олу є реакція конденсації Кневенагеля метильних гетероциклічних похідних хіноліну з заміщеними бензальдегідами [1,2] та під дією мікрохвильового опромінення [3-5].

Для подальшого синтезу нових полімерів, що будуть відрізнятись певними фізико-хімічними властивостями, нами було досліджено та синтезовано серію зразків на основі 2-метилхінолін-8-олу та заміщених бензальдегідів, в –орто, -пара та –мета положеннях до альдегідної групи. Головною метою даної роботи, був синтез нових метакрилових мономерів для подальшої їх гомо- та кополімеризації.

На схемі 2.1 зображено серію сполук, спроба синтезувати які була зроблена.



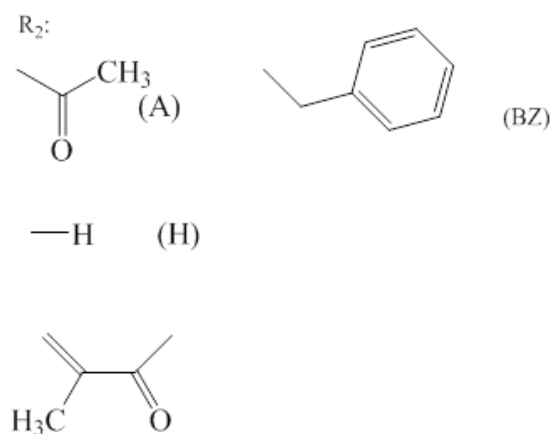


Схема 2.1

Спочатку була спроба синтезувати стирилхіноліни конденсацією бензальдегідів з 2-метилхінолін-8-олом в оцтовому ангідриді (ОА) при 135°C, але в випадку 2,4-диметокси бензальдегіду спостерігалась конверсія лише 30% (за даними ПМР та рідинної хроматографії із мас-спектрометрією (LCMS)). У випадку 1,4-динітробензальдегіду реакція не відбувалась. Наступним кроком було збільшення температури до 150°C та використання оцтової кислоти як каталізатору. Було отримано сполуки:

З замісником R₁=1, 28% конверсія в ацильований продукт та 46% гідрокси похідної.

З замісником R₁=2, 100% конверсія в ацильований продукт.

З замісником R₁=3, 79% конверсія в ацильований продукт та 8% гідрокси похідної.

Як можна побачити, ацилювання гідрокси групи відбувається не завжди повністю, або в певний момент відбувається самовільне зняття захисту.

В випадку замісника R₁=4, реакція знову не відбувалась. Було зроблено спробу як каталізатор використати безводний ацетат натрію за тих самих умов, але це також не дало можливості отримати продукт реакції - за ПМР-спектрами було видно сигнали вихідних сполук та відсутність інших сигналів.

Загальна схема синтезу (Схема 2.2):

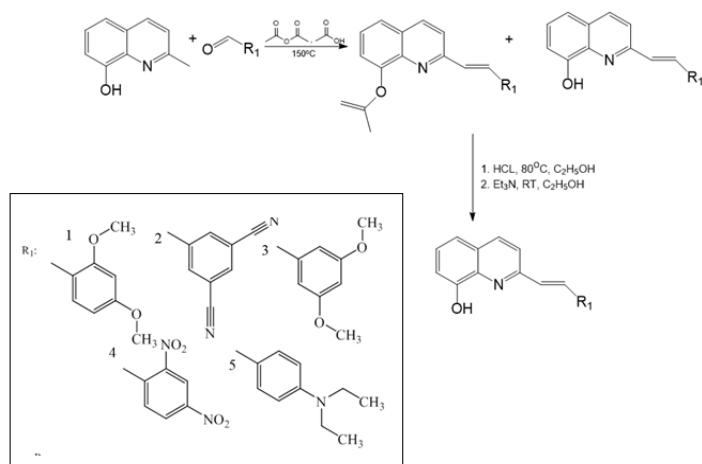


Схема 2.2

Наступним етапом синтезу, було зняття ацильного захисту. Перша стадія зняття захисту – кип'ятіння протягом 2-х годин ацильованих продуктів в суміші соляна кислота - етанол. Так як дана процедура призводить до утворення солянокислих солей, на другій стадії використовували триетиламін (на схемі 2.2 позначено як Et₃N). Щоб видалити хлористий водень, як розчинник використовували етиловий спирт, дану процедуру проводили при кімнатній температурі протягом години. Потім реакційну суміш виливали на лід, отримували осад, який промивали водою та етиловим спиртом (у випадку R₁=2). Сполуки R₁=1 та R₁=3 отримували шляхом екстракції, як розчинник використовували дихлорметан.

Також були проведені досліди при використанні установки Multiwave 5000. У випадку замісників R₁=4 та 5 було вирішено провести мікрохвильовий синтез, так як бензальдегіди з даними замісниками не вступали в реакцію конденсації Кневенегалія, за умов наведених вище.

Першою стадією синтезу був захист гідрокси групи хінолінового фрагмента бензильною групою, при використанні бензил броміду та карбонату кальцію як основи в диметилформаїді. Реакційну суміш гріли при 80°C протягом 12 годин. Після цього захищений продукт екстрагували етилацетатом (схема 2.3).

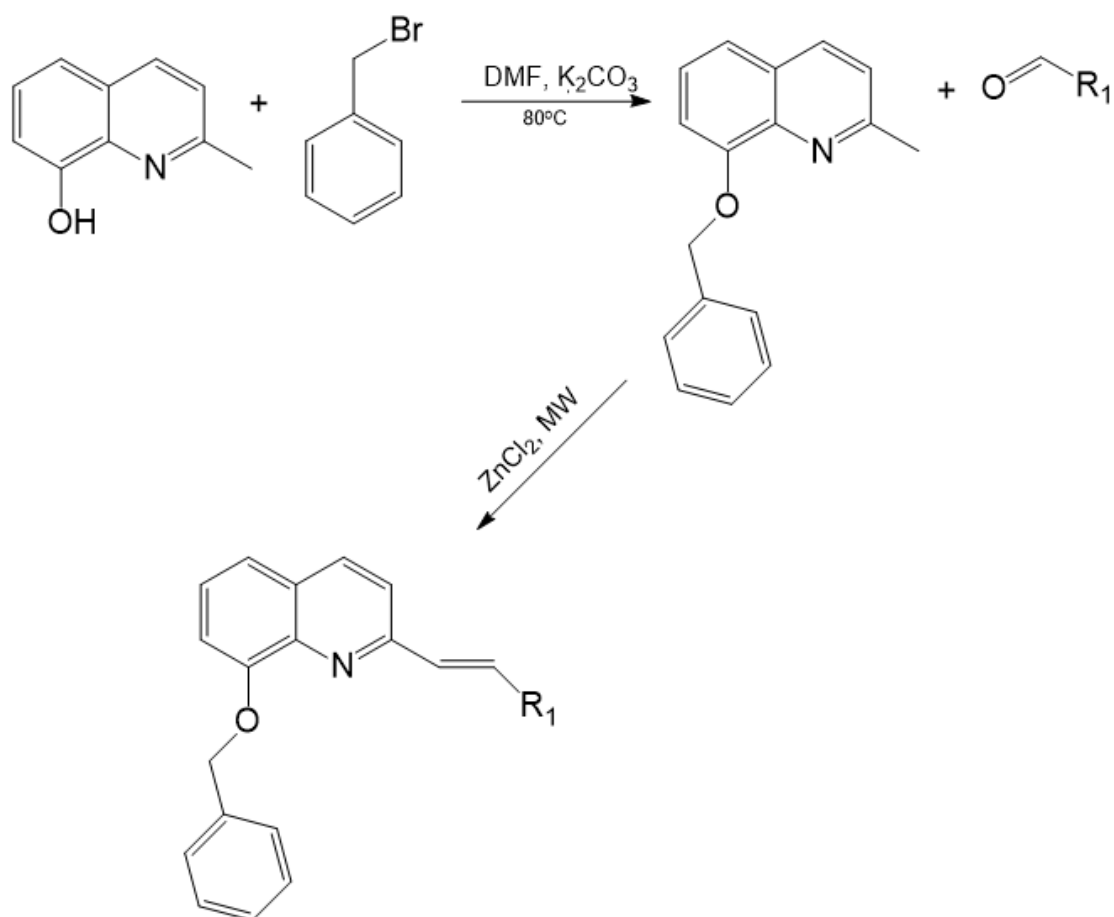


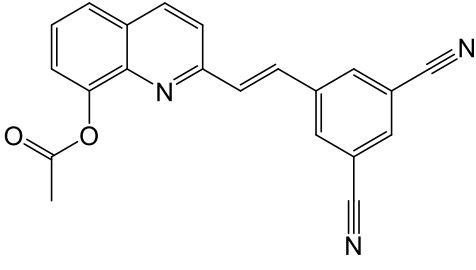
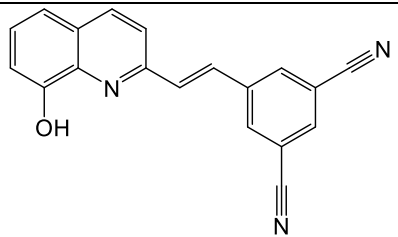
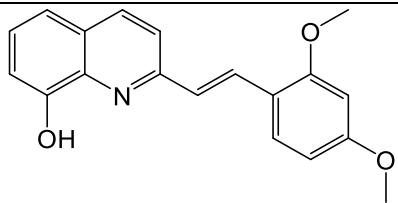
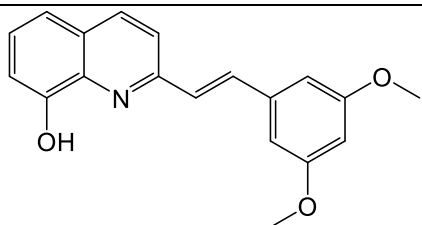
Схема 2.3

Отриманий захищений продукт використовували в реакції з бензальдегідами з замісниками $R_1=4,5$ під дією мікрохвильового опромінення, за відсутності розчинника. Як каталізатор брали безводний $ZnCl_2$, реакцію проводили в атмосфері аргону протягом 15 хв. В результаті чого було отримано в випадку $R_1=5$ цільовий продукт з конверсією в 8%, а в випадку $R_1=4$ реакція не відбулася.

Основні аналітичні характеристики синтезованих сполук наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1

Характеристики ацильованих та гідроксильних похідних стирилхіноліу

Шифр	Формула	М.М.	Вихід,%	T _{пл.} , °C
A1		339	95	165
B1		297	85	260
B2		307	82	164
B3		307	87	120

Одержано ацильовані, гідроксильні похідні стирилхіноліну з різними замісниками в –пара, -орто, -мета положеннях. Розчинність синтезованих сполук перевіряли в полярних та неполярних органічних розчинниках. Будову всіх синтезованих сполук доведено методом ПМР-спектроскопії та LCMS.

2.2 Синтез метакрилових мономерів на основі стирилхінолін-8-олу

В області органічної хімії та хімії високомолекулярних сполук досить часто постає питання створення фотоактивних речовин, що пов'язано з

стрімким розвитком сучасних технологій. Великий інтерес представляють похідні стирилхіноліну, тому що, в них присутні центральний подвійний зв'язок та ендоциклічний атом азоту, які здатні до зворотніх перетворень – фотоізомеризації та протонування. Саме тому однією з цілей нашої роботи було створення нових метакрилових мономерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну.

Нові мономери було синтезовано ацилюванням 8-гідроксистирилхінолінів хлорангідридом метакрилової кислоти (ХМАК) (Схема 2.4).

При одержанні метакрилатів 8-гідроксистирилхіноліну як акцептор хлористого водню використовували триетиламін в суміші розчинників тетрагідрофурану (ТГФ) та диметилформаміду (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.

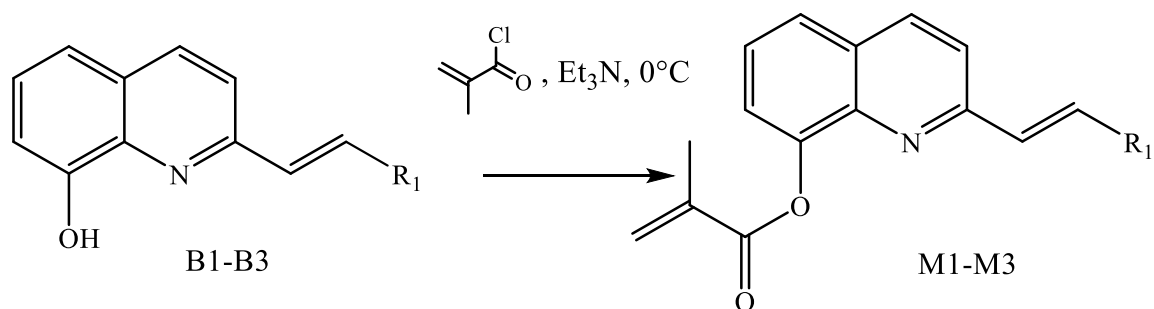


Схема 2.4

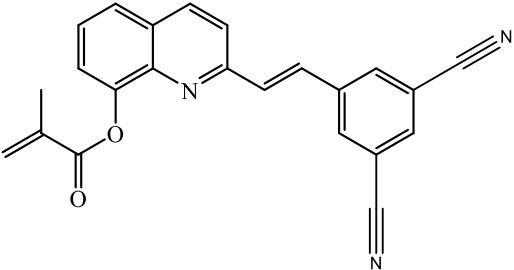
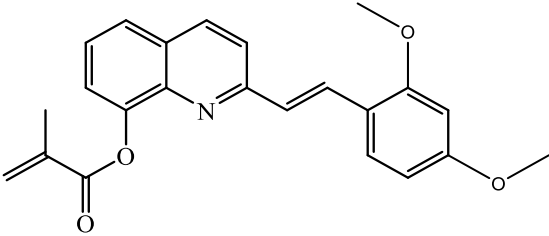
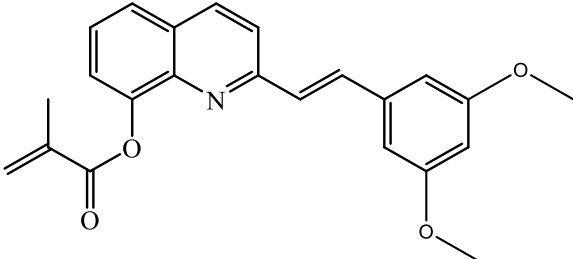
Ацилювання проводили при температурі 0°C.

Перекристалізацію мономерів проводили з етанолу, гексану та толуолу. Вихід мономерів становив 40-74 %. Контроль за ступенем очистки мономерів здійснювали методом тонкошарової хроматографії на пластинках силуфолу (UV-254) (Елюєнт - етилацетат:гексан (1:4)).

Будову синтезованих сполук було доведено методами ПМР-спектроскопії. Основні аналітичні характеристики метакрильних похідних наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2.

Характеристики метакрилатів з стирилхіноліновим фрагментом

Шифр	Формула	М.М.	Вихід, %	T _{пл} , °C
M1		365	38	185
M2		375	36	134
M3		375	31	89

2.3 Експериментальна частина

2.3.1 Методики синтезу ацильованих та гідроксильних похідних 2-стирилхінолін-8-олу

2-(3,5-диціаностирил)хінолін-8-іацетат (A1) та 2-(2-5-(2-(8-гідроксихінолін-2-іл)вініл)-ізофталенітрил (B1)

В колбі на 50 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 2-метилхінолін-8-олу 500 г (3,14 ммоль) та 980 мг (6,28 ммоль) 5-

формілізофталонітрилу в 10 мл оцтового ангідриду та 3 мл оцтової кислоти, і нагрівають при 150 °С протягом 8 годин. Потім реакційну масу охолоджують та виливають на лід. Осад, що утворився фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують блідо-жовті кристали **A1** масою 900 мг. $T_{пл} = 165$ °С. Вихід 85 %.

Зняття ацильної групи проводили за методикою [3]. Розчиняють 900 мг 2- (3,5-диціаностирил)-хінолін-8-ілацетату в 50 мл етанолу, додають 6 мл соляної кислоти (конц.) та гріють протягом 2 годин при 80 °С. Утворений яскраво-жовтий осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Потім розчиняють в 40 мл етанолу та 7 мл триетиламіну. Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Одержують 750 мг світло-жовтих кристалів 2-(2-5- (2- (8-гідроксихінолін-2-іл) вініл)-ізофталенітрилу (**B1**). $T_{пл} = 260$ °С. Вихід 95 %.

*2- (2,4-диметоксистирил) хінолін-8-ілацетатацетат (**A2**) та 2- (2,4-диметоксистирил) хінолін-8-олу (**B2**)*

В колбі на 10 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 2-метилхінолін-8-олу 200 мг (1,26 ммоль) та 417 мг (2,51 ммоль) 2,4-диметоксибензальдегіду в 2 мл оцтового ангідриду та 0,4 мл оцтової кислоти, і нагрівають при 150 °С протягом 48 годин. Потім реакційну масу охолоджують, додають 10 мл дихлорметану на 10 мл води, екстрагують, органічний шар сушать сульфатом натрію та упарюють. Одержують коричневі кристали **B2** масою 253 мг. Вихід продукту 28% та 46% гідроксильного похідного.

Зняття ацильної групи проводили за методикою [3]. Розчиняють 253 мг 2-(2,4-диметоксистирил)-хінолін-8-ілацетатацетату в 10 мл етанолу, додають 2 мл соляної кислоти (конц.) та гріють протягом 2 годин при 80 °С. Утворений жовтий осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та

висушують. Потім послідовно розчиняють в 15 мл етанолу та 5 мл триетиламіну. Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Одержують 150 мг коричневих 2- (2,4-диметоксистирил) хінолін-8-олу (**B2**). $T_{пл} = 164$ °С. Вихід продукту 82 %.

Синтез 2- (3,5-диметоксистирил) хінолін-8-іацетату (**A3**) та 2- (3,5-диметоксистирил) хінолін-8-ол (**B3**)

В колбі на 10 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 2-метилхінолін-8-олу 200 мг (1,26 ммоль) та 417 мг (2,51 ммоль) 3,5-диметоксибензальдегіду в 2 мл оцтового ангідриду та 0,4 мл оцтової кислоти, і нагрівають при 150°C протягом 12 годин. Потім реакційну масу охолоджують, додають 10 мл дихлорметану на 10 мл води, екстрагують, органічний шар сушать сульфатом натрію та упарюють. Одержують коричневі кристали **B2** масою 270 мг. Вихід продукту 79 % та 8% гідроксильного похідного.

Зняття ацильної групи проводили за методикою [3]. Розчиняють 270 мг 2- (3,5-диметоксистирил)-хінолін-8-іацетату в 10 мл етанолу та додають 3 мл соляної кислоти (конц.) та гріють протягом 2 годин при 80 °С. Утворений помаранчевий осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Потім послідовно розчиняють в 15 мл етанолу та 5 мл триетиламіну. Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Одержують 170 мг світло-коричневих кристалів та 2- (3,5-диметоксистирил) хінолін-8-олу (**B3**). $T_{пл} = 120$ °С. Вихід продукту 87 %.

2.3.2 Методики синтезу мономерів на основі 2-стирилхінолін-8-олу

Синтез 2-(3,5-диціаностирил)хінолін-8-іл метакрилату (M1)

В колбі на 50 мл розчиняють 750 мг (2.05 ммоль) 2-(2-5-(2-(8-гідроксихінолін-2-іл)вініл)-ізофталенітрил (B1) в 15 мл ТГФ та 3 мл диметилформаміду, додають 0.6 мл ТЕА та, по краплях, додають 0,428 мл (4.05 ммоль) ХМАК при 0°C та постійному перемішуванні протягом 8 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують 350 мг світло-жовтих кристалів 2-[2-(4-метилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-(3,5-диціаностирил)хінолін-8-іл метакрилату (M1). $T_{пл} = 104\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вихід 38 %.

Синтез 2-(2,4-диметоксистирил)хінолін-8-іл метакрилату (M2)

В колбі на 50 мл розчиняють 150 мг (0,48 ммоль) 2-(2-фенілетеніл)хінолін-8-олу (B2) в 7 мл ТГФ та 1 мл ДМФА, додають 0,3 мл ТЕА та, по краплях, додають 0,11 мл (1 ммоль) ХМАК при 0 °C та постійному перемішуванні протягом 8 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з гексану. Одержують 70 мг світло-жовтих кристалів - (2,4-диметоксистирил)хінолін-8-іл метакрилату (M2). $T_{пл} = 134^{\circ}\text{C}$. Вихід 36%.

Синтез 2-(3,5-диметоксистирил)хінолін-8-іл метакрилату (M3)

В колбі на 10 мл розчиняють 170 мг (0.55 ммоль) 2-(3,5-диметоксистирил)хінолін-8-ол (B3) в 6 мл ТГФ та 1 мл ДМФА, додають 0.4 мл ТЕА та, по краплях, додають 0,12 мл (1,1 ммоль) ХМАК при 0 °C та постійному перемішуванні протягом 8 годин. Реакційну суміш охолоджують, додають 5 мл води та 10 мл етилацетату, екстрагують, сушать сульфатом

органічний шар та упарюють його. Одержують 65 мг світло-жовтих кристалів (3,5-диметоксистирил) хінолін-8-іл метакрилату (МЗ). Вихід 31 %.

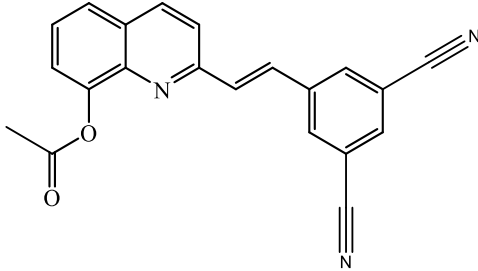
2.4. Спектральні дослідження сполук на основі 2-стирилхінолін-8-олу

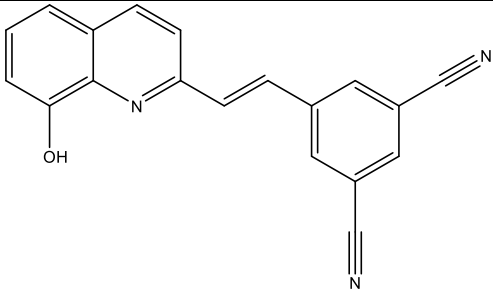
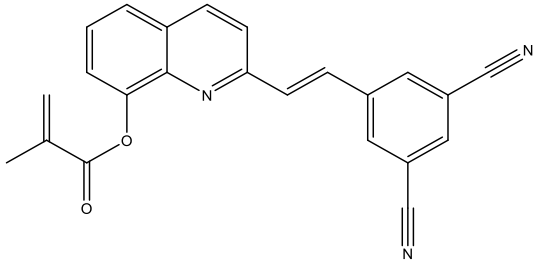
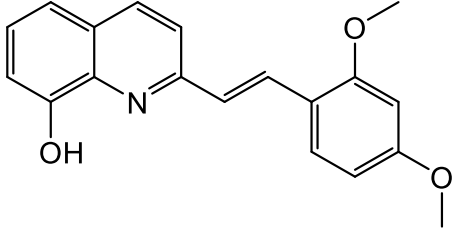
ПМР-спектроскопія синтезованих сполук на основі 2-стирилхінолін-8-олу

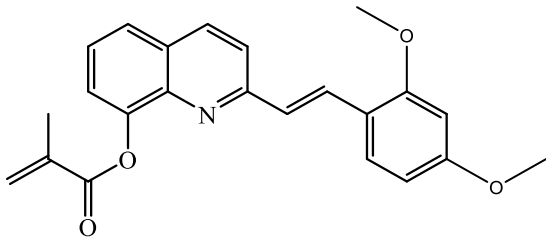
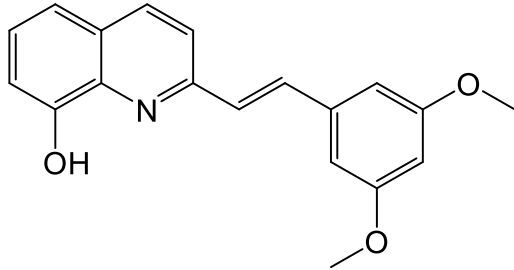
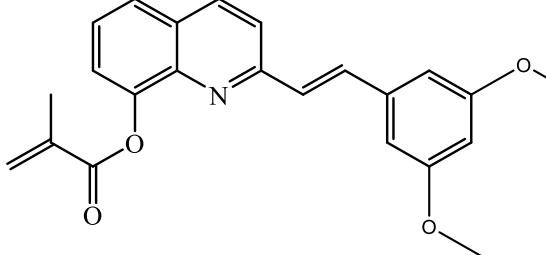
З метою доведення будови нових сполук було використано дані ПМР-спектроскопії. ПМР-спектри всіх речовин записано на спектрометрі «Mercury-400», у ДМСО- d_6 відносно тетраметилсилану.

Таблиця 2.3.

Дані ПМР-спектрів синтезованих сполук

Шифр сполуки	Формула та назва	Дані ПМР-спектрів
A1		<p>протони $-COCH_3$ групи – 2,51 (с, 3H);</p> <p>фенільні протони – 8,57 (с, 2H), 8,36 (с, 1H); протони $-CH=$ групи – 7,53 (м, 1H), 7,76 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,77 (д, 1H, 5-H); 7,81 (м, 1H, 7-H); 7,58 (т, 1H, 6-H); 7,87 (м, 1H, 3-H); 8,43 (д, 1H, 4-H).</p>
		<p>протони $-OH$ групи – 9,97 (с, 1H); фенільні протони – 8,47 (с, 2H); 8,38 (с, 1H); протони $-CH=$ групи – 7,42 (м, 1H);</p>

B1		<p>7,12 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,38 (д, 1H, 5-H), 7,71 (м, 1H, 7-H), 7,74 (м, 1H, 6-H), 8,38 (м, 1H, 3-H), 8,20 (д, 1H, 4-H).</p>
M1		<p>протони –CH₃ групи – 2,14 (с, 3H); –CH₂– групи – 6,44 (дд, 2H); фенільні протони – 8,49 (с, 2H), 7,7 (с, 1H); протони –CH= групи – 7,11 (м, 1H), 7,44 (м, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,59 (д, 1H, 5-H), 7,88 (м, 1H, 7-H), 8,33 (м, 1H, 6-H), 8,14 (м, 1H, 3-H), 8,16 (д, 1H, 4-H).</p>
B2		<p>протони –COCH₃ групи – 3,9 (с, 3H), 3,8 (с, 3H); протони –OH групи – 9,33 (с, 1H); фенільні протони – 7,64 (м, 2H), 7,38 (м, 1H); протони –CH= групи – 7,65 (м, 1H), 7,73 (д, 1H); протони другої ароматичної системи – 7,23 (д, 1H, 5-H), 7,64 (м, 1H, 7-H), 7,73 (м, 1H, 6-H), 7,07 (м, 1H, 3-H), 8,23 (д, 1H, 4-H).</p>
		<p>протони –COCH₃ групи – 3,8</p>

<p>M2</p>		<p>(с, 3H), 3,85 (с, 3H); фенільні протони – 7,55 (с, 1H), 7,64 (м, 2H); протони –CH= групи знаходяться в межах – 7,55-7,63 (м, 2H); протони другої ароматичної системи – 7,28 (м, 1H, 5-H); 7,5 (м, 1H, 7-H); 7,82 (т, 1H, 6-H); 8,03 (м, 1H, 3-H); 8,32 (д, 1H, 4-H).</p>
<p>B3</p>		<p>протони –COCH₃ групи – 3,31 (с, 6H), протони –OH групи – 9,54 (с, 1H); фенільні протони – 6,48 (с, 1H), 6,87 (с, 2H); протони –CH= групи – 7,07 (д, 1H), 7,34 (д, 1H); протони другої ароматичної системи 7,37 (д, 1H, 5-H), 7,49 (д, 1H, 7-H), 7,75 (т, 1H, 6-H), 8,06 (д, 1H, 3-H), 8,29 (д, 1H, 4-H).</p>
<p>M3</p>		<p>протони –COCH₃ групи – 3,78 (с, 6H); Протони –CH₃ групи – 1,914 (с, 3H); протони CH₂= групи – 6,01 (с, 1H); фенільні протони – 6,43 (с, 2H), 6,50 (с, 2H); протони –CH= групи – 7,39 м, 1H); 7,66 (м, 1H); протони другої ароматичної системи 7,42 (д, 1H, 5-H), 7,80</p>

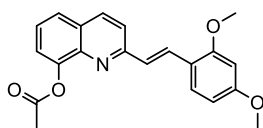
		(м, 1H, 7-H), 7,85 (м, 1H,6-H), 7,93 (м, 1H, 3-H), 8,40 (д, 1H, 4-H).
--	--	---

В усіх випадках константи спін-спінової взаємодії етиленових протонів знаходились в межах 16-16,2 Гц і свідчить про те, що в усіх синтезованих стирилхінолінвмісінних сполуках замісники при подвійному зв'язку знаходяться в транс-конфігурації.

Доведення будови синтезованих сполук рідинною хроматографією із мас-спектрометрією (LCMS)

Також для підтвердження будови сполук були записані спектри LCMS в розчині диметилсульфоксиду. За даними спектрами можна прослідкувати за чистотою отриманих сполук та їх конверсією.

Для **A2** було отримано мас-спектр (Рис.2.1), з якого відомо співвідношення продуктів, де мол. йон 308 відповідає гідрокси похідному (М.М.= 307), а 351 ацильованому продукту (М.М.=349) додаток 1.



Mol Wt Exact Mass		
#	Time	Area%
1	1.008	7.23
2	1.155	6.63
3	1.288	46.52
4	1.378	2.17
5	1.432	2.05
6	1.490	2.43
7	1.520	28.22
8	1.586	2.18
9	1.690	2.56

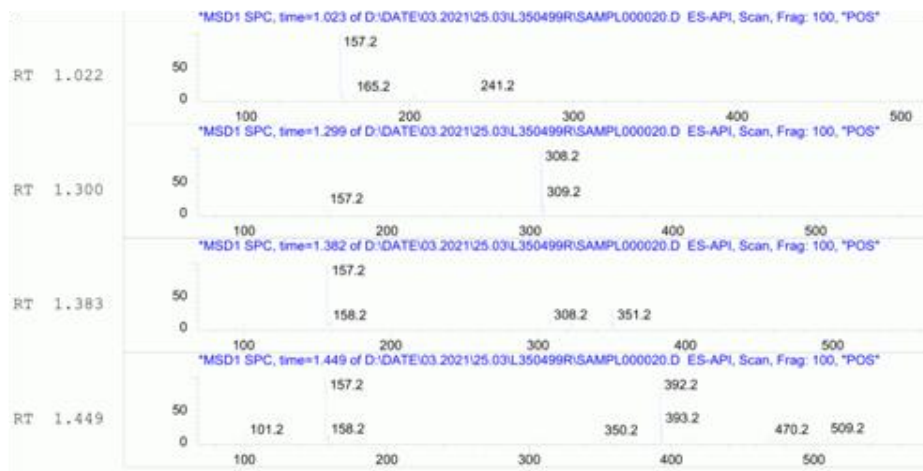


Рис 2.1

Після гідролізу **A2**, було отримано продукт **B2** з чистотою 89% (Рис. 2.2) додаток 2.

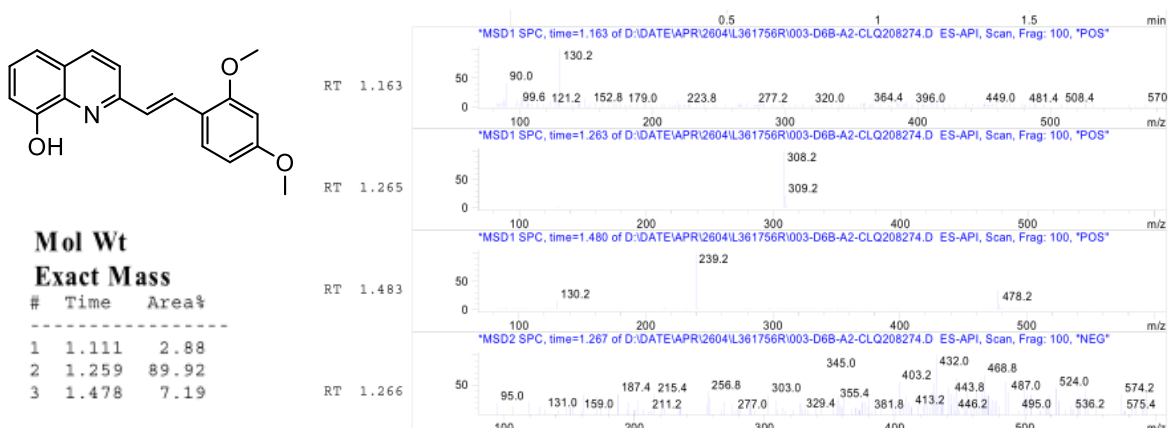


Рис 2.2

Виходячи з даних LCMS, сполука **A1** (М.М. = 339) виходить абсолютно чистою, ацилювання відбувається повністю. Спостерігаємо характерний молекулярний йон 340 (Рис 2.3) Додаток 3.



Рис 2.3

Спектр свідчить про 100% чистоту сполуки **B1** (М.М.= 297) (Рис 2.4) Додаток 4.



Рис 2.4

З хроматограми сполуки **M1** можна побачити, що реакція пройшла на 50% (Рис 2.5) додаток 5.

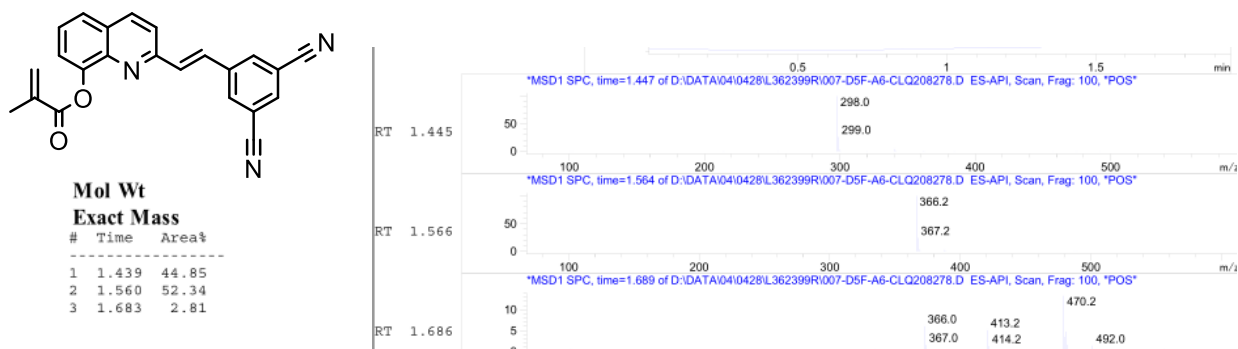


Рис 2.5

На хроматограмі сполуки **A3** (М.М. = 349) видно суміш гідрокси- та ацильованого продуктів (Рис 2.6) додаток 6.

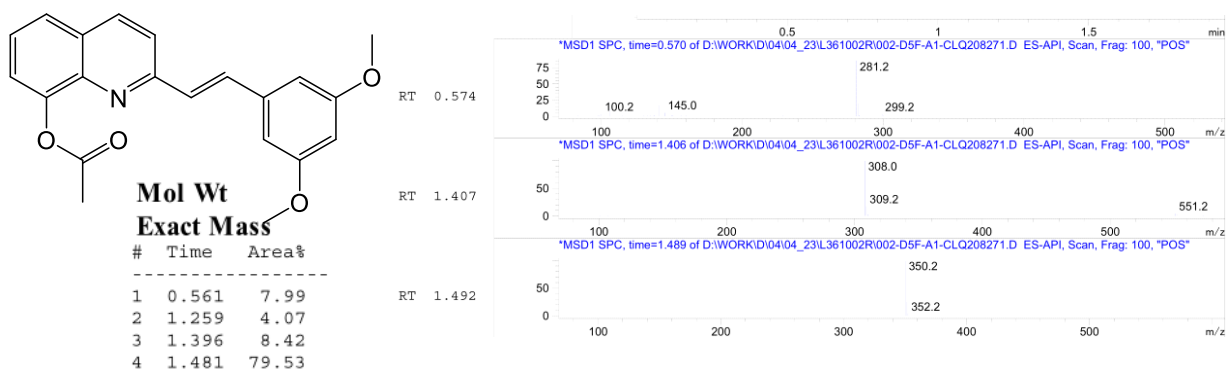


Рис 2.6

Після зняття захисту, було отримано сполуку **B3** (М.М. = 339), за даними LCMS отримали сполуку з 100% чистотою (рис 2.7) додаток 7.

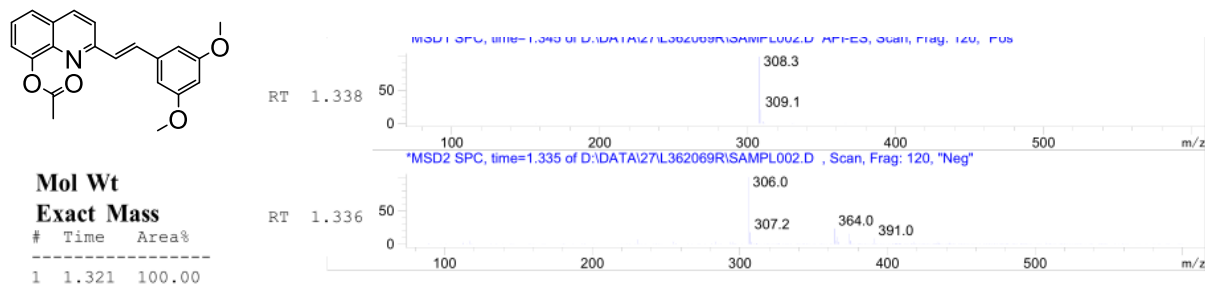
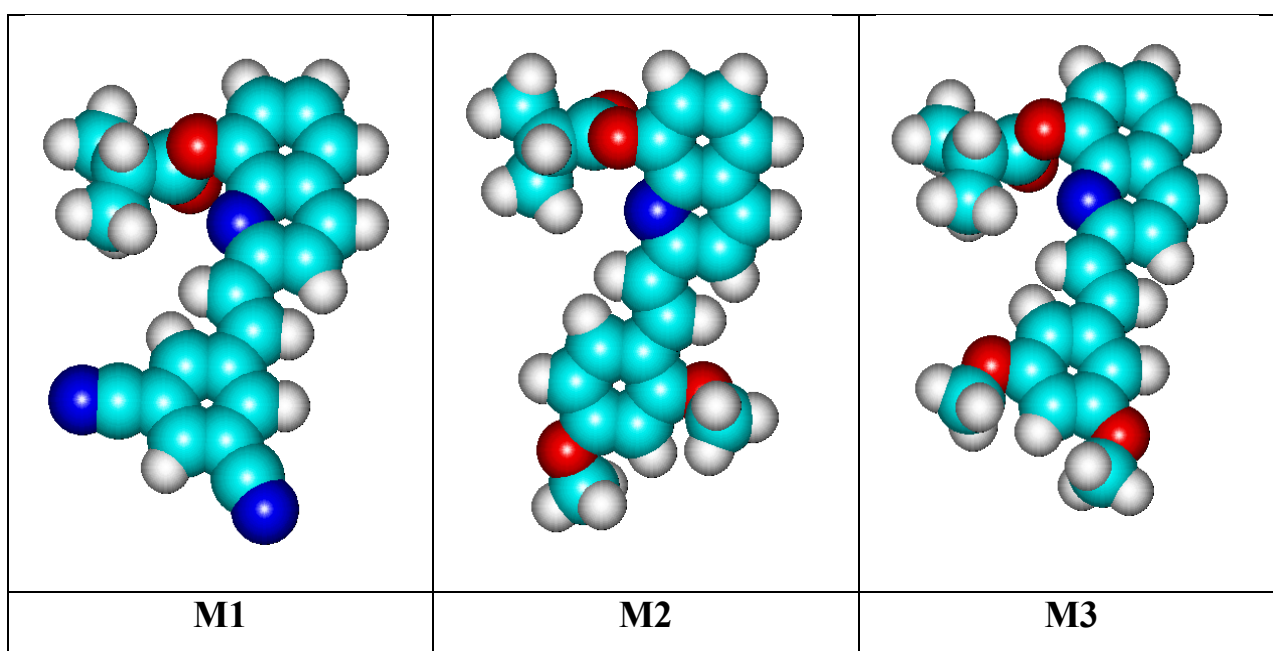


Рис 2.7

РОЗДІЛ 3 ОЦІНКА НЕЛІНІЙНО-ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ОДЕРЖАНИХ СПОЛУК

3.1 Обговорення розрахункових даних

Для оцінки нелінійно-оптичних властивостей одержаних сполук було проведено квантово-хімічні розрахунки значень поляризуємості (альфа), першої (бета) і другої (гамма) гіперполяризуємості сполук **M1-M3**:



напівемпіричним методом PM3. Результати розрахунків наведено в таблиці 3.1. Для порівняння проведено розрахунки для 8-ацилокси-2-стирилхіноліну без замісника в бензольному кільці та з донорними замісниками в пара-положенні (метильною та метоксильною групою), оскільки в попередніх дослідженнях було показано, що наявність електроноакцепторних замісників в бензольному кільці демонструє не високі значення нелінійно-оптичних властивостей.

Таблиця 3.1

Розраховані значення (PM3) поляризуємості (альфа), першої (бета) і другої (гамма) гіперполяризуємості для 8-ацилокси-2-стирилхінолінів

Шифр Сполуки	Дипольний момент μ , D	Поляризуємість, ESU		
		Isotropic α_0 , $\cdot 10^{-22}$	β_{tot} , $\cdot 10^{-30}$	$\gamma \cdot 10^{-35}$
H	1,63	0,78	5,02	7,67
CH₃	1,78	0,82	8,02	9.26
OCH₃	1,21	0,83	12.96	10.67
3,5-CN	4.46	0.89	5.40	10.60
3,5-OCH₃	2.76	0.89	4.52	9.77
2,4-OCH₃	3.51	0.89	12.31	12.32

Як видно з таблиці, нові сполуки (M1-M3) демонструють більші значення поляризуємості та набагато більші значення дипольного моменту, ніж монозаміщені сполуки.

Видно, що значення бета- та гамма- гіперполяризуємості збільшуються зі збільшенням електронодонорності замісника в пара- положенні бензольного кільця. Для сполук M1 та M3 вони близькі до таких для незаміщеного 8-ацилокси-2-стирилхіноліну, оскільки замісники в 3 та 5 положенні бензольного кільця не спряжені з другою частиною молекули.

Введення другої метоксильної групи в орто- положення бензольного кільця не збільшує значення бета-, але збільшує значення гамма-гіперполяризуємості.

Таким чином показано, що перспективною для використання в нелінійній оптиці є тільки 2,4-диметокси- похідна 8-ацилокси-2-стирилхіноліну (особливо для нелінійної оптики третього порядку) .

3.2 Експериментальна частина

Квантово-хімічні розрахунки

Повну оптимізацію геометрії всіх сполук проведено у напівемпіричному наближенні RM3 [28] за допомогою програмного пакету Gaussian-09 [29]. Цей метод гарно зарекомендував себе при розрахунку поляризованості численних органічних молекул [30, 31]. Правильність розташування оптимізованої структури в мінімумі на поверхні потенційної енергії підтверджено відсутністю уявних частот у ІЧ-спектрі.

Розраховано загальний статичний дипольний момент, поляризуємість, першу та другу гіперполяризуємість для ізольованих молекул у газовій фазі. В результаті розрахунків були отримані значення дипольного моменту, шість компонентів вектора поляризуємісті, десять компонентів першої гіперполяризуємісті β та 15 компонентів другої гіперполяризуємісті γ .

Розраховано тензорні компоненти статичної першої гіперполяризуємісті β з урахуванням співвідношень симетрії Клейнмана [32] та квадратичної норми декартового виразу для β -тензора. Відповідні вирази, використані для розрахунку, наведені нижче.

Сумарний статичний дипольний момент становить:

$$\mu = (\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2)^{0.5}$$

Ізотропна поляризуємість α є:

$$\alpha = 1/3(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})$$

Загальна статична перша гіперполяризуємість становить:

$$\beta_{tot} = (\beta_x^2 + \beta_y^2 + \beta_z^2)^{0.5},$$

Середня друга гіперполяризуємість:

$$\gamma = 1/5(\gamma_{xxxx} + \gamma_{yyyy} + \gamma_{zzzz} + 2(\gamma_{xxyy} + \gamma_{yyxx} + \gamma_{zzxx}))$$

Висновки:

1. Проаналізовано існуючі на даний час методи синтезу 2-стирилхінолінів.
2. Синтезовано 3 нових похідних 2-стирил-8-оксихіноліну з диметокси- та диціано- групами у фенільному ядрі.
3. Синтезовано 3 нові метакрилові мономері на основі 2-стирил-8-оксихіноліну.
4. Будову синтезованих сполук доведено за допомогою ЯМР-спектроскопії та рідинної хроматографії з мас-спектрометрією.
5. За допомогою квантово-хімічних розрахунків оцінено поляризованості та гіперполяризованості сполук М1-М3 і показано, що перспективною для використання в нелінійній оптиці є 2,4-диметокси похідна.

Список використаної літератури:

1. Barberis V.P., Mikroyannidis J.A.. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synthetic Metals*. 2006. 156. P. 865–871
2. Li V. M., Gavrishova T. N. and Budyka M. F.. Microwave-Assisted Solvent-Free Synthesis of 2-Styrylquinolines in the Presence of Zinc Chloride. *Russian journal of organic chemistry*. 2012. 48(6). P. 826–831.
3. Balzani V. Molecular Logic Circuits. *European Journal of Chemical Physics*.- 2003. - V. 4. - P. 49.
4. Cotterill I. C., Usyatinsky A.J. Arnold J.M., Clark D.S., Dordick J.S., Michels P.S., Khmel'nitsky J.L. Microwave assisted combinatorial chemistry synthesis of substituted pyridines. *Tetrahedron*.1998. 39(10), 1117–1120.
5. Lidstrom, P., Tierney, J., Wathey, B., Westman, J. Microwave Assisted Organic Synthesis—A Review. *Tetrahedron*.1995. 57, 9225-9283.Caddic S., *Tetrahedron*.
6. Sridharan V., Sridharan V., Avendañ O. C., Menendez J. C. two- step synthesis of 2-styrylquinolines: an application of the CANcatalyzed vinylogous type-II Povarov reaction. *Tetrahedron*. 2009. 65. P. 2087–2096.
7. Cinar R., Nordmann J., Dirksen E., Müller J. J. Domino synthesis of protochromic “ON–OFF–ON” luminescent 2-styryl quinolines. *Organic & Biomolecular Chemistry*.2013. 11(16), 2597-2604.
8. Gulakova N., Sitinb A. G., Kuz'minac L. G., Fedorova O. A. Synthesis and structure of styryl-substituted azines. *Russian journal of organic chemistry*. 2011. 47(2). P. 245–252.
9. Praveen L., Reddy M.L.P., R. Luxmi R. Dansyl-styrylquinoline conjugate as divalent iron sensor. *Tetrahedron*.2010. 51(50), 6626–6629.

10. Bandara, H., Dhammika M.; Burdette, Shawn C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chemical Society Reviews*. 2012. 41(5), 1809–1825.
11. Kovalenko, S.A.; Dobryakov, A.L. On the excitation wavelength dependence and Arrhenius behavior of stilbene isomerization rates in solution. *Chemical Physics Letters*. 2013. 570, 56–60.
12. Berkovic G, Krongauz V, Weiss V. Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches. *Chemical Reviews*. 2000. 100 (5): 1741–1754.
13. Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Li V. M. Photoisomerization of 2-styrylquinoline in neutral and protonated forms. *High Energy Chemistry*. 2008. 42(6), 446–453.
14. Budyka M.F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Li V. M.. Photoisomerization and photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives. *Energy Chemistry*, 2009. 43(5). P. 370–376.
15. Budyka M. F., Gavrishova, T. N., Li, V. M., Dozmorov, S. A. Photochemical Properties of Supramolecular Covalently Bound Dyad Based on 8-Hydroxy-2-styrylquinoline. *High Energy Chemistry*. 2019. 53(1), 5–12.
16. . Budyka M.F., Gavrishova N., Potashova N. I., Chernyak A. V. Stereo- and regioselective [2 + 2] photocycloaddition in a bis(styrylquinoline) dyad. *Mendeleev Commun*. 2015. 25. P. 106–108
17. De Silva A. P., Gunaratne H.Q.N., McCoy C.P. A molecular photoionic AND gate based on fluorescent signaling. *Nature*. 1993. -364. P. 42-44.
18. Ling J., Daly B., Silversen A. D., Prasanna de Silva A. Taking baby steps in molecular logic-based computation. *Chem. Commun*. 2015. -51. P. 8403–8409.
19. Szacilowski K., Digital Information Processing in Molecular Systems. *Chem. Rev* . 2008. -108 (9). P 3481 – 3548.
20. Tzeli D., Petsalakis I.D., Theodorakopoulos G. Molecular logic gates based on benzo-18-crown-6 ether of styrylquinoline: a theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. 18(47).

21. Budyka M.F., Potashova N.I., Gavrishova T.N., Li V.M. Molecular logic gates based on 2-tyrylquinoline derivatives. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*. 2008. 57(12), P. 2586—2591.
22. M. F. Budyka, N. I. Potashova, T. N. Gavrishova, V. M. Li. Design of fully photonic molecular logic gates based on the supramolecular bis-styrylquinoline dyad. *Nanotechnologies in Russia*. 2012. 7(5-6), 280287.
23. Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. Li N., V. M.. Design of fully photonic molecular logic gates based on the supramolecular bis-styrylquinoline dyad. *Nanotechnologies in Russia*. 2012. 7. P. 280—287.
24. Tzeli D., Petsalakis I.D., Theodorakopoulos G. Molecular logic gates based on benzo-18-crown-6 ether of styrylquinoline: a theoretical study, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016. 18(47).
25. Tkachenko S.V., Chernikova E. Yu., Gulakova E. N.,
Photoisomerization of crown-containing styrylbenzothiazole and styrylquinoline in complexes with hydroxypropyl- β -cyclodextrin. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2013. 181–188 (49)
26. Jang, S.-H. Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology Structured Organic Non-Linear Optics. *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology*. 2011. V4, P 261–296.
27. Marder, S.R., Gorman, C.B., Meyers, F. A unified description of linear and nonlinear polarization in organic polymethine dyes. *Science*. 1994. 265, 632–635.
28. J. J. P. Stewart Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method. *J. Comp. Chem*. 10:2 (1989) 209–220.
29. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci and G. A. Petersson et al Gaussian 09, Revision A.02 Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
30. H.A. Kurtz. Semiempirical calculation of the hyperpolarizabilities of polyenes. *Intern. J. Quant. Chem*. 24 (1990) 791–798.

31. H.A. Kurtz, J.J.P. Stewart, K.M. Dieter. Calculation of the nonlinear optical properties of molecules. *J. Comput. Chem.* 11 (1990) 82–87.
32. D.A. Kleinman. Nonlinear Dielectric Polarization in Optical Media. *Phys. Rev.* 126 (1962) 1977–1979.

Додатки

Додаток 1

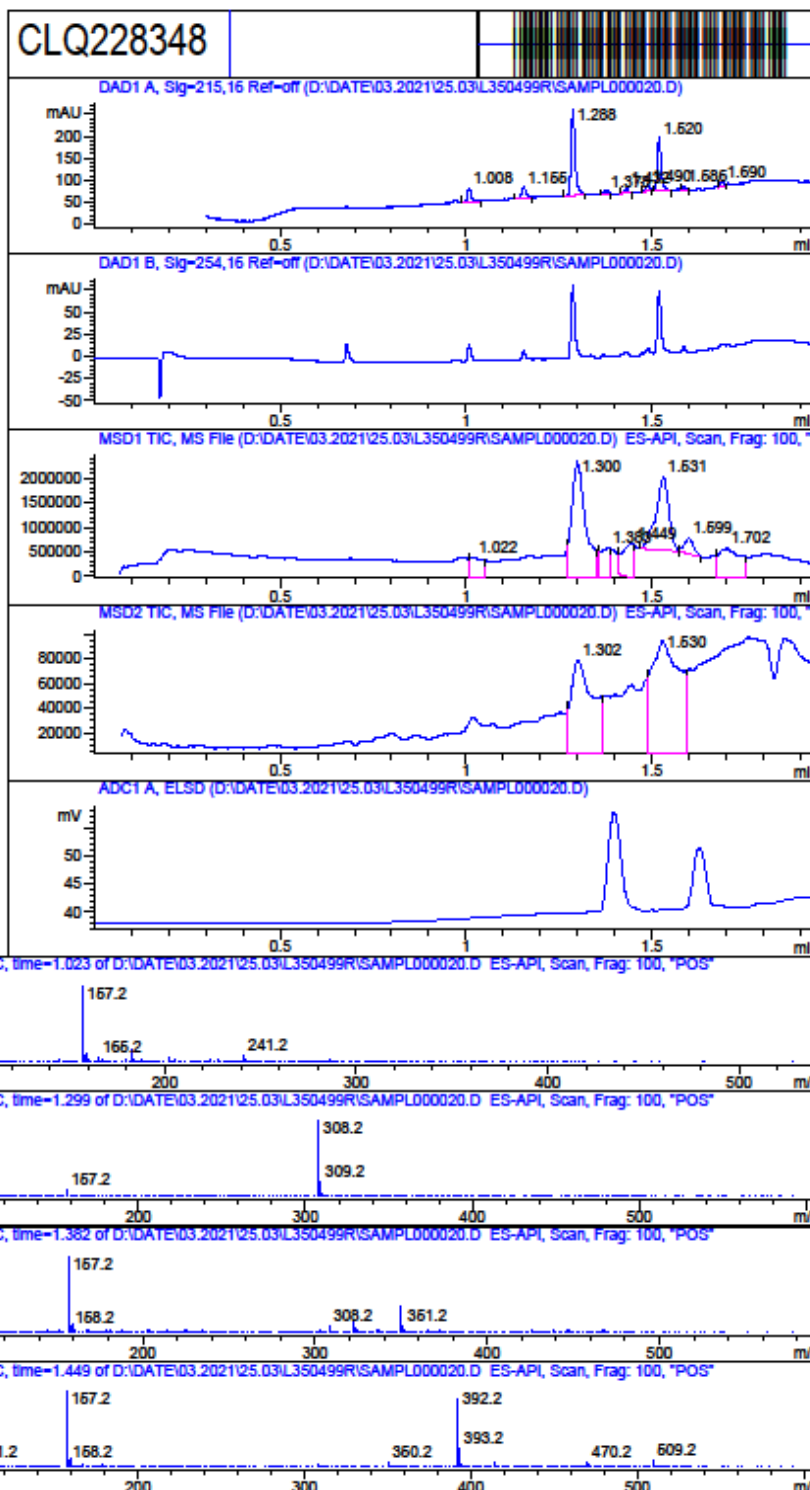
LCMS спектр сполуки А2

MaxPeak: 46.52%
Ret_Time: 1.288 min

Mol Wt 0

Exact Mass

#	Time	Area%
1	1.008	7.23
2	1.155	6.63
3	1.288	46.52
4	1.378	2.17
5	1.432	2.05
6	1.490	2.43
7	1.520	28.22
8	1.586	2.18
9	1.690	2.56



Inj.Date 3/25/2021

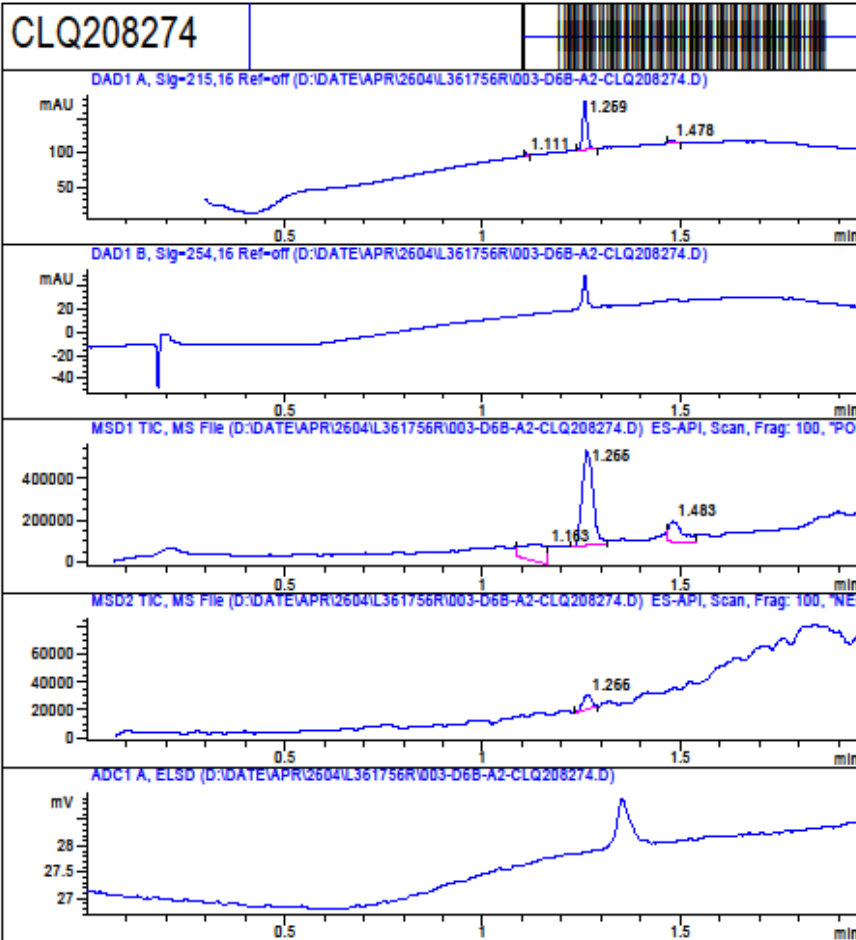
AK P2-B-08 -5-

Acq. Method C:\CHEM32\ -> ->

Додаток 2

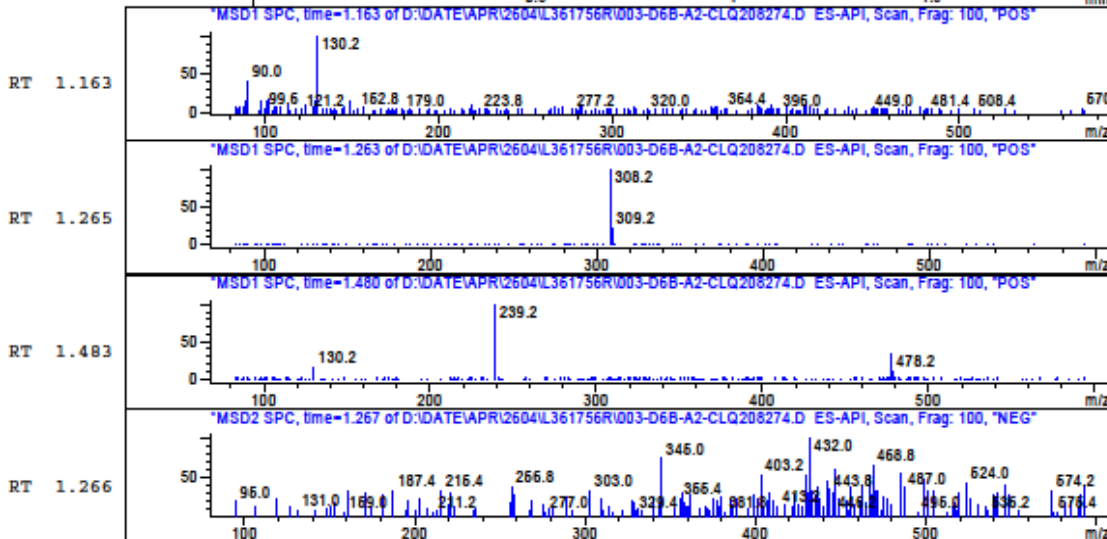
LCMS спектр сполуки В2

MaxPeak: 89.92%
Ret_Time: 1.259 min



Mol Wt
Exact Mass

#	Time	Area%
1	1.111	2.88
2	1.259	89.92
3	1.478	7.19



Inj.Date 4/26/2021

Y

-8-

Acq. Method C:\Chem32\ -> ->

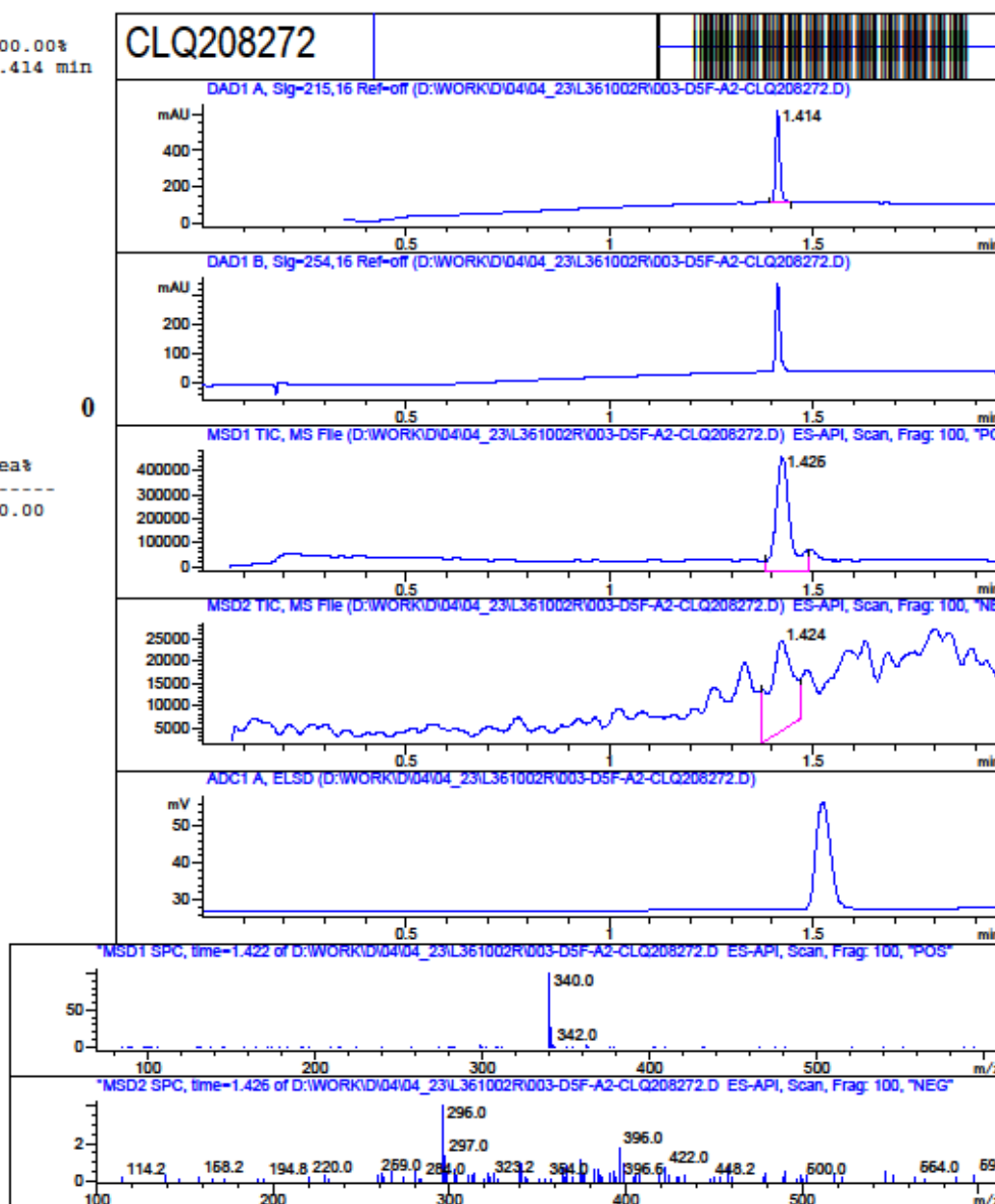
Додаток 3

LCMS спектр сполуки A1

MaxPeak: 100.00%
Ret_Time: 1.414 min

CLQ208272

Mol Wt	Exact Mass
#	Time Area%
1	1.414 100.00



Додаток 4

LCMS спектр сполуки В1

MaxPeak: 100.00%
Ret_Time: 1.439 min

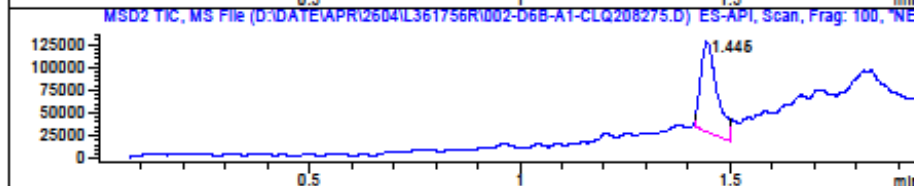
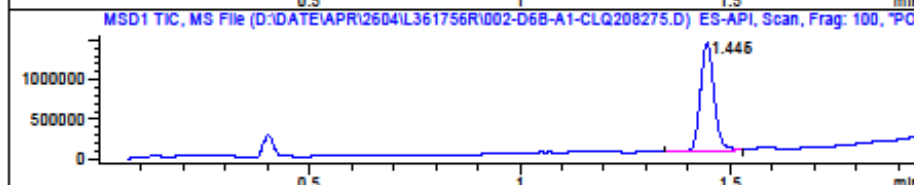
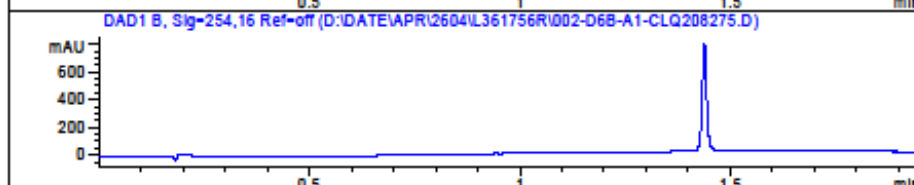
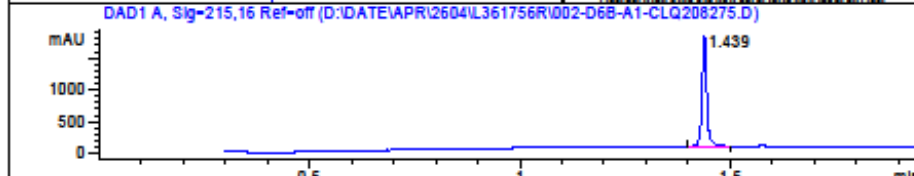
CLQ208275



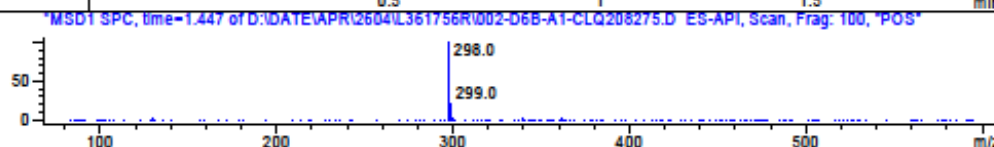
Mol Wt
Exact Mass

#	Time	Area%
1	1.439	100.00

0



RT 1.445



RT 1.445



Додаток 5

LCMS спектр сполуки M1

MaxPeak: 52.34%
Ret_Time: 1.560 min

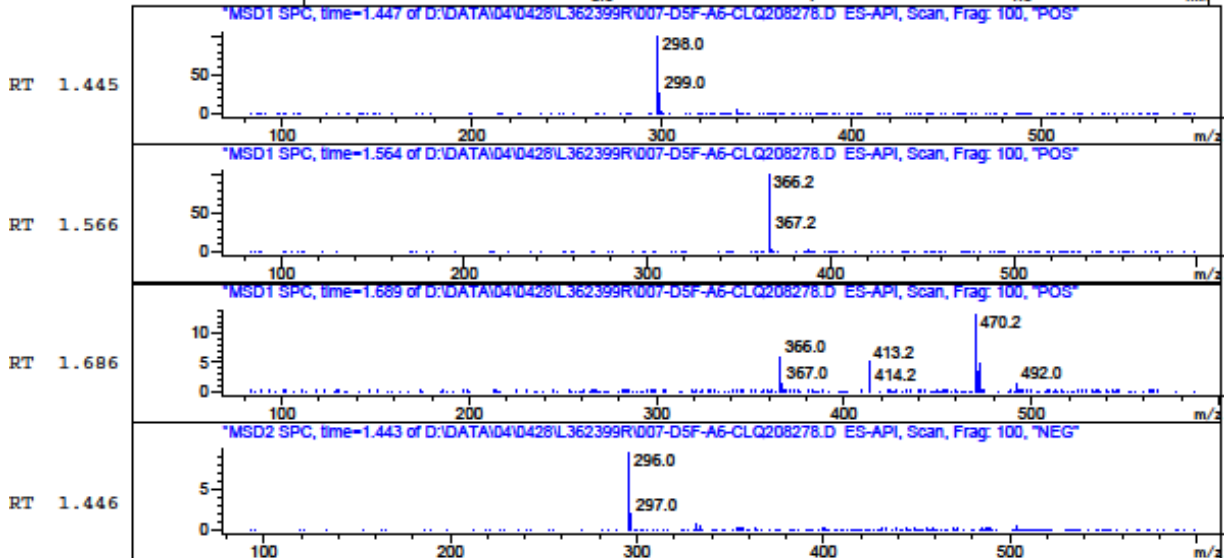
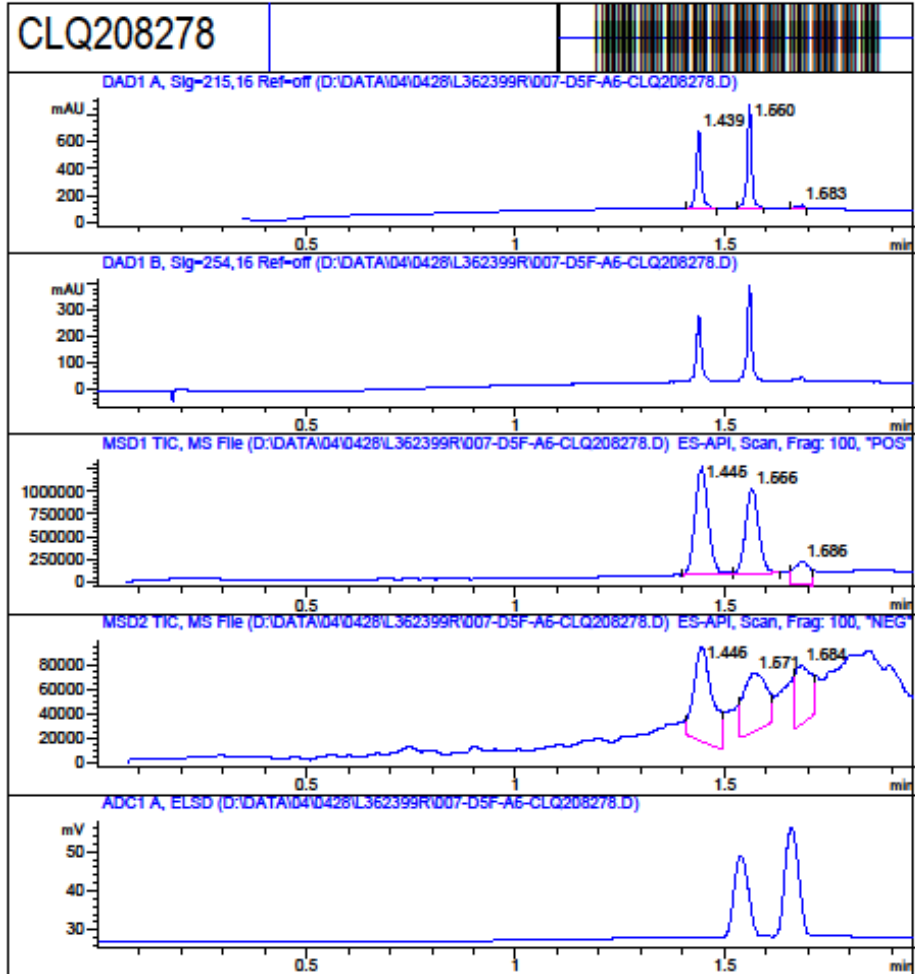
CLQ208278



Mol Wt
Exact Mass

#	Time	Area%
1	1.439	44.85
2	1.560	52.34
3	1.683	2.81

0



Inj.Date 4/27/2021

LT

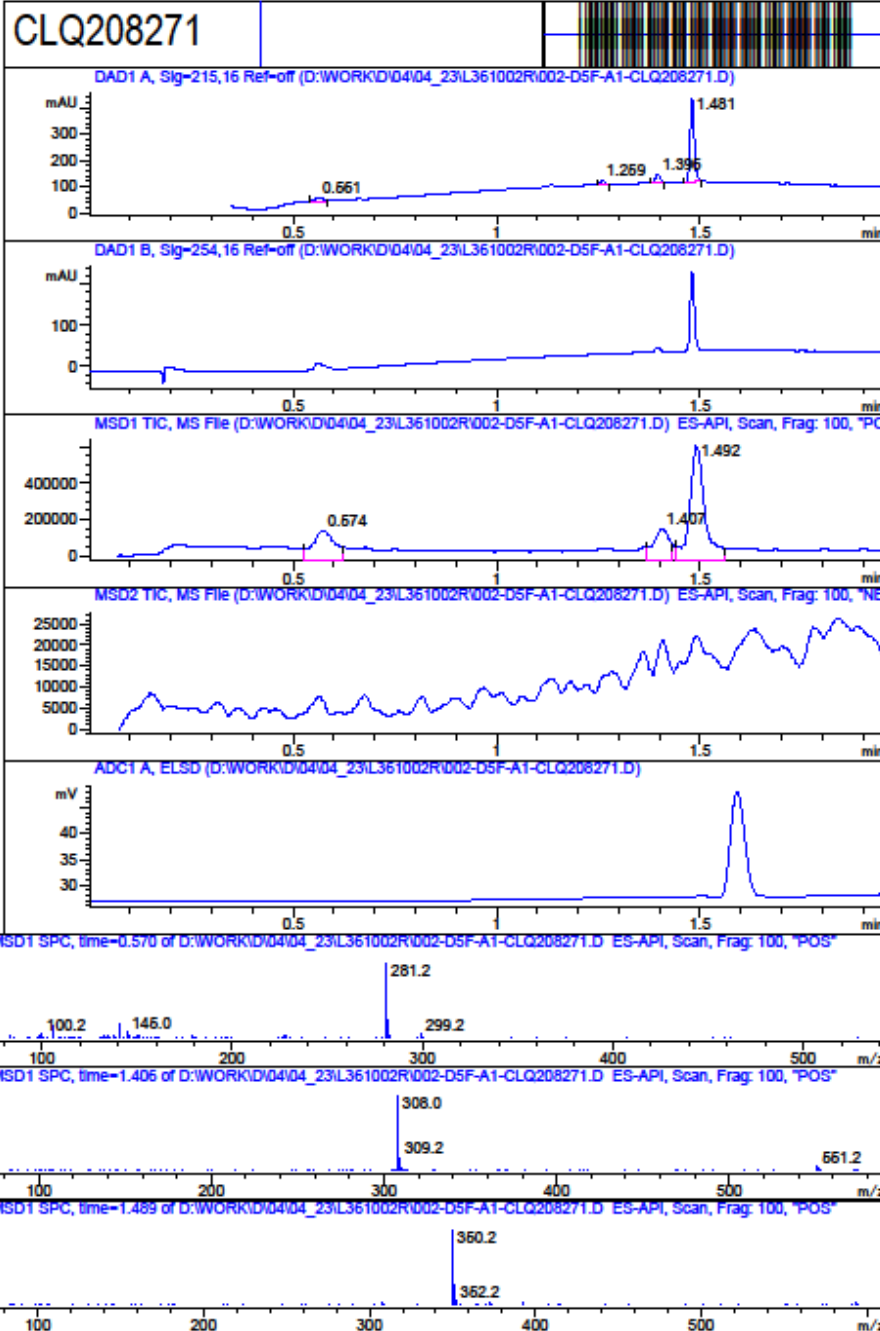
-8-

Acq. Method C:\Chem32\ -> ->

Додаток 6

LCMS спектр сполуки АЗ

MaxPeak: 79.53%
Ret_Time: 1.481 min



Mol Wt
Exact Mass

#	Time	Area%
1	0.561	7.99
2	1.259	4.07
3	1.396	8.42
4	1.481	79.53

RT 0.574

RT 1.407

RT 1.482

Inj.Date 4/23/2021

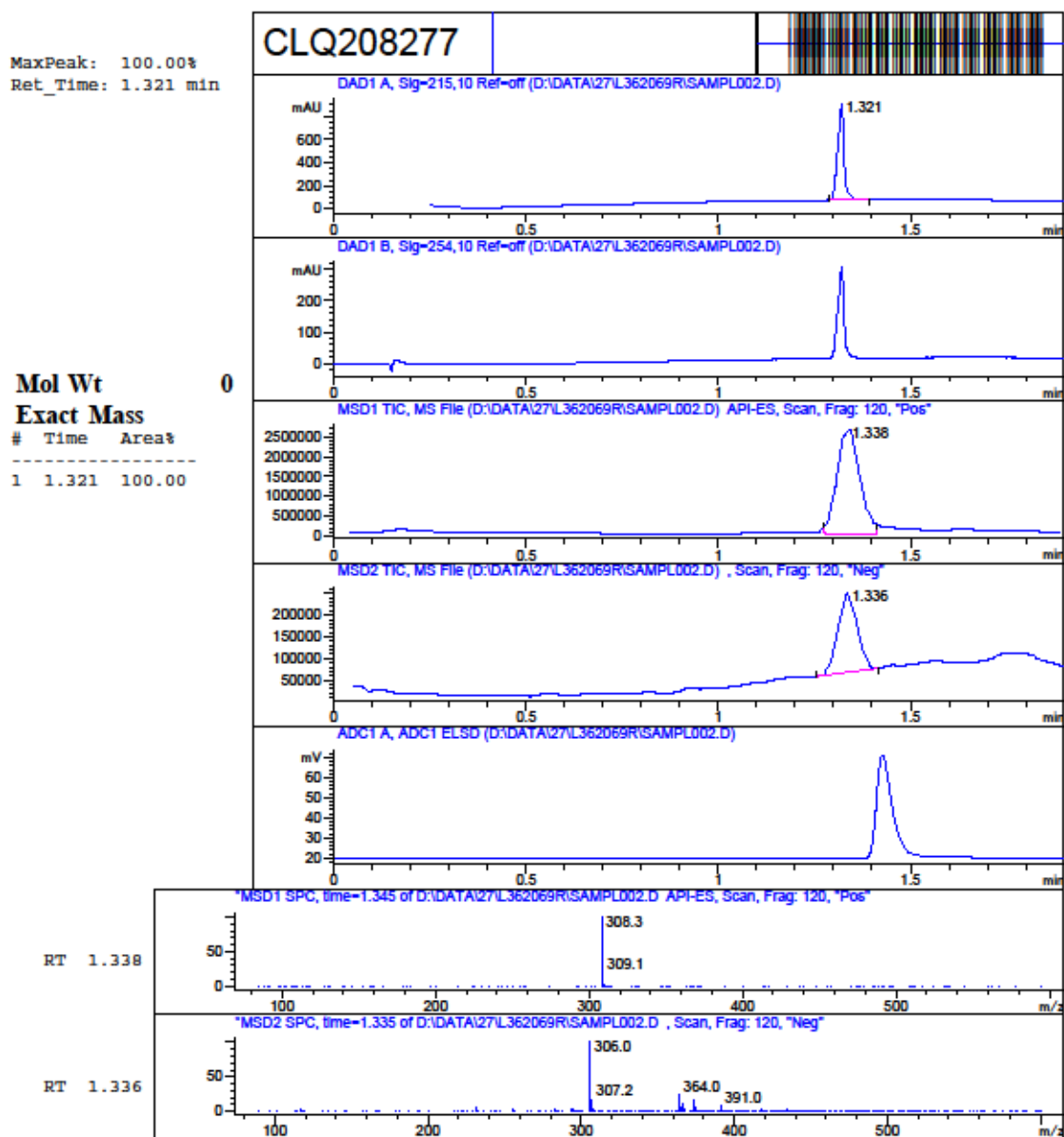
K

-12-

Acq. Method C:\Chem32\ -> ->

Додаток 7

LCMS спектр сполуки В3



Inj.Date 4/27/2021

LB

-SL-

Acq. Method C:\HPCHEM\--> -->