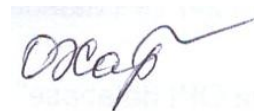


**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ ТА НАУКИ УКРАЇНИ
КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА**



ХАРЧЕНКО ОКСАНА ГЕОРГІЇВНА

УДК 541.64+541.144.8.

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

02.00.06 – хімія високомолекулярних сполук

Автореферат

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімії високомолекулярних сполук хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Колендо Олексій Юрійович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка
професор кафедри хімії високомолекулярних
сполук

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Рябов Сергій Володимирович
Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН
України, завідувач відділу модифікації полімерів

кандидат хімічних наук,
Рогальський Сергій Петрович
Інститут біоорганічної та нафтохімії НАН
України, завідувач лабораторії модифікації
полімерних матеріалів

Захист відбудеться "28" листопада 2017 р. о 14⁰⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.25 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, Київ, вул. Льва Толстого, 12, хімічний факультет, ауд. 518.

З дисертацією можна ознайомитись у Науковій бібліотеці імені М. Максимовича Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, Київ, вул. Володимирська, 58, або на сайті Науково-консультаційного центру Київського національного університету імені Тараса Шевченка за посиланням <http://scc.univ.kiev.ua/abstracts>.

Автореферат розісланий "27" жовтня 2017 р.

Учений секретар спеціалізованої вченої
ради Д 26.001.25, д.х.н., професор

Савченко І.О.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ¹

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

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

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

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

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

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

Для реалізації поставленої мети вирішувались наступні завдання:

1. Синтезувати стирилхіноліни та їх нові метакрильні похідні,

¹ У керівництві дисертаційної роботи брав участь Смокал В.О. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник науково-дослідної лабораторії «Інформаційне середовище на основі мономерів та полімерів» хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка.

гомополімери та кополімери на основі останніх.

2. Дослідити полімеризаційну здатність нових метакрилатів в радикальній гомо- та кополімеризації.
3. Вивчити фотохімічні та фотофізичні властивості, а також нелінійно-оптичні властивості синтезованих сполук.
4. З'ясувати можливість практичного застосування нових сполук.

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

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

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

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше:

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

Практичне значення одержаних результатів. Метакрилові мономері на основі 8-гідроксистирилхіноліну та їх кополімери з метилметакрилатом є перспективними для використання в нелінійній оптиці для створення керованих перемикачів в оптичному записі та збереженні інформації, оскільки мають

нелінійно-оптичний відклик другого та третього порядку та досить великий діапазон fotocутливості. Можливе використання метакрилатів 8-гідроксистирилхіноліну для термостабілізації полістиролу.

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

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

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

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

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Роботу викладено на 144 сторінках друкованого тексту, вона містить 23 схеми, 35 рисунків, 11 таблиць. Список використаних літературних джерел включає 103 найменувань.

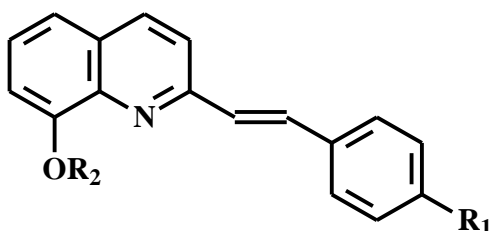
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету та завдання дослідження, відображено практичне значення отриманих результатів.

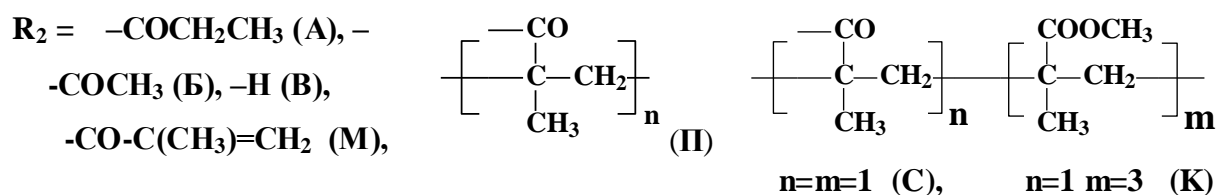
Перший розділ дисертації присвячений літературному огляду, що стосується синтезу та вивченню фотохімічних властивостей стирилхінолінвмісних сполук.

Синтез нових сполук з стирилхіноліновим фрагментом

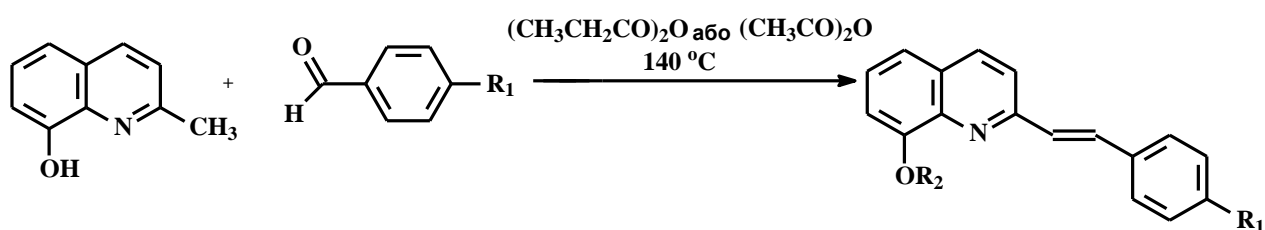
У **розділі 2** наведено методики синтезу нових ацильованих, гідрокси- та метакрилокси- стирилхінолінових похідних з різними замісниками у *para*-положенні бензольного кільця наступної будови:



, де $R_1 = -OCH_3$ (1), $-CH_3$ (2), $-H$ (3), $-F$ (4), $-Cl$ (5), $-Br$ (6), $-CN$ (7), $-NO_2$ (8)



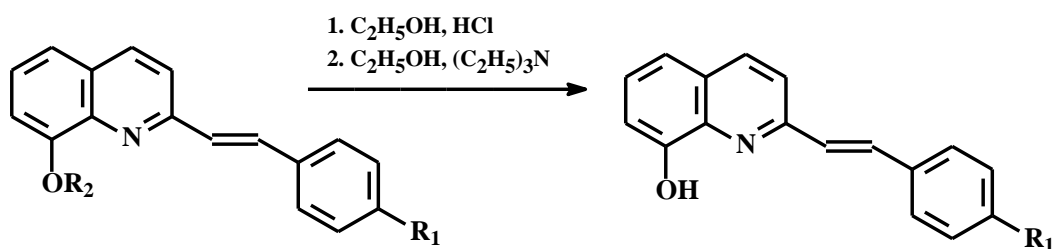
Вихідні стирилхінолінвмісні гідроксипохідні з виходами 64-95% одержано конденсацією відповідних бензальдегідів з 2-метилхінолін-8-олом в пропіоновому (ПА) або оцтовому (ОА) ангідридах при нагріванні, що одночасно призводило до ацилювання гідроксильної групи.



A3, A5-A8, B1, B2, B4

, де $R_1 = -OCH_3$ (1), $-CH_3$ (2), $-H$ (3), $-F$ (4), $-Cl$ (5), $-Br$ (6), $-CN$ (7), $-NO_2$ (8)
 $R_2 = -COCH_2CH_3$ (A), $-COCH_3$ (B)

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



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

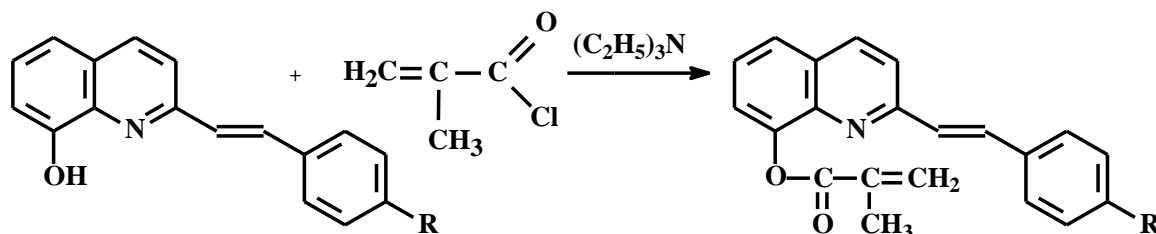
B1-B8

, де $R_1 = -OCH_3$ (1), $-CH_3$ (2), $-H$ (3), $-F$ (4), $-Cl$ (5), $-Br$ (6), $-CN$ (7), $-NO_2$ (8)

$R_2 = -COCH_2CH_3$ (A), $-COCH_3$ (Б), $-H$ (B)

Одержано ацильовані та гідроксильні похідні стирилхіноліну, які розчинні в полярних та неполярних органічних розчинниках.

Підібрано оптимальні умови проведення синтезу для одержання відповідних метакрильних похідних **M1-M8**. Ацилювання гідроксильної групи проводили хлористим ангідридом метакрилової кислоти (ХМАК). Як розчинник використовували тетрагідрофуран або диметилформамід, як акцептор хлороводню – триетиламін. Перекристалізацію здійснювали з бензолу, толуолу, гексану або їх суміші у присутності силікагелю.



B1-B8

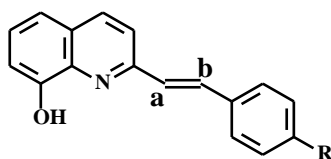
M1-M8

$R = -OCH_3$ (1), $-CH_3$ (2), $-H$ (3), $-F$ (4), $-Cl$ (5), $-Br$ (6), $-CN$ (7), $-NO_2$ (8)

Нові метакрилові мономери виявилися тривкими при збереженні за кімнатних умов, не розчинними в воді, розчинними в діоксані, ДМСО, ДМФА, ацетоні. Будову синтезованих сполук доведено даними ПМР-, ІЧ-, УФ-спектроскопії.

В усіх ПМР-спектрах стирилхінолінвмісних сполук константи спінової взаємодії етиленових протонів знаходились в межах 16-16,2 Гц, що свідчить про те, що замісники при подвійному зв'язку знаходяться в транс-конфігурації.

За отриманими даними знайдено кореляцію хімічних зсувів в ПМР спектрах гідроксипохідних стирилхінолінвмісних сполук з константами Гаммета для протонів ОН групи (рис. 1а) та етиленового зв'язку (рис. 1б та 1в). Видно, що у всіх трьох випадках спостерігається цілком задовільна кореляція між хімічними зсувами та σ_0 константами Гаммета:



, де $R = -OCH_3, -CH_3, -H, -Cl, -Br, -CN, -NO_2$

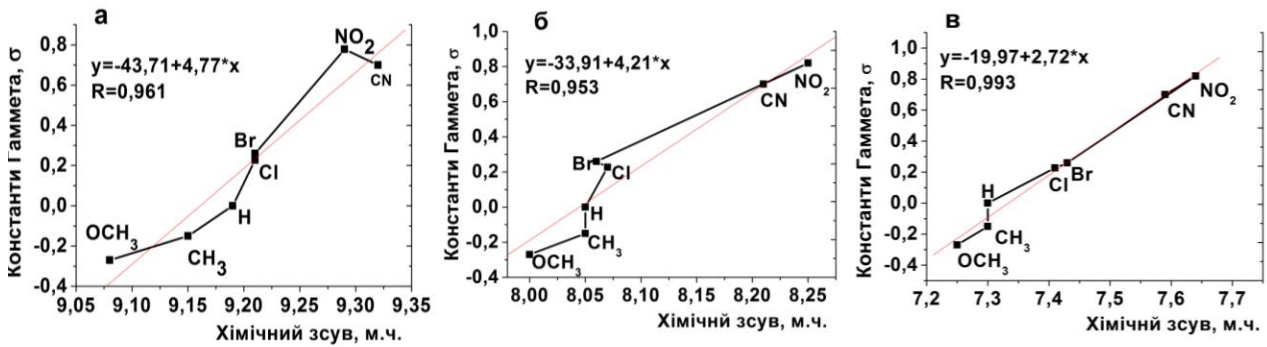


Рис. 1. Кореляція хімічних зсувів протонів $-OH$ та $-CH=CH-$ груп в ПМР-спектрах гідроксипохідних стирилхінолінів з σ_0 константами Гаммета: **а** – OH , **б** – H_a , **в** – H_b .

Полімеризаційна здатність стирилхінолінових мономерів

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

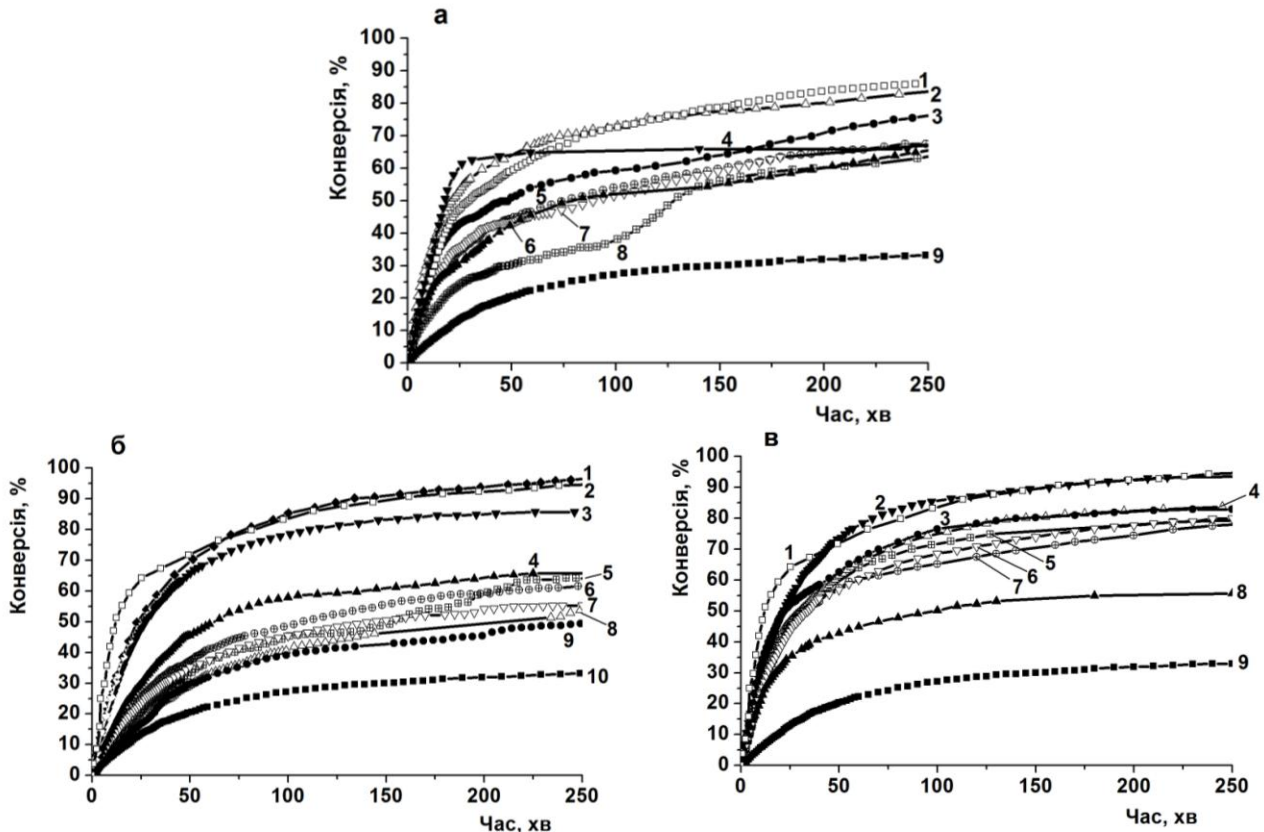


Рис. 2. Кінетичні криві гомо – **а**, кополімеризації (1:3) – **б** та кополімеризації (1:1) – **в** 10%-х розчинів метакрилатів у ДМФА при $80^\circ C$ у присутності 1% АІБН (аргон): **а**) 1 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ); 2 – М3; 3 – М6; 4 – М2; 5 – М5; 6 – М4; 7 – М1; 8 – М8; 9 – ММА; **б**) 1 – ММОХ:ММА; 2 – ММОХ; 3 – М2:ММА; 4 – М4:ММА; 5 – М8:ММА; 6 – М5:ММА; 7 – М1:ММА; 8 – М3:ММА; 9 – М6:ММА; 10 – ММА; **в**) 1 – ММОХ; 2 – М2:ММА; 3 – М6:ММА; 4 – М3:ММА; 5 – М8:ММА; 6 – М1:ММА; 7 – М5:ММА; 8 – М4:ММА; 9 – ММА.

Для вивчення полімеризаційної здатності одержаних мономерів у радикальній полімеризації досліджували кінетику їх термоініційованої гомо- та кополімеризації дилатометричним методом в розчині ДМФА у присутності АІБН як ініціатора в атмосфері аргону при 80°C.

Таблиця 1. Виходи, швидкості росту, приведені швидкості та сумарні константи нових метакрилових мономерів та ММА, ФМА, 1-НАФМА, ММОХ (80°C, 10 % розчин в ДМФА, 1 % АІБН)

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

Кінетичні криві полімеризації нових мономерів при їх гомополімеризації, кополімеризації 1:3 та кополімеризації 1:1 з ММА наведено на рисунках 2а, 2б та 2в, відповідно. За кінетичними кривими розраховано швидкості росту, приведені швидкості та сумарні константи швидкості гомополімеризації, які порівняно з відповідними параметрами гомополімеризації ММА, фенілметакрилату (ФМА) та ММОХ (див. табл. 1).

Як видно з рисунку 2 та наведених в таблиці 1 даних, гомополімеризація нових стирилхінолінвмісних мономерів відбувається з достатньо високою швидкістю ($K_{\text{сум}} = 1,36-8,33 \times 10^3$ моль/л \times с) і проходить до високих конверсій (63-83%).

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

З рисунків 2а та 2б видно, що кополімеризація всіх нових мономерів з ММА відбувається швидше, ніж гомополімеризація ММА, але повільніше, ніж гомополімеризація ММОХ. В усіх випадках мономер **M2** кополімеризується з найбільшою швидкістю та найбільшою конверсією, а швидкість кополімеризації інших мономерів змінюється в залежності від початкового співвідношення комономерів. Це означає, що значення констант кополімеризації нових метакрилатів з ММА не буде дорівнювати одиниці (кополімеризація не буде ідеальною). Тому нами далі було визначено константи кополімеризації і параметри Q та e схеми Алфрея-Прайса для кількох нових мономерів.

Визначення констант кополімеризації і параметрів Q та e

Створення нових функціональних полімерних систем з можливостями регулювання їх структури та властивостей, відкриває перспективи отримання нових матеріалів для застосування в оптиці, фотоніці, оптоелектроніці та інших галузях науки і техніки. Тому важливим завданням є встановлення зв'язку між складом вихідної суміші мономерів та складом полімеру. Враховуючи відсутність відомостей про реакційну здатність мономерів на основі стирилхінолінів в літературі, нами було визначено кополімеризаційні параметри мономерів **M1**, **M3** та **M8** (з замісниками різної електронодонорності) в процесі кополімеризації з ММА.

Кополімеризацію проводили до досягнення конверсії 5-10% (7-15 хвилин) в 10%-х розчинах ДМФА при 80°C у присутності АІБН, в атмосфері аргону. Кополімери висаджували в етанол та очищали переосадженням з розчину в ДМФА в етанол. На рисунку 3 зображено «миттєвий» склад кополімерів.

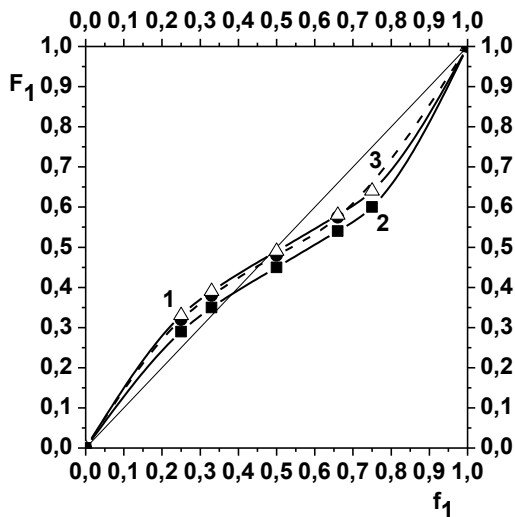


Рис. 3. «Миттєвий» склад кополімерів: f_1 – мольна частка нового мономера у вихідній суміші, F_1 – мольна частка ланок мономера в кополімері, в залежності від складу мономерної суміші 1 – **M1**, 2 – **M3**, 3 – **M8**.

Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 розраховували за методом Файнмена-Росса та розрахунковим методом. Їх значення наведено у таблиці 2. За одержаними значеннями сталих кополімеризації було розраховано параметри Q (резонансний фактор) та e (полярний фактор) схеми Альфрея-Прайса (Таблиця 2). Для ММА брали наступні значення параметрів: $Q=0,74$ та $e=0,4$.

Таблиця 2. Відносні константи кополімеризації r_1 та r_2 , а також параметри Q та e для кополімерів **M1:ММА**, **M3:ММА**, **M8:ММА**

Мономер	Метод Файнмена-Росса		Розрахунковий метод		$r_1 \cdot r_2$	$1/r_2$	Q	e
	r_1	r_2	r_1	r_2				
M1	0,34	0,41	$0,34 \pm 0,004$	$0,41 \pm 0,011$	0,14	2,44	3,16	1,80
M3	0,26	0,55	$0,25 \pm 0,004$	$0,55 \pm 0,014$	0,14	1,82	2,37	1,80
M8	0,33	0,44	$0,33 \pm 0,004$	$0,44 \pm 0,006$	0,15	2,27	2,91	1,79

Як видно з таблиці 2, значення зворотної константи $1/r_2$, показує, що мономери **M1**, **M3**, **M8** активно приєднуються до радикала ММА. Значення добутку $r_1 \cdot r_2$ говорить про значну схильність метакрилоксистирилхінолінів до чергування з ланками ММА. Значення параметру Q корелює зі значенням $1/r_2$. Одержані данні свідчать про можливість отримання кополімерів нових метакрилатів з вініловими мономерами заданого складу.

Фотохімічні властивості стирилхінолінвмісних похідних

Транс-2-стирил-8-гідроксихінолін, його метакрилат, гомо- та кополімери з ММА та його похідні з атомами F, Cl, Br і CH₃ групою мають довгохвильову смугу поглинання (ДХСП) близько 340 нм з чітко вираженою коливальною структурою та інтенсивну безструктурну смугу близько 285 нм. Спектри останніх візуально мало відрізняються від спектра незаміщених сполук (див. рис. 4). Введення в молекулу стирилхіноліну метокси- або нітрогрупи (рис. 4, спектри 1 і 2) призводить до батохромного зсуву ДХСП на 23 і 30 нм, відповідно, і, у випадку нітрогрупи, до зникнення коливальної структури ДХСП.

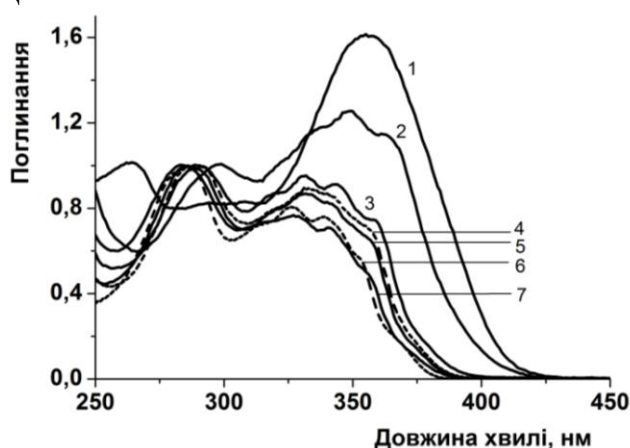


Рис. 4. Нормовані спектри поглинання розчинів в ТГФ транс-ізомерів гомополімеру метакрилату 2-стирил-8-гідроксихіноліну (спектр 7) і його похідних з: CH₃O – 2, CH₃ – 3, F – 6, Cl – 5, Br – 4, NO₂ – 1.

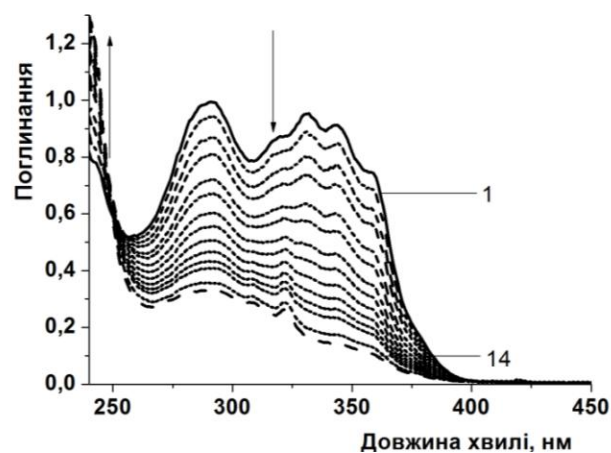


Рис. 5. Спектри поглинання розчину П2 в ТГФ при різних часах опромінення (0 (крива 1) – 1153 с (крива 14)) світлом на довжині хвилі 366 нм.

При опроміненні розчинів 2-стирил-8-гідроксихіноліну і його похідних в ТГФ світлом з довжиною хвилі 366 нм спостерігалася реакція фотоізомеризації, яка проявлялася в характерних спектральних змінах показаних на рисунку 5 на прикладі розчину гомополімеру П2 – 4-метилпохідної в ТГФ. Вихідний спектр на рис. 5 відноситься до термодинамічно стійкого транс-ізомеру. По мірі проходження фотоізомеризації відбувалося зменшення інтенсивності смуги поглинання ДХСП транс-ізомеру і симбатне зростання смуги поглинання цис-ізомеру в області 240 нм, до досягнення фотостационарного стану (ФСС).

Цей процес супроводжується появою ізобестичної точки при 252 нм, яка існує перші 50 секунд опромінення і зміщується на кілька нанометрів в короткохвильову область через одночасного проходження повільного фотохімічного процесу – перегрупування Фріса.

Оскільки при транс-цис ізомеризації розчинів похідних 2-стирил-8-гідроксихіноліну найбільші зміни оптичної густини відбуваються близько 295 нм, нами перевірено пропорційність між падінням оптичної густини на

довжині хвилі 295 нм та її падінням 366 нм при опроміненні світлом $\lambda = 366$ нм (Рис. 6). Цей процес супроводжується появою ізобестичної точки при 252 нм, яка існує перші 50 секунд опромінення і зміщується на кілька нанометрів в короткохвильову область через одночасного проходження повільного фотохімічного процесу – перегрупування Фріса.

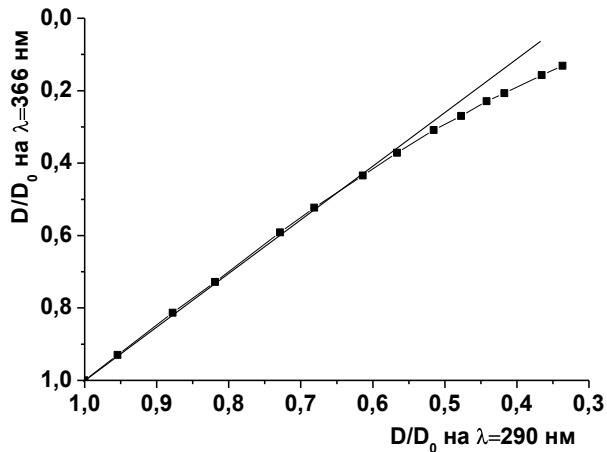


Рис. 6. Пропорційність між падінням оптичної густини розчину гомополімеру П2 на довжині хвилі 290 нм та її падінням на довжині хвилі 366 нм при опроміненні світлом $\lambda = 366$ нм.

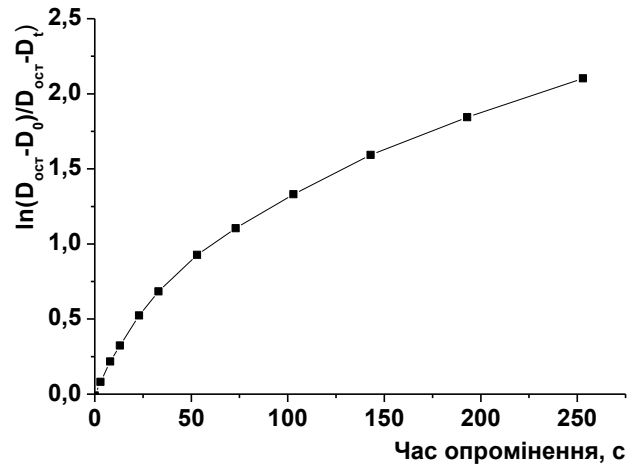


Рис. 7. Графічна залежність $\ln(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$ на довжині хвилі 295 нм від часу опромінення при опроміненні розчину гомополімеру П2 світлом $\lambda = 366$ нм.

Оскільки при транс-цис ізомеризації розчинів похідних 2-стирил-8-гідроксихіноліну найбільші зміни оптичної густини відбуваються близько 295 нм, нами перевірено пропорційність між падінням оптичної густини на довжині хвилі 295 нм та її падінням 366 нм при опроміненні світлом $\lambda = 366$ нм (Рис. 6). З рисунку видно, що лінійність спостерігається до досить значних часів опромінення, що дозволило вивчати зміни оптичної густини на довжині хвилі 295 нм.

Виявилось, що графічна залежність $\ln(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$ від часу опромінення при опроміненні світлом $\lambda = 366$ нм (Рис. 7) не є лінійною, що можна пояснити впливом проходження повільного фотоперегрупування Фріса.

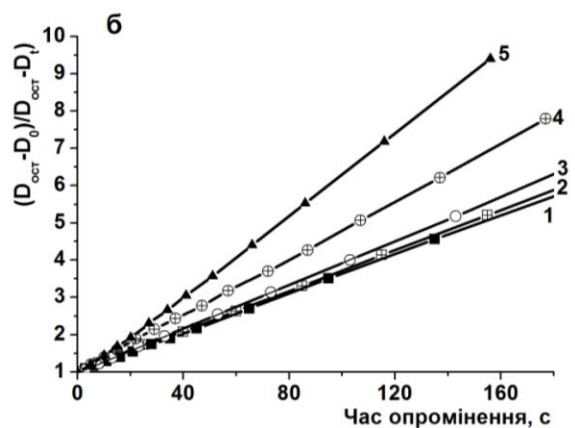
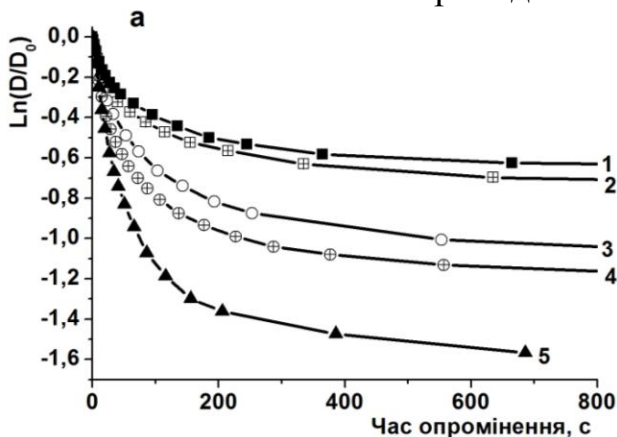


Рис. 8. Графічні залежності $\ln(D_t/D_0)$ – а та $\ln(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$ – б на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом $\lambda = 366$ нм розчинів

гомополімерів: 1 – П1, 2 – П4, 3 – П2, 4 – П5, 5 – П6.

На рис. 8 наведено напівлогарифмічну залежність змін оптичної густини $\ln(D/D_0)$ розчинів полімерів в часі на довжині хвилі 295 нм. Видно, що збільшення електроноакцепторності замісника прискорює процес транс-цис ізомеризації (крім полімеру П2). Константи швидкості транс-цис фотоізомеризації визначали за тангенсом кута нахилу залежності $(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$) від часу опромінення на лінійних ділянках (до 200 секунд опромінення). Часи напівперетворення – за формулою: $\tau_{0,5} = \ln 2/k_{t-c}$.

Таблиця 3. Значення констант швидкостей транс-цис фотоізомеризації та часів напівперетворення транс-ізомеру розчинів гомо- та кополімерів (1:1) метакрилатів 2-стирил-8-гідроксихіноліну

Сполука		$K_{t-c}, \times 10^2, \text{с}^{-1}$	$\tau_{0,5}, \text{с}$	σ_0 -константа Гаммета
М1	Гомополімер (Кополімер)	2,5 (2,6)	28 (27)	-0,28
М2	Гомополімер (Кополімер)	2,7 (2,9)	26 (24)	-0,14
М4	Гомополімер (Кополімер)	2,8 (2,7)	25 (26)	0,15
М5	Гомополімер (Кополімер)	4,0 (3,8)	17 (18)	0,24
М6	Гомополімер (Кополімер)	5,8 (5,4)	12 (13)	0,26

Слід зазначити, що отримані таким чином константи швидкості та часи напівперетворення (табл. 3) не є константами швидкості елементарного фотопроцесу, а є безпосередньо характеристиками швидкості зникнення транс-ізомеру за даних умов експерименту.

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

Процес зворотної термоіндукованої цис-транс ізомеризації похідних 2-стирил-8-гідроксихіноліну досліджували опромінюванням їх розчинів в ТГФ на довжині хвилі 366 нм до досягнення ФСС і наступною витримкою при 60°C та реєстрацією електронних спектрів поглинання. Термоіндукованої цис-транс ізомеризації протягом 2 годин нагрівання розчинів не спостерігалось. Ймовірно, енергетичний бар'єр цис-транс-переходу істотно вище, ніж енергія, забезпечена нагріванням розчину до 60°C.

Далі було досліджено фотоіндуковану цис-транс ізомеризацію стирильних похідних під дією світла 254 нм. Для порівняння швидкості процесів цис-транс ізомеризації досліджуваних полімерів використовували їх розчини в ТГФ попередньо опромінені на довжині хвилі 366 нм до досягнення ФСС. Максимум поглинання цис-форм полімерів знаходиться в області 270-330 нм. Спектральні зміни в усіх випадках однакові та типові для проходження процесів цис-транс ізомеризації та, при невеликих часах опромінення, характеризуються наявністю ізобестичної точки. Слід відмітити, що за даних умов 100 % зворотною конверсію з транс- в цис-форму не зафіксовано, можливо через наявність поглинання транс-формою в цьому спектральному діапазоні.

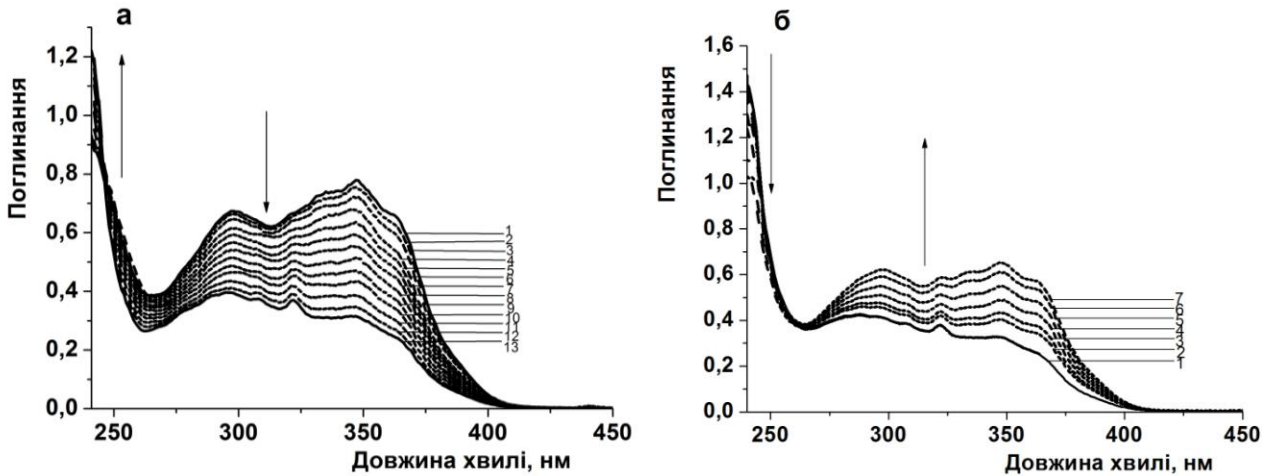


Рис. 9. Спектри поглинання розчинів **К1** в ТГФ під час опромінення на різних довжинах хвиль: а) транс-цис ізомеризація на довжині хвилі 366 нм: а) 1 – 0 с, 2 – 5 с, 3 – 10 с, 4 – 45 с, 5 – 85 с, 6 – 135 с, 7 – 195 с, 8 – 285 с, 9 – 405 с, 10 – 585 с, 11 – 885 с, 12 – 1485 с, 13 – 2685 с; б) цис-транс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

На рисунку 9, як приклад, наведено спектри поглинання розчинів **К1** в ТГФ під час проходження транс-цис ізомеризація при опроміненні на довжині хвилі 366 нм (Рис. 9а) та цис-транс ізомеризації при опроміненні на довжині хвилі 254 нм (Рис. 9б).

На рис.10 наведено напівлогарифмічну залежність змін оптичної густини $\ln(D/D_0)$ (Рис.10а) та $\ln(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$ (Рис.10б) від часу опромінення на довжині хвилі 295 нм кополімерів складу 1:1.

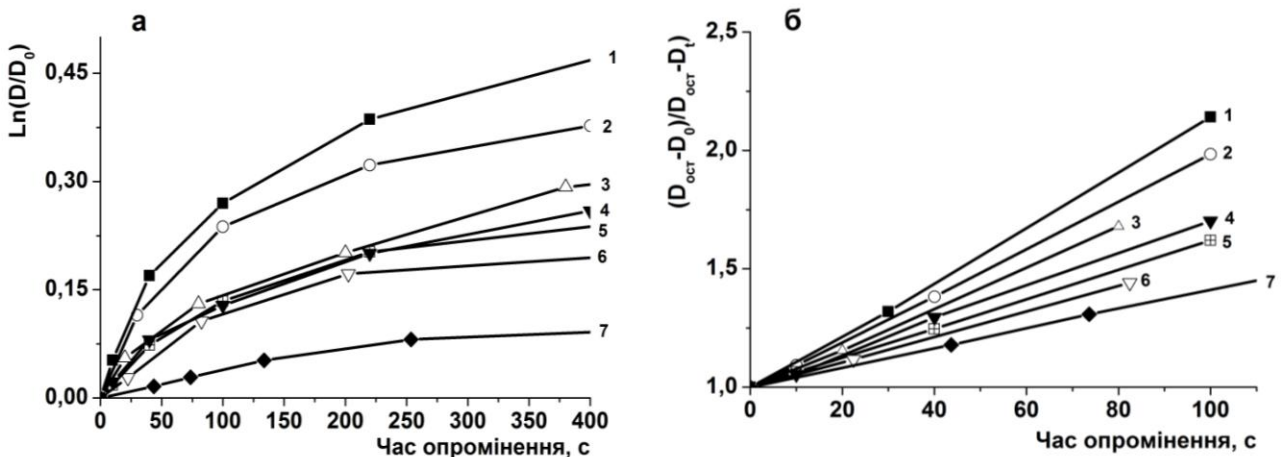


Рис. 10. Графічні залежності $\ln(D_t/D_0)$ – а та $\ln(D_{\text{фсс}}-D_0)/D_{\text{фсс}}-D_t$ – б на довжині хвилі 295 нм від часу при опроміненні світлом $\lambda = 254$ нм розчинів кополімерів складу (1:1) 1 – С1, 2 – С2, 3 – С3, 4 – С4, 5 – С5, 6 – С6, 7 – С8.

Хід цис-транс ізомеризації приблизно однаковий для гомо- та кополімерів, а збільшення електронодонорності замісника прискорює цей процес. З даних наведених в таблиці 4 видно, що одержані значення констант швидкостей транс-цис фотоізомеризації та часів напівперетворення цис-ізомерів гомо- та кополімерів досить близькі.

Таблиця 4. Значення констант швидкостей цис-транс фотоізомеризації та часів напівперетворення цис-ізомеру розчинів гомо- та кополімерів з ММА (1:1) та (1:3) метакрилатів 2-стирил-8-гідроксигіноліну

Сполука		$K_{t-c}, \times 10^3, c^{-1}$	$\tau_{0,5}, c$	σ_0 -константа Гаммета
M1	Гомополімер/Кополімер 1:1/1:3	15/12/12,5	46/58/55	-0,28
M2	Гомополімер/Кополімер 1:1/1:3	7,9/10/10	88/69/69	-0,14
M3	Кополімер 1:1	9,0	77	0
M4	Гомополімер/Кополімер 1:1/1:3	8,4/7,0/7,0	83/99/99	0,15
M5	Гомополімер/Кополімер 1:1/1:3	5,1/6,0/6,4	135/116/108	0,24
M6	Гомополімер/Кополімер 1:1/1:3	5,7/5,1/5	122/135/139	0,26
M8	Кополімер 1:1	4,0	173	0,81

На рис. 11 наведено залежність часів напівперетворення при цис-транс фотоізомеризації поліметакрилатів 2-стирил-8-гідроксигіноліну – σ_0 константа Гаммета. Видно, що швидкість фотоізомеризації збільшується зі зменшенням значення константи Гаммета замісника, причому спостерігається досить добра лінійна залежність.

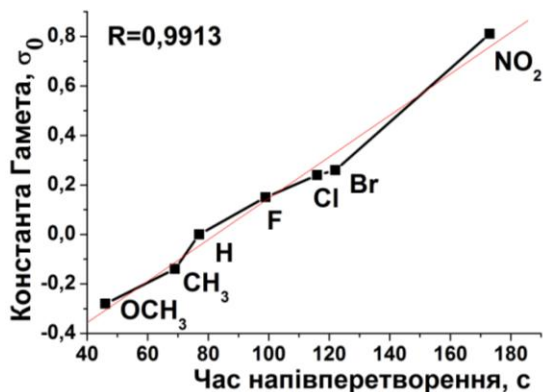


Рис. 11. Залежність час напівперетворення при цис-транс фотоізомеризації полімерів метакрилатів 2-стирил-8-гідроксигіноліну – σ_0 константа Гаммета.

Нелінійно-оптичні (НЛО) та термостабілізаційні властивості нових стирилгінолінвмісних сполук

Важливість дослідження нових органічних матеріалів з перспективними НЛО властивостями пояснюється унікальною здатністю та вищою гнучкістю таких систем у порівнянні з неорганічними. Крім того, органічні НЛО матеріали мають виняткові переваги над неорганічними через порівняно простий спосіб введення органічних полімерних матеріалів у практичні пристрої для запису та зберігання інформації.

У розділі 5 описуються результати досліджень НЛО відкликів другого та третього порядків для нових полімерів на основі 8-гідроксистирилгіноліну, які потенційно можуть застосовуватись в нелінійно-оптичних пристроях.

Дослідження проводили методом інтерфераційних смуг Мейкера. При цьому генерація другої гармоніки та третьої гармоніки в досліджуваних зразках здійснювалася за допомогою 30 пс імпульсного лазера (YAG-Nd³⁺) з довжиною хвилі опромінення 1064 нм.

Орієнтацію стирилгінолінового фрагменту, необхідну для порушення центросиметричності системи хромофорів та збільшення нелінійного відклику генерації другої гармоніки, проводили за допомогою техніки полінга. На

рисунку 12 та таблиці 5 наведено ефективні значення величини НЛО сприйнятливості другого $\chi^{(2)}$ та третього $\chi^{(3)}$ порядку, отримані з цих експериментів для кополімерів **К3** та **К8**.

Відповідні виміри проводились при різних конфігураціях поляризації збудження-детектування (*p-p*, *s-p*) після орієнтації стирилхінолінового фрагменту. Під час досліджень було виявлено достатньо повільний характер відповідних процесів релаксації-дезорієнтації хромофорів в часі після опромінення та орієнтації (рис. 12).

Вищі значення генерації другої гармоніки були одержані для полімеру **К8**, який має нітро групу в пара-положенні бензольного кільця, у порівнянні з полімером **К3** без замісника. Значення $\chi^{(2)}$ для кополімеру **К8** є значно більшим за величину $\chi^{(2)}$ для **К3**, як у випадку *p-p* так і *s-p* поляризації.

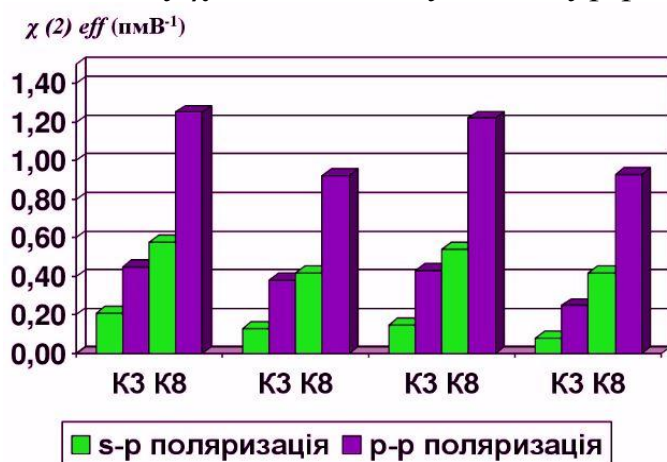


Рис. 12. Нелінійно-оптичні сприйнятливості другого порядку $\chi^{(2)}$ кополімерів **К3** та **К8**: СР – після орієнтації хромофорів в процесі полінга; СР/УФ – після орієнтації хромофорів та УФ – опромінення; УФ/СР – після УФ-опромінення та орієнтації хромофорів; УФ/СР 100 – після 100 годин релаксації.

Слід відзначити, що нелінійно-оптичний відклик другого порядку для досліджених полімерів значно вищий саме при *p-p* поляризації. Збудження лазером при *p-p* поляризації вздовж вектора дипольного моменту супроводжується кращим перерозподілом електронної густини в хромофорному стирилхіноліновому фрагменті, ніж при поляризації перпендикулярно до вектора дипольного моменту, що в свою чергу обумовлено тим, що бічні фрагменти досліджуваного полімеру не мають *x*, *y*, *z* – складової диполя і відсутній просторовий перерозподіл електронної густини.

Таблиця 5. Значення нелінійно-оптичної сприйнятливості третього порядку $\chi^{(3)}$ кополімерів **К3** та **К8**

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

Так само як у випадку генерації другої гармоніки, нелінійно-оптична сприйнятливості третього порядку була вища для полімеру **К8**, який має нітро групу в пара-положенні бензольного кільця, у порівнянні з полімером **К3** без замісника.

З даних $\chi^{(3)}$ наведених в таблиці 5 видно, що більш ефективним для використання в нелінійній оптиці є кополімер **К8**, оскільки він має найвище

значення генерації третьої гармоніки. Слід відзначити, що фотоіндукована транс-цис ізомеризація під дією УФ-опромінення зменшує відповідь генерації третьої гармоніки, що пов'язано зі зміною делокалізації електронів в молекулі полімеру. Як видно, змінюючи замісники у стирилхіноліновому фрагменті бічного ланцюга кополімеру вдається змінити fotocутливість та електрооптичний відклик, що є перспективним при створенні кополімерних матеріалів для голографічних пристроїв.

Термогравіметричні дослідження зразків проведено за допомогою синхронного ТГ/ДТА аналізатора Shimadzu DTG-60H. Як стандарт для порівняння використовувався $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наважки полімерів становили 2-5 мг.

Полістирол (ПС) та його модифіковані зразки з 3% додатку були одержані радикальною термоініційованою полімеризацією з виходами 7-24%.

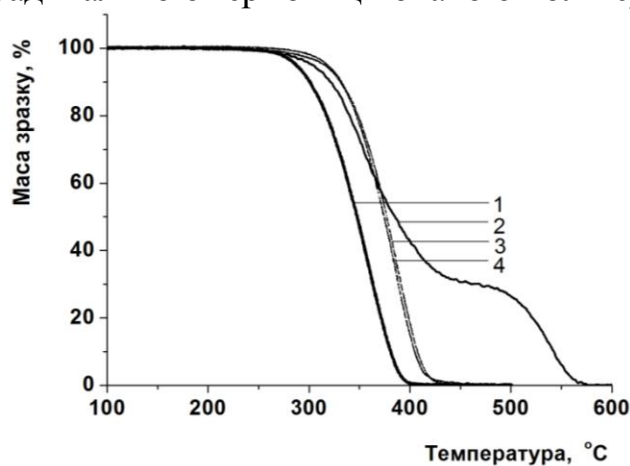


Рис. 13. Фрагменти ТГ кривих деструкції в атмосфері повітря: 1 – ПС, 2 – Ст:М8, 3 – Ст:М3, 4 – Ст:М1.

На рисунку 13 наведено фрагменти термогравіметричних (ТГ) кривих для полістиролу та його легованих зразків. Видно, що зразки з додатками мономерів М1 та М3 починають деструктувати при температурі майже на 30°C більшій, ніж нестабілізований полістирол і їх деструкція відбувається однаково, а зразок з додатком мономеру М8 деструктує з набагато меншою швидкістю, ніж нестабілізований полістирол (при досягненні 340°C нестабілізований зразок втрачає 40% маси, а стабілізований – тільки 20%).

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

ВИСНОВКИ

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

1. Синтезовано, підібрано оптимальні шляхи синтезу, доведено будову та спектрально охарактеризовано похідні стирилхінолінів, 8 нових метакрилових мономерів, гомополімери та кополімери на їх основі.
2. Дослідження полімеризаційної здатності нових метакрилатів в радикальній полімеризації показали, що нові мономери активно гомополімеризуються за обраних умов експерименту та кополімеризуються з вініловими мономерами. Доведено, що швидкість процесу полімеризації, в цілому, корелює з електронодонорністю замісника в бензольному ядрі мономеру.

3. Дослідження фотохімічних властивостей синтезованих полімерів показали, що вони здатні до зворотної *транс-цис-транс* ізомеризації під дією УФ опромінення. Визначено, що швидкість реакції фотоізомеризації корелює з електронодонорністю замісника в бензолному ядрі.
4. Дослідження нелінійно-оптичних властивостей тонких плівок полімерів за допомогою методики Мейкера показали, що нові поліметакрилати з стирилхінолінвмісними фрагментами мають нелінійно-оптичні відклики другого та третього порядку які залежать від замісника в стирилхіноліновому фрагменті. Показано, що *транс-цис* фотоізомеризація стирилхінолінового фрагменту змінює нелінійно-оптичні сприйнятливості другого та третього порядку нових полімерів, що є перспективним для оптоелектроніки та нелінійної оптики.
5. Досліджено термостабілізуючу дію додатків стирилхінолінових мономерів на полістирол. Показано, що нові мономери при їх ковалентному введенні виступають ефективними інгібіторами та уповільнювачами термодеструкції полістиролу на повітрі.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Kharchenko O. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline-containing polymers / **O. Kharchenko**, V. Smokal, A. Krupka, A. Kolendo // *Molecular crystals and liquid crystals*. – 2016. – Vol.640. – P. 71–77. *Особистий внесок автора полягає в синтезі ацильованих та гідроксильних похідних, дослідженні УФ спектрів, синтезі метакрилатів, обробці та аналізі результатів.*
2. Харченко О. Полімери з хіноліновими фрагментами / **О. Харченко**, В.О. Смокал, О.М. Крупка, О.Ю. Колендо // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*. – 2016. – 1 (52). – С. 80–83. *Особистий внесок дисертанта: синтез нових стирилхінолінвмісних похідних та дослідження їх кополімеризаційної здатності, обговорення результатів.*
3. Харченко О. Синтез и полимеризация новых стирилхинолинсодержащих метакриловых мономеров / **О. Харченко**, В.О. Смокал, О.М. Крупка, А.Ю. Колендо // *Полимерные материалы и технологии*. – 2016. – 2 (4). – С. 46–50. *Особистий внесок дисертанта: планування експерименту, проведення синтезу та дослідження кінетики полімеризації, аналіз та інтерпретація результатів.*
4. Харченко О. Полімеризаційна активність нових стирилхінолінвмісних мономерів / **О.Г. Харченко**, В.О. Смокал, О.М. Крупка, О.Ю. Колендо // *Український хімічний журнал*. – 2017. – 3 (83). – С. 18–22. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, обговорення результатів.*
5. Харченко О. Синтез полімерів метакрилового ряду з стирилхіноліновим фрагментом / **О.Г. Харченко**, В.О. Смокал, Д. Гетя, О.М. Крупка, О.Ю. Колендо // *Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка*. – 2017. – 1 (53). – С. 72–75. *Особистий внесок дисертанта:*

проведення синтезу сполук з стирилхіноліновим фрагментом, дослідження полімеризаційної здатності синтезованих мономерів, обговорення результатів і оформлення статті.

6. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Photochemistry properties of styrylquinoline containing polymers, (Ukraine). 16th conference of students and doctors «Modern problems of chemistry». – Kyiv. – 2015. – С. 163. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
7. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. New thin films based on 2-styrylquinolines, (France). 8th international chemistry conference Toulouse-Kiev. – Toulouse-Kyiv. – 2015. – С. 89. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
8. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Design, synthesis, and properties of styrylquinoline polymers, (Ukraine). International research practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2015). – Lviv. – 2015. – С. 330. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
9. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Synthesis, characterization, and optical properties of styrylquinoline containing polymers, (Georgia). 4th international caucasian symposium on Polymers and advanced materials. – Batumi. – 2015. – С. 70. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
10. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Novel polymers with styrylquinoline chromophores, (Ukraine). 8th international scientific-technical conference «Advance in petroleum and gas industry and petrochemistry». – Lviv. – 2016. – С. 147. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
11. **O. Kharchenko**, M. Mashtylova, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. 2-styrylquinoline polymers: synthesis and properties, (Ukraine) 17th conference of students and doctors «Modern problems of chemistry». – Kyiv. – 2016. – С. 160. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
12. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Novel methacrylic polymers with styrylquinoline side-group as optically active moiety, (Ukraine). International research practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2016). – Lviv. – 2016. – С. 388. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*

13. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Synthesis and characterization of side-chain styrylquinoline polymers, (Ukraine). 7th international conference «Physycs of liquid matter: modern problems». – Kyiv. – 2016. – С. 92. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
14. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Optical switches phenomena based on novel styrylquinoline system / 10th the jubilee international conference of electronic processes in organic and inorganic materials. – Ternopil. – 2016. – С. 85. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
15. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Novel nonlinear optical polymers with 2-styrylquinoline chromophores in side chain / International scientific-technical conference «The modern technologies of polymer materials obtaining and processing». – Lviv. – 2016. – С. 78. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів.*
16. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, A. Kolendo. Synthesis novel photoactive styrylquinoline containing polymers (Ukraine) 18th conference of students and doctors «Modern problems of chemistry». – Kyiv. – 2017. – С. 168. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів, підготовка постеру та доповіді.*
17. **O. Kharchenko**, V. Smokal, O. Krupka, D. Guichaoua, B. Kulyk, A. Kolendo, V. B. Sahraoui. Novel styrylquinoline containing polymers for nonlinear optical application, (Ukraine). International research practice conference «Nanotechnology and Nanomaterials» (NANO-2017). – Chernivtsi. – 2017. – С. 561. *Особистий внесок дисертанта: збір літературних даних, проведення експериментальних досліджень, встановлення будови отриманих сполук аналіз результатів, підготовка доповіді.*

АНОТАЦІЯ

Харченко О.Г. Синтез та дослідження нових мономерів та полімерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну. – Рукопис.

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

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

Вперше синтезовано та знайдено оптимальні шляхи синтезу 8 нових метакрилових мономерів на основі 8-гідроксистирилхіноліну та 24 полімерів. Аналітичними та спектральними методами підтверджено їх будову.

Кінетичними дослідженнями показано, що нові мономери радикально гомополімеризуються в розчині ДМФА та кополімеризуються з вініловими мономерами. Досліджено фотохімічні властивості синтезованих полімерів. Вивчено фотоіндуковану *транс-цис-транс* ізомеризацію нових метакрилових полімерів з стирилхіноліновим фрагментом під дією УФ опромінення.

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

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

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

АННОТАЦИЯ

Харченко О.Г. Синтез и изучение новых мономеров и полимеров на основе 8-гидроксистирилхинолина. – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.06 – химия высокомолекулярных соединений. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2017.

Диссертация посвящена синтезу, полимеризации и изучению фотохимических свойств новых диарилметакрилатов на основе 8-гидроксистирилхинолина.

Впервые синтезированы и найдены оптимальные пути синтеза 8 новых метакриловых мономеров на основе 8-гидроксистирилхинолина и 24 полимера. Спектральными методами доказано их строение. Кинетическими исследованиями показано, что новые мономеры радикально гомополімеризуються в растворе ДМФА и кополімеризуються с виниловими мономерами. Изучена фотоиндуцированная *транс-цис-транс* изомеризация новых метакриловых полимеров с стирилхинолиновым фрагментом под действием УФ-излучения.

Изучено термостабилизирующее действие стирилсодержащих мономеров на полистирол и установлено, что новые мономеры при их ковалентном введении выступают эффективными ингибиторами и замедлителями термодеструкции полистирола на воздухе.

Новые полимеры имеют существенный нелинейно-оптический эффект второго и третьего порядка и поэтому перспективны для использования в фотонике.

Ключевые слова: стирилхинолины, радикальная полимеризация, *транс-цис* изомеризация, нелинейно-оптические свойства.

SUMMARY

Kharchenko O.G. Synthesis and investigation of new monomers and polymers based on 8-hydroxystyrylquinoline. – Manuscript.

Thesis for a Candidate Degree in Chemistry. Speciality 02.00.06 – Macromolecular Chemistry. – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, 2017.

The thesis deals with synthesis of new monomers and polymers based on 8-hydroxystyrylquinoline. For the first time 8 new methacryloxystyrylquinolines and 24 polymers based on them have been synthesized and characterized. Their structures have been confirmed by spectral and analytical methods. The polymerization ability of the new monomers for radical homopolymerization and copolymerization were investigated kinetically by using dilatometric method. It was found that new styrylquinoline containing monomers are able to homopolymerization and copolymerization with high conversions. It has been proven that presence of electron acceptor group reduces speed of polymerization. The thermal stability of new polymers was characterized by DSC method. The synthesized polymers exhibited glass transition temperatures in the range of 155–185 °C. The photochemical properties of styrylquinoline containing polymers were studied. It was found that all synthesized styrylquinoline containing compounds have trans isomerization form. The trans-cis-trans photoinduced isomerization of new methacrylic polymers with styrylquinoline chromophore in side chain were investigated under UV irradiation. It was found that speed of trans-cis-photoisomerization reaction increases with increasing electron acceptor properties of substitutes in the aromatic ring. A mixture of trans- and cis-isomers are formed after irradiation solutions of styrylquinoline containing polymers in THF by UV with wavelength 366 nm. It was approved that irradiation solutions of trans- and cis-forms by UV with wavelength 254 nm leads to reverse reaction. It was installed that speed of the last reaction increases linearly with increasing electron donation of substitutes (values of its Hammett substituent constant σ_0) in the aromatic ring.

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

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