

Київський національний університет імені Тараса Шевченка



Хімічний факультет

Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота

Самойлюкевич Владислави Олександрівни

**Синтез нових стирилхінолінвмісних метакрилатів та дослідження їх
полімеризаційної активності**

на здобуття освітнього ступеня «Бакалавр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Наукові керівники:
к.х.н., с.н.с. О.М. Крупка
к.х.н, м.н.с. О.Г. Харченко

Допустити до захисту:

завідувач кафедри, д.х.н., професор

Савченко І. О.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ-2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД.....	4
1.1 Методи синтезу стирилхінолінів	4
1.2 Властивості стирилхінолінів	10
1.3 Синтез (мет)акрилових мономерів	14
1.4 Органічні матеріали із нелінійно-оптичними властивостями	16
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	23
2.1 Очистка розчинників і реагентів. Методика синтезу допоміжних речовин.....	23
2.2 Методика синтезу метакрилових похідних на основі стирилхіноліну.....	23
2.3 Опис ПМР-спектрів метакрилових похідних стирилхіноліну	32
2.4 Методика дилатометричного дослідження кінетики радикальної термоініційованої полімеризації	37
РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ	38
3.1 Дослідження радикальної термоініційованої полімеризації нових стирилхінолінвмісних метакрилатів	38
3.2 Фотохімічні дослідження нових стирилхінолінвмісних полімерів	40
ВИСНОВКИ.....	43
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	44
ДОДАТКИ.....	54

ВСТУП

Ключовим завданням ХХІ століття є управління інформацією. Обсяг цифрової інформації збільшується експоненційно, тому постає завдання постійного вдосконалення її зберігання. Прогрес в області електрооптичних полімерних матеріалів стимулює розвиток оптоелектроніки, що дає нові можливості для створення оптичних приладів.

Серед напрямків наукових досліджень, що розвиваються в області фотохромних матеріалів, особливе місце займають ті, що спрямовані на створення та вивчення фотоактивних полімерів. Фоторегуляція властивостей таких полімерів дає змогу створити фотоактивні матеріали для запису та збереження інформації. Полімерні матеріали змінюють традиційні оптичні матеріали, такі як скло та кристали, що пов'язано з меншою вартістю, більшою актуальністю, а також меншою вартістю та можливістю масового випуска виробів із вищими електрооптичними характеристиками.

Розробка фотоактивних полімерів з регульованою структурою та властивостями має потребу в розвитку нових розділів хімії високомолекулярних сполук. Ці полімери можуть бути використані як нові фотоактивні середовища для систем із оптичною пам'яттю, для запису та збереження інформації, в оптоелектроніці, системах телекомунікацій і т. д. Роботи по вивченню фотоактивних полімерів мають продовження у різних напрямках, наприклад, створення нанорозмірного поверхневого рельєфа завдяки опроміненню тонких полімерних плівок лазерними пучками. Саме ці полімери стали моделями для механофотохімічних пристроїв, в основі яких лежить здатність полімерів до фотостимульованих транс-цис-ізомеризацій.

На підставі всього, зазначеного вище, можна зробити висновок, що полімери з нелінійно оптичними властивостями є перспективними для застосування у фотоніці, оптоелектроніці, а дослідження їх властивостей є актуальним і має як наукове, так і практичне значення.

РОЗДІЛ 1

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 Методи синтезу стирилхінолінів

Стирилхіноліни – це азо-заміщені диарилетилени (ДАЕ), що мають ендоециклічний атом нітрогену та центральний подвійний зв'язок, завдяки чому здатні до оборотних перетворень – фотоізомеризації та протонування. Ці властивості роблять стирилхіноліни зручними об'єктами для створення та дослідження фотокерованих приладів.

Стирилхіноліни можна синтезувати кількома методами:

А) Конденсація метильних похідних хіноліну з ароматичними альдегідами та їх похідними в кислому середовищі

Взаємодія кислотних каталізаторів з гетероатомом азоту полегшує депротонування метильної групи в 2- та 4- положенні хіноліну і тим самим сприяє протіканню реакції кротонової конденсації з ароматичними альдегідами.

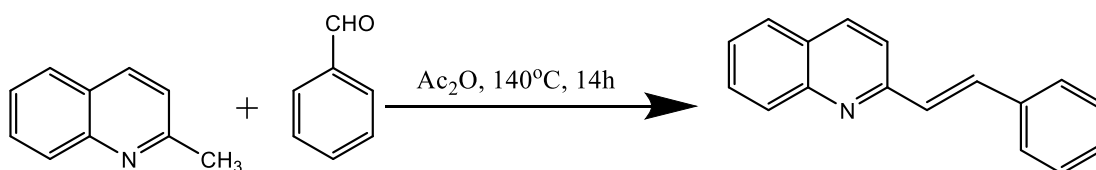


Схема 1.1 Реакція кротонової конденсації 2-метилхіноліну з бензальдегідом.

Для синтезу похідних 2- та 4-стирилхіноліну використовують різноманітні кислотні каталізатори такі як оцтовий ангідрид [1], безводний хлорид цинку [2] або метасульфорова кислота [3].

Кінетика реакції конденсації 2-метилхіноліну з ароматичними альдегідами у присутності хлориду цинку була досліджена С. Лінчем та М. Гордоном [4].

Механізм реакції автори наводять наступним чином:

- 1) Координація кислотного каталізатора по гетероатому азоту, що сприяє депротонуванню метильної групи;
- 2) Депротонування метильної групи та утворення метиленового інтермедіату;

- 3) Приєднання даного інтермедіату до карбонільної групи з утворенням альдоля;
- 4) Дегідратація альдоля з утворенням подвійного зв'язку.

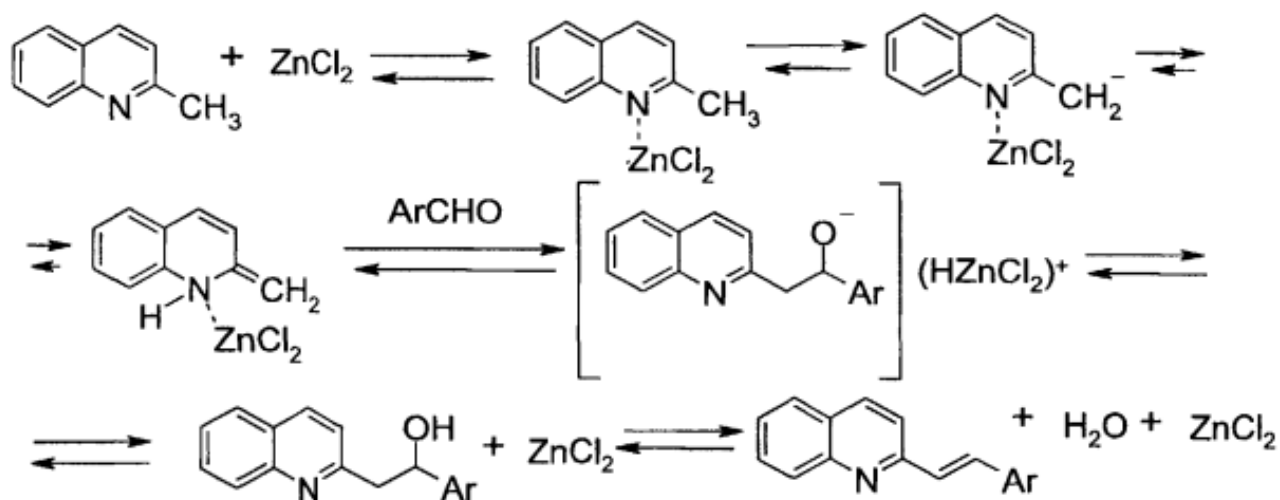


Схема 1.2 Реакція кротонової конденсації 2-метилхіноліну з ароматичним альдегідом у присутності хлориду цинку.

Замість бензальдегіду в реакції конденсації можна вводити бензальанлінін[25]. З 2-метил та 4-метил хіноліном конденсацію зручно проводити в середовищі оцтового ангідриду, котрий зв'яже анілін.

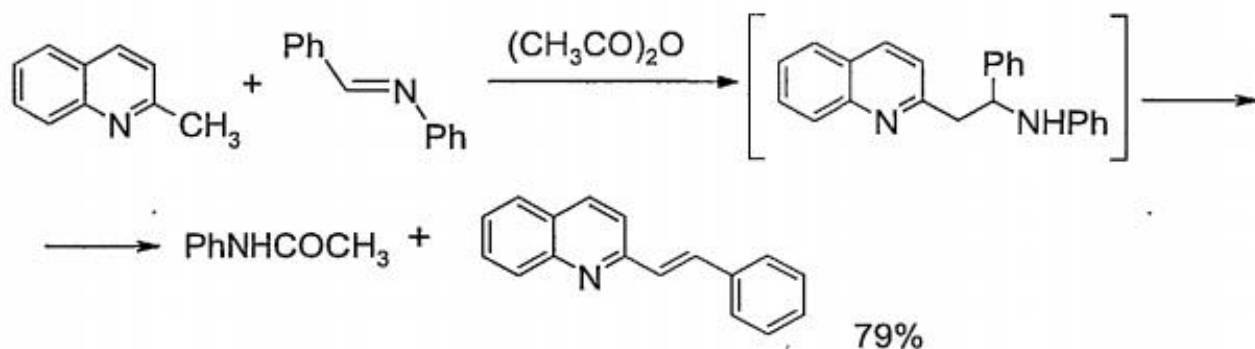


Схема 1.3 Реакція кротонової конденсації 2-метилхіноліну з бензальвнліном усередовищі оцтового ангідриду.

Така заміна бензальдегіду підвищує вихід продуктів конденсації, що є надзвичайною перевагою такого методу синтезу. При виборі розчинника та каталізатора необхідно зважати на природу замісника в ароматичному кільці. Конденсація заміщених гетероциклів з ароматичними альдегідами є найпоширенішим методом синтезу 2- та 4-стирилхінолінів.

Електроноакцепторні замісники у бензольному кільці ароматичних альдегідів сприяють проходженню реакції, що дає більший вихід продукту за короткий час. Електронодонорні групи ж знижують реакційну здатність карбонільної групи похідних бензальдегіду, тому реакція з такими замісниками вимагає більш жорстких умов. Перевагами такого методу синтезу є доступність вихідних реагентів, доволі високий вихід продукту реакції та простота проведення експерименту. Недоліком є тривалий час проходження реакції у випадку з використанням альдегідів з малою реакційною здатністю. Також, незручним є те, що цей метод потребує тривалого нагріву реакційної суміші, що може призвести до утворення побічних продуктів та осмолення, що ускладнює виділення продукту. Для цього нерідко доводиться застосовувати метод колонкової хроматографії, що призводить до великих витрат часу, трудових ресурсів та розчинників.

Б) Синтез стирілхінолінів з використанням мікрохвильового опромінення

Враховуючи всі недоліки попереднього методу, було винайдено новий метод синтезу сполук, завдяки якому можна працювати швидше, економніше та безпечніше для екології.

Для досягнення цих критеріїв був розроблений метод синтезу без розчинника, під дією мікрохвильового опромінення [5]. Введення цих умов дозволило скоротити час проходження реакції, уникнути утворення побічних продуктів та полегшити виділення продуктів. Розроблений метод отримання 2-стирилхінолінів у мікрохвильовому реакторі за відсутності розчинників та каталізаторів, проте, використання даного методу обмежалося об'єктами, що містили карбоксильні та гідроксильні групи у хіноліновому ядрі. Загальний метод проведення конденсації 2-метилхіноліну із заміщеними бензальдегідами в оцтовому ангідриді під дією мікрохвильового опромінення був розроблений іншими дослідниками. Проте, в роботі оцтовий ангідрид замінений хлоридом цинку, оскільки сам ангідрид є агресивною речовиною для мікрохвильового реактора, а також здатний реагувати з гідроксильними, карбоксильними або аміногрупами. Для синтезу в мікрохвильовій печі

необхідно використовувати неагресивний та екологічно безпечний розчинник, або й зовсім не використовувати його, що дозволяє знизити ймовірність утворення побічних продуктів та матеріальні затрати.

У роботі [6] зазначено, що 2-метилхінолін легко вступає в реакцію з бензальдегідом за присутності безводного хлориду цинку під дією мікрохвильового опромінення та без розчинника.

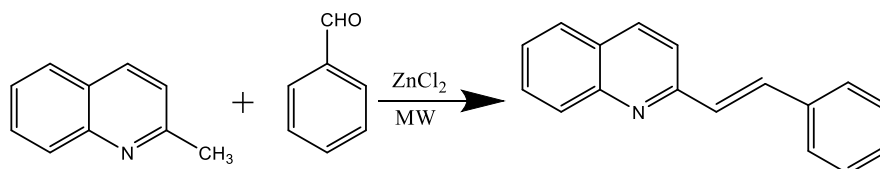


Схема 1.4 Реакція кротонової конденсації 2-метилхіноліну з бензальдегідом під дією мікрохвильового опромінення.

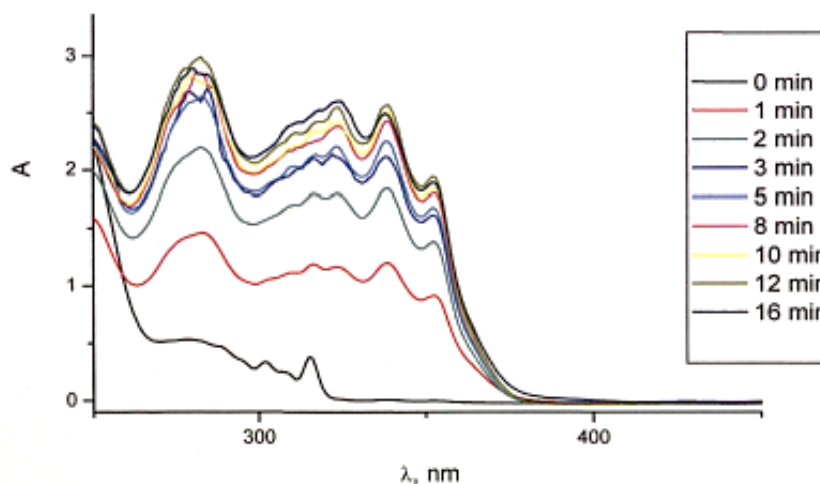


Рис.1 Спектральні зміни в ході реакції конденсації між 2-метилхіноліном та бензальдегідом за присутності хлориду цинку.

Для підбору оптимальних умов реакції застосували спектрофотометричний контроль. Вихідні сполуки, тобто бензальдегід та 2-метилхінолін не поглинають в області 330-380нм, а продукт реакції – 2-транс-стирилхінолін – має максимум поглинання при 340нм. Тому є можливість відстежувати протікання реакції конденсації по зростанню хвилі поглинання в області максимуму поглинання цільового продукту.

Також було встановлено, що вихід 2-стирилхіноліну зростає зі збільшенням кількості бензальдегіду та сягає майже 100% за його потрійного надлишку.

Проте, у більшості випадків практичніше використовувати подвійний

надлишок бензальдегіду, оскільки за цього випадку вихід продукту є доволі великим, а витрати на альдегіди є нижчими і процедура очистки продукту від залишків альдегіду, що лишився у реакційній суміші є простішою.

Перевагою такого методу є можливість ставити синтез, не захищаючи гідроксильну групу, на відміну від інших методів [7].

В) Каталітичне гідрування фенілгетероциклів

Відомо, що при каталітичному гідруванні ацетиленів є можливість отримати вуглеводні з цис-конфігурацією подвійного зв'язку [8]. Такий підхід може бути використаний для синтезу цис-ізомерів стирилхінолінів [9].

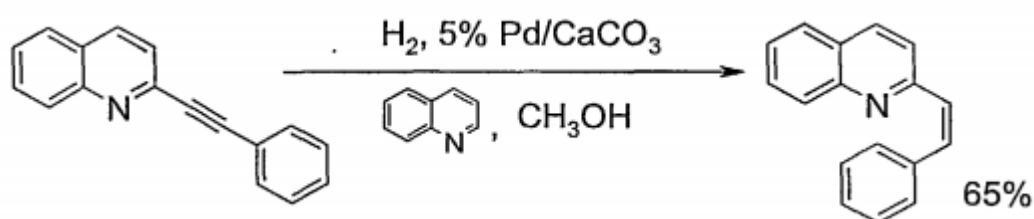


Схема 1.5 Синтез стирилхіноліну шляхом каталітичного гідрування потрійного зв'язку.

Г) Синтез стирилхінолінів з використанням реакції Сузукі

Даний метод являє собою реакцію арилвінілборонових кислот з арил- або вінілгалогенідами, каталізаторами якої являються комплекси паладія з нульовою валентністю. Для отримання стирилхінолінів в умовах цієї реакції зазвичай використовують стирилборонові кислоти та арилгалогеніди [10-11].

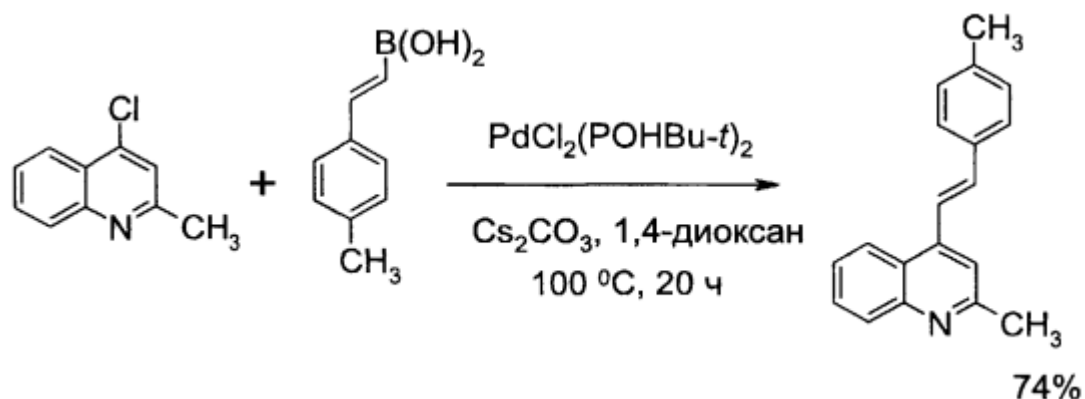


Схема 1.6 Синтез стирилхіноліну з використанням реакції Сузукі.

Також, відомі методи коли для синтезу стирилхінолінів по реакції Сузукі використовуються біоорганічні похідні хіноліну та арилвінілгалогеніди [12-13].

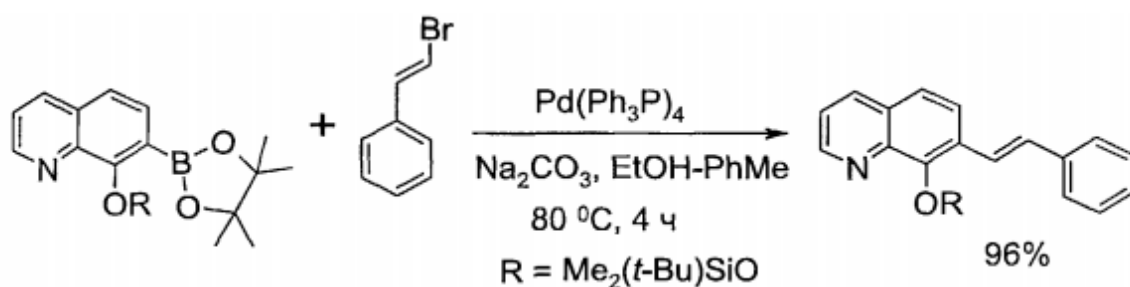


Схема 1.7 Синтез стирилхіноліну за реакцією Сузукі.

Д) Синтез стирилхінолінів з галогенхінолінів з використанням реакції Хека
 Реакція Хека є ефективним методом отримання вінільних та стирильних похідних гетероциклічних сполук. В загальному дана реакція відображена схемою:

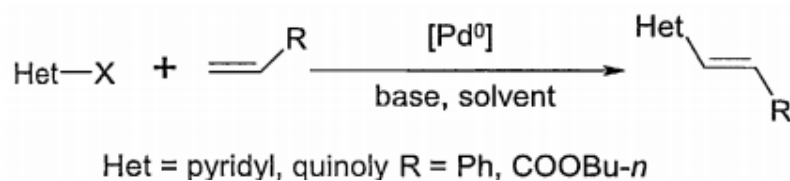
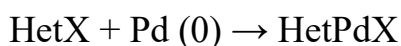


Схема 1.8 Механізм реакції Хека.

Процес проходить у три стадії:

1) Окиснювальне приєднання HetX ($\text{X} = \text{I, Br, Cl}$) до $\text{Pd}(0)$:



2) 1,2-введення паладійорганічної сполуки в алкен та подальше обертання навколо зв'язку C-C для отримання конформації, за якої β -атом водню має *sin*-положення відносно паладію.

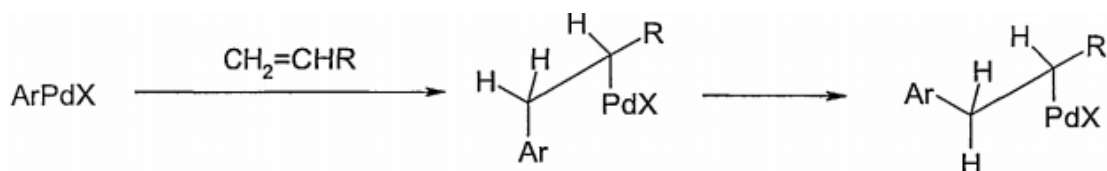


Схема 1.9 Введення паладійорганічної сполуки в алкен.

3) β -гідридне елюмінавання, результатом якого є регенерація каталізатора

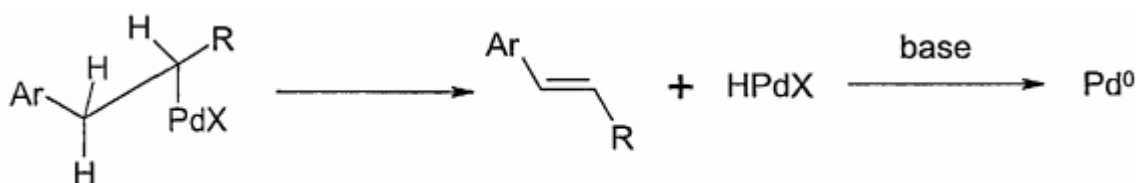


Схема 1.10 β -гідридне елюмінавання.

Продуктом даної реакції зазвичай є стабільніший транс-алкен. У роботі [14] показано, що за реакції стиrolу з гетероциклічними бромідами та йодидами спостерігається утворення транс-алкену. Реакція проводилася у двофазній системі, що містила каталізатор міжфазного переносу Bu_4NBr , а також у ролі каталізатора застосовували комплекс хлориду паладію з о-толілфосфіновими лігандами.

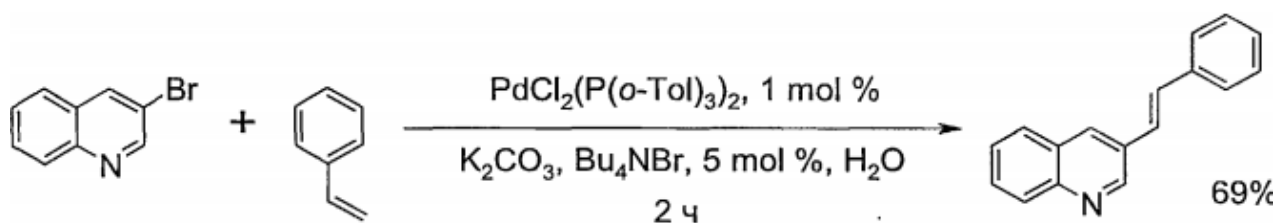


Схема 1.11 Синтез стирилхіноліну з використанням реакції Хека.

1.2 Властивості стирилхінолінів

Гетероциклічні аналоги стильбенів знайшли широке використання в ролі фотосенсибілізаторів, органічних люмінофорів, оптичних відбілювачів та флуорисцентних барвників. Дані сполуки викликають неабиякий інтерес у дослідників. Серед фотохімічних властивостей найбільший інтерес викликають ті, що здатні до реакції транс-цис-фотоізомеризації [15-17] або електроциклічних реакцій [18-20].

Гомоароматичні аналоги стирилхінолінів – стирилнафталени характеризуються реакціями фотоізомеризації та фотоциклізації [21-23]. Досліджуючи 2-стирилхіноліни та 4-стирилхіноліни помічено, що лише останні мають здатність до фотоциклізації [6, 19, 24-25].

Стирилхіноліни мають мінімум дві функціональні групи: центральний подвійний зв'язок та ендоциклічний атом нітрогену. У цій системі є чотири

стабільні форми: нейтральні цис- і транс-ізомери та протоновані цис- і транс-ізомери, перехід між якими досягається шляхом двох факторів впливу – кванта світла та протону[26].

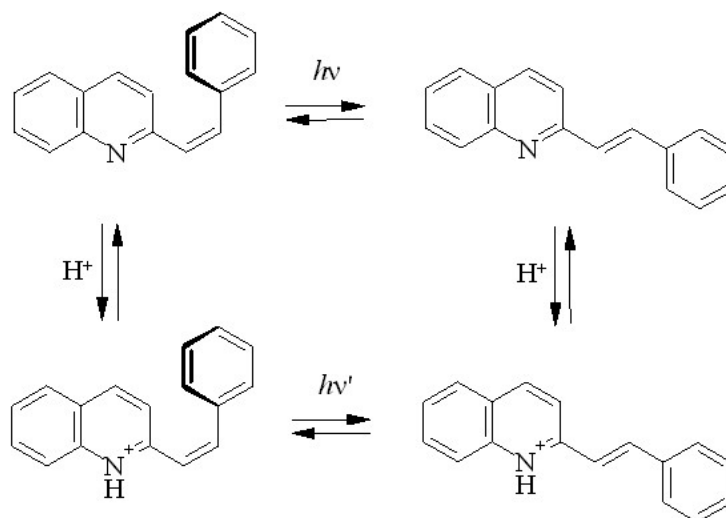


Схема 1.12 Стабільні форми стирилхінолінів.

Для 2-похідного стирилхіноліну спостерігалось явище міжмолекулярного фотопереносу протону від зовнішнього донора до хінолінового атома нітрогену або від гідроксильної групи до зовнішнього акцептора [27].

При опроміненні 2-стирилхінолінів протікає реакція фотоізомеризації, що проявлялося у спектральних змінах, що вказані на схемі:

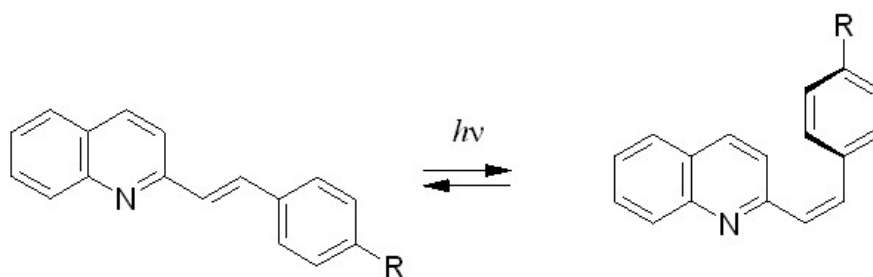


Схема 1.13 Схема реакції фотоізомеризації.

Хід реакції фотоізомеризації перевіряли за допомогою методу електронної спектроскопії. Вихідні спектри показали, що сполуки є транс-ізомерами. Впродовж фотолізу спостеріголося зменшення довгохвильових смуг поглинання (ДХСП) транс-ізомеру і одночаснезростання хвиль поглинання цис-ізомеру.

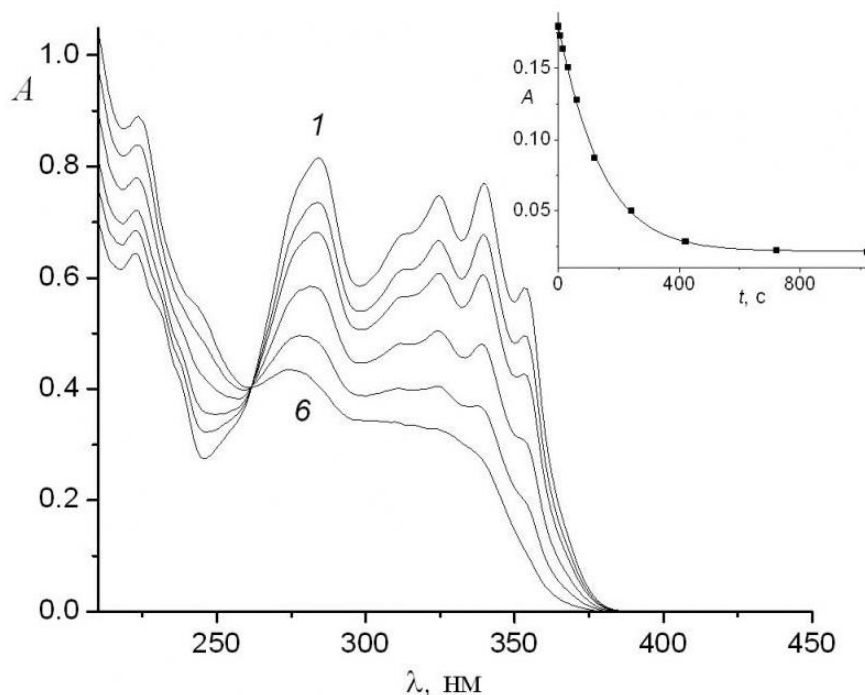


Рис. 2 Спектральні зміни при опроміненні розчину транс-2-стирилхіноліну в етанолі світлом з довжиною хвилі 365нм; час фотолізу: 0 (1), 30 (2), 60 (3), 120 (4), 240 (5) и 1320 (6) с.

Донорні замісники в стирильному фрагменті 2-стирилхіноліна збільшують квантовий вихід транс-цис фотоізомеризації в нейтральній формі, внаслідок стабілізації проміжного конформера.

Характерною ознакою реакції фотоізомеризації стирилхінолінів є неможливість повної конверсії одного ізомеру в інший, що визначається механізмом реакції, оскільки в основному стані транс- і цис-ізомери розділені великим бар'єром [6, 25].

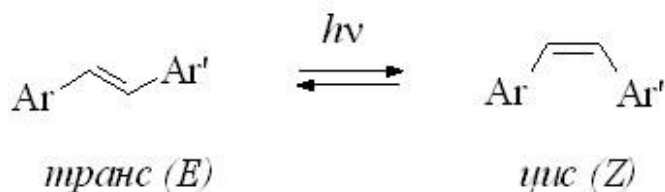


Схема 1.14 Схема реакції цис-транс ізомеризації

Ще однією перешкодою для повного переходження від одного ізомеру до іншого шляхом фотоізомеризації є оборотна ізомеризація за допомогою діабатичного механізму. При опроміненні можливе досягнення

фотостаціонарного стану, а концентрації транс- та цис-ізомерів залежать від довжини хвилі опромінення [28].

Було встановлено, що транс-ізомер 4-стирилхіноліну під дією світла переходить у цис-ізомер за адіабатичним механізмом у гексані та за діабатичним механізмом у спирті [29].

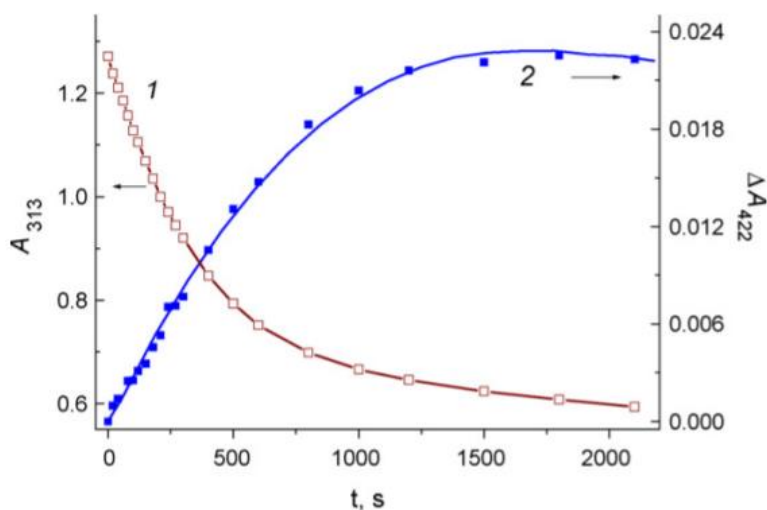


Рис. 3. Кінетика зміни поглинання при 313 нм (ліва вісь, 1) та 422 нм (права вісь, 2) під час опромінення розчину транс-4-стирилхіноліну в гексані світлом при 313 нм.

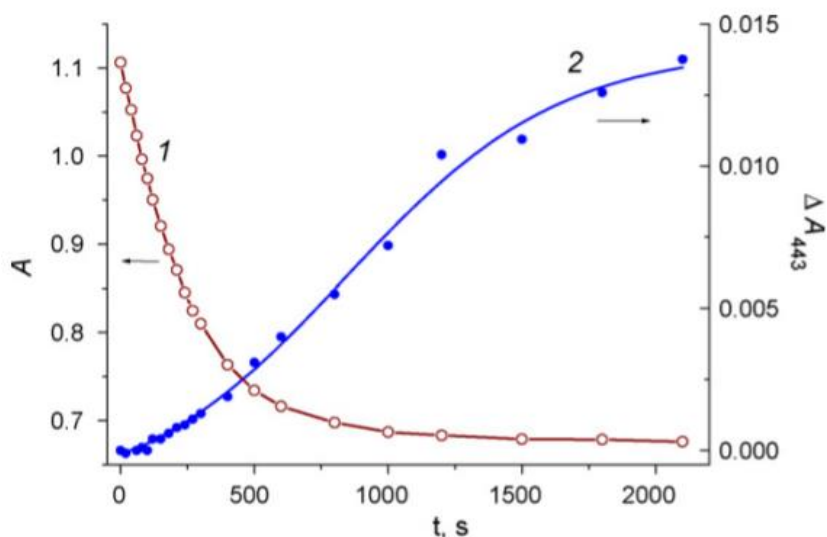


Рис. 4. Кінетика зміни поглинання при 313 (ліва вісь, 1) та 443 нм (права вісь, 2) під час опромінення розчину транс-4-стирилхіноліну в етанолі світлом при 313 нм

Було зазначено, що на протипагу адіабатичній цис-транс-фотоізомеризації, типовій для діарилетиленів, дана сполука має односторонню

фотоізомеризацію [30]. Це обгрунтовано падінням вниз поверхні потенціальної енергії (PES) збудженого стану вздовж координати реакції ізомеризації від цис- до транс-ізомера, тому адіабатична транс-цис-ізомеризація є енергетично несприятливою [31].

1.3 Синтез (мет)акрилових мономерів

Ароматичні ефіри карбонових кислот отримують ацилюванням фенолів або їх солей ангідридами та галогенангідридами кислот, оскільки за використання кислоти реакція буде оборотною. Також, на відміну від реакції зі спиртами, реакція з фенолами є ендотермічною [32].

Галогенангідриди є доступними та універсальними реагентами для введення ацильної групи при заміщенні йону галогену під дією нуклеофільних агентів: води, спиртів, первинних і вторинних амінів, тощо. Ці реакції є необоротними, оскільки йон галогену є слабшим нуклеофільним агентом стосовно sp^2 -гібридизованого атома карбону ацильної групи, порівняно з -OH та -OR агентами. Їх взаємодія зі спиртовими групами дає змогу отримати складні ефіри. Для зв'язування галогеноводню використовують третинні аміни, зазвичай піридин або триетиламін. Якщо не зв'язувати галогеноводень, то за реакції естерифікації спиртової групи утвориться певна кількість галогеніду, а також, галогеноводень приєднується по подвійному зв'язку до ненасичених кислот [32].

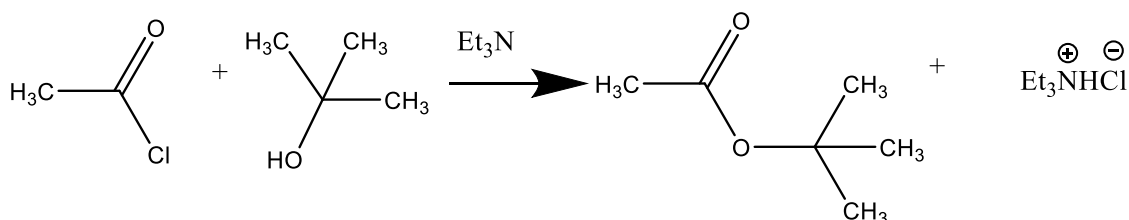


Схема 1.15 Реакція галогенангідриду зі спиртами.

Також, галогенангідриди добре реагують з аміаком, первинними та вторинними амінами з утворенням амідів. Механізм реакції аналогічний з ацилюванням спиртів [32].

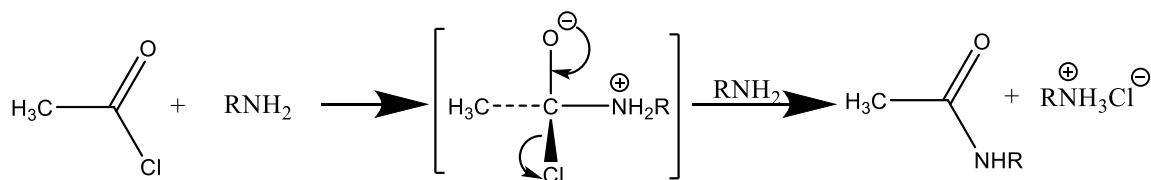


Схема 1.16 Реакція галогенангідриду з аміаком.

Властивості ангідридів кислот є аналогічними реакційним властивостям галогенангідридів [32]¹⁵.

Зазвичай (мет)акрилові мономери, що містять хромофори, синтезують реакцією ацилювання гідрокси- або аміногрупи, як ацилюючий агент використовують ангідрид (мет)акрилової кислоти або хлорангідрид (мет)акрилової кислоти (ХМАК) [33-35] з відповідними похідними сполук, що мають реакційноздатні групи [36].

Загальна методика синтезу мономерів така: певну кількість похідної речовини розчиняють у розчиннику: ТГФ [33-35, 37-38], суміш ТГФ та ДМФА [39], ацетон [40], хлороформ [41]. До даного розчину додають триетиламін та прикrapують ХМАК за температури 0°C. Реакція проходить від 4 до 24 годин при постійному перемішуванні. Хід реакції та її кінець контролюють методом тонкошарової хроматографії (ТШХ).

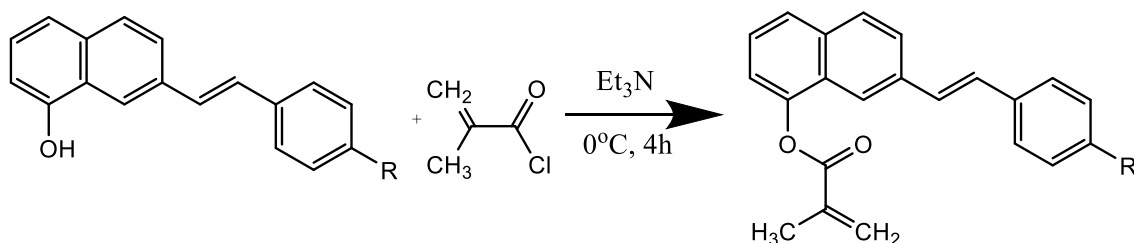


Схема 1.17 Взаємодія гідроксильної похідної стирилхіноліну з ХМАКом.

Утворену суміш осаджують на лід. Осад відфільтровують та висушують. Для очистки від вихідних речовин, продукт перекристалізують з толуолу [33, 35, 37-38] або етанолу. Отримані мономери висушують у вакуумній шафі.

1.4 Органічні матеріали із нелінійно-оптичними властивостями

У наш час фотоніка та оптоелектроніка це області науки та технології, що динамічно розвиваються. Такий розвиток не був би можливим без застосування нелінійно-оптичних (НЛО) матеріалів. Полімерні НЛО матеріали є більш технологічними та економічними, на відміну від неорганічних кристалів з НЛО властивостями. Вони мають швидший НЛО відгук і можуть бути використані як тонкі плівки.

Нелінійна оптика (НЛО) – це розділ оптики, що описує поведінку світла в нелінійних середовищах. До таких середовищ відносяться такі, у яких щільність поляризації світла реагує нелінійно на електричне поле світла.

Відкриття НЛО є важливим для людства. Першим із багатьох НЛО-ефектів був відкритий ефект двофотонного збудження. Основою цього методу є збудження, що виникає при поглинанні молекулярною частинкою чи атомом двох фотонів. Поглинання може бути як одночасним, так і послідовним. Дослідження НЛО стало простішим та перспективнішим, коли у 1960 році Теодор Майман винайшов перший відомий науці працюючий лазер. Також, приблизно в той же час американський фізик Пітер Франкен зі своїми колегами відкрили явище генерації другої гармоніки. Це явище являє собою нелінійний процес, у якому фотони однакової частоти взаємодіють між собою у нелінійному середовищі та об'єднуються з генерацією фотонів, що мають удвічі більшу енергію та, відповідно, частоту та вдвічі меншу довжину хвилі. Теоретичні основи багатьох нелінійних процесів були вперше описані в монографії Бломбергена "Нелінійна оптика" [42].

Перші НЛО-ефекти спостерігалися саме на неорганічних матеріалах, оскільки на ті часи вони були більш розповсюдженими, дешевшими та доступнішими. На теперішній час актуальнішими та перспективнішими є дослідження НЛО-властивостей органічних та високомолекулярних сполук.

На НЛО-властивості матеріалів впливають певним чином такі фактори: наявність хромофорів, порядок чергування одинарних і подвійних зв'язків, вклад атомних коливань та донорно-акцепторних замісників.

Задля отримання бажаних матеріалів з потрібними НЛО властивостями важливими є розробка та синтез ефективних хромофорів.

Хромофори – це ненасичені групи атомів, що зумовлюють колір хімічної сполуки. Це певна область в молекулі, де різниця енергій між двома окремими молекулярними орбіталями знаходиться в межах видимого спектру, внаслідок чого очі здатні бачити колір. Таким чином, видиме світло, що потрапляє на хромофорну групу, може поглинутися, переводячи електрон із основного стану у збуджений. В той же час хромофор здатний поглинати електромагнітне випромінення незалежно від наявності кольору.

Молекула хромофора має містити певні елементи хімічної будови, наприклад, систему π -кон'югованих зв'язків, так званий π -кон'югаційний місток, а також кінцеві електродонорні (D) та електроноакцепторні (A) групи [43-44].

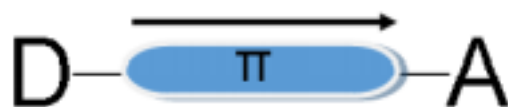


Рис.5 Схема НЛО-хромофора

Є два основних класи хромофорів. До першого належать фрагменти органічних молекул із подвійними зв'язками [45-47] (також із системами спряжених зв'язків) або з гетероатомами [48-50] (комбінація цих умов є теж можливою). До іншого відносяться комплекси, що містять іони перехідних металів [51-53].

Кожен хромофор має свою смугу поглинання в електронному спектрі. Їй відповідає певний електронний перехід між енергетичними рівнями: з одного енергетичного рівня на інший (а кожному такому рівні — певна молекулярна орбіталь). Типовими хромофорами є такі групи :

Табл. 1. Типові групи хромофорів

Хромофорна група	Перехід	Хромофорна група	Перехід
C=C	$\pi^* \leftarrow \pi$	N=N	$\pi^* \leftarrow n$
C=O	$\pi^* \leftarrow n$		$\sigma^* \leftarrow n$

	$\sigma^* \leftarrow n$	C=C-C=C	$\pi^* \leftarrow \pi$
C=S	$\pi^* \leftarrow n$	C=C-C=O	$\pi^* \leftarrow n$
N=O	$\pi^* \leftarrow n$	Бензольне кільце	$\pi^* \leftarrow \pi$

Молекули з внутрішньомолекулярним переносом заряду мають цікаві НЛО-властивості. Ці сполуки містять донорні та акцепторні кінцеві групи, що взаємодіють через систему спряження, мають велике значення кубічної гіперполяризації. Загальна унікальна властивість цього класу речовин — наявність великої електронно-фотонної взаємодії.

Як хромофори зазвичай використовують молекули бензолу або стильбену, що містять систему ароматичних π -електронів з електродонорними та електроноакцепторними замісниками, як аміно та нітрогрупи.

Способи введення хромофорів у полімер:

А) Композиційні матеріали «гість-господар»

Матеріали гість-господар є найпростішими у виготовленні полімерними системами [54-56]. Їх перевагами є: великий вибір НЛО-хромофорів, що виступають у ролі гостей та полімерних матриць, простота виготовлення тонких плівок на їх основі та дешевизна методу. Вміст хромофорів у композиційному матеріалі може сягати 30% по масі та обмежуватися розчинністю хромофору в полімері-матриці. Високий вміст хромофора може призвести до агрегації дипольних молекул, що зменшує НЛО-ефект та погіршує оптичну прозорість матеріалу. Певним недоліком такого методу є можливість сублімації або термічної деструкції хромофора при підвищених температурах [54-55, 57]. Незважаючи на ряд недоліків, що не дозволяють застосовувати полімерні системи гість-господар для створення НЛО-пристроїв, їх часто застосовують для вивчення поведінки нових хромофорів в умовах полігону та вивчення їх НЛО-характеристик, створюючи композиції з дослідженими полімерами, або для перевірки поведінки нових полімерних матриць у процесі полігону з використанням відомих хромофорів.

Б) Лінійні полімери з ковалентно приєднаними хромофорами

Уникнути недоліків, присутніх у композиційних матеріалів гість-господар вдається завдяки лінійним полімерам з ковалентно приєднаними хромофорами. Насамперед, перевагою таких полімерів є те, що в них може бути досягнена відносно велика концентрація НЛО-хромофорів, без кристалізації та випадання НЛО-активних одиниць у фазу або утворення градієнту концентрацій в об'ємі матеріалу [55]. Крім того, в таких полімерах релаксація наведеного порядку відбувається значно повільніше, тому що рух хромофора утруднює хімічний зв'язок з ланцюгом полімеру. Збільшення часової та термічної стабільності наведеного порядку орієнтування пояснюється ще тим, що ковалентне приєднання хромофора збільшує температуру склування полімеру, на відміну від випадку, коли хромофори поводяться як гості [55, 58]. По розташуванню хромофорів у ланцюзі можна виділити дві групи матеріалів: полімери з НЛО-активними фрагментами в основному ланцюзі та полімери з НЛО-активними фрагментами у бічному ланцюзі.

Полімери з НЛО-активними хромофорами в основному ланцюзі

Лінійні полімери з хромофорами в основному ланцюзі можна поділити на дві підгрупи. До першої належать полімери, у котрих донорна і акцепторна групи хромофора знаходяться у полімерному ланцюзі, а до іншої – НЛО полімери, в котрих хромофор прив'язаний до полімерного ланцюга або донорною, або акцепторною групою і являється комономером у більшості випадків.

Першими були синтезовані і досліджені полімери, у яких донорна та акцепторна групи знаходяться в основному ланцюзі, а хромофорні одиниці з'єднані по типу «голова до хвоста» [59-67]. Такі полімери синтезовані на основі хінодиметанів [62-63] з електроноакцепторною ціано-групою. У роботі [68] наведений олігомерний підхід до синтезу полімерів з НЛО фрагментами в основному ланцюзі: тонкі олігомерні плівки з низькомолекулярних добрерозчинних гомополімерів нагрівали для продовження полімеризації з метою отримання нерозчинних полімерів. Таким чином, значення НЛО-

коефіцієнту синтезованого полімеру становило 7,3пм/В за довжини хвилі 1580нм [68].

Іншим методом отримання полімерів з НЛО-активними фрагментами в основному ланцюзі є метод створення синдіотактичних полімерів, або так званого полімеру-акордиону (рис. 4). Хромофори в таких полімерах зв'язані між собою U-подібним містком, що дозволяє збирати хромофори таким чином, щоб диполі вибудовувалися паралельно одне до одного. Синтезу таких полімерів присвячено ряд робіт [64-65]. Новий підхід дав можливість створити синдіорегулярний полімер ПІ (рис. 6б). На його основі були отримані багатошарові плівки, котрі мають НЛО-коефіцієнт $d_{33}=30\text{пм/В}$ за довжини хвилі 1300 нм [64].

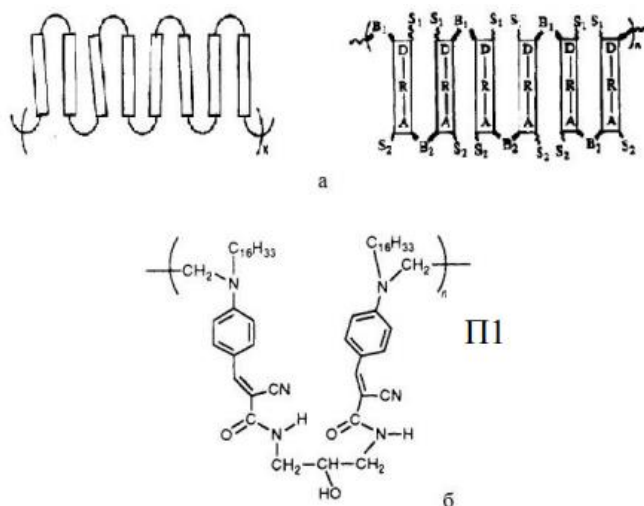


Рис.6 Полімер-акордион

У НЛО полімерах з хромофорами в основному ланцюзі, хромофори приєднані до полімерного ланцюга акцепторною або донорною групою. Такий спосіб введення хромофорів дозволяє отримати полімерні матеріали з достатньо високими значеннями НЛО характеристик порівняно з полімерами першої підгрупи. Для створення таких полімерів використовуються епоксидні, поліуретанові, поліамідні та інші полімери [55-56, 59].

Існують два основні підходи для створення полімерів з хромофорами як в основному, так і в бічному ланцюзі. Перший – полімеризаційний: синтез мономерів, що містять хромофори, полімеризацією або поліконденсацією

яких можна отримати гомо- або кополімер [59, 67]. Основою іншого підходу, є синтез високомолекулярних полімерних прекурсорів, котрі несуть у собі реакційноздатні групи, шляхом полімераналогічних реакцій з якими будуть введені хромофорні групи [55, 59, 69-73]. Незважаючи на те, що в полімерах, де хромофори введені таким шляхом важко визначити ступінь заміщення хромофорами, цей метод часто використовується задля отримання необхідного НЛО полімеру з високим кінцевим виходом [60]. Перевагою цього методу є те, що при введенні різних типів хромофорів молекулярна маса полімерного ланцюга не змінюється, в результаті чого можна отримати НЛО-матеріал з досить високою молекулярною масою. Хромофори, що в більшості випадків являються хімічно чутливими до умов полімеризації можуть бути введені в полімер з використанням ефективних методів пост-функціоналізації у м'яких умовах [59-60].

Полімери з НЛО-активними хромофорами в бічному ланцюзі

На відміну від хромофорів, що входять до основного ланцюга, хромофори, що знаходяться в бічному ланцюзі полімеру, легше піддаються орієнтуванню під дією електричного поля. Це зумовлено тим, що вони сполучені з полімерним ланцюгом через гнучкий спейсер однієї з кінцевих груп, тому зменшується взаємозв'язок поступово обертального руху між бічним та основним ланцюгами [59]. Для створення НЛО матеріалів на основі полімерів цього типу синтезовані та вивчені полімери різних класів: поліметилметакрилати (ПММА), полістироли, полікарбонати, поліаміди та ін.[55].

Найбільш розповсюдженими є полімери на основі MMA та його кополімерів [73-81]. Для отримання (мет)акрилових полімерів, що містять хромофори в бічному ланцюзі, необхідно синтезувати хромофори з (мет)акриловими групами. Традиційно для цього використовують хлорангідриди (мет)акрилових кислот. Синтез і властивості (мет)акрилових кополімерів, що мають стирилхінолінові хромофори в бічному ланцюзі, описані в роботі [78].

Отже, полімерні НЛО матеріали, які наповнені хромофорами є перспективними матеріалами для різних застосувань у фотоніці та оптоелектроніці, а їх дослідження є актуальним і становить як науковий, так і практичний інтерес.

РОЗДІЛ 2

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Очистка розчинників і реагентів. Методика синтезу допоміжних речовин

8-гідрокси-2-метилхінолін, 4-амінохінальдін, 4-етоксибензальдегід, 4-трифлуорометилбензальдегід, 4-нітробензальдегід, 4-хлоробензальдегід, метиометакрилат були придбані у Sigma-Aldrich, поташ K_2CO_3 у ТОВ «укроргсинтез» та використані без попередньої очистки. Азо-біс-ізобутиронітрил (AIBN) перекристалізували двічі з етанолу. Усі інші розчинники (Диметилформаїд ДМФА, Тетрагідрофуран ТГФ, ізопропанол ІПС) висушували [82] та переганяли.

Схема синтезу ХМАКу наведена у статті [83].

2.2 Методика синтезу метакрилових похідних на основі стирилхіноліну

Реакція фотоізомеризації дарилетиленів є однією з найважливіших реакцій, що досліджується протягом багатьох років. Це пов'язано в першу чергу з тим, що ці сполуки мають фотохромні властивості, котрі можна використовувати для створення засобів запису, збереження та обробки інформації, а також для синтезу фотоперемикачів та молекулярних логічних приладів (МЛП). Особливий інтерес для розробки МЛП викликають ДАЕ з наявним гетероатомом, зокрема нітрегоном, оскільки його протонування або депротонування впливає на спектральні та фотохімічні властивості ДАЕ, що дає змогу перемикати стани системи (Схема 1.12) та керувати її властивостями. Незважаючи на багаточисельні дослідження азо-ДАЕ, їх фотохімічні властивості та теоритичні уявлення про реакцію їх фотоізомеризацію не описані в літературні достатньо. Щоб поповнити скарбницю опису цих властивостей, необхідно синтезувати нові азо-ДАЕ,

досліджувати їх властивості та використовувати отриману інформацію для створення МЛП.

Синтез нових похідних стирилхіноліну відбувався за методикою: 4-аміно- або 8-гідроксихінальдин розчиняли разом із бензальдегідом, що має в пароположенні відповідний замісник: нітро-, хлоро-, етокси- та трифлуорметильну групи у ангідриді певної кислоти (оцтової або пропіонової). Детальніше це показано на схемі 1. Після отримання речовини за методиками, описаними у статтях [84-85] проводили зняття захисту з аміно- та гідроксильної груп.

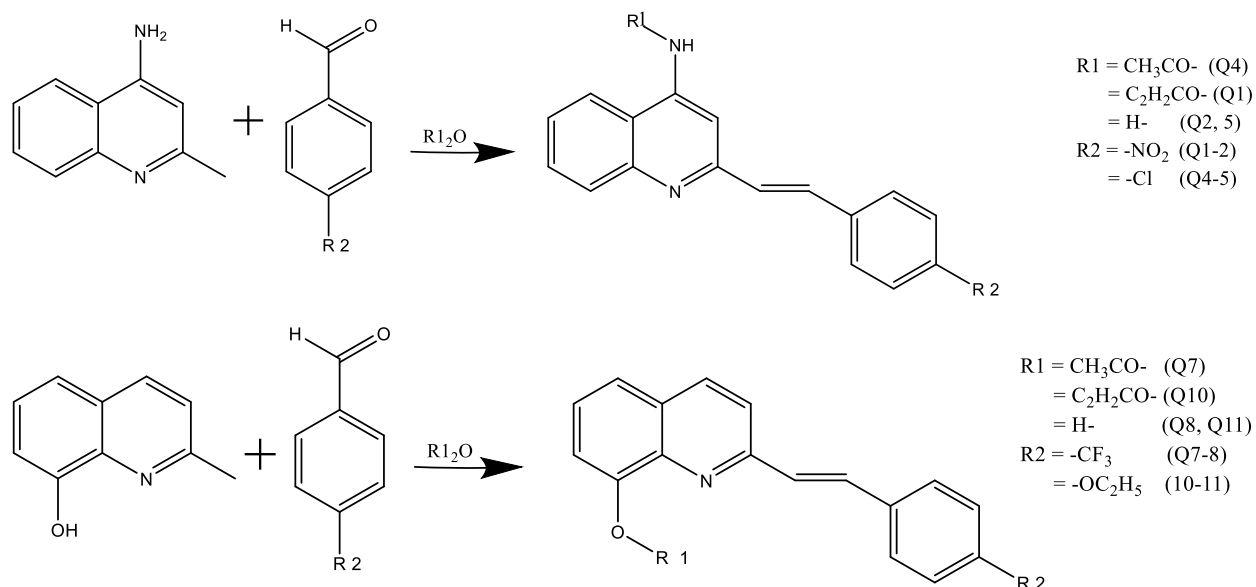


Схема 2.1 Синтез похідних стирилхіноліну

Нові мономери отримують шляхом ацилювання аміно- та гідроксигрупи отриманих похідних стирилхіноліну хлорангідридом метакрилової кислоти, що показано на схемі 2.

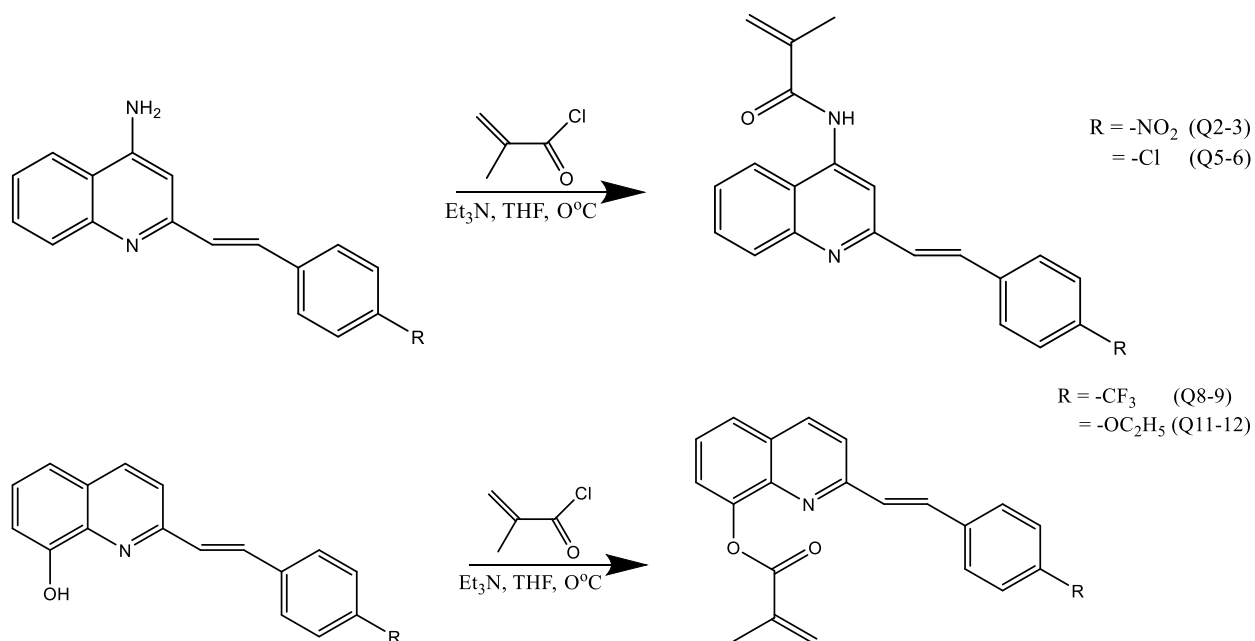


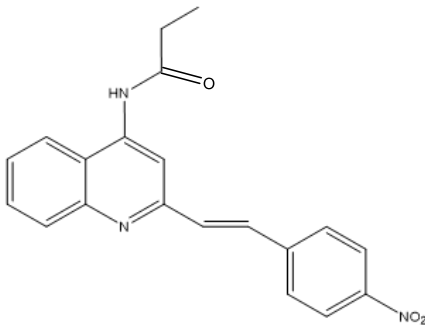
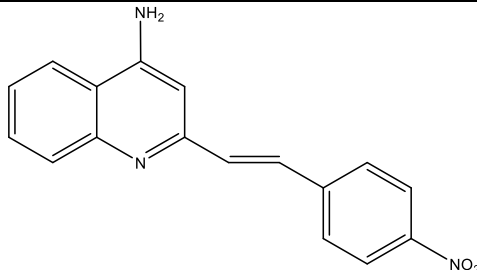
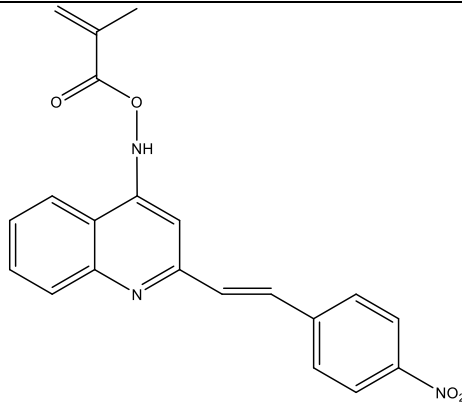
Схема 2.2 Синтез метакрилових мономерів на основі похідних стирилхіноліну

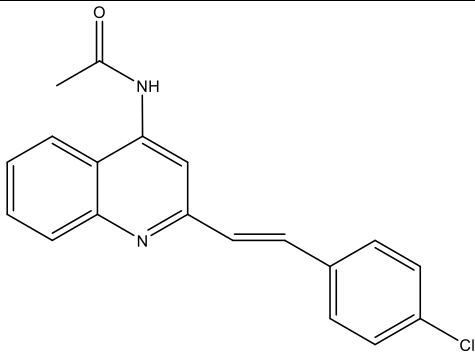
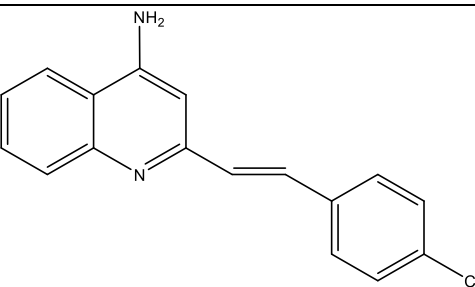
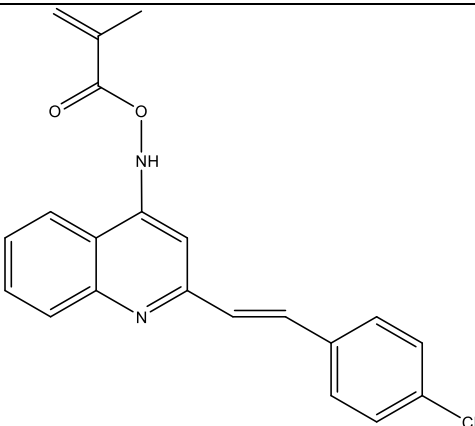
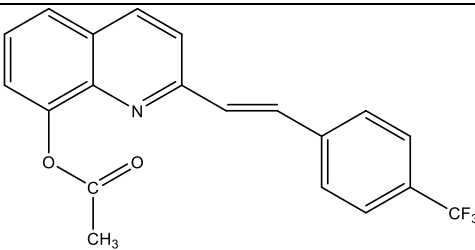
При одержанні метакрилатів стирилхіноліну якцептор хлористого водню використовували триетиламін, як розчинник – тетрагідрофуран (ТГФ), в якому вихідні і кінцеві сполуки добре розчинні. Солянокислий триетиламін, що утворюється в ході реакції, не розчинний в ТГФ, що значно спрощує виділення і очистку мономерів.

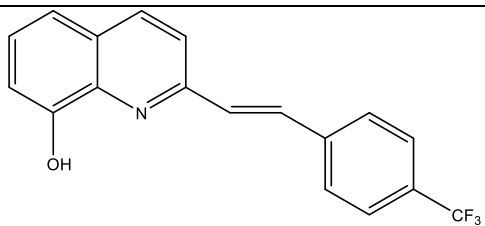
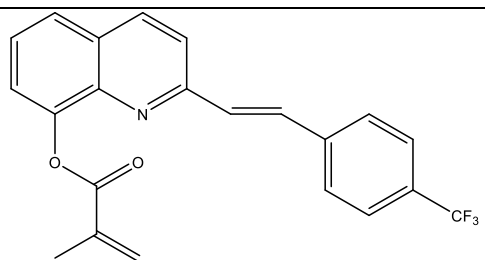
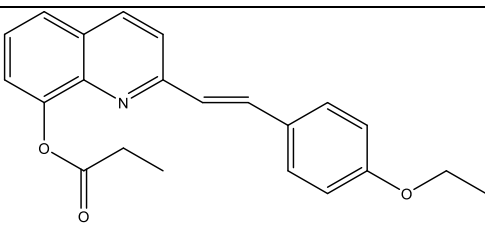
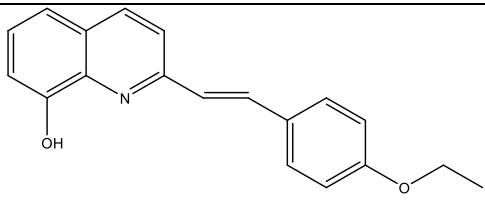
Ацилювання ХМАКом з триетиламіном проводили при постійному перемішуванні при 0° в ТГФ. Контроль за перебігом реакції проводили методом ТШХ.

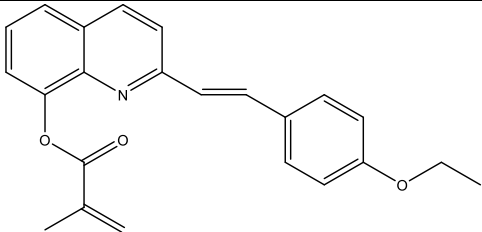
Перекристалізацію мономерів проводили з суміші толуолу або бензолу з гексаном у різних співвідношеннях. Вихід мономерів становив 58-70 %. Будова всіх синтезованих сполук була доведена методом ПМР-спектроскопії. Нові метакрилові похідні – це кристалічні мономери з досить високою температурою плавлення, стійкі при збереженні на повітрі.

Основні характеристики метакрильних мономерів

Шифр	Формула	М. М.	Вихід, %	T _{пл} , °C
Q1	 <p>2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-пропанамід</p>	347	60	113-114
Q2	 <p>2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-амін</p>	291	90	255
Q3	 <p>2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-іл 2-метил-2-пропенамід</p>	375	60	177

Q4	 <p>2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-іл ацетиламід</p>	322,5	77	233
Q5	 <p>2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-амін</p>	280,5	80	210
Q6	 <p>2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-іл 2-метил-2-пропенамід</p>	364,5	58	229
Q7	 <p>2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етиніл]хінолі</p>	357	77	118-120

	н-8-іл ацетат			
Q8	 <p>2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолі н-8-ол</p>	315	95	136-137
Q9	 <p>2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолі н-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат</p>	383	69	96-98
Q10	 <p>2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін- 8-іл пропіонат</p>	347	72,3	127-128
Q11	 <p>2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін- 8-ол</p>	291	75	120

Q12	 <p data-bbox="371 412 943 510">2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат</p>	359	51	94
-----	--	-----	----	----

Синтез 2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-іл пропанаміду (Q1)

В колбі на 100 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 4-амінохінальдіну 3 г (1 екв) та 4-нітробензальдегіду 5,43 г (2 екв) в 20 мл пропіонового ангідриду, та нагрівають при 140 °С протягом 15 годин. Реакційну масу охолоджують та виливають на лід. Осад, що утворився фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують зеленувато жовті кристали з масою 3,74 г. Тпл = 113-114 °С. Вихід 60 %.

Синтез 2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-аміну (Q2)

Зняття ацильної групи проводили за методикою [84]. Розчиняють 3 г 2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-іл пропанаміду (Q1) в 79 мл етанолу, додають 19 мл соляної кислоти (конц.) та гріють протягом 2 годин при 80 °С. Утворений жовтий осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Потім послідовно розчиняють в 20 мл етанолу та 12 мл триетиламіну. Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Одержують жовті кристали з масою 2г. Тпл = 255 °С. Вихід 90 %.

Синтез 2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-іл 2-метил-2-пропенаміду (Q3)

В колбі на 50 мл розчиняють 2 г (3 екв) 2-[2-(4-нітрофеніл)етиніл]хінолін-4-аміну (Q2) в 10 мл тетрагідрофурану, додають 1 мл (5 екв) триетилміну та, по краплях, додають 1,04 мл (5 екв) хлорангідриду метакрилової кислоти при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш

виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з суміші толуол : гексан (2:5). Одержують 1,29 г жовтих кристалів.

Тпл = 177°C. Вихід 60%

Синтез 2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-іл ацетиламід (Q4)

В колбі на 100 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 4-амінохінальдіну 3 г (1 екв) та 4-хлоробензальдегіду 5,1 г (2 екв) в 20 мл оцтового ангідриду, та нагрівають при 140 °С протягом 15 годин. Реакційну масу охолоджують та виливають на лід. Осад, що утворився фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Перекристалізацію проводять з етанолу. Одержують зеленувато жовті кристали з масою 4,7 г.

Тпл = 233 °С. Вихід 77 %.

Синтез 2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-аміну (Q5)

Зняття ацильної групи проводили за методикою [84]. Розчиняють 3 г 2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-іл ацетиламід (Q4) в 79 мл етанолу, додають 19 мл соляної кислоти (конц.) та гріють протягом 2 годин при 80 °С. Утворений жовтий осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Потім послідовно розчиняють в 20 мл етанолу та 12 мл триетиламіну. Суміш перемішують протягом 1 години при кімнатній температурі та висаджують на лід. Осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Одержують 3,76 г жовтих кристалів.

Тпл = 210 °С. Вихід 80 %.

Синтез 2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-іл 2-метил-2-пропенамід (Q6)

В колбі на 50 мл розчиняють 1,7 г (3 екв) 2-[2-(4-хлорофеніл)етиніл]хінолін-4-аміну (Q5) в 10 мл тетрагідрофурану, додають 1 мл (5 екв) триетилміну та, по краплях, додають 1,04 мл (5 екв) хлорангідриду метакрилової кислоти при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з суміші толуол : гексан (2:5). Одержують 2,8 г жовто-лимонних кристалів.

Тпл = 229°C. Вихід 58%

Синтез 2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (Q7)

В колбі на 100 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 8-гідроксихінальдіну 7 г (1 екв) та 4-трифлуорметилбензальдегіду 15,3 г (2 екв) в 20 мл оцтового ангідриду, та нагрівають при 140 °С протягом 15 годин. Реакційну масу охолоджують та виливають на лід. Осад, що утворився фільтрують, промивають содою та водою до рН ~ 7 та висушують. Перекристалізацію проводять з ізопропілового спирту. Одержують безбарвні кристали з масою 12,12 г.

Тпл = 118-120 °С. Вихід 77 %.

Синтез 2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолін-8-олу (Q8)

Зняття ацильної групи проводили за методикою, описаною в статті [85]. Розчиняють 12 г (1 екв) 2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетату (Q7) в 110 мл ізопропанолу, додають 4,6 г (1 екв) поташу та нагрівають протягом 7 годин при 80 °С. Утворений осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Одержують 10,05 г жовтих кристалів.

Тпл = 136-137 °С. Вихід 95 %.

Синтез 2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (Q9)

В колбі на 50 мл розчиняють 1,5 г (1 екв) 2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолін-8-олу (Q8) в 10 мл тетрагідрофурану, додають 1,47 мл (2 екв) триетилміну та, по краплях, додають 0,55 мл (1,1 екв) хлорангідриду метакрилової кислоти при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з суміші гексан : бензол (1:1). Одержують 1,3 г безбарвних кристалів.

Тпл = 96-98°C. Вихід 69%

Синтез 2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонату (Q10)

В колбі на 100 мл із зворотнім холодильником розчиняють суміш 8-гідроксихінальдіну 3 г (1 екв) та 4-етоксибензальдегіду 5,67 г (2 екв) в 15 мл пропіонового ангідриду, та нагрівають при 140 °С протягом 25 годин. Реакційну масу охолоджують та виливають на лід. Осад, що утворився фільтрують, промивають содою та водою до рН ~ 7 та висушують. Перекристалізацію проводять з ізопропілового спирту. Одержують кристали з масою 4,7 г.

Тпл = 127-128 °С. Вихід 72,3 %.

Синтез 2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-олу (Q11)

Зняття ацильної групи проводили за методикою, описаною в статті [85]. Розчиняють 4,66 г 2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонату (Q10) в 50 мл ізопропанолу, додають 2,12 г поташу та нагрівають протягом 7 годин при 80 °С. Утворений осад фільтрують, промивають водою до рН ~ 7 та висушують. Одержують 2,93 г оливкових кристалів.

Тпл = 120 °С. Вихід 75 %.

Синтез 2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату (Q12)

В колбі на 50 мл розчиняють 1,5 г (5,2 ммоль) 2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-олу (Q11) в 10 мл тетрагідрофурану, додають 1,6 мл (11,5 ммоль) триетилміну та, по краплях, додають 0,605 мл (5,2 ммоль) хлорангідриду метакрилової кислоти при 0 °С та постійному перемішуванні протягом 4 годин. Реакційну суміш виливають на лід. Осад, що утворився відфільтровують та висушують. Перекристалізацію проводять з суміші гексан : бензол (1:1). Одержують 0,77 г безбарвних кристалів.

Тпл = 94 °С. Вихід 54 %

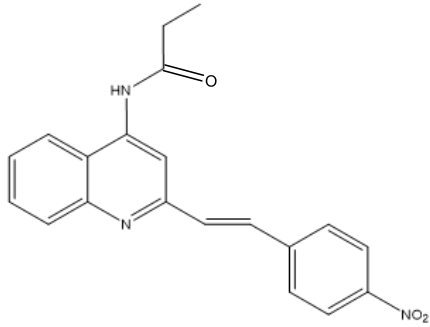
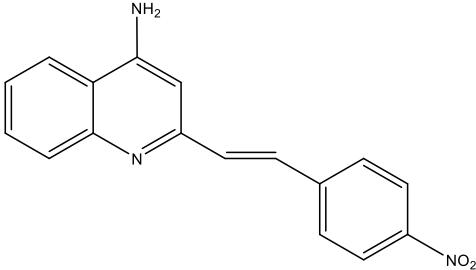
2.3 Опис ПМР-спектрів метакрилових похідних стирилхіноліну

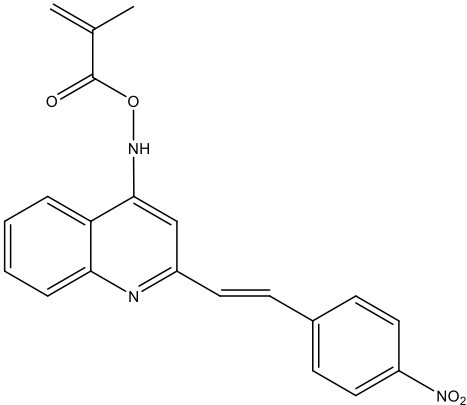
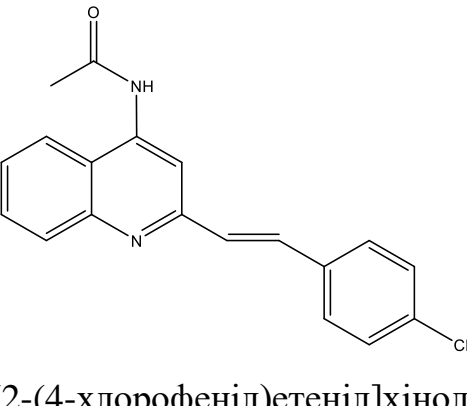
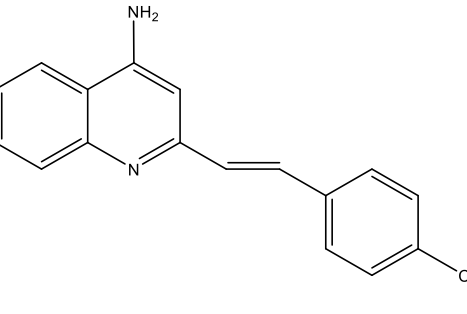
З метою доведення будови нових сполук було використано дані ПМР - спектроскопії. ПМР-спектри всіх речовин записано на спектрометрі

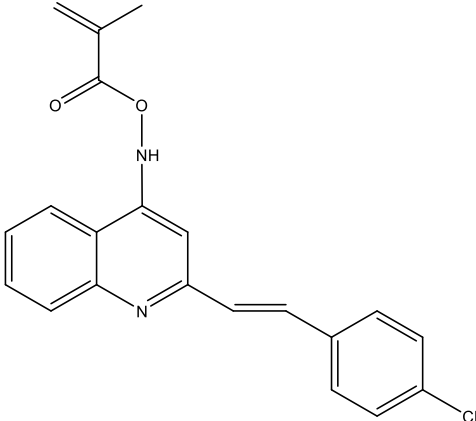
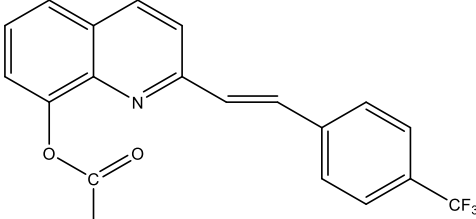
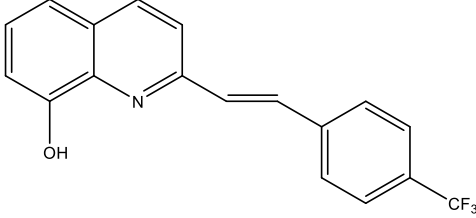
«Mercury-400», у ДМСО-d₆ та дейтерованому хлороформі CDCl₃ відносно тетраметилсилану. Всі синтезовані стирилхінолінові сполуки мають константи спін-спінової взаємодії етиленових протонів в межах 16-16,2 Гц , що доводить те, що замісники при подвійному зв'язку знаходяться в транс-конфігурації.

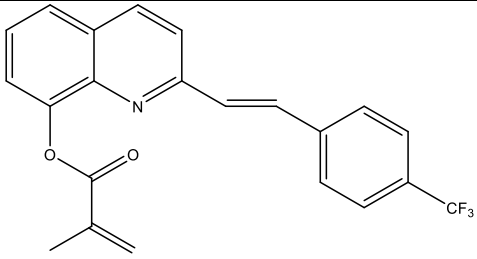
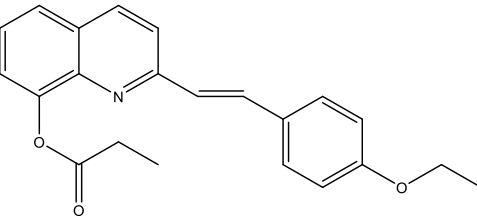
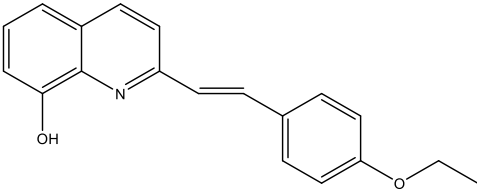
Таблиця 3

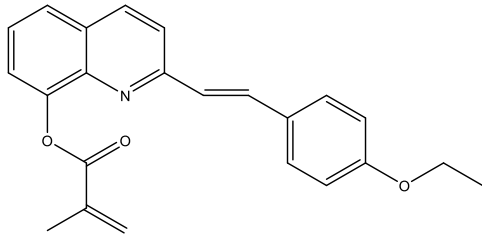
Опис ПМР-спектрів синтезованих сполук

Шифр	Сполука	Дані ПМР-спектрів
Q1	 <p>2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-4-пропанамід</p>	<p>1,2 м. ч., т (3H, -CH₃); 2,58 м. ч., м (2H, -CH₂-); 7,56 м. ч., т (1H, Ar); 7,64 м. ч., д (1H, -CH=); 7,73 м. ч., т (1H, Ar); 7,84 м. ч., д (1H, -CH=); 7,96-8,01 м. ч., м (3H, Ar); 8,14 м. ч., д(1H, Ar); 8,24-8,26 м. ч., м (3H, Ar); 10,61 м. ч., с (1H, -NH-).</p>
Q2	 <p>2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-4-амін</p>	<p>6,69 м. ч., с (2H, -NH₂); 6,8 м. ч., с (1H, Ar); 7,32 м. ч., т (1H, Ar); 7,44 м. ч., д(1H, -CH=); 7,56 м. ч., т (1H, Ar); 7,71 м. ч., д (1H, -CH=); 7,76 м. ч., д (1H, Ar); 7,87 м. ч., д (2H, Ar); 8,07 м. ч., д (1H, Ar) ; 8,24 м. ч., д (2H, Ar).</p>

Q3	 <p>2-[2-(4-нітрофеніл)етеніл]хінолін-4-іл 2-метил-2-пропенамід</p>	<p>2,2 м. ч., с (3H, -CH₃); 5,6 м. ч., с (1H, CH₂=); 6,0 м. ч., с (1H, CH₂=); 7,5 м. ч., т (1H, Ar); 7,6 м. ч., д (1H, -CH=); 7,69 м. ч., т (1H, Ar); 7,8-7,92 м. ч., м (5H, Ar, -CH=); 8,12-8,22 м. ч., м (3H, Ar); 10,01 м. ч., с (1H, -NH-).</p>
Q4	 <p>2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-4-іл ацетиламід</p>	<p>2,27 м. ч., с (3H, -CH₃); 7,32-7,37 м. ч., м (3H, Ar, -CH=); 7,45 м. ч., т (1H, Ar); 7,64-7,68 м. ч., м (4H, Ar, -CH=); 7,9 м. ч., д (1H, Ar); 8,26 м. ч., д (1H, Ar); 8,36 м. ч., с (1H, Ar); 10,08 м. ч., с (1H, -NH-).</p>
Q5	 <p>2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-4-амін</p>	<p>6,8 м. ч., с (1H, Ar); 6,9 м. ч., с (2H, -NH₂); 7,26 м. ч., д (1H, -CH=); 7,44 м. ч., т (1H, -CH=); 7,54 м. ч., д (2H, Ar); 7,6-7,63 м. ч., м (2H, Ar, -CH=); 7,71 м. ч., д (2H, Ar); 7,77 м. ч., д (1H, Ar); 8,12 м. ч., д (1H, Ar).</p>

<p>Q6</p>	 <p>2-[2-(4-хлорофеніл)етеніл]хінолін-4-іл 2-метил-2-пропенамід</p>	<p>2,19 м. ч., с (3H, -CH₃); 5,6 м. ч., с (1H, CH₂=); 6,0 м. ч., с (1H, CH₂=); 7,36-7,41 м. ч., м (3H, Ar, -CH=); 7,55-7,58 м. ч., м (4H, Ar, -CH=); 7, 65-7,7 м. ч., м (2H, Ar); 7,7 м. ч., д (1H, Ar); 8,12 м. ч., д (1H, Ar), 8,6 м. ч., с (1H, -NH-).</p>
<p>Q7</p>	 <p>2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолін-8-іл ацетат</p>	<p>2,51 м. ч., с (3H, -CH₃); 7,58-7,66 м. ч., м (4H, Ar¹); 7,54-7,56 м. ч. та 7,58-7,66 м. ч., м (2H, -CH=); 7,34 м. ч., д (1H, Ar²H⁵); 7,41-7,45 м. ч, т (1H, Ar² H⁶); 7,58-7,66 м. ч., м (2H, Ar² H^{3,7}); 8,04-8,06 м. ч., д (1H, Ar² H⁴).</p>
<p>Q8</p>	 <p>2-[2-(4-трифлуорометилфеніл)етеніл]хінолін-8-ол</p>	<p>8,08 м.ч., с (1H, -OH); 7,65-7,73 м.ч., м (4H, Ar¹); 60-7,63 м.ч., д (1H, -CH=), 7,38-7,42 м. ч., м (1H, -CH=); 7,10 м. ч., д (1H, Ar² H⁵); 7,23 м. ч., д (1H, Ar² H⁷); 7,38-7,42 м. ч., м (1H, Ar²H⁶), 7,65-7,73 м. ч., м (1H, Ar² H³); 8,10-8,12 м. ч., д (1H, Ar² H⁴).</p>

Q9	 <p style="text-align: center;">2-[2-(4- трифлуорометилфеніл)етеніл]хіно лін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат</p>	<p>2,40 м. ч., с (3H, -CH₃); 6,72 м. ч., с (1H, =CH₂), 6,04 м. ч., с (1H, =CH₂); 7,75-7,79 м. ч., м (7H, Ar²); 7,59-7,62 м. ч., м (3H, Ar¹); 7,37-7,41 м. ч., д (1H, -CH=).</p>
Q10	 <p style="text-align: center;">2-[2-(4- етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл пропіонат</p>	<p>8,1 м. ч., д (1H, Ar²); 1,4 м. ч., м (6H, CH₃-, CH₃-); 2,9 м. ч., м (2H, -CH₂-); 4,06-4,08 м. ч., м (2H, -CH₂-); 6,9 м. ч., д (2H, Ar¹); 7,16-7,2 м. ч., д (1H, Ar¹); 7,41-7,45 м. ч., м (2H, Ar², - CH=); 7,5 м. ч., д (2H, -CH=); 7,60-7,66 м. ч., м (3H, Ar¹)</p>
Q11	 <p style="text-align: center;">2-[2-(4- етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-ол</p>	<p>9,09 м.ч., с (1H, -OH); 1,4 м. ч., т (3H, -CH₃); 4,044-4,062 м. ч., м (2H, -CH₂-); 8,13-8,15 м. ч., д (1H, Ar²); 7,9 м. ч., д (1H, Ar²); 7,6 м. ч., д (1H, Ar²); 7,5 м. ч., д (2H, Ar¹); 7,2-7,3 м. ч., м (3H, Ar¹, -CH=); 7,0 м. ч., д (1H, -CH=); 6,9 м. ч., д (2H, Ar²)</p>

Q12	 <p data-bbox="376 510 903 674">2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат</p>	<p data-bbox="948 152 1286 192">8,04 м. ч., д(1H, Ar²);</p> <p data-bbox="948 219 1281 259">7,6 м. ч., м (2 H, Ar²);</p> <p data-bbox="948 286 1442 327">7,4-7,5 м. ч., м (5 H, Ar, -CH=);</p> <p data-bbox="948 353 1406 394">7,07-711 м. ч., д (1 H, -CH=);</p> <p data-bbox="948 421 1286 461">6,8 м. ч., д (2 H, Ar²);</p> <p data-bbox="948 488 1326 528">6,57 м. ч., с (1H, =CH₂);</p> <p data-bbox="948 555 1326 595">5,88 м. ч., с (1H, =CH₂);</p> <p data-bbox="948 622 1426 663">4,03-4,05 м. ч., м (2 H, -CH₂-);</p> <p data-bbox="948 689 1326 730">2,24 м. ч., с (3 H, -CH₃);</p> <p data-bbox="948 757 1305 797">1,4 м. ч., м (3 H, -CH₃)</p>
-----	--	---

2.4 Методика дилатометричного дослідження кінетики радикальної термоініційованої полімеризації

Для вивчення полімеризаційної здатності нових мономерів досліджували кінетику їх гомополімеризації дилатометричним методом за методикою [86]. Полімеризацію проводили в 10%-му розчині ДМФА в атмосфері аргону при 80°C за присутності 1% АІБН в ролі ініціатора. Полімери висаджували в ізопропанол. Їх очищення здійснювали шляхом переосадження з ДМФА в ізопропанол. Отримані полімери висушували у вакуумі при 40°C.

РОЗДІЛ 3 ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

3.1 Дослідження радикальної термоініційованої полімеризації нових стирилхінолінвмісних метакрилатів

З метою дослідження полімеризаційної здатності нових стирилхінолінвмісних метакрилатів вивчали кінетику їх радикальної термоініційованої гомополімеризації розчинах дилатометричним методом у 10 % розчині ДМФА (ініціатор – АІБН, 80 °С) в атмосфері аргону. Полімери виділяли, висаджуючи полімеризат в етиловий або ізопропіловий спирт.

Кінетичні криві гомополімеризації нових стирилхінолінвмісних метакрилатів наведено на рис. 3.1.

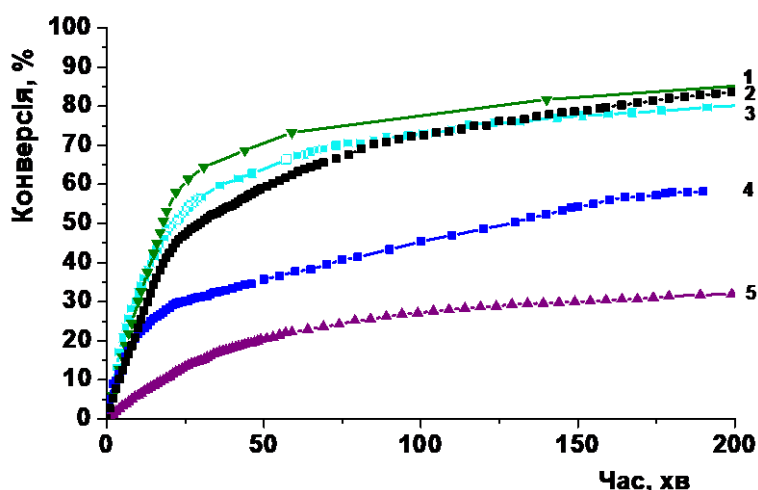


Рис. 3.1 Кінетичні криві гомополімеризації нових стирилхінолінвмісних метакрилатів: 1 – Q12; 2 – метакрилат 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ); 3 – Q9; 4 – Q6; 5 – ММА.

Швидкості росту (V_p) та сумарні константи швидкості полімеризації ($K_{сум}$) було розраховано за кінетичними кривими. У таблиці 3.1 наведено відповідні параметри гомополімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну (ММОХ), фенілметакрилату (ФМА) та ММА.

Було встановлено, що гомополімеризація нових стирилхінолінвмісних

метакрилатів відбувається з достатньо високою швидкістю і проходить до високих конверсій (55-85%).

Всі нові метакрилати полімеризуються з більшою швидкістю, ніж ММА, ФМА та з близькою до гомополімеризації ММОХ ($K_{\text{сум}} = 3,28 \times 10^3 \text{ моль/л} \times \text{с}$). Встановлено, що швидкість полімеризації збільшується зі збільшенням електронодонорності замісника у стирильному фрагменті. Гомополімеризація мономеру **Q9** відбувається з меншою швидкістю, в порівнянні з іншими мономерами, оскільки електроноакцепторні замісники зазвичай виступають в ролі «пасток» вільних радикалів.

Для порівняння наведено криві полімеризації метакрилату 2-метил-8-оксихіноліну та ММА. Як видно з таблиці 3.1, полімеризація стирилхінолінвмісних мономерів проходить зі швидкістю в 1,5 раз більше, ніж полімеризація ММА, і в 2,5 разів більше, ніж гомополімеризація фенілметакрилату і близькою до швидкості полімеризації ММОХ.

Таблиця 3.1

Кінетичні параметри радикальної гомополімеризації
нових стирилхінолінвмісних метакрилатів

Мономер	R	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^4$, моль/л \times с	$K_{\Sigma} \times 10^3$, моль/л \times с
Q12	OC ₂ H ₅	85	1,2	6,2
Q9	CF ₃	84	0,9	4,1
Q6	Cl	62	1,01	3,2
Q3	H	55	1	2,8
ММОХ		85	1,81	3,28
ММА		33	1,08	0,51
ФМА		-	0,52	3,28

3.2 Фотохімічні дослідження нових стирилхінолінвмісних полімерів

На основі нових стирилхінолінвмісних метакрилатів було синтезовано гомополімери, що відповідають загальній формулі (схема 3.1) та досліджено їхні фотохімічні та фотофізичні властивості.

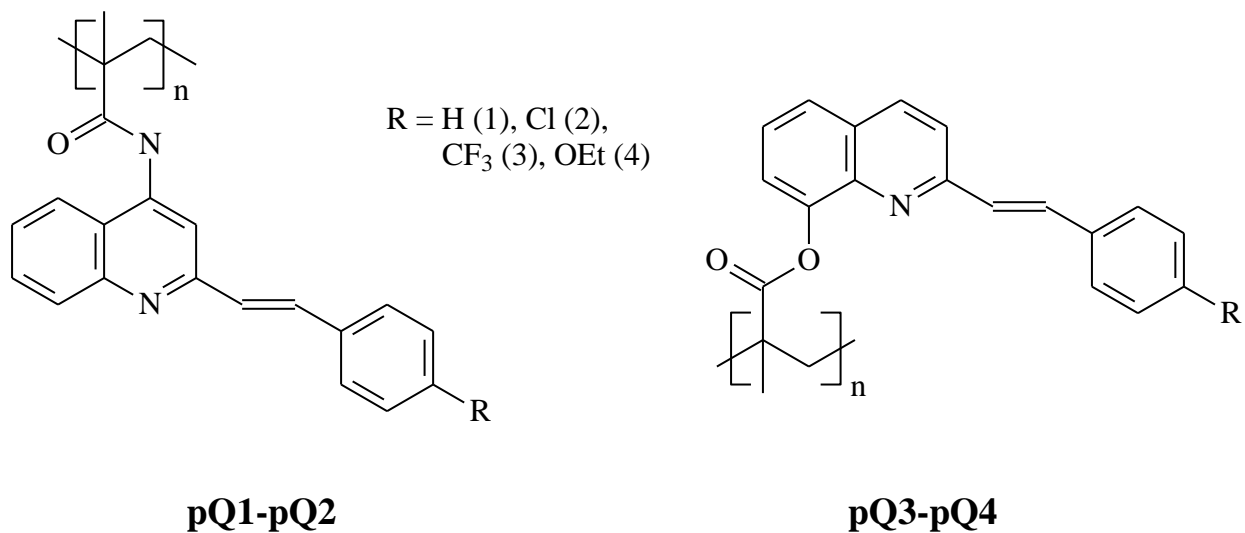


Схема 3.1

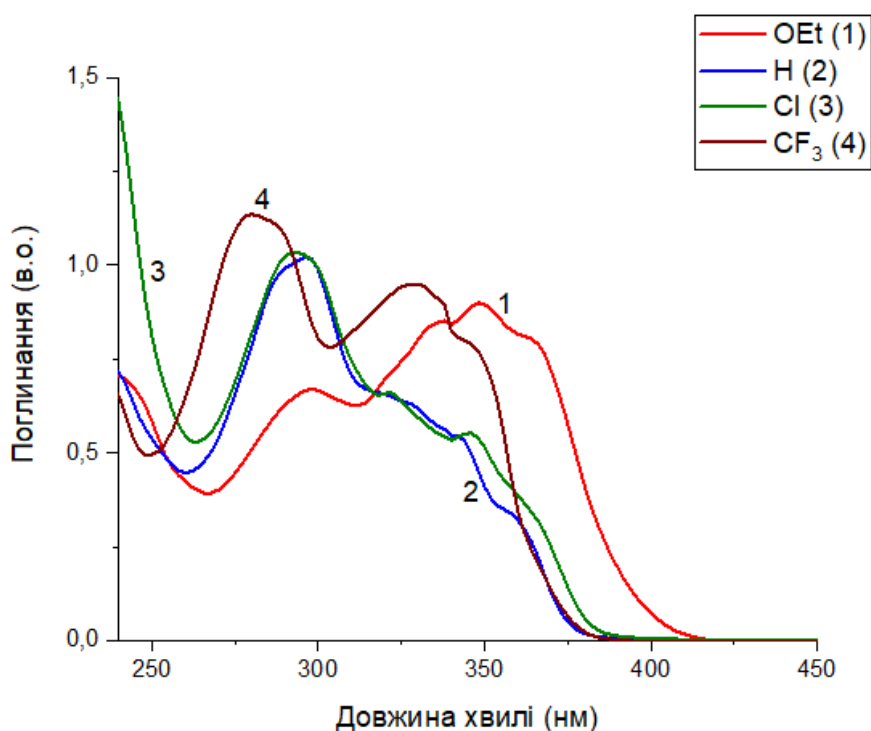


Рис. 3.1 Нормовані спектри поглинання розчинів гомополімерів в ТГФ: 1- OEt, 2 –H, 3 –Cl, 4 –CF₃.

Спектри поглинання для сполук **pQ1-pQ3** мають довгохвильову смугу

поглинання (ДХСП) близько 300 нм з чітко вираженою коливальною структурою та близько 350 нм для **pQ4**. Введення в молекулу стирилхіноліну сильного донорного замісника (-OEt) (крива 1) призводить до батохромного зсуву ДХСП на 30 нм.

При опроміненні розчинів гомополімерів **pQ1-pQ4** світлом з довжиною хвилі 365 нм спостерігалася реакція фотоізомеризації, яка проявлялася в характерних спектральних змінах, показаних на рисунку 3.2 на прикладі розчину **pQ4** в ТГФ:

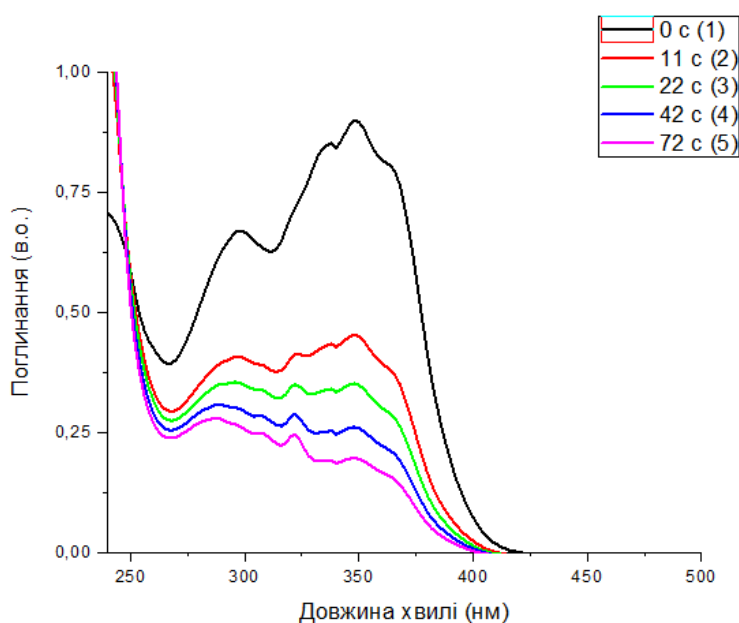


Рис. 3.2 Спектри поглинання розчину **pQ4** в ТГФ під час опромінення на довжині хвилі 365 нм: 1 – 0 с, 2 – 3 с, 3 – 8 с, 4 – 13 с, 5 – 23 с, 6 – 33 с, 7 – 53 с, 8 – 73 с, 9 – 103 с, 10 – 143 с, 11 – 193 с, 12 – 253 с, 13 – 553 с, 14 – 1153 с.

Вихідний спектр на рис. 3.2 відноситься до термодинамічно стійкого транс-ізомеру. По мірі проходження фотолізу відбувалося зменшення інтенсивності смуги поглинання довгохвильової смуги поглинання (ДХСП) транс-ізомеру і симбатне зростання смуги поглинання цис-ізомеру в області 26-2400 нм, до досягнення фотостаціонарного стану (ФСС), який характеризується рівністю швидкостей транс-цис і цис-транс фотоізомеризації. Цей процес супроводжується появою ізобестичної точки при 248 нм.

Фотоізомеризацію стирилхінолінвмісних полімерів вивчали за допомогою УФ-спектроскопії. Розчини полімерів опромінювали в стандартних паронепроникних кюветах товщиною 1 см (лампа UVSK-818, 36W, 365 нм). Спектри поглинання для полімерів **pQ1-pQ4** було знято на спектрофотометрі ULAB 108 UV при 25 °C в діапазоні довжин хвиль 200 - 600 нм.

ВИСНОВКИ

Кваліфікаційна робота бакалавра присвячена синтезу нових стирилхінолінвмісних метакрилатів та полімерам на основі як перспективним матеріалам для використання як нелінійно-оптичних сполук, для запису та збереження інформації.

1. Синтезовано та доведено будову 4 нових стирилхінолінвмісних метакрилатів із замісниками різної донорності у стирильному фрагменті.
2. Досліджено кінетику радикальної термоініційованої полімеризації отриманих метакрилатів. Встановлено, що швидкість полімеризації збільшується зі збільшенням електронодонорності замісника у стирильному фрагменті.
3. Доведено, що стирилхінолінвмісні полімери здатні до фотоіндукованої E-Z-ізомеризації.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Spiliopoulos I. K., Mikroyannidis J. A. Synthesis of Poly(Enaryloxynitrile)s Containing Styrylpyridine Segments. *Polymer*. 1997. Vol.38, No 7. P 1731–1737.
- [2] Bahner C. T., Cook C., Dale J., Fain J., Franklin E. 4-(p-Dimethylaminostyryl)Quinolines. *J. Org. Chem.* 1956. Vol. 22. P. 682–683.
- [3] Kunitake M., Nasu K., Manabe O. Transmembrane Rectified Electron Transfer through 71-Conjugated Electroactive Langmuir-Blodgett Monolayers on Gold Electrodes. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1994. Vol. 67. P. 375–378.
- [4] Lynch S. M., Gordon M. Kinetics of the Styrylquinoline Formation. *J. Het. Chem.* 1971. Vol. 9, No 3. P. 789–799.
- [5] Martins M. A. P., Frizzo C. P., Moreira D. N., Buriol, L., Machado P. Solvent-Free Heterocyclic Synthesis. *Chem. Rev.* 2009. Vol. 109, No 9. P. 4140–4182.
- [6] Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Li V. M. Photoisomerization of 2-Styrylquinoline in Neutral and Protonated Forms. *High Energy Chem.* 2008. Vol. 42, No 6. P. 446–453.
- [7] Lopes Pinheiro S. C., Raimundo I. M., Moreno-Bondi M. C., Orellana G. Simultaneous Determination of Copper, Mercury and Zinc in Water with a Tailored Fluorescent Bipyridine Ligand Entrapped in Silica Sol-Gel. *Anal. Bioanal. Chem.* 2010. Vol. 398, No 7–8. P. 3127–3138.
- [8] Marvell E. N., Li T. Catalytic Semihydrogenation of the Triple Bond. *Synthesis (Stuttg)*. 1973. P. 457–468.
- [9] Konno S., Shiraiwa M., Yamanaka H. Studies on Quinoline and Isoquinoline Derivatives. VIII. Hydration and Hydrogenation of Ethynyl Substituents Attached to the Pyridine Moiety of Quinoline and Isoquinoline Rings. *Chem. Pharm. Bull.* 1981. Vol. 29. P. 3554–3560.
- [10] Navarro O., Marion N., Mei J., Nolan S. P. Rapid Room Temperature Buchwald-Hartwig and Suzuki-Miyaura Couplings of Heteroaromatic Compounds Employing Low Catalyst Loadings. *Chem. - A Eur. J.* 2006. Vol. 12, No 19. P. 5142–5148.

- [11] Wolf C., Ekoue-Kovi K. Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Using Phosphinous Acids and Dialkyl(Chloro)Phosphane Ligands. *European J. Org. Chem.* 2006. No. 8. P. 1917–1925.
- [12] Babudri F., Cardone A., Cioffi C. T., Farinola G. M., Naso F., Ragni, R. A. Straightforward Methodology for the Introduction of Aryl and Vinyl Substituents in the 5 or 7 Position of 8-Hydroxyquinoline. *Synthesis (Stuttg)*. 2006. No. 8. P. 1325–1332.
- [13] Terashima M., Ishikura M., Oda I. A. Simple and Regioselective Preparation of 2- or 3-Substituted Quinoline Derivatives via Dialkylquinolylboranes. *Heterocycles* 1985. Vol. 23, No 9. P. 2375–2386.
- [14] Bumagin N. A., Bykov V. V., Sukhomlinova L. I., Tolstaya T. P., Beletskaya I. P. Palladium-Catalyzed Arylation of Styrene and Acrylic Acid in Water. *J. Organomet. Chem.* 1995. Vol. 486, No 1–2. P. 259–262.
- [15] Budyka M. F., Lee V. M., Potashova N. I., Gavrishova T. N. Proton-Controlled Photoisomerization of 1-(2-Pyridyl)-2-(2-Quinolyl) Ethylene. *High Energy Chem.* 2011. Vol. 45, No 2. P. 115–122.
- [16] Bessert J., Daniel C. Trans-Cis Photoisomerization of the Styrylpyridine Ligand in $[\text{Re}(\text{CO})_3(2,2'\text{-Bipyridine})(t\text{-4-Styrylpyridine})]^+$: Role of the Metal-to-Ligand Charge-Transfer Excited States. *Chem. A Eur. J.* 2006. Vol. 12, No 18. P. 4835–4843.
- [17] Ciorba S., Bartocci G., Galiazzo G., Mazzucato U., Spalletti A. Photoisomerization Mechanism of the Cis Isomers of 1,2-Distyrylbenzene and Two Hetero-Analogues. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2008. Vol. 195, No 2–3. P. 301–306.
- [18] Kelkar A. S., Letcher R. M., Cheung K. K., Chiu K. F., Brown G. D. Synthesis of C-Ring Substituted Xanthenes from the [4 + 2] Cycloaddition Reaction of Vinylchromones and Acyclic Enamines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1.* 2000. No. 22. P. 3732–3741.

- [19] Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Li V. M. Photoisomerization and Photocyclization of 4-Styrylquinoline Derivatives. *High Energy Chem.* 2009. Vol. 43, No 5. P. 370–376.
- [20] Andryukhina E. N., Fedorova O. A., Fedorov Y. V., Panfilov M. A., Ihmels H., Alfimov M. V., Gromov S. P. Electrocyclic Reaction of Crown-Containing 2-Styrylbenzothiazoles. *Russ. Chem. Bull.* 2005. Vol. 54, No 5. P. 1328–1330.
- [21] Muszkat K. A. The 4a,4b-dihydrophenanthrenes. *Top. Curr. Chem.* 1980. Vol. 88. P. 89-143.
- [22] Mazzucato U. Photophysical and photochemical of stilbene-like molecules and their aza-analogues. 1982. Vol. 54, No 9. P. 1705-1721.
- [23] Saltiel J., Tarkalanov N., Sears D. F., Conformer-Specific Adiabatic Cis - Trans Photoisomerization of Cis-1-(2-Naphthyl)-2-Phenylethene. A Striking Application of the NEER Principle. *J. Am. Chem. Soc* 1995. Vol. 117. P. 5586–5587.
- [24] Galiazzo G., Bortolus P., Gennari G. Synthesis and Photochemical Behaviour of N-Styrylquinolines and n- Styrylisoquinolines. *ChemInform.* 1991.
- [25] Budyka M. F., Potashova N. I., Biktimirova N. V., Gavrishova T. N. Photochemical Properties of Amino and Nitro Derivatives of 2- and 4-Styrylquinolines and Their Hydrochlorides. *High Energy Chem.* 2008. Vol. 42, No 3. P. 220–226.
- [26] Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Li V. M. Styrylquinolines as Models of Controlled Molecular Switches and Logic Gates. *High Energy Chem.* 2008. Vol. 42, No 7. P. 594–596.
- [27] Wang S. L., Yeh T. W., Ho T. I. Photophysics and Excited-State Proton Transfer of 2'-Hydroxy-2-Trans- Styrylquinoline. *Chem. Phys. Lett.* 2006. Vol. 418, No 4-6. P. 397–401.
- [28] Smokal V., Krupka A., Kharchenko O., Krupka O., Derkowska-Zielinska B., Kolendo A. Synthesis and Photophysical Properties of New Styrylquinoline-Containing Polymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2018. Vol. 661, No 1. P. 38-44.

- [29] Budyka M. F., Potashova N. I., Gavrishova T. N., Lee V. M. Solvent-Driven Adiabatic Trans-to-Cis Photoisomerization of 4-Styrylquinoline. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2009. Vol. 203, No 2-3. P. 100-104.
- [30] Arai T., Tokumaru K. Photochemical One-Way Adiabatic Isomerization of Aromatic Olefins. *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, No 1. P. 23–39.
- [31] Budyka M. F., Lee V. M., Potashova N. I., Gavrishova T. N. Adiabatic Trans-Cis Photoisomerization and Photocyclization of 8-Styrylquinoline. *High Energy Chem.* 2010. Vol. 44, No 5. P. 412–417.
- [32] Реутов О. А., Курца А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. Москва, 2012
- [33] Харченко О., Смокал В., Гетья Д., Крупка О., Колендо О. Синтез Полімерів Метакрилового Ряду з Стирилхіноліновим Фрагментом. *ВІСНИК Київського національного університету імені Тараса Шевченка.* 2017. №53. С. 72–75.
- [34] Надтока О. Н., Сыромятников В. Г., Шкодич В. Ф., Куцевол Н. В., Темникова Н. Е., Вадигуллин Д. Р. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ СВОЙСТВ МЕТАКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ С ХИРАЛЬНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ. *Вестник технологического университета.* 2015. Т. 18, № 16. С. 84–88.
- [35] Харченко О. Г., Смокал В. О., Крупка О. М., Колендо А. Ю. Синтез и Полимеризация Новых Стирилхинолинсодержащих Метакриловых Мономеров. *Полимерные материалы и технологии* 2016. Т. 2, №4, С. 46–50.
- [36] Zhang X., Li Z. C., Li K. B., Lin S., Du F. S., Li F. M. Donor/Acceptor Vinyl Monomers and Their Polymers: Synthesis, Photochemical and Photophysical Behavior. *Prog. Polym. Sci.* 2006. Vol. 31, No 10. P. 893–948.
- [37] Kharchenko O., Smokal V., Krupka O., Kolendo A. Reactivity and Polymerization Ability of Styrylquinoline Containing Methacrylic Monomers. *Chem. Chem. Technol.* 2018. Vol. 12, No 1. P. 47–52.
- [38] Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolendo A. Design, Synthesis, and Photochemistry of Styrylquinoline -Containing Polymers. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2016. Vol. 640, No 1. P. 71–77.

- [39] Харченко О., Мержиєвський Д., Смокал В., Колендо О., Попова А., Фрасинюк М. СИНТЕЗ НОВИХ МЕТАКРИЛАТІВ 6- ГІДРОКСИАУРОНІВ. *ВІСНИК Київського національного університету імені Тараса Шевченка* 2016. №52. С. 78–80.
- [40] Hashmi S., Ghavaminejad A., Obiweluozor F. O., Vatankhah-Varnoosfaderani M., Stadler F. J. Supramolecular Interaction Controlled Diffusion Mechanism and Improved Mechanical Behavior of Hybrid Hydrogel Systems of Zwitterions and Cnt. *Macromolecules* 2012. Vol. 45, No 42. P. 9804–9815.
- [41] Tao Y., Xu Q., Li N., Lu J., Wang L., Xia X. Synthesis and Photoluminescent Property of Star Polymers with Carbazole Pendant and a Zinc Porphyrin Core by ATRP. *Polymer (Guildf)*. 2011. Vol. 52, No 19. P. 4261–4267.
- [42] Blombergen N. NONLINEAR OPTICS. New York - Amsterdam, 1965.
- [43] Liu Y., Liu H., Qin G., Gui Z., Yang Z., Liu J. Study of Novel Nonlinear Optical Material Based on Poly(Aryl Ether Ketone) and Its Application in SHG Imaging. *Opt. Mater. (Amst)*. 2017. Vol. 72. P. 392–396.
- [44] Belardini A. Fluorinated and Non-Fluorinated Electro-Optic Copolymers: Determination of the Time and Temperature Stability of the Induced Electro-Optic Coefficient. *Appl. Sci.* 2012. Vol. 2, No 4. P. 682–708.
- [45] Лысков В. Б., Абрамов И. Г., Доброхотов О. В., Носова Г. И., Якиманский А. В., Кудрявцев В. В. Хромофоры На Основе Замещенных 4-Фенилазофталонитрилов Для Полимеров С Нелинейными Оптическими Свойствами. *ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ*. 2008. Т. 51, №8. С. 86-87.
- [46] Федосеев С. В., Беликов М. Ю., Ершов О. В., Бардасов И. Н., Тафеенко В. А. новые представители донорно-акцепторных хромофоров. синтез 2-[4-арил-5-гидрокси-5-метил-3-циано-1h-пиррол-2(5h)-илиден]-малонитрилов. *Журнал органической химии*. 2016. Т. 52, №10. С. 1450–1453.
- [47] Вахонина Т. А., Калинин А. А., Иванова Н. В. Влияние Полимерной Матрицы На Нелинейно-Оптический Отклик Композиционных Материалов,

Допированных Хромофором С Дивинилхиноксалиновым П-Электронным Мостиком. *Журнал Общей Химии* 2020. Т. 90, № 3. С. 476–482.

[48] Шигорин Д. Н., Щеглова Н. А., Докунихин Н. С. проявление автономии электронных группировок в спектрах люминесценции сложных молекул. *Доклады Академии наук СССР* 1961. Т.197, №6. С. 1416–1419.

[49] Ушаков Е. Н., Алфимов М. В., Громов С. П. Оптические Молекулярные Сенсоры И Фотоуправляемые Ионофоры На Основе Краун-Эфиров. *РОССИЙСКИЕ НАНОТЕХНОЛОГИИ*. 2008. Т.3, №1-2, С. 42-59.

[50] Шигорин Д. Н., Потапов В. К. роль π - π^* -переходов в процессах ионизации и распада соединений. *Доклады Академии наук СССР* 1965. Т.161, №1. С. 406–409.

[51] Guseva G. B., Antina E. V., Berezin, M. B.; V'yugin, A. I. Influence of Metal Cation on Chromophore Properties of Complexes of Some d Metals with α,α -Dipyrrolylmethene. *Russ. J. Gen. Chem.* 2004, 74 (8), 1282–1285.

[52] Fedorenko S. V., Mustafina A. R., Amirov R. R., Zairov R. R., Gubaidullin A. T., Konovalova O. D., Rusakova N. V., Kost S. S., Solovieva S. E., Antipin I. S., Konovalov A. I. Reactions of Heteroaromatic Chromophores with Lanthanide Complexes of p-Sulfonatothiacalix[4]arene. *Russian Chemical Bulletin*. 2009. Vol. 57, No 9. P. 1905–1911.

[53] Antina E. V., Guseva G. B., Berezin M. B., V'Yugin A. I. Thermodynamics of Complex Formation Reactions between d Metals and Linear Oligopyrroles. *Russ. J. Coord. Chem.* 2006. Vol. 32, No 11. P. 830–836.

[54] Dalton L. Nonlinear Optical Polymeric Materials: From Chromophore Design to Commercial Applications. *Adv. Polym. Sci.* 2002. Vol. 158. P. 1–86.

[55] Burland D. M., Miller R. D., Walsh C. A. Second-Order Nonlinearity in Poled-Polymer Systems. *Chem. Rev.* 1994. Vol. 94, No 1. P. 31–75.

[56] Kajzar F., Lee K. S., Jen A. K. Y. Polymeric Materials and Their Orientation Techniques for Second-Order Nonlinear Optics. *Adv. Polym. Sci.* 2003. Vol. 161. P. 1–85.

- [57] Valley J. F., Wu J. W., Ermer S., Stiller M., Binkley E. S., Kenney J. T., Lipscomb G. F., Lytel R. Thermoplasticity and Parallel-Plate Poling of Electro-Optic Polyimide Host Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* 1992. Vol. 60, No 2. P. 160–162.
- [58] Mortazavi M. A., Higgins B. G., Dienes A., Knoesen A., Kowel S. T. Second-Harmonic Generation and Absorption Studies of Polymer–Dye Films Oriented by Corona-Onset Poling at Elevated Temperatures. *J. Opt. Soc. Am. B* 1989. Vol. 6, No 4. P. 733–741.
- [59] Cho M. J., Choi D. H., Sullivan P. A., Akelaitis A. J. P.; Dalton, L. R. Recent Progress in Second-Order Nonlinear Optical Polymers and Dendrimers. *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33, No 11. P. 1013–1058.
- [60] Chen T. A., Jen A. K. Y., Cai Y. Two-Step Synthesis of Side-Chain Aromatic Polyimides for Second-Order Nonlinear Optics. *Macromolecules* 1996. Vol. 29, No 2. P. 535–539.
- [61] Green G. D., Hall H. K., Noonan J., Williams D. J. Donor-Acceptor-Containing Quinodimethanes: Synthesis and Copolyesterification of Highly Dipolar Quinodimethanes. *Macromolecules* 1987. Vol. 20, No 4. P. 716–722.
- [62] Green G. D., Weinschenk J. I., Mulvaney J. E., Hall H. K. Synthesis of Polyesters Containing a Nonrandomly Placed Highly Polar Repeat Unit. *Macromolecules*. 1987. Vol. 20, No 4. P. 722–726.
- [63] Fuso F., Padias A. B., Hall H. K. Poly[(ω -Hydroxyalkyl)Thio- α -Cyanocinnamates]. Linear Polyesters with NLO-Phores in the Main Chain. *Macromolecules*. 1991. Vol. 24, No 8. P. 1710–1713.
- [64] Lindsay G. A., Wynne K. J., Stenger-Smith J. D., Chafin A. P., Hollins R. A., Roberts M. J., Merwin L. H., Herman W. N. Accordion Polymers for Nonlinear Optical Applications. *ACS Symp. Ser.* 1997. Vol. 672. P. 133–150.
- [65] Xu C., Wu B., Becker M. W., Dalton L. R., Ranon P. M., Shi Y., Steier W. H. Main-Chain Second-Order Nonlinear Optical Polymers: Random Incorporation of Amino-Sulfone Chromophores. *Chem. Mater.* 1993. Vol. 5, No 10. P. 1439–1444.

- [66] Xu C., Wu B., Dalton L. R., Ranon P. M., Shi Y., Steier W. H. New Random Main-Chain, Second-Order Nonlinear Optical Polymers. *Macromolecules*. 1992. Vol. 25. P. 6716–6718.
- [67] Jungbauer D., Teraoka I., Yoon D. Y., Reck B., Swalen J. D., Twieg R., Willson C. G. Second-Order Nonlinear Optical Properties and Relaxation Characteristics of Poled Linear Epoxy Polymers with Tolane Chromophores. *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69, No 12. P. 8011–8017.
- [68] Francis C.V., White K. M., Newmark R. A., Stephens M. G. Processable Main-Chain Nonlinear Optical Polymer with a New Acceptor Group from Melt Polycondensation. *Macromolecules*. 1991. Vol. 26. P. 4379-4380
- [69] Wang X., Kumar J., Tripathy S. K., Li L., Chen J. I., Marturunkakul S. Epoxy-Based Nonlinear Optical Polymers from Post Azo Coupling Reaction. *Macromolecules*. 1997. Vol. 30, No 2. P. 219–225.
- [70] Wang X., Chen J. I., Marturunkakul S., Li L., Kumar J., Tripathy S. K. Epoxy-Based Nonlinear Optical Polymers Functionalized with Tricyanovinyl Chromophores. *Chem. Mater.* 1997. Vol. 9, No 1. P. 45–50.
- [71] Wang X., Yang K., Kumar J., Tripathy S. K., Chittibabu K. G., Li L., Lindsay G. Heteroaromatic Chromophore Functionalized Epoxy-Based Nonlinear Optical Polymers. *Macromolecules* 1998. Vol, 31, No 13. P. 4126–4134.
- [72] Wang X., Balasubramanian S., Li L., Jiang X., Sandman D. J., Rubner M. F., Kumar J., Tripathy S. K. Self-Assembled Second Order Nonlinear Optical Multilayer Azo Polymer. *Macromol. Rapid Commun.* 1997. Vol. 18, No 6. P. 451–459.
- [73] Natansohn A., Rochon P., Gosselin J., Xie S. Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 1. Poly[4'-[[2-(Acryloyloxy)Ethyl]Ethylamino]-4-Nitroazobenzene]. *Macromolecules*. 1992. Vol. 25, No 8. P. 2268–2273.
- [74] Xie S., Natansohn A., Rochon P. Microstructure of Copolymers Containing Disperse Red 1 and Methyl Methacrylate. *Macromolecules*. 1994. Vol. 27, No 7. P. 1885–1890.

- [75] Brown D., Natansohn A., Rochon P. Azo Polymers for Reversible Optical Storage. 5. Orientation and Dipolar Interactions of Azobenzene Side Groups in Copolymers and Blends Containing Methyl Methacrylate Structural Units. *Macromolecules*. 1995. Vol. 28, No 18. P. 6116–6123.
- [76] Sugihara O., Kunioka S., Nonaka Y., Aizawa R., Koike Y., Kinoshita T., Sasaki K. Second-Harmonic Generation by Cerenkov-Type Phase Matching in a Poled Polymer Waveguide. *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 70, No 12. P. 7249–7252.
- [77] Winoto D., Carr S. H. A New Way of Improving Non-Linear Optical Properties of Side-Chain Non-Linear Optically Active Copolymers. *Polymer (Guildf)*. 1995. Vol. 36, No 24. P. 4561–4566.
- [78] Walsh C. A., Burland D. M., Lee V. Y., Miller R. D., Smith B. A., Twieg R. J., Volksen W. Orientational Relaxation in Electric Field Poled Guest—Host and Side-Chain Polymers below T_g. *Macromolecules* 1993. Vol. 26, No 14. P. 3720–3722.
- [79] Eckl M., Müller H., Strohmriegl P., Beckmann S., Eitzbach K. H., Eich M., Vydra J. Nonlinear Optically Active Polymethacrylates with High Glass Transition Temperatures. *Macromol. Chem. Phys.* 1995. Vol. 196, No 1. P. 315–325.
- [80] Lee R. H., Hsiue G. H., Hsu C. K., Hwang J. C., Jeng R. J. Thermal Dynamics of Side-Chain Copolymethacrylates as Studied by the Dielectric Spectroscopy and Relaxation of Second-Harmonic Generation. *Polymer (Guildf)*. 1998. Vol. 39, No 26. P. 6911–6920.
- [81] Shulyndin S. V., Vakhonina T. A., Estrina G. A., Rozenberg B. A., Zuev M. B. Synthesis, Structure, and Properties of Bifunctional Azobenzene Monomers and Polymers on Their Basis. *Polym. Sci. - Ser. A* 2007. Vol. 49, No 7. P. 782–794.
- [82] Williams D. B. G., Lawton M. Drying of Organic Solvents: Quantitative Evaluation of the Efficiency of Several Desiccants. *The Journal of Organic Chemistry*. Vol. 75, No 24. P. 8351–8354.
- doi:10.1021/jo101589h
- [83] Соловский М. В., Смирнова М. Ю., Тарабукина Е. Б., Захарова Н. В. синтез сополимеров акриламида с гидрохлоридом 2-аминоэтилметакрилата –

носителей биологически активных веществ. *Журнал Общей Химии*. 2010. Т. 12, №10. С. 1650–1655.

[84] Barberis V., Mikroyannidis J. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synthetic Metals*. 2006. Vol. 156, No 11-13. P. 865-871.

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.05.007>

[85] Kuijpers W. H. A., Huskens J., Koole L. H., Boeckel van, C. A. A. Synthesis of well-defined phosphate-methylated DNA fragments: the application of potassium carbonate in methanol as deprotecting reagent. *Nucleic Acids Research*. 1990. Vol. 18, No 17. P. 5197-5205.

<https://doi.org/10.1093/nar/18.17.5197>

[86] Гетьманчук Ю.П., Сиромятніков В.Г. Практикум з полімерної хімії. Київ, 2002. С. 24-30.

ДОДАТКИ

Додаток 1

ПМР-спектр 2-[2-(4-етоксифеніл)етеніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноату

