А. Ямпольская, асп.,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
С. Харченко, канд. хим. наук,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
А. Козицкий, канд. хим. наук,
Институт физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
А. Кирильчук, канд. хим. наук,
Институт органической химии НАН Украины,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина
З. Войтенко, д-р хим. наук,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
А. Григоренко, д-р хим. наук,
gregor@univ.kiev.ua,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
ООО НПП "Енамин", Киев, Украина

СИНТЕЗ 1,2,3-ТРИАЗОЛСОДЕРЖАЩЕГО МАКРОЦИКЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ КЛИК-ХИМИИ И АНАЛИЗ ЕГО ПЛАНАРНОЙ ХИРАЛЬНОСТИ С ПОМОЩЬЮ ЯМР И РАСЧЕТОВ DFT

Синтезирован 16-членный макроцикл, содержащий 1,2,3-триазольный цикл, спиро-пиперидиновый фрагмент и хиральный атом углерода. Использованный подход к получению макроцикла был вдохновлен стратегией "построение/соединение/замыкание" (B/C/P) методологии диверсифицированно-ориентированного синтеза (DOS). Использование легкодоступных реагентов и простых синтетических процедур, включая методы клик-химии, позволило получить целевой макроцикл с высоким выходом. Отнесение сигналов в спектрах ЯМР ^{1}H и ^{13}C макроцикла проводили с использованием ряда двумерных методов ЯМР. Поскольку макроциклу одновременно была присуща планарная хиральность, и в его структуре присутствовал стереоцентр с заранее известной конфигурацией, мы предложили возможные структуры диастереомеров. Это предположение было подтверждено с помощью ряда методов ЯМР-спектроскопии и расчетов DFT. Оба метода свидетельствовали о том, что внутримолекулярные водородные связи играют важную роль в стабилизации структур диастереомеров. Согласно экспериментам ЯМР с варьированием температуры, взаимопревращения двух диастереомеров не происходило даже при нагревании до 70 °C.

Ключевые слова: макроцикл, клик-химия, планарная хиральность, ЯМР, расчеты DFT.

УДК 541.64
DOI: https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).15

О. Крупка, канд. хім. наук,
В. Смокал, канд. хім. наук,
О. Харченко, канд. хім. наук
oksana_kharchenko@ukr.net,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна
Б. Дерковська-Зеленська, д-р фіз.-мат. наук,
Інститут фізики, Університет Миколи Коперника, Торунь, Польща

ОПТИЧНІ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІМЕРІВ НА ОСНОВІ 2-(4-МЕТАКРИЛОКСИСТИРИЛ)ХІНОЛІНУ

Описано синтез 2-(4-метакрилоксистирил)хіноліну та 2-(4-метакрилоксистирил)-6-метоксихіноліну. Синтезовані полімери з діарилетиленовим фрагментом одержано за вільнорадикальним механізмом полімеризації. Полімеризацію проводили в розчині диметилформаміду, як ініціатор використовували азобісізобутиронітрил. Будову одержаних полімерів і дослідження їхніх фотохімічних властивостей проводили за допомогою ^{1}H ЯМР, УФ-спектроскопії. Температури склування визначені методом диференційної сканувальної калориметрії.

Ключові слова: стирилхінолін, фотоізомеризація, фотолюмінесценція, радикальна полімеризація

Вступ. В останні роки широкого розвитку набули методи синтезу й дослідження фотоактивних сполук для створення на їхній основі нових перспективних матеріалів [1–5]. Серед них особливу увагу дослідники фокусують на матеріалах, для яких опромінення світлом приводить до індукованого внутрішньомолекулярного фотохімічного процесу (фотоізомеризація, фотоциклізація), що дозволяє керовано впливати на зміни фізичних властивостей у досліджених сполуках [6–10]. Окрім цього, у процесі опромінення таких матеріалів може спостерігатися зміна забарвлення та перехід від менш кон'югованої непланарної конфігурації до більш спряженої планарної, а також зміни у спектрах поглинання, випромінювання флуоресценції, електропровідності, електрохімічних і магнітних властивостях, дипольних моментах, показниках заломлення, діелектричних константах і геометрії структур [11, 12]. Крім того, у полімерах спостерігаються зміни в конформаційних характеристиках, змочуваності поверхні, проникності мембран, pH, розчинності, температури золь-гель переходу і температури поділу фаз для полімерних сумішей. Зміни конформації в полімерних матеріалах, що досліджуються в розчині, можуть призвести до фазового поділу. Також слід відзначити, що в рідкокристалічних полімерних композитах можуть відбуватися фазові переходи. Саме тому світлочутливі матеріали відіграють важливу роль у широкому спектрі сфер використання, серед яких зберігання даних високої щільності, комутаційні елементи для мікроелектроніки, нелінійної оптики, датчиків, медицини й ін. [8, 9, 13–19].

Тим не менше, дизайн і синтез нових полімерних матеріалів із контрольованими та передбачуваними властивостями залишається актуальним і перспективним напрямом сучасних досліджень. Фотоактивний хромофор може бути включений у полімер шляхом уведення хромофорів у систему гість-господар, або введенням хромофорного фрагменту у структуру полімера в основний або бічний ланцюг. Хоча жоден із цих способів не є ідеальним, кожен має свої переваги й недоліки. Виявлено, що полімери, функціоналізовані хромофорами, більш ефективні й можуть знайти більш широке застосування завдяки можливості контролю концентрації введенного хромофору; зменшенню впливу орієнтаційних і релаксаційних процесів; відсутності поділу фаз, що зменшує внесок втрат під час розсіювання. Для таких полімерів можна використовувати такі техніки й методи: плазмове травлення, оптично індуковані зміни показника

© Крупка О., Смокал В., Харченко О., Дерковська-Зеленська Б., 2020

заломлення, лазерної абляції, поляризації під дією електричного поля, багатошарове перфорування, що значно полегшує інтеграцію з електронними й оптичними компонентами [3, 20–22].

Принципи дизайну різних молекулярних фотоперемикачів і логічних приладів [23–25], засновані на реакції фотоізомеризації діарилетиленів [26–27], активно досліджувалися в останні роки. Діарилетилени з стирилхіноліновим фрагментом, що мають подвійний зв'язок та ендоциклічний атом азоту є перспективними об'єктами для досліджень унаслідок їхньої здатності до оборотних трансформацій (фотоізомеризації та протонування-депротонування). Представлена робота є результатом дослідження, проведенного для зразків метарильних полімерів із стирилхіноліновим фрагментом у бічному ланцюзі, як фотоактивним фрагментом. Фоточутливі полімери синтезовано радикальною полімеризацією відповідних стирилхінолінових похідних із комономером метилметакрилатом (ММА), як ініціатор використано азобісізобутіронітрил (АІБН).

Матеріали й методика досліджень. ПМР-спектри (400 MHz) усіх сполук записано на спектрометрі "Mercury (Varian) 400" у ДМСО-d6 відносно тетраметилсилану.

Реєстрацію спектрів поглинання одержаних сполук виконували на спектрометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 за кімнатної температури.

Спектри фотолюмінесценції (збудження на довжині хвилі 325 нм) для тонких плівок полімерів реєстрували за допомогою спектрометра MicroHR (Horiba Jobin Yvon), оснащеного гелієво-кадмієвим лазером потужністю 20 мВт, дифракційною граткою, колесовим фільтром і термоелектричною CCD-камерою з охолодженням (Synapse Horiba Jobin Yvon). Усі вимірювання проводилися в температурному діапазоні від 10 до 300 K, кожні 20 K використовували гелієвий кріостат закритого циклу й температурний контролер (LakeShore 331).

Температури склування одержаних полімерів досліджували методом диференційної сканувальної калориметрії (ДСК) на диференційному скануючому калориметрі DSC Q 20 у струмені азоту. Нагрівання проводили до температури 200 °C із подальшим охолодженням до 20 °C. Для визначення значень температур склування (Tc) застосовували два цикли нагрівання-охолодження, швидкість нагрівання складала 10 °C/хв.

2-(4-Гідроксистирил)хінолін: До розчину бензоїлхлориду 0,98 г у 1 мл додають 5 г хінальдину розчиненого в 1 мл диметилформаміду (ДМФА). Реагенти змішували протягом 20 хв за кімнатної температури, після цього до розчину додавали 0,85 г 4-гідроксибензальдегіду. Реакційну суміш нагрівали протягом 12 год на паровій бані за 80–90 °C, а потім заливали водою. Отриманий твердий продукт збирали, промивали холодним етанолом, гарячою водою, етанолом і невеликою кількість гексану. Отримали осад жовтого кольору. Вихід 40 %: ПМР, (400 MHz, ДМСО-d6), δ, м.ч: 6.8 д (2H, Ar-H), 7.17 д (1H, –CH=CH–), 7.44–7.53 м (3H, Ar-H), 7.66–7.72 м (3H, –CH=CH–, Ar-H,), 7.81 д (1H, Ar-H), 7.92 д (1H, Ar-H), 8.19 д (1H, Ar-H), 9.57 с (1H, OH).

2-(4-Гідроксистирил)-6-метоксихінолін: синтезовано за методикою, аналогічною для 2-(4-гідроксистирил)хіноліну. Вихід 40 %: ПМР, (400 MHz, ДМСО-d6), δ, м.ч: 3.9 с (3H, -OCH_3), 6.77 д (2H, Ar-H), 7.12 д (1H, –CH=CH–), 7.18 с (1H, Ar-H), 7.3 д (1H, Ar-H), 7.44 д (2H, Ar-H) 7.56–7.65 м (2H, –CH=CH–, Ar -H), 7.81 д (1H, Ar-H), 8.0 д (1H, Ar-H), 10.25 с (1H, OH).

2-(4-Метакрилоксистирил)хінолін (**M1**): 2-(4-Гідроксистирил)хінолін 2 г, розчиняли в 3.25 мл метакрилового ангідриду. Реакційну суміш нагрівали до температури 80 °C і витримували при перемішуванні протягом 4 год, після закінчення реакції реакційну суміш висаджували на лід. Світложовтий осад відфільтровували та висушували, перекристалізацію проводили з етанолу. Вихід: 80 %. ПМР, (400 MHz, ДМСО-d6), δ, м.ч: 2.05 с, (1H, –CH3), 5.85 с, (1H, CH2=), 6.31 (с, 1H, CH2=), 7.17 д (2H, Ar-H) 7.42 д (1H, –CH=CH–), 7.51 т (1H, Ar-H), 7.69–7.83 м (7H, –CH=CH–, Ar-H), 7.98 d (1H, Ar-H), 8.25 d (1H, Ar -H).

2-(4-Метакрилоксистирил)-6-метоксихінолін (**M2**) синтезовано за методикою, аналогічною для M1. Бежевий осад відфільтровували та висушували, перекристалізацію проводили з етанолу. Вихід: 80 %. ПМР, (400 MHz, ДМСО-d6), δ, м.ч: 2.05 (с, 1H, –CH3), 3.93 (с, 1H, –OCH3), 5.85 (с, 1H, CH2=), 6.31 (с, 1H, CH2=), 7.16 д (2H, Ar-H), 7.24 с (1H, Ar-H), 7.32–7.38 м (2H, –CH=CH–, Ar-H), 7.71–7.74 м (4H, –CH=CH–, Ar-H), 7.86 d (1H, Ar-H), 8.16 d (1H, Ar-H). Загальну схему синтезу полімерів наведено на рис. 1.

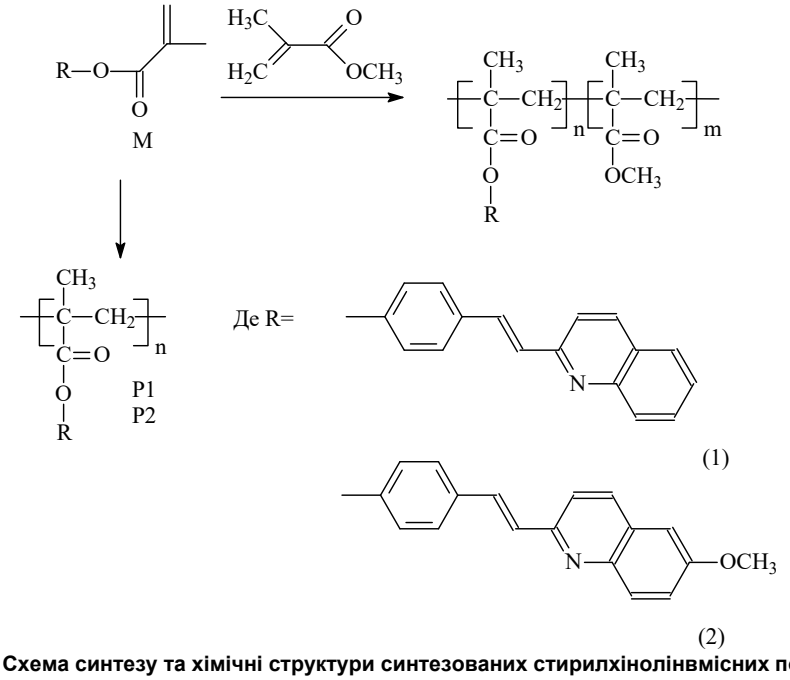


Рис. 1. Схема синтезу та хімічні структури синтезованих стирилхінолінвмісних похідних

Полімеризація метакрилових мономерів. Досліджено полімеризаційну здатність і встановлено кінетичні параметри термоініційованої кополімеризації одержаних мономерів із ММА. Полімеризацію проводили для 10 % розчинів мономерів у ДМФА за 80 °С в атмосфері аргону з 1 % АІБН. Під час дослідження термоініційованої кополімеризації нових мономерів із метилметакрилатом, мольне співвідношення мономерів складало 1:3. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімери висаджували в метанол. Очищення здійснювали шляхом кількаразового переосадження з ДМФА в метанол. Полімери висушували у вакуумі за температури 30 °С упродовж 10 год. Ступінь конверсії під час кополімеризації **М1** з ММА склав 60 % за 240 хвилин; **М2** з ММА 55 % за 260 хв (рис. 2). Склад стирилхінолінвмісних кополімерів **Р1ММА**, **Р2ММА** визначено за допомогою ПМР-спектрів. Сигнали ароматичних і гетероциклічних протонів мономерного фрагменту містяться у вигляді мультиплетів в інтервалі 6,9–8,35 м. ч. Сигнали естерних метильних протонів у фрагменті ММА проявляються у ПМР-спектрі полімеру близько 3,8 м. ч. Сигнали метильних і метиленових протонів у фрагментах мономеру та ММА розташовуються на ділянці 1,1–2,2 м. ч. Метод ПМР є досить простим і достатньо точним для визначення складу кополімерів. Розподіл відповідних піків у ПМР спектрі дозволяє досить точно оцінити вміст кожного мономерного залишку, убудованого в полімерний ланцюг.

Мольну фракцію метакрилоксистирилхіноліну в полімерному ланцюзі розраховували за інтегральною площиною ароматичних протонів метакрилоксистирилхіноліну й аліфатичних протонів ММА. Мольне співвідношення мономерних залишків в одержаних кополімерах згідно з даними ПМР відповідало вихідному співвідношенню мономерів 1:3.

Температури склування **Р1, Р1ММА, Р2, Р2ММА** складають відповідно 133 °С, 110 °С, 130 °С і 112 °С.

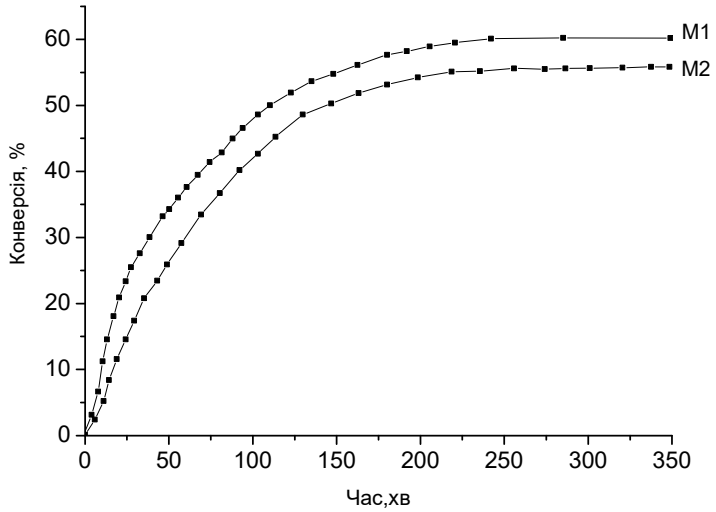


Рис. 2. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10 % розчинів мономерів у ДМФА

Підготовка тонких плівок. Тонкі плівки **Р1**, **Р1ММА**, **Р2**, **Р2ММА** отримували методом спін-коатінг який передбачає рівномірне покриття нанесених розчинів стирилхінолінових полімерів по всій поверхні скла ВК7 під час його обертання з кутовою швидкістю 1000 об/хв для отримання тонкої плівки високої якості. Ми використовували як розчинник 1,1,2-трихлоретан для утворення тонкої плівки з найкращими характеристиками. Відразу після нанесення для вилучення залишків розчинника тонкі плівки витримували в сушильній шафі за температури 50 °С протягом 180 хв.

Гідроксистирилхіноліни отримували реакцією конденсації п-гідроксибензальдегіду з хінальдином, або 6-метоксихінальдином у розчині ДМФ із бензоїлхлоридом. Метакрилоксистирилхіноліни синтезували за реакцією гідроксистирильних похідних із метакрилоїлхлоридом у присутності триетиламіну. У спектрах ПМР мономерів **М1** і **М2** сигнали 5,85, 6,31 м.ч. відповідають протонам метакрилового фрагмента.

Синтез гомополімерів і сополімерів проводили шляхом вільнорадикальної полімеризації у 10 % розчині ДМФА. Як ініціатор радикальної полімеризації використовували АІБН. Полімеризацію проводили за температури 80 °С (в атмосфері аргону, після кількаразового вакуумування розчину полімерів) (рис. 1) і нагрівання протягом 24 год. Отриманий в'язкий розчин висаджували в метанол для одержання осаду полімеру.

Очищення полімерів від низькомолекулярних домішок проводили кількаразовим переосадженням із ДМФ у метанол. Структури одержаних полімерів та мольне співвідношення стирилхінолінвмісних мономерних залишків в одержаних кополімерах визначали за даними спектрів ПМР. Уведення до ММА відповідних комономерів призводить до зниження Tg отриманих полімерів (**Р1ММА** порівняно з **Р1**; **Р2ММА** порівняно з **Р2**).

Результати досліджень і їхнє обговорення. Дослідження спектрів поглинання полімерів із стирилхіноліновим фрагментом у боковому ланцюзі проводили в тонких плівках, нанесених на скло, у діапазоні довжин хвиль 300–450 нм за кімнатної температури. Зразки стирилхінолінвмісних полімерів у плівках опромінювали світлом ртутної лампи із фільтром, що пропускає світло вище довжини хвилі 365 нм за кімнатної температури. На рис. 3 можна побачити спектри поглинання для плівок полімерів **Р1** і **Р1ММА** (0 хв) Можна помітити, що в УФ-ділянці існує інтенсивна смуга поглинання, яку відносять до π-π* переходу кон'югованої системи. Максимум поглинання на ділянці 315–320 нм характерний для стильбенової групи, тоді як плече близько 340 нм можна віднести до хінолінового кільця молекули.

На рис. 3 показано зміни у спектрах поглинання **Р1** і **Р1ММА** у плівках полімерів після опромінення світлом із $\lambda \geq 365$ нм, отриманим від ртутної лампи за різної тривалості експозиції (від 6 хв до 24 хв) за кімнатної температури. В обох матеріалах спостерігали схожу тенденцію: зменшення смуги поглинання зі збільшенням часу опромінення, що є результатом фотоізомеризації у стирилхіноліновому фрагменті (що відповідає π-π* переходу).

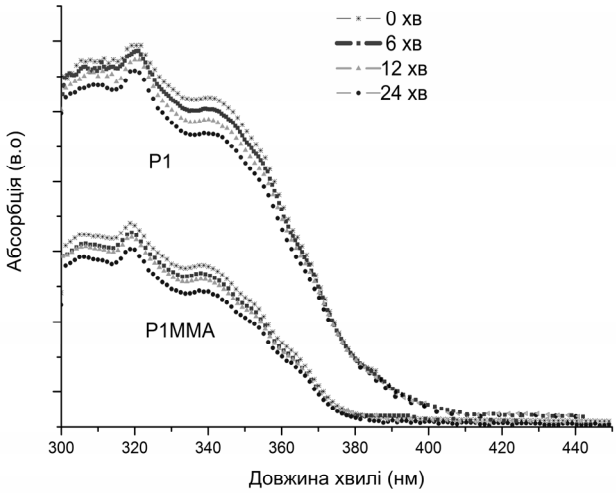
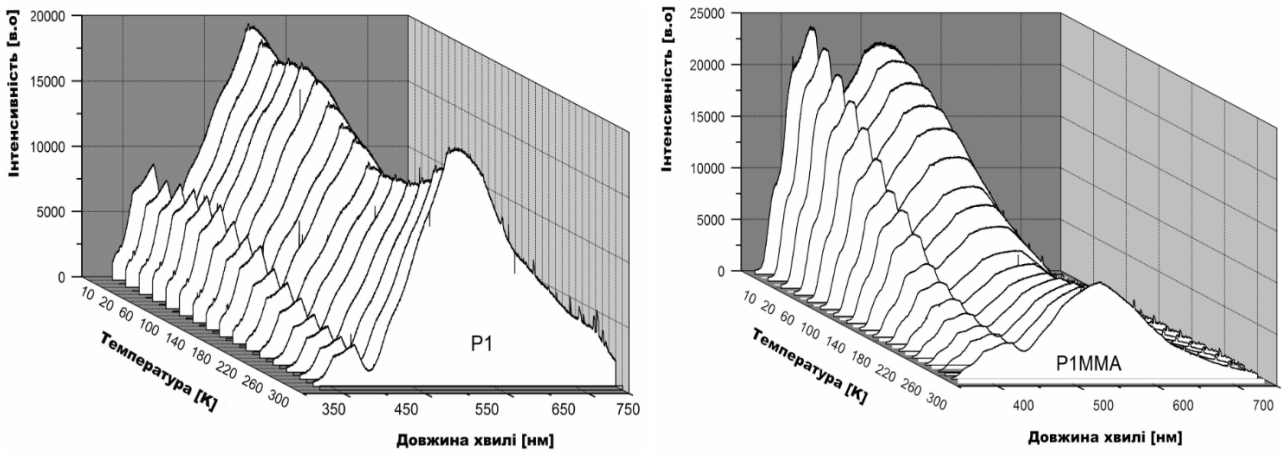


Рис. 3. Зміни спектрів поглинання тонких плівок полімерів P1 і P1MMA до (0 хв) і після опромінення при λ> 365 нм із періодами: 6 хв, 12 хв і 24 хв

Початкові спектри **P1** і **P1MMA** на рис. 3 (0 хв) належать до транс-ізомерів, а кінцеві – після 24 хв опромінення, належать до фотостаціонарних станів (PS365 нм), що складаються із суміші транс- і цис-ізомерів.

На рис. 4а і 4б наведено температурну залежність спектрів фотолюмінесценції **P1** і **P1MMA** для полімерних зразків у тонких плівках. Бачимо, що ці спектри складаються з двох смуг: смуги в діапазоні 380–450 нм (із максимумом приблизно 430 нм і плечем близько 403 нм) і широкої смуги з максимумами піків у діапазоні 550–557 нм і приблизно 520–544 нм для **P1** і **P1MMA** відповідно. Порівнюючи значення максимумів у спектрах фотолюмінесценції **P1** і **P1MMA**, можна помітити, що подовження полімерного ланцюга призводить до гіпсохромного зсуву у спектрах фотолюмінесценції. Крім того, у випадку **P1MMA** максимум у спектрах флуоресценції зміщується в червону ділянку зі збільшенням температури.



а **б**

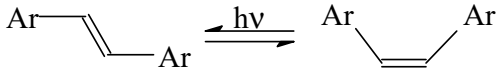
Рис. 4. Температурна залежність спектрів фотолюмінесценції для полімерів P1 (а) і P1MMA (б) у тонкій плівці

Варто відзначити, що для досліджуваних сполук спостерігалося зменшення інтенсивності широкосмугового піку фотолюмінесценції зі збільшенням температури від 10 К до 220 К і збільшення інтенсивності цього піку з підвищенням температури (від 220 К до 300 К).

У випадку **P1MMA** можна помітити, що інтенсивність смуги в діапазоні 380–450 нм співвідноситься з інтенсивностями за температури 10 К, і зменшується зі збільшенням температури. Водночас, інтенсивність смуги в діапазоні 380–450 нм для **P1** приблизно вдвічі більша, і також зменшується зі збільшенням температури.

Дослідження температурної залежності фотолюмінесценції насамперед ілюструють особливості екситон-фононної взаємодії. Варто зазначити, що під час підвищення температури зростає ефективність і збільшується кількість переходів, що відбуваються з поглинанням фононів, що призводить до ізомеризації у стирилхіноліновому фрагменті внаслідок обертання навколо C–C зв'язку.

Фотохромна трансформація діарилетиленів може бути представлена у вигляді:



E DAE *Z* DAE

В основному стані транс- (E) і цис- (Z) ізомери розділені великим потенційним бар'єром. У процесі збудження, зазвичай діарилетилен ізомеризується відповідно до діабатичного механізму, унаслідок цього перетворення фотохімічно неможливо повністю перевести одну ізомерну форму в іншу. Під час опромінення можна досягти фотостаціонарного стану, водночас концентрації транс- і цис-ізомерів у суміші залежать від довжини хвилі опромінення [23].

Висновки. Синтезовано фотохромні метакрилові гомополімери та кополімери зі стирилхіноліновим фрагментом. Хімічні структури мономерів і полімерів підтверджено за допомогою ПМР та УФ-спектроскопії. Кінетику полімеризації нових мономерів за радикальним механізмом досліджено дилатометричним методом. Спектрально встановлено, що оптично активний стирилхіноліновий фрагмент у полімерах зберігається, таким чином фотохімічні властивості нових полімерів **P1** та **P2** відповідатимуть властивостям стирилхінолінвмісних сполук. Вивчено фотолюмінесцентні властивості кополімерів. У ході досліджень спостерігалось зниження інтенсивності широкосмугового піку фотолюмінесценції з підвищенням температури від 10 K до 220 K, і збільшення інтенсивності з підвищенням температури (від 220 K до 300 K) унаслідок транс-цис-ізомеризації стирилхіноліного фрагменту. Процес ізомеризації у стирилхінолінвмісних сполуках відіграє важливу роль в унікальних оптичних властивостях полімерів на їхній основі.

Список використаної літератури

1. Irie M. Photochromism: memories and switches – introduction / M. Irie // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, № 5. – P. 1683–1684.
2. The generic enhancement of photochromic dye switching speeds in a rigid polymer matrix / R. A. Evans, T. L. Hanley, M. A. Skidmore, T. P. Davis, G.K. Such, L.H. Yee, G.E. Ball, D.A. Lewis // Nature Mater. – 2005. – Vol. 4. – № 3. – P. 249–253.
3. Sekkat Z. Photoreactive organic thin films / Z. Sekkat, W. Knoll. – San Diego : Academic Press, 2002.
4. Inorganic-organic hybrid photochromic materials / M. Wang, G. Xu, Z. Zhang, G. Guo // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46. – P. 361–376.
5. Third-order nonlinear optical response of push-pull azobenzene polymers / I. Papagiannouli, K. Iliopoulos, D. Gindre, B. Sahraoui, O. Krupka, V. Smokal, A. Kolendo, S. Couris // Chem. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 554. – P. 107–112.
6. Data and signal processing using photochromic molecules / D. Gust, J. Andréasson, U., Pischel, T. A. Moore, A. L. Moore // Chem. Commun. – 2012. – Vol. 48. – № 14. – P. 1947–1957.
7. Coumarins in polymers: from light harvesting to photo-cross-linkable tissue scaffolds / S. R. Trenor, A. R. Shultz, B. J. Love, T. E. Long // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – № 6. – P. 3059–3078.
8. Gindre D. Image storage in coumarin-based copolymer thin films by photoinduced dimerization / D. Gindre, K. Iliopoulos, O. Krupka, E. Champigny, Y. Morille, M. Sallé // Opt. Lett. – 2013. – Vol. 38. – № 22. – P. 4636–4639.
9. Grating inscription in picosecond regime in thin films of functionalized DNA / R. Czaplicki, O. Krupka, Z. Essaidi, A. El-Ghayoury, F. Kajzar, J.G. Grote, B. Sahraoui // Opt. Express. – 2007. – Vol. 15. – P. 15268–15273.
10. Nonlinear optical response of photochromic azobenzene-functionalized self-assembled monolayers / M. Schulze, M. Utecht, T. Moldt, D. Przyrembel, C. Gahl, M. Weinelt, P. Saalfrank, P. Tegeder // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2015. – Vol. 17. – P. 18079–18086.
11. Dürr H. Photochromism: Molecules and Systems / H. Dürr, H. Bouas-Laurent. – Amsterdam: Elsevier, 2003.
12. Klajn R. Spiropyran-based dynamic materials / R. Klajn // Chem. Soc. Rev. – 2014. – Vol. 43. – P. 148–184.
13. Synthesis and study of nonlinear optical properties of oxazalone containing polymers / V. Smokal, R. Czaplicki, B. Derkowska, O. Krupka, A. Kolendo, B. Sahraoui // Synth. Met. – 2007. – Vol. 157. – P. 708–712.
14. Eaton D. Nonlinear optical materials / D. Eaton // Science. – 1991. – Vol. 253. – P. 281–287.
15. Zhang X. Coopling carbon nanomaterials with photochromic molecules for the generation of optically responsive materials / X. Zhang, H. Lili, S. Paolo // Nat. Commun. – 2016. – Vol. 7. – P. 1–14.
16. Photorespponsive fluorescent reduced grapheme oxide by spiropyran conjugated hyaluronic acid for in vivo imaging and target delivery / A.A. Nahain, J.E. Lee, J.H. Jeong, S.Y. Park // Biomacromolecules. – 2013. – Vol. 14. –№ 11. – P. 4082–4090.
17. Manouras T. Field responsive materials: photo-, electro-, magnetic- and ultrasound-sensitive polymers / T. Manouras, M. Vamvakaki // Polym. Chem. – 2017. – Vol. 8. – P. 74–96.
18. Light-controlled conductance switching in azobenzene containing MWCNT-polymer nanocomposites / S. W. Basuki, V. Schneider, T. Strunskus, M. Elbahri, F. Faupel // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 11257–11262.
19. Photosensitive materials and potential of photocurrent mediated tissue regeneration / G. Jin, M.P. Prabhakaran, S. Liao, S. J. Ramakrishna // Photochem. Photobiol. B. – 2011. – Vol. 102. – № 2. – P. 93–101.
20. Synthesis and photoisomerization of dithienyethene-bridged diporphyrins / A. Osuka, D. Fujikane, H. Shinmor, S. Kobatake, M. Irie // J. Org. Chem. – 2001. – Vol. 66. – № 11. – P. 3913–3923.
21. Budyka M. F. Photonics of styryquinoline dyads / M.F. Budyka // Org. Photonics Photovolt. – 2014. – Vol. 3. – P. 101–131.
22. Optical properties of polymethacrylate with styrylquinoline side chains / B. Derkowska-Zielinska, V. Figà, O. Krupka, V. Smokal // Proc. SPIE. – 2015. – Vol. 9652. – P. 965216.
23. Optical properties of coumarins containing copolymers / L. Skowronski, O. Krupka, V. Smokal, A. Grabowski, M. Naparty, B. Derkowska-Zielinska // Opt. Mater. – 2015. – Vol. 47. – P. 18–23.
24. Photoisomerization of 2-styrylquinoline in neutral and protonated forms / M. Budyka, N. Potashova, T. Gavrishova, V.M Li // High Energy Chem. – 2008. – Vol. 42. – P. 446–453.
25. Saltiel J. Cis-trans isomerization of olefins / J. Saltiel, J. L. Charlton // Rearrangement in Ground and Excited States. Organic Chemistry: A Series of Monographs / Ed. by P. de Mayo. – Academic Press., 1980. – Vol. 42. – P. 25–89.
26. Alfimov M. Photoswitchable molecular receptors / M. Alfimov, O. Fedorova, S.J. Gromov // Photochem. Photobiol. A. – 2003. – Vol. 158. – P. 183–198.
27. Azinylarylethenes: synthesis and photophysical and photochemical properties / G. N. Lipunova, E. V. Nosova, T. V. Trashakhova, V. N. Charushin // Russ. Chem. Rev. – 2011. – Vol. 80. – P. 1115–1133.

References

1. Irie M. Chem. Rev., 2000, 100 (5), 1683–1684.
2. Evans R.A., Hanley T.L., Skidmore M.A., Davis T.P., Such G.K., Yee L.H., Ball G.E., Lewis D.A. Nature Mater., 2005, 4 (3), 249–253.
3. Sekkat Z., Knoll W. Photoreactive organic thin films. San Diego, Academic Press, 2002, 3–38.
4. Wang M., Xu G., Zhang Z., Guo G. Chem. Commun. 2010, 46, 361–376.
5. Papagiannouli I., Iliopoulos K., Gindre D., Sahraoui B., Krupka O., Smokal V., Kolendo A., Couris S. Chem. Phys. Lett. 2012, 554, 107–112.
6. Gust D., Andréasson J., Pischel U., Moore T. A., Moore A. L. Chem. Commun. 2012, 48(14), 1947–1957.
7. Trenor S. R., Shultz A. R., Love B. J., Long T. E. Chem. Rev., 2004, 104(6), 3059–3078.
8. Gindre D., Iliopoulos K., Krupka O., Champigny E., Morille Y., Sallé M. Opt. Lett., 2013, 38(22), 4636–4639.
9. Czaplicki R., Krupka O., Essaidi Z., El-Ghayoury A., Kajzar F., Grote J. G., Sahraoui B. Opt. Express, 2007, 15, 15268–15273.
10. Schulze M., Utecht M., Moldt T., Przyrembel D., Gahl C., Weinelt M., Saalfrank P., Tegeder P. Phys. Chem. Chem. Phys., 2015, 17, 18079–18086.
11. Photochromism: Molecules and Systems, Eds H. Dürr, H. Bouas-Laurent, Elsevier, Amsterdam, 2003.
12. Klajn R. Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 148–184.
13. Smokal V., Czaplicki R., Derkowska B., Krupka O., Kolendo A., Sahraoui B. Synth. Met., 2007, 157, 708–712.
14. Eaton D. Science, 1991, 253, 281–287.
15. Zhang X., Lili H., Paolo S. Nat. Commun. 2016, 7, 11118, 1–14.
16. Nahain A.A., Lee J.E., Jeong J.H., Park S.Y. Biomacromolecules, 2013, 14(11), 4082–4090.
17. Manouras T., Vamvakaki M. Polym. Chem., 2017, 8, 74-96.
18. Basuki S. W., Schneider V., Strunskus T., Elbahri M., Faupel F., ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 11257–11262.
19. Jin G., Prabhakaran M.P., Liao S., Ramakrishna S. J. Photochem. Photobiol. B. 2011, 102(2), 93–101.
20. Osuka A., Fujikane D., Shinmori H., Kobatake S., Irie M. J. Org. Chem., 2001, 66 (11) 3913–3923.
21. Budyka M. F. Org. Photonics Photovolt., 2014, 3, 101–131.
22. Derkowska-Zielinska B., Figà V., Krupka O., Smokal V. Proc. SPIE, 2015, 9652, 965216.
23. Skowronski L., Krupka O., Smokal V., Grabowski A., Naparty M., Derkowska-Zielinska B. Opt. Mater., 2015, 47, 18–23.
24. Budyka M., Potashova N., Gavrishova T., Li V.M. High Energy Chem., 2008, 42, 446–453.
25. Saltiel J., Charlton J. L. Cis-Trans Isomerization of Olefins. In: Rearrangement in Ground and Excited States. Ed. by P. de Mayo. Organic Chemistry: A Series of Monographs, Academic Press, 1980, Vol. 42, Part 3, 25-89.
26. Alfimov M., Fedorova O., Gromov S. J. Photochem. Photobiol. A., 2003, 158, 183–198.
27. Lipunova G.N., Nosova E.V., Trashakhova T.V., Charushin V.N. Russ. Chem. Rev., 2011, 80, 1115–1133.

Надійшла до редколегії 02.05.2020

O. Krupka, PhD,
V. Smokal, PhD,
O. Kharchenko, PhD
oksana_kharchenko@ukr.net,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine
B. Derkowska-Zielinska, D.Sci.,
Nicolaus Copernicus University in Torun, Torun, Poland

OPTICAL AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF POLYMERS BASED ON 2-(4-METHACRYOXYSTYRYL)QUINOLINE

The design and synthesis of new polymer materials with controlled and predictable properties is still a challenge. Photoactive chromophore can be incorporated into a polymer in several different ways: guest-host systems, main chain polymers and side chain polymers. While none of these options are not perfect and each has its advantages and disadvantages. However, the chromophore functionalized polymers were found to be more effective due to: high concentration of the chromophores can be introduced; polymers with chromophore moiety show increased stability of poling induced SHG activity and decrease of the orientation relaxation process; absence of phase separation lessens the scattering losses; such techniques as plasma etching, optically induced index changes, laser ablation, electrical poling can be applied; multilayer phormation assists in easy integration with electronic and optical components.

The principles of design of various molecular photoswitches and logical devices, in particular, those based on the photoisomerization reaction of diarylethylenes have been actively investigated in recent years. Azasubstituted diarylethylenes (DAE) styrylquinolines containing a central double bond and an endocyclic nitrogen atom, have become the subject of interest due to their ability to reversible transformations (photoisomerization and protonation).

In this work, photosensitive polymers were synthesized by radical polymerization of corresponding styrylquinoline derivatives with comonomers methyl methacrylate (MMA) using asobisisobutyronitrile (AIBN) as radical initiator. We present results obtained for thin films of the methacrylic polymers incorporating styrylquinoline side-group as optically active molecule.

Synthesis of 2-(4-methacryloxystyryl)quinolone and 2-(4-methacryloxystyryl)-6-methoxyquinoline was described. The polymers were obtained by free radical polymerization of methacrylic monomers in dimethylformamide with azobisisobutyronitrile as initiator. The products of polymerization were characterized and evaluated by ^{1}HNMR, UV spectroscopy. Glass transition temperatures were characterized by DSC method. It was found 133°C, 110°C, 130°C, 112°C for P1, P1MMA, P2, P2MMA respectively. Their optical and photochemical properties as well as temperature dependence of the photoluminescence of diarylethylenes have been investigated.

Keywords: Styrylquinoline, photoisomerization, photoluminescence, radical polymerization.

О. Крупка, канд. хим. наук,
В. Смокал, канд. хим. наук,
О. Харченко, канд. хим. наук, oksana_kharchenko@ukr.net,
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина
Б. Дерковска-Зеленська, д-р физ.-мат. наук,
Университет Николая Коперника, Торунь, Польша

ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2-(4-МЕТАКРИЛОКСИСТИРИЛ)ХИНОЛИНА

Описан синтез 2-(4-метакрилоксистирил)хинолина и 2-(4-метакрилоксистирил)-6-метоксихинолина. Синтезированные полимеры с диарилэтиленовым фрагментом были получены по свободнорадикальному механизму полимеризации. Полимеризацию проводили в растворе диметилформамида, в качестве инициатора использовали азобисизобутиронитрил. Строение полученых полимеров и исследование их фотохимических свойств проводили с помощью ^{1}Н ЯМР, УФ-спектроскопии. Температуры стеклования были получены методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Ключевые слова: стирилхинолин, фотоизомеризация, фотолюминесценция, радикальная полимеризация.

УДК [548.73+543.421/.424.54-74]:54-386(546.47+547.484.34)
DOI: https://doi.org/10.17721/1728-2209.2020.1(57).16

О. Штоквиш, пров. інж.
olej@meta.ua,
Л. Коваль, канд. хім. наук,
ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна
В. Дьяконенко, канд. хім. наук,
ДНУ НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна
В. Пехньо, д-р хім. наук,
ІЗНХ ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ, Україна

БУДОВА КОМПЛЕКСУ ЦИНКУ З ЦИКЛОГЕКСИЛАЦЕТОАЦЕТАТОМ

Уперше отримано та структурно охарактеризовано біядерний комплекс Zn(II) із циклогексилацетоацетатом складу $[Zn_2(C_{10}H_{15}O_3)_4(C_2H_5OH)_2]$: кристали триклинної сингонії з просторовою групою P-1; a = 7,6530(4), b = 12,2412(8), c = 12,9102(9) Å; α = 90,198(5), β = 101,071(5), γ = 96,937(5) град. За даними ІЧ спектроскопії циклогексилацетоацетат координується до атомів цинку в депротонованій формі бідентатно з утворенням металоциклів хелатного типу. Будова комплексу аналогічна будові раніше одержаних координаційних сполук кобальту й нікелю з циклогексилацетоацетатом.

Ключові слова: цинк, кетоестер, циклогексилацетоацетат, біядерна структура, РСА.

Вступ. Галузі використання β-дикарбонільних сполук металів, зокрема цинку, досить різноманітні, що обумовлює практичний і теоретичний інтерес до цього класу сполук. Так, вони застосовуються як каталізатори деяких органічних реакцій [1], як прекурсори для одержання оксидних плівок і металовмісних покриттів різного призначення [2], в аналітичній хімії, медицині [3]. Дикарбонільні комплекси цинку (переважно β-дикетонати) досліджуються також як люмінесцентні матеріали, інгібітори (в суміші з органічними антиоксидантами) високотемпературного аутоокиснення галогенованих та епоксидних полімерів [4] та інгібітори корозії м'якої сталі [5]. Біс(етилацетоацетато)цинк(II) запатентований як термостабілізуюча присадка вінілгалідних полімерів [6]. Комплекси з β-дикарбонільними лігандами, зокрема й цинку, проявляють високу противірусну активність [7], що особливо актуально в аспекті створення нових ефективних препаратів для хіміотерапії вірусних інфекцій.

Комплекси біометалів з естерами ацетооцтової кислоти та вищих спиртів мають високу розчинність в органічних розчинниках, не містять шкідливих для довкілля й людини елементів, проявляють високі трибологічні властивості у складі модельних мастильних композицій на основі етиллаурату, а отже є перспективними для

© Штоквиш О., Коваль Л., Дьяконенко В., Пехньо В., 2020