

СИНТЕЗ ТА ФОТОХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НОВИХ СТИРИЛХІНОЛІНВМІСНИХ ПОЛІМЕРІВ

В. О. Смокал, О. Г. Харченко*, О. Ю. Колендо

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, вул. Володимирська, 64/13, Київ 01601, Україна

* e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net

В роботі описано синтез метакрилових полімерів зі стирилхіноліновими фрагментами в бічному ланцюзі. Досліджено полімеризаційну здатність одержаних метакрилатів та встановлено кінетичні закономірності у радикальній термоініційованій полімеризації дилатометричним методом. Будову мономерів та полімерів доведено методом ПМР-спектроскопії. Досліджено фотохімічні властивості отриманих полімерів. Показано, що нові полімери здатні до фотоіндукованої транс-цис-ізомеризації.

Ключові слова: радикальна полімеризація, арил(мет)акрилати, фотохімічні властивості, стирилхінолінвмісні полімери.

ВСТУП. Сполуки, що містять хіноліновий фрагмент, широко розповсюджені в медицині, їх можна використовувати як харчові добавки, каталізатори, барвники, а похідні на їхній основі застосовують у нафтохімічній промисловості, електроніці тощо. Хіноліновий фрагмент присутній в багатьох сполуках, що є компонентами біологічно активних засобів, які проявляють протималарійні, протимікробні, антибактеріальні, антидепресантні, протисудомні, протівірусні, протишухлинні, антигіпертензивні властивості. Також на їхній основі успішно створено лікарські засоби, що є інгібіторами тирозинкінази, та проявляють протизапальні та антиоксидантні властивості [1].

Добре відомо, що прогнозування властивостей нових сполук є одним із основ

сучасних синтетичних підходів. Все частіше використання цього підходу дає можливість синтезувати нові молекули з прогнозованими залежностями структура – властивості. Ця робота є продовженням дослідження властивостей нових полімерів зі стирилхіноліновими фрагментами. Оскільки молекули зі стирилхіноліновими частинами класифікують як стильбени, то загальні властивості сполук, що містять стирилхінолін, можуть бути подібними до аналогічних стильбенових сполук.

Стильбенвмісні похідні є перспективними матеріалами для молекулярної електроніки завдяки можливостям створення на їхній основі органічних провідників, фотоперемикачів, органічних дисплеїв або біосенсорів [2]. Більш того, дослідження

перспектив застосування стильбенвмісних похідних продовжується уже понад півстоліття [3]. Нині гетероциклічні аналоги стильбену широко використовують у різних галузях науки і техніки [4].

Як уже було зазначено вище, стирилхіноліни є похідними стильбену, що містять два активних центри – ендциклічний атом азоту та етиленову групу. Таким чином, стирилхіноліни можуть вступати в різноманітні фотохімічні реакції [5–8], тому створення фотоактивних полімерів на основі молекул із комплексом корисних властивостей є одним з актуальних завдань сучасної полімерної хімії. Метакрилові полімери з різними фотоактивними фрагментами в бічному ланцюзі було добре вивчено і їх широко застосовували в багатьох галузях, таких як оптоелектроніка, нелінійна оптика, оптичні матеріали для зберігання даних, біохімічні речовини та медицина. Полімери, що мають фотохромні фрагменти, такі як азо [9], аурони [10], ціннамоїли, халкони, кумарини, спірооксазини, діарилетени та ін., також являють собою значний інтерес завдяки їхнім широким можливостям до застосування в галузях фотолітографії, створенні нелінійно-оптичних матеріалів, рідкокристалічних матеріалів та голографічних елементів [11–15].

Добре відомо, що з усіх типів полімерів поліметилметакрилат (ПММА) має деякі важливі переваги, зокрема задовільну механічну міцність та низьку токсичність. Акрилові полімери широко розповсюджені серед електрооптичних компонентів у різних електричних пристроях для обробки оптичних сигналів, включаючи інтерферометри, оптичні перемикачі, оптичні підсилювачі, генератори, обчислювальні

пристрої [16–18]. Нові полімери зі стирилхіноліновим фрагментом можуть бути перспективними в перелічених галузях застосувань через їхню високоефективну фотоіндуковану транс-цис-транс ізомеризацію.

Метою цієї роботи був синтез нових полімерів із фотохімічними властивостями, аналогічними дослідженій раніше азобензолвмісній похідній [19].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. ПМР-спектри (400 МГц) усіх сполук записано на спектрометрі Mercury(Varian) 400 у диметилсульфоксиді (ДМСО-d₆) відносно тетраметилсилану. Реєстрацію спектрів поглинання одержаних сполук виконували на спектрометрі Perkin-Elmer UV/VIS/NIR Lambda 19 за кімнатної температури.

Методики синтезу похідних на основі 2-стирилхінолінів було описано раніше [20, 21]. Сполуки **1a**, **1b** та **5c**, **5d** було одержано конденсацією Кноєвенагеля з відповідними ароматичними альдегідами протягом 14 годин (для **1a**, **1b**) та 5 годин (для **5c**, **5d**); загальну схему реакції наведено на рис. 1 та рис. 2. Ацилюючи сполуки **1a**, **1b** та **5c**, **5d** хлорангідридом метакрилової кислоти за присутності триетиламіну, було одержано відповідні метакрильні похідні **2a**, **2b** та метакриламідні похідні **6c**, **6d**, які є стійкими за кімнатної температури та розчинні в багатьох органічних розчинниках.

2-(2-(4-Трифторметилфенілетиніл)хінолін-8-ол (**1a**). $T_{пл} = 136$ °С. Вихід 95%. ПМР (400 Гц, ДМСО-d₆), δ , м.ч: 7.10 (д, 1H, Ar-H), 7.23 (д, 1H, Ar-H), 7.38-7.42 (м, 1H, -CH=; м, 1H, Ar-H), 7.60-7.63 (д, 1H, -CH=), 7.65-7.73 (м, 4H, Ar-H; м, 1H, Ar-H), 8.08 (с, 1H, -OH), 8.10-8.12 (д, 1H, Ar-H).

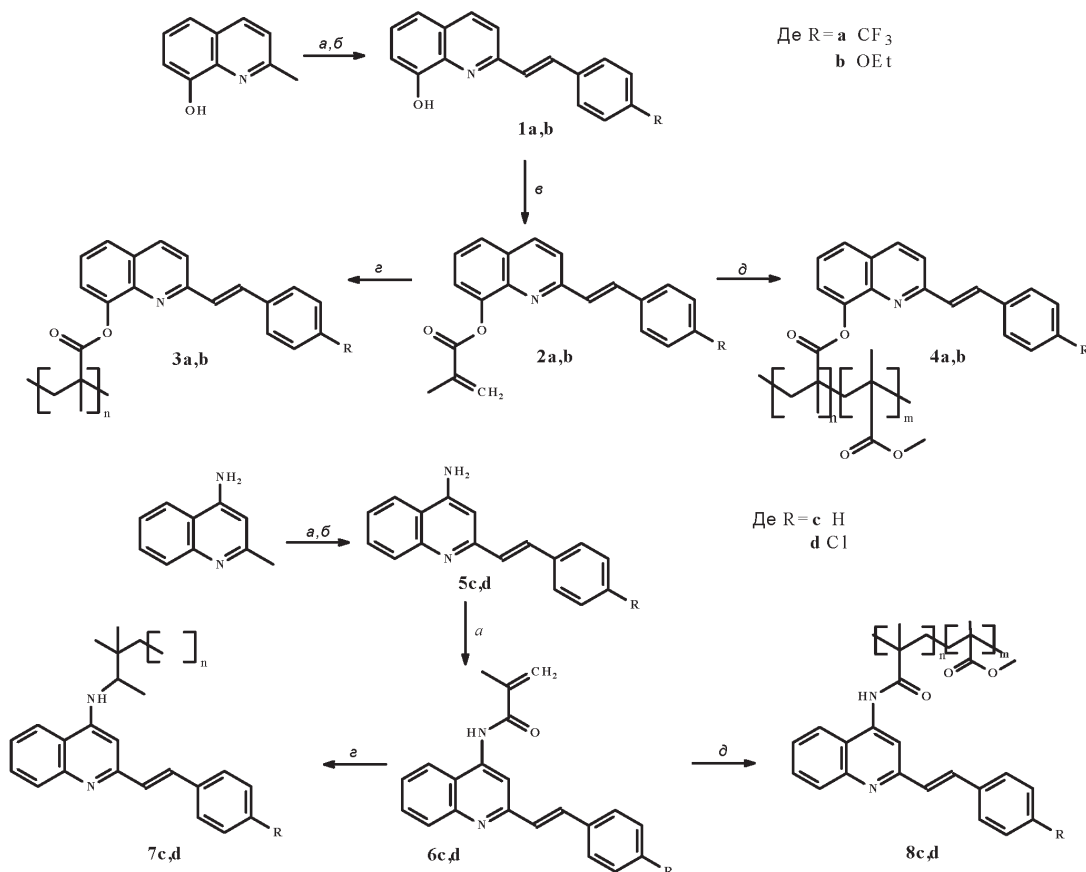


Рис. 1. Схема синтезу та хімічні структури синтезованих стирилхінолінвмісних та аміно-стирилхінолінвмісних похідних. Реагенти та умови: а) Оцтовий ангідрид (Ac_2O), 140°C , R-PhCHO ; б) 1 стадія, етиловий спирт (EtOH), HCl (конц); 2 стадія, EtOH , $(\text{Et})_3\text{N}$; в) диметилформамід (ДМФА), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$, $-5-0^\circ\text{C}$, $(\text{Et})_3\text{N}$; г) ДМФА, 80°C , аргон, 2,2'-азобісізобутиронітрил (АІВН); д) ДМФА, метилметакрилат (ММА), 80°C , аргон, АІВН

Fig.1. Scheme of the synthesis and chemical structures of synthesized styrylquinoline-containing and aminostyrylquinoline-containing derivatives. Reagent and conditions: a) acetic anhydride (Ac_2O), 140°C , R-PhCHO ; b) 1 stage, ethanol (EtOH), HCl (c); 2 stage, EtOH , $(\text{Et})_3\text{N}$; c) dimethylformamide (DMF), $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCl}$, $-5-0^\circ\text{C}$, $(\text{Et})_3\text{N}$; r) DMF, 80°C , argon, 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN); d) DMF, methylmethacrylate (MMA), 80°C , argon, AIBN.

2-(2-(4-Етоксифенілетиніл)хінолін-8-ол (**1b**). $T_{\text{пл}} = 120^\circ\text{C}$. Вихід 75%. ПМР (400 Гц, ДМСО- d_6), δ , м.ч: 1.4 (м, 3H, CH_3), 4.04-4.06 (м, 2H, $-\text{CH}_2-$), 6.9 (д, 2H, Ar-H), 7.0 (д, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.2-7.3 (м, 2H, Ar-H; 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.5 (д, 2H, Ar-H), 7.6 (д, 1H, Ar-H), 7.9 (д, 1H, Ar-H), 8.13-8.15 (д, 1H, Ar-H), 9.09 (с, 1H, $-\text{OH}$).

2-[2-(4-Трифторметил)фенілетиніл]хінолін-8-іл 2-метилпропіл-2-еноат (**2a**). $T_{\text{пл}} = 96^\circ\text{C}$. Вихід 69%. ПМР (400 Гц, ДМСО- d_6), δ , м.ч: 2.40 (с, 3H, $-\text{CH}_3$), 6.04 (с, 1H, $=\text{CH}_2$), 6.72 (с, 1H, $=\text{CH}_2$), 7.37-7.41 (д, 1H, $-\text{CH}=\text{}$), 7.59-7.62 (м, 2H, Ar-H; 1H $-\text{CH}=\text{}$), 7.75-7.79 (м, 7H, Ar-H).

2-[2-(4-Етоксифенілетиніл)хінолін-8-іл-2-метилпропіл-2-еноат (**2b**). $T_{\text{пл}} = 94$ °С. Вихід 51%. ПМР (400 Гц, ДМСО- d_6), δ , м.ч: 1.40 (м, 3H, $-CH_3$), 2.24 (м, 3H, $-CH_3$), 4.04-4.06 (м, 2H, $-CH_2-$), 5.88 (с, 1H, $=CH_2$), 6.57 (с, 1H, $=CH_2$), 6.8 (д, 2H, Ar-H), 7.07-7.11 (д, 1H, $-CH=$), 7.4-7.5 (м, 4H, Ar-H; 1H, $-CH=$), 7.6 (м, 2H, Ar-H), 8.04 (м, 1H, Ar-H).

2-[2-(фенілетиніл)хінолін-4-амін (**5c**). $T_{\text{пл}} = 162$ °С. Вихід 90%. ПМР (400 Гц, ДМСО- d_6), δ , м.ч: 6.5 (с, 2H, $-NH_2$), 6.8 (с, 1H, Het), 7.17-7.19 (д, 1H, $=CH-$), 7.27-7.31 (м, 1H, Het; 1H, Ar-H), 7.35-7.4 (д, 2H, Ar-H), 7.54 (т, 1H, Het), 7.6-7.63 (м, 1H, $=CH-$; 2H, Ar-H), 7.76(д, 1H, Het), 8.05 (д, 1H, Het).

2-[2-(4-Хлорофенілетиніл)хінолін-4-амін (**5d**). $T_{\text{пл}} = 210$ °С. Вихід 80%. ПМР (400 Гц, ДМСО- d_6), δ , м.ч: 6.8 (с, 1H, Het), 6.9 (с, 2H, $-NH_2$), 7.26 (д, 1H, $=CH-$), 7.36 (т, 1H, Het), 7.44 (д, 2H, Ar-H), 7.6-7.63 (м, 1H, $=CH-$; 1H, Het), 7.71 (д, 2H, Ar-H), 7.76 (д, 1H, Het), 8.12 (д, 1H, Het).

2-[2-фенілетиніл)хінолін-4-іл-2-метил-2-пропенамід (**6c**). $T_{\text{пл}} = 130$ °С. Вихід 50%. ПМР (400 Гц, ДМСО- d_6), δ , м.ч: 2.07 (с, 3H, $-CH_3$), 5.55 (с, 1H, $=CH_2$), 6.0 (с, 1H, $=CH_2$), 7.2 (д, 1H, $=CH-$), 7.35 (т, 1H, Ar-H), 7.41-7.45 (м, 1H, $=CH-$; 2H, Ar-H), 7.57 (т, 1H, Het), 7.68-7.72 (м, 2H, Ar-H; 1H, Het), 7.7(с, 1H, Het), 7.89 (д, 1H, Het), 8.06 (д, 1H, Het), 10.01 (с, 1H, NH).

2-[2-(4-Хлорофенілетиніл)хінолін-4-іл-2-метил-2-пропенамід (**6d**). $T_{\text{пл}} = 145$ °С. Вихід 80%. ПМР (400 Гц, ДМСО- d_6), δ , м.ч: 2.19 (с, 3H, $-CH_3$), 5.69 (с, 1H, $=CH_2$), 6.0 (с, 1H, $=CH_2$), 7.36-7.41 (м, 2H, Ar-H; 1H, $=CH-$), 7.53-7.58 (м, 1H, Het; 2H, Ar-H), 7.65-7.7 (м, 1H, Het; 1H, $=CH-$), 7.77 (д, 1H, Het), 8.12 (д, 1H, Het), 8.6 (с, 1H, NH), 8.67 (с, 1H, Het).

Полімеризація. У наведеній роботі синтезовано полімери зі стирилхіноліновим фрагментами в боковому ланцюзі, що містять різні замісники у р-положенні ароматичного кільця. Гомополімери та кополімери з ММА (1:3) синтезовано шляхом вільнорадикальної термоініційованої полімеризації. Досліджено полімеризаційну здатність і встановлено кінетичні параметри для сполук **2a**, **2b** та **6c**, **6d** під час проходження термоініційованої гомополімеризації. Полімеризацію проводили для 10 %-розчинів мономерів у ДМФА за 80 °С в атмосфері аргону з 1 % АІБН. Контракції визначали за допомогою катетометра КМ-6, конверсію – гравіметрично. Полімери висаджували в метанол. Очищення здійснювали шляхом кількарязового переосадження з ДМФА в метанол. Полімери висушували у вакуумі за температури 30 °С упродовж 10 год. Загальна схема синтезу та одержані стирилхінолінвісні полімери наведено на рисунках 1–2 (г, д). Кополімеризацію сполук **2a**, **2b** та **6c**, **6d** із ММА було проведено за описаних вище умов, мольне співвідношення вихідних мономерів складало 1:3.

За кінетичними кривими розраховано швидкості росту та сумарні константи гомополімеризації (табл.1)

Як і очікували, для всіх нових мономерів швидкість полімеризації була вищою, ніж для ММА та фенілметакрилату (ФМА) через вплив замісника в р-положенні в ароматичному кільці стирилхінолінового фрагменту. Крім цього, швидкість полімеризації збільшувалася за рахунок посилення донорного ефекту замісника. Встановлено, що швидкість полімеризації для **2b** вища, ніж для мономера **2a**. Можна припустити, що зменшення швидкості полімеризації відбувається

ся за рахунок замісника, що проявляє електроакцепторні властивості та може бути пасткою для вільних радикалів. Кінетичні криві радикальної гомополімеризації **2a**,

2b, **6c**, **6d** наведено на рис. 3. Показано, що швидкість полімеризації для нових мономерів стирихіноліну вища, ніж для PhMA, та в 2–13 разів вища, ніж для MMA.

Таблиця 1
Table 1.

Кінетичні параметри термоініційованої радикальної полімеризації 10%-розчинів мономерів (80°C, 1% АІВН, аргон)

Kinetic parameters of thermally initiated radical polymerization of 10% monomer solutions (80°C, 1% AIBN, argon).

Мономер	Вихід за 4 години, %	$V_p \times 10^4$, моль/л ¹ ×с ⁻¹	$K_\Sigma \times 10^3$, моль/л ¹ ×с ⁻¹
2a	47	3,72	1,13
2b	77	7,36	2,10
6c	49	1,40	6,86
6d	55	5,0	2,84
MMA	33	1,08	0,51
PhMA	–	0,52	1,10

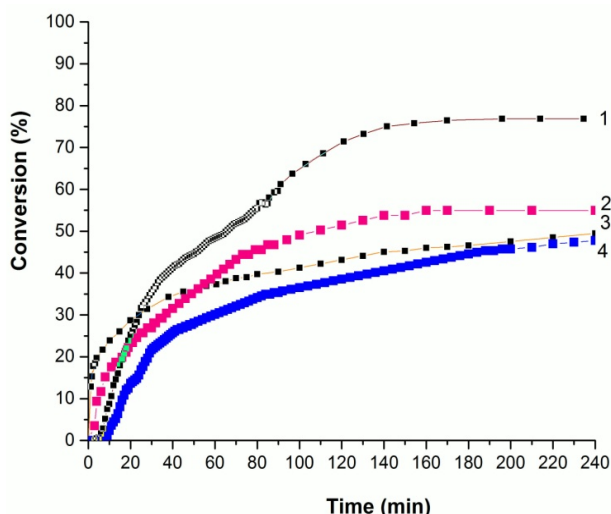


Рис. 2. Кінетичні криві радикальної полімеризації 10 % розчинів мономерів у ДМФА (80°C, 1% АІВН, аргон): 1 – **2b**; 2 – **6d**; 3 – **6c**; 4 – **2a**

Fig. 2. Kinetic's curves of radical polymerization for 10 % solutions of monomers in DMF (80°C, 1% AIBN, argon): 1 – **2b**; 2 – **6d**; 3 – **6c**; 4 – **2a**.

У попередніх роботах детально досліджено фотохімічні та спектральні властивості похідних стирилхіноліну; встановлено, що для стирилхінолінвмісних похідних при опроміненні УФ-світлом відбувається процес транс-цис-фотоізомеризації. Фотоізомеризація проходить із високими квантовими виходами в нейтральній і протонованих формах, а також спостерігаємо батохромні зсуви смуг поглинання в кислих середовищах [22, 23].

Нормалізовані спектри поглинання полімерів 1 – **7c**, 2 – **7d**, 3 – **3a**, 4 – **3b** наведено на рис. 4. Можна помітити, що в наведених спектрах поглинання існує інтенсивна смуга поглинання, яку відносять до π - π^* переходу кон'югованої системи. Максимум поглинання на ділянці 315–325 нм характерний для стильбенової групи, тоді як плече близько 340 нм можна віднести до хінолінового кільця молекули.

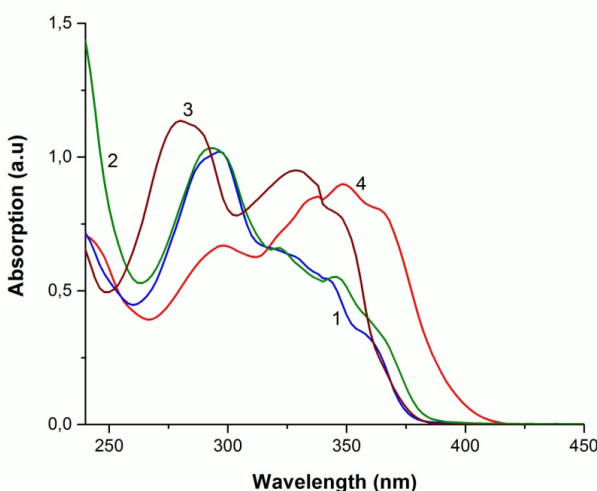


Рис. 3. Спектри поглинання в ТГФ розчинів полімерів: 1 – 7c, 2 – 7d, 3 – 3a, 4 – 3b

Fig. 3. Absorption spectra of polymer solutions in THF: 1 – 7c, 2 – 7d, 3 – 3a, 4 – 3b.

Для ілюстрації процесу фотоізомеризації під час УФ-опромінення було досліджено зміни спектрів поглинання сполуки 3a рис. 5.

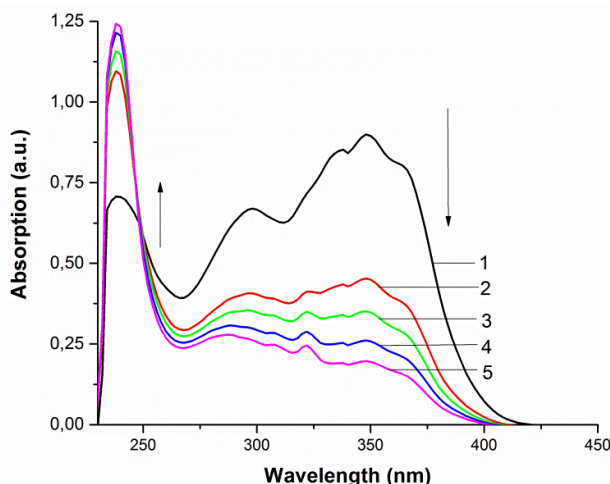


Рис. 4. Спектри поглинання розчину 3a в ТГФ при УФ-опроміненні: 1 – 0 с; 2 – 11 с; 3 – 22 с; 4 – 42 с; 5 – 72 с

Fig. 4. Absorption spectra of 3a solution in THF at UV irradiation: 1 – 0 s; 2 – 11 s; 3 – 22 s; 4 – 42 s; 5 – 72 s.

Під час опромінення спостерігаємо зменшення інтенсивності поглинання в діапазоні 279–390 нм та збільшення інтенсивності поглинання при 233–247 нм з ізобестичною точкою при 249 нм. Підтвердженням повної незмінності протікаючого процесу можуть бути наявність ізобестичної точки та збільшення інтенсивності максимумів поглинання внаслідок опромінення. Зміни в спектрах поглинання спостерігаємо при опроміненні за 20°C УФ-лампю з довжиною хвилі опромінення 365 нм. Початкові спектри належать до транс-ізомерів, а кінцеві – до фотостаціонарних станів PS_{365} , що складається з суміші транс- і цис-ізомерів.

ВИСНОВКИ. Розроблено шляхи синтезу стирилхінолінових похідних та мономерів на їхній основі. Синтезовано та досліджено нові метакрилові полімери зі стирилхіноліновим фрагментом у боковому ланцюзі, досліджено здатність сполук зі стирилхіноліновим фрагментом до фотоізомеризації під дією УФ-опромінення. Кінетику термоініційованої гомополімеризації за радикальним механізмом для нових мономерів 2a, 2b, 6c, 6d досліджено дилатометричним методом. Результати дослідження спектрів поглинання синтезованих полімерів доводять, що оптично активний стирилхіноліновий фрагмент у полімерах зберігається, таким чином фотохімічні властивості нових полімерів відповідатимуть властивостям стирилхінолінвмісних сполук. Встановлено, що введення електродонорних груп у стирилхіноліновий фрагмент призводить до батохромного зсуву спектру поглинання. Зміни максимумів поглинання під час опромінення УФ-світлом сполуки 3a демонструють проходження фотоіндукованої транс-цис-ізомеризації. З отриманих та

представлених результатів можна зробити висновок, що полімери зі стирилхіноліновим та іміностирилхіноліновим фрагментом можна розглядати як перспективні матеріали для створення на їхній основі матеріалів, які потребують фоточутливості в певному діапазоні довжин хвиль.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми «Гібридні наносистеми на основі “smart”-полімерів для біотехнологій та медицини», державний реєстраційний номер: 0122U001818.

SYNTHESIS AND PHOTOCHEMICAL PROPERTIES OF NEW STYRYLQUINOLINE-CONTAINING POLYMERS.

V. O. Smokal, O.G. Kharchenko,
O. Yu. Kolendo*

*Taras Shevchenko National university of Kyiv,
Volodymyrska St. 64/13, Kyiv, 01601, Ukraine
* e-mail: oksana_kharchenko@ukr.net*

Compounds 1a, 1b and 5c, 5d were obtained by Knoevenagel condensation with the corresponding aromatic aldehydes during 14 hours. The new methacrylic monomers with styrylquinoline containing moiety were synthesized by reaction the alcohols with methacryloyl chloride. Polymers were synthesized by free radical polymerization. Polymerization ability was investigated and kinetic parameters were determined for compounds 2a, 2b and 6c, 6d during thermoinitiated homopolymerization. Polymerization was carried out for

10% solutions of monomers in DMF at 80 °C in argon atmosphere with 1% AIBN. Polymers were characterized by ¹HNMR spectroscopy. The speed of polymerization of all new monomers was higher than for MMA and phenyl methacrylate due to the effect of the substituent in the p-position of the aromatic ring of the styrylquinoline fragment. In addition, the speed of polymerization increased due to the donor effect of the substituent. It was established that the speed of polymerization for 2b is higher than for monomer 2a. It is possible that decrease in the speed of polymerization occurs due to the substituent, which exhibits electron-accepting properties and can be a trap for free radicals. The results of photochemical and optical activities of the corresponding polymers are presented. Investigations of the absorption spectra of the synthesized polymers prove that the optically active styrylquinoline fragment in the polymers is preserved. Thus the photochemical properties of the new polymers will correspond to the properties of styrylquinoline-containing compounds. It was established that the introduction of electron-donating groups in the styrylquinoline fragment leads to a bathochromic shift of the absorption spectrum. Changes in absorption maxima during UV irradiation of compound 3a demonstrate photoinduced trans-cis isomerization. From the obtained and presented results, it can be concluded that polymers with styrylquinoline and iminostyrylquinoline fragments can be considered as promising materials for creating materials based on them that require photosensitivity in a certain range of wavelengths.

Keywords: radical polymerization; aryl-(meth)acrylates; photochemical property; styrylquinoline containing polymers.

ЛІТЕРАТУРА

1. Narwal S., Kumar S., Verma P.K. Synthesis and therapeutic potential of quinoline derivatives. *Res Chem Intermed*, 2017. 43. P. 2765–2798. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2794-2>
2. Liao L., Li Y. et al. STM investigation of the photoisomerization and photodimerization of stilbene derivatives on HOPG surface. *J Phys Chem. C.*, 2014. 118. P. 15963–15969. <https://doi.org/10.1021/jp505511e>
3. Grad M.E., Simu G.M. et al. Synthesis and colour assessment of some new stilbene azo dyes. *Rev Roum Chim.* 2008. 53 (2). P. 107–111.
4. Budyka M., Oshkin I. Comparative semiempirical and DFT study of styrylnaphthalenes and styrylquinolines and their photocyclization products. *Int J Quantum Chem.*, 2011. 111. P. 3673–3680 <https://doi.org/10.1002/qua.22797>
5. Gulakova E.N. et al. Regiospecific C-N photocyclization of 2-styrylquinolines. *J Org Chem.*, 2014. 79 (12). P. 5533–5537. <https://doi.org/10.1021/jo500696n>
6. Budyka M.F. et al. The effect of substituents in the styryl moiety on the photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives. *High Energy Chemistry*, 2010. 44 (5). P. 404–411. <https://doi.org/10.1134/S0018143910050097>
7. Oshkin V., Budyka M. Quantum_chemical study of the photoisomerization and photocyclization reactions of styrylquinolines: potential energy surfaces. *High Energy Chemistry*, 2010. 44 (6) P. 472–481. <https://doi.org/10.1134/S0018143910060044>
8. Walko M. Molecular and biomolecular switches, Dissertation, University of Groningen. 2009.
9. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Bii-tseva A. et al. Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films. *Appl Surf Sci.*, 2017. 421. P. 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.080>
10. Waszkowska K., Krupka O., Kharchenko O., Figà V., Smokal V., Kutsevol N., Sahraoui B., Influence of ZnO nanoparticles on nonlinear optical properties. *Applied Nanoscience*, 2020. 12. P. 4977–4982. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01373-3>
11. Krupka O., Smokal V., Derkowska-Zielinska B., et al. Optical and photochemical properties of diarylethylenes. *Proceedings of SPIE*, 2017. 10440. 104400C. <https://doi.org/10.1117/12.2278118>
12. Derkowska-Zielinska B., Krupka O., Smokal V. et al. Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Mol Cryst Liq Cryst.*, 2016. 639. P. 87–93. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585>
13. Smokal V., Czaplicki R., Derkowska B. et al. Synthesis and study of nonlinear optical properties of oxazolone containing polymers. *Synth Met.*, 2007. 157 (18–20). P. 708–712. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.07.006>
14. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Sypniewska M. et al. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application. *Opt Mater.*, 2018. 85. P. 391–398. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.008>
15. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Kozłowski T. et al. Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes. *Opt Mater.*, 2015. 49. P. 325–329. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.001>
16. Derouiche Y., Koynov K. et al. Optical, electro-optical, and dielectric properties of acrylic tripropyleneglycol based polymer network systems including. LCs. *Mol Cryst Liq Cryst.*, 2012. 561 (1). P. 124–135. <http://doi.org/10.1080/15421406.2012.687149>
17. Palessonga D. et al. Tuning of microwave and

- optical properties of the electro-optic polymer PMMA-DR1 by loading with SiC nanoparticles for optimization of photonic microwave components. *23rd Telecommunications Forum Telfor (TELFOR), Belgrade*, 2015. P. 532–535. <http://doi.org/10.1109/TELFOR.2015.7377523>
- Najjar R., Bigdeli E. Synthesis of novel core-shells of PMMA with coumarin based liquid crystalline side chains and PMMA shell as electro-optical materials. *European Polymer Journal*, 2018. 104. P. 36–146. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.05.012>
 - Fedus K., Smokal V. et al. Synthesis and non-resonant nonlinear optical properties of push-pull side-chain azobenzene polymers. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*, 2011 1. P. 1–13. <https://doi.org/10.1142/S021886351100584X>
 - Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolendo A. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline – containing polymers. *Mol Cryst Liq Cryst.*, 2016. 1. P. 71–77. <https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1255516>
 - Barberis V., Mikroyannidis J. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synth Met.*, 2006. 156. P. 865–871. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.05.007>
 - Budyka M. et al. Reconfigurable molecular logic gate in polymer film. *J Mater Chem.*, 2009. 19, P. 7721–7724.
 - Galiazzo, G. et al. *Gazz. Chim. Ital.* 1990. 120, 581 p.
 - Liao L., Li Y. et al. STM investigation of the photoisomerization and photodimerization of stilbene derivatives on HOPG surface. *J Phys Chem C*. 2014. 118: 15963–15969. <https://doi.org/10.1021/jp505511e>
 - Grad M.E., Simu G.M. et al. Synthesis and colour assessment of some new stilbene azo dyes. *Rev Roum Chim.* 2008. 53 (2): 107–111.
 - Budyka M., Oshkin I. Comparative semiempirical and DFT study of styrylnaphthalenes and styrylquinolines and their photocyclization products. *Int J Quantum Chem.* 2011. 111: 3673–3680 <https://doi.org/10.1002/qua.22797>
 - Gulakova E.N. et al. Regiospecific C-N photocyclization of 2-styrylquinolines. *J Org Chem* 2014. 79 (12): 5533–5537. <https://doi.org/10.1021/jo500696n>
 - Budyka M.F. et al. The effect of substituents in the styryl moiety on the photocyclization of 4-styrylquinoline derivatives. *High Energy Chemistry*. 2010. 44 (5): 404–411. <https://doi.org/10.1134/S0018143910050097>
 - Oshkin V., Budyka M. Quantum_chemical study of the photoisomerization and photocyclization reactions of styrylquinolines: potential energy surfaces. *High Energy Chemistry*. 2010. 44 (6): 472–481. <https://doi.org/10.1134/S0018143910060044>
 - Walko M. Molecular and biomolecular switches, Dissertation, University of Groningen. 2009
 - Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Bii-tseva A. et al. Optical characterization of heterocyclic azo dyes containing polymers thin films. *Appl Surf Sci.* 2017. 421: 361–366. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.080>
 - Waszkowska K., Krupka O., Kharchenko O., Figà V., Smokal V., Kutsevol N., Sahraoui B., Influence of ZnO nanoparticles on nonlinear optical properties. *Applied Nanoscience*. 2020. 12: 4977–4982. <https://doi.org/10.1007/s13204-020-01373-3>

REFERENCES

- Narwal S., Kumar S., Verma P.K. Synthesis and therapeutic potential of quinoline derivatives. *Res Chem Intermed.* 2017. 43: 2765–2798. <https://doi.org/10.1007/s11164-016-2794-2>

11. Krupka O., Smokal V., Derkowska-Zielinska B., et al. Optical and photochemical properties of diarylethylenes. *Proceedings of SPIE*. 2017. 10440: 104400C.
<https://doi.org/10.1117/12.2278118>
12. Derkowska-Zielinska B., Krupka O., Smokal V. et al. Optical properties of disperse dyes doped poly(methyl methacrylate). *Mol Cryst Liq Cryst*. 2016. 639: 87–93.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1254585>
13. Smokal V., Czaplicki R., Derkowska B. e al. Synthesis and study of nonlinear optical properties of oxazolone containing polymers. *Synth Met*. 2007. 157 (18–20): 708–712.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2007.07.006>
14. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Sypniewska M. et al. Functionalized polymers with strong push-pull azo chromophores in side chain for optical application. *Opt Mater*. 2018. 85: 391–398.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.09.008>
15. Derkowska-Zielinska B., Skowronski L., Kozlowski T. et al. Influence of peripheral substituents on the optical properties of heterocyclic azo dyes. *Opt Mater*. 2015. 49: 325–329.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2015.10.001>
16. Derouiche Y., Koynov K. et al. Optical, electro-optical, and dielectric properties of acrylic tripropyleneglycol based polymer network systems including. LCs. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2012. 561 (1): 124–135.
<http://doi.org/10.1080/15421406.2012.687149>
17. Palessonga D. et al. Tuning of microwave and optical properties of the electro-optic polymer PMMA-DR1 by loading with SiC nanoparticles for optimization of photonic microwave components. *23rd Telecommunications Forum Telfor (TELFOR), Belgrade*. 2015. 532–535.
<http://doi.org/10.1109/TELFOR.2015.7377523>
18. Najjar R., Bigdeli E. Synthesis of novel core-shells of PMMA with coumarin based liquid crystalline side chains and PMMA shell as electro-optical materials. *European Polymer Journal* 2018. 104: 36–146.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.05.012>
19. Fedus K., Smokal V. et al. Synthesis and non-resonant nonlinear optical properties of push-pull side-chain azobenzene polymers. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials*. 2011 1: 1–13.
<https://doi.org/10.1142/S021886351100584X>
20. Kharchenko O., Smokal V., Krupka A., Kolen-do A. Design, synthesis, and photochemistry of styrylquinoline – containing polymers. *Mol Cryst Liq Cryst*. 2016. 1: 71–77.
<https://doi.org/10.1080/15421406.2016.1255516>
21. Barberis V., Mikroyannidis J. Synthesis and optical properties of aluminum and zinc quinolates through styryl substituent in 2-position. *Synth Met*. 2006. 156: 865–871.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2006.05.007>
22. Budyka M. et al. Reconfigurable molecular logic gate in polymer film. *J Mater Chem*. 2009. 19, 7721–7724.
23. Galiazzo, G. et al. *Gazz. Chim. Ital*. 1990. 120, 581.

Стаття надійшла 07.06.2022.