



ПЛОВДИВСКИ УНИВЕРСИТЕТ „ПАИСИЙ  
ХИЛЕНДАРСКИ”

 Химически Факултет

Катедра Органична химия

# ДИПЛОМНА РАБОТА

за получаване на образователно-квалификационна степен „Бакалавър“

на тема:

Синтез, спектрално и структурно изследване на стирилхинолиниеве багрило с  
обемист противойон и потенциални нелинейни оптични свойства

Дипломант: Лиляна Делевска

Специалност: Химия с маркетинг

Фак. № 2105111003

Научни ръководител: доц. д-р Мина Михайлова Тодорова

гл. ас. д-р Галя КостадиноваТончева

Научен консултант: докторант Михаела Стоянова Стоянова

Пловдив

2025 година

## **СЪДЪРЖАНИЕ**

|             |                              |           |
|-------------|------------------------------|-----------|
| <b>I.</b>   | <b>УВОД</b>                  | <b>3</b>  |
| <b>II.</b>  | <b>ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ</b>         | <b>4</b>  |
| <b>III.</b> | <b>ЛИТЕРАТУРАТУРЕН ОБЗОР</b> | <b>5</b>  |
| <b>IV.</b>  | <b>РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ</b> | <b>23</b> |
| <b>V.</b>   | <b>ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ</b>  | <b>48</b> |
| <b>VI.</b>  | <b>ИЗВОДИ</b>                | <b>51</b> |
| <b>VII.</b> | <b>ЛИТЕРАТУРА</b>            | <b>52</b> |

## I. УВОД

Дизайнът на нелинейни оптични (НЛО) материали е във фокуса на съвременните изследвания не само поради възможните многобройни приложения в различни области на високите технологии, като телекомуникации, информационни технологии и оптично съхранение на данни, но и поради техните биологични приложения за белязване на обекти като ДНК, РНК, белтъци и др.; във фотодинамичната терапия и поради техния широк спектър на антимикробна активност и умерена цитотоксичност.

Нелинейната оптика разглежда взаимодействието на приложеното електромагнитно поле с различни материали, в резултат на което се генерира ново електромагнитно поле, което се различава по честота, фаза, поляризация или посока от началното поле. Повечето от молекулните вещества, които притежават високи стойности на първата хиперполяризуемост  $\beta$ , се състоят от спрегната  $\pi$ -система, към която са прикрепени донорни и акцепторни части (D- $\pi$ -A). Линеините оптични свойства на тези диполярни молекули се характеризират с ниско енергитични преходи на пренос на заряда.

Причината за голямата нелинейна оптична възприемчивост на тези материали се дължи на възможността за силна поляризуемост на  $\pi$ -електронния облак при тези системи. Голямото отместване на заряда при прилагане на малки електрични полета води до нелинеен отклик на средата и следователно до модулация на нейният коефициент на пречупване. Предизвиканата по такъв начин поляризация има чисто електронна природа, което е предпоставка за възникване изключително бързи нелинейни оптични процеси.

Дизайнът на НЛО-фори включва варирането на разнообразни електронобогати и електронодефицитни хетероцикли в двата противоположни края на  $\pi$ -спрегната система, както и вариране на противойона, придружаващ заредения хромофор. А това допринася за модифициране на подредбата в кристалната решетка и получаването на нецентросиметрична подредба на полярни структури, в резултат на което се постигат високи стойности на НЛО ефектите.

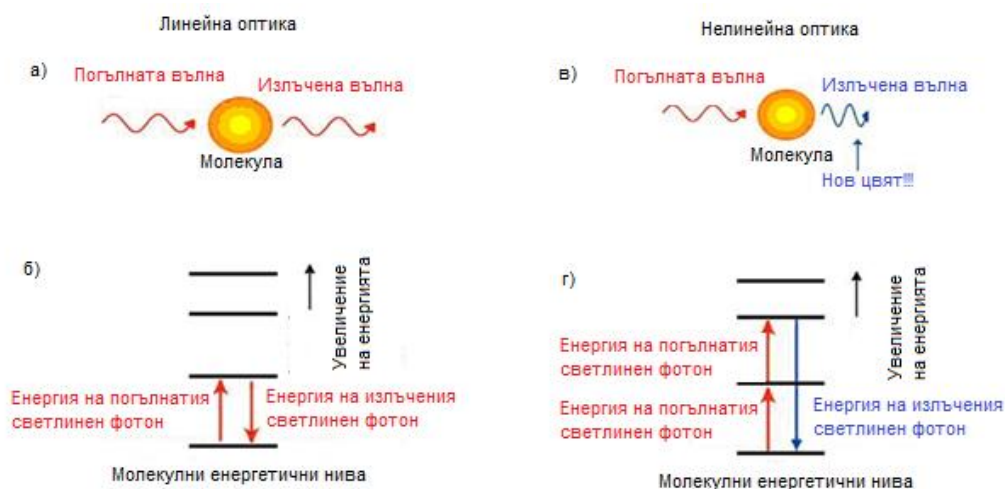
## II. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Целта на дипломната работа е да се получи стирилхинолиниев багрило с обемист противойон и потенциална нелинейна оптична активност. Изпълнението на тази цел изисква изпълнението на определени задачи, формулирани по следния начин:

1. Синтез на стирилхинолиниев багрило с обемист противойон;
2. Изследване на багрилото чрез спектрални методи за анализ ( $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$  –ЯМР спектроскопия и ИЧ-спектроскопия).
3. Структурни изследвания:
  - Отглеждане на монокристали от багрилото;
  - Определяне на молекулната и кристална структура на багрилото;
  - Определяне на структурни параметри, свързани с потенциалната нелинейна оптична активност на молекулно ниво (планарност и параметър B<sub>LA</sub>).
4. Термични анализи

### III. ЛИТЕРАТУРЕН ОБЗОР

Нелинейната оптика (НЛО) представлява дял от оптиката, който се занимава с изучаването на процесите на разпространение на светлината в среди с *нелинейни свойства*. В тези среди диелектричната поляризация  $\mathbf{P}$  не зависи линейно от електричното поле  $\mathbf{E}$  на светлинната вълна. Такъв тип нелинейно поведение обикновено се проявява при изключително висока светлинна интензивност, каквато се постига например с лазери. Нелинейната оптика разглежда взаимодействието между едно или повече електромагнитни (светлинни) полета и даден материал, в резултат на което се генерира ново светлинно поле с различна фаза, честота, поляризация или посока на разпространение спрямо първоначалното (вж. фигура 1) [1,2].



**Фигура 1.** а) и б) *Линејна оптика*; а) Молекулата се възбужда от светлинна вълна, която трепти при дадена честота, след което излъчва вълна със същата честота; б) Този процес може да се представи, като се покаже погълщането на светлинната вълна при възбуждане на молекулата от основното състояние до по-високи енергетични нива (възбудени състояния), след което излъчва фотон при едни и същи честоти; в) и г) *Нелинейна оптика*; в) Молекулата се възбужда от светлинна вълна, трептяща при различни честоти, след което излъчва вълни с тези нови честоти; г) Този процес може да се представи, като се покаже погълщането на светлинната вълна при възбуждане на

молекулата от основното състояние до по-високи енергетични нива (възбудени състояния), след което излъчва при нови честоти [3].

Интензитетът на светлината, която пада върху дадена среда, е пропорционален на квадрата на амплитудата  $E$  на нейното електрично поле. Променливото електрично поле на светлинната вълна предизвиква преместване на електрически заредените частици в средата – като диполи, йони, атомни ядра и електрони – с което се създава индуциран електрически диполен момент. Сумарният индуциран диполен момент в единица обем се нарича поляризация  $P$ .

В оптично линейните среди поляризацията  $P$  е правопрпорционална на електричното поле  $E$ . За разлика от тях, при оптично нелинейните материали тази линейна зависимост не се запазва, което води до проявата на различни нелинейно-оптични (НЛО) ефекти, като например удвояване и утрояване на честотата на светлината, както и други нелинейни явления. [4,5].

В оптично линейните среди, както и в случаите когато приложеното електрично поле е с по-ниска интензивност от вътрешноатомните електрични полета на материала, средата реагира линейно на това поле. Това означава, че електроните в средата отговарят по линеен начин на хармонично променящото се електрично поле. Линеиният отклик се изразява чрез хармоничен потенциал, който описва преместването на заредените частици (главно електрони), като резултат от което възниква индуциран диполен момент  $\mu_i$ . При слабо поле този диполен момент е правопрпорционален на приложеното електрично поле  $E$ . Тази линейна зависимост се изразява с уравнение 1, където  $\alpha$  представлява молекулната поляризуемост на съответните молекули или атоми [7].

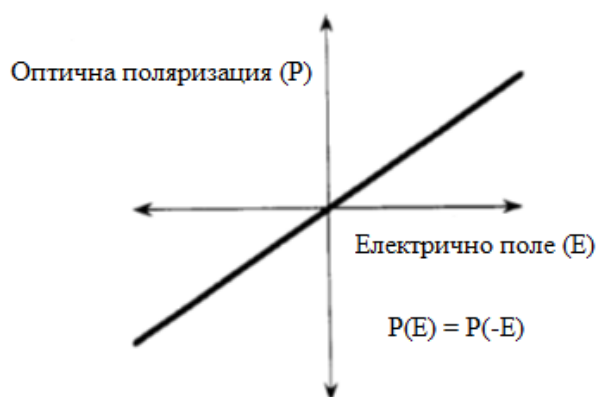
$$\mu_i = \alpha \cdot E \quad (1)$$

Сборът от всички диполни моменти в единица обем на дадена среда се нарича електрична поляризация  $P$ . При линейни среди съществува пряка зависимост между поляризацията  $P$  и интензивността на електричното поле, която се описва с уравнение (2). В това уравнение коефициентът на пропорционалност е линейната електрическа възприемчивост  $\chi(1)$  [7]. Така макроскопската поляризация  $P$  количествено се определя като функция от възприемчивостта на средата  $\chi^{(1)}$ , както е показано в уравнение (2).

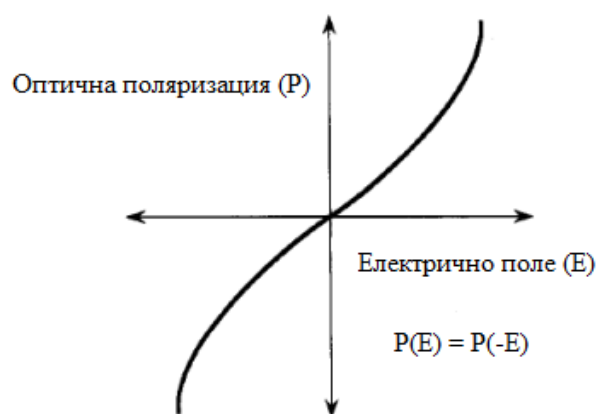
$$\mathbf{P} = \chi^{(1)} \mathbf{E} \quad (2)$$

Линейната възприемчивост  $\chi^{(1)}$  описва оптичните свойства на средата от първи порядък и характеризира нейния линеен отклик спрямо електричното поле.

При слабо електрично поле индуцираната поляризация  $\mathbf{P}$  е правопрпорционална на приложеното поле, както е илюстрирано на фигура 2а [6]. Диелектричната поляризация  $\mathbf{P}$  възниква в резултат на локалния отклик на средата към външното електрично въздействие.



а) Характеристика на оптичната поляризация в линейно отговаряща среда [6]



б) Характеристика на оптичната поляризация в центросиметрично отговаряща среда [6].



с) Характеристика на оптичната поляризация в нецентросиметрично отговаряща среда [6].

### Фигура 2. Оптична поляризация в различни среди

Нелинейните оптични ефекти възникват тогава, когато амплитудата на електромагнитното поле е съизмерима с вътрешномолекулните и вътрешноатомните електрични полета на средата. Такива ефекти обикновено се проявяват при много висок интензитет на електромагнитното излъчване, както и при наличие на кохерентност и монохроматичност на светлината – характеристики, типични за лазерните източници [8,9]. Произходът на тези ефекти е свързан с нелинейната зависимост на вектора на поляризация  $\mathbf{P}$  от електричното поле  $\mathbf{E}$ . Нелинейната поляризация може да бъде представена чрез разлагане по степените на електричното поле, като макроскопската поляризация  $\mathbf{P}$  се описва като функция от приложеното поле, съгласно уравнение (3) [10,11]:

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}^{(1)} + \mathbf{P}^{(2)} + \mathbf{P}^{(3)} = \chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \dots, \quad (3)$$

където  $\chi^{(1)}$ ,  $\chi^{(2)}$  и  $\chi^{(3)}$  са коефициенти.

$\chi^{(2)}$  - нелинейна възприемчивост от втори порядък;

$\chi^{(3)}$  - нелинейна възприемчивост от трети порядък.

На фигури 2b и 2c е показан нелинейният отклик на средата в два различни случая – съответно при центросиметрична и нецентросиметрична нелинейна среда [6]. Както се вижда от фигура 2b, поляризацията при положително електрично поле  $\mathbf{P}(+\mathbf{E})$  съвпада с тази при отрицателно поле  $\mathbf{P}(-\mathbf{E})$ . Това поведение отразява симетрията на центросиметричната

среда и води до важна особеност – при разлагането на поляризацията по степени на  $\mathbf{E}$  в такива среди отсъстват членовете с четна степен, като например  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(4)}$  и т.н., които се анулират:  $\chi^{(2)} = 0$ ,  $\beta = 0$  [6,12].

На фигура 2с е илюстрирана нелинейната поляризация, индуцирана в нецентросиметрични материали, при която  $\mathbf{P}(+\mathbf{E}) \neq \mathbf{P}(-\mathbf{E})$ . Както се вижда от уравнение (3), откликът от втори порядък, описван чрез  $\chi^{(2)}$ , е различен от нула само в среди с нецентросиметричност, т.е. когато поляризацията при положително и отрицателно електрично поле не съвпада [6].

С цел да се отчете векторният характер както на електричното поле, така и на поляризацията  $\mathbf{P}$ , уравнение (3) се представя с уравнение (4):

$$\mathbf{P} = \Sigma \chi^{(1)}_{ij} \mathbf{E} + \Sigma \chi^{(2)}_{ijk} E^2 + \Sigma \chi^{(3)}_{ijkl} E^3, \quad (4)$$

където  $i, j, k$  и  $l$  са макроскопските оси на материала.

На молекулярно ниво макроскопските възприемчивости  $\chi^{(n)}$  от уравнение (4) се заменят с молекулни поляризуемости от  $n$ -ти ред –  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т.н., както е показано в уравнение (5) [13,14].

$$\mathbf{P} = \Sigma \alpha_{ij} \mathbf{E} + \Sigma \beta_{ijk} E^2 + \Sigma \gamma_{ijkl} E^3 + \dots, \quad (5)$$

където  $\beta_{ijk}$  е първа хиперполяризуемост (ефекти от втори порядък),  $\gamma_{ijkl}$  – втора хиперполяризуемост (ефекти от трети порядък).

На микроскопско ниво развитието на нелинейността се изразява чрез индуциране на диполен момент  $\mu_i$  за всяка отделна структурна единица, като този момент е функция на електричното поле на светлината  $\mathbf{E}$ , съгласно уравнение (6) [9].

$$\mu_i = \Sigma \alpha_{ij} E + \Sigma \beta_{ijk} E^2 + \Sigma \gamma_{ijkl} E^3 + \dots, \quad (6)$$

Уравненията, които описват молекулните поляризуемости, имат аналогична форма на тези, използвани за описване на поведението на средата в макроскопски мащаб [15].

В научната литература се използват три различни системи единици за измерване на диполния момент и поляризуемостите от първи, втори и трети порядък [4,5]. Връзките

между системите SI, електростатичните единици (*esu*) и атомните единици (*au*) са представени по-долу в уравнения (7)–(10):

$$\mu, 10^{-30} \text{ Cm} = 0.2988 \cdot 10^{-18} \text{ esu} = 0.2988 \text{ Debye (D)} \quad (7)$$

$$\alpha, 10^{-40} \text{ Cm}^2\text{V}^{-1} = 0.8988 \cdot 10^{-24} \text{ esu} \quad (8)$$

$$\beta, 10^{-50} \text{ Cm}^3\text{V}^{-2} = 2.694 \cdot 10^{-30} \text{ esu} = 0.3118 \cdot 10^3 \text{ au} \quad (9)$$

$$\gamma, 10^{-60} \text{ Cm}^4\text{V}^{-3} = 8.078 \cdot 10^{-36} \text{ esu} = 1.6038 \cdot 10^4 \text{ au} \quad (10)$$

При извеждането на нелинейния оптичен отклик е необходимо да се вземе предвид честотната зависимост на поляризацията, както е формулирана в уравнение (6). Когато молекулна поляризация с честота  $\omega_1$  се индуцира от приложени електрични полета с честоти  $\omega_2, \omega_3, \dots, \omega_s$ , се получава уравнение (11) [6]:

$$P = \Sigma \alpha_{ij}(-\omega_1; \omega_2)E + \Sigma \beta_{ijk}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3)E^2 + \Sigma \gamma_{ijkl}(-\omega_1; \omega_2, \omega_3, \omega_4)E^3 + \dots, \quad (11)$$

## СИНТЕЗ

Някои от най-високите стойности на първата молекулна хиперполяризуемост  $\beta$  се наблюдават при съединения от семейството на хемицианините и мероцианините [16,17,18]. За тези молекули хиперполяризуемостта от втори порядък  $\beta$  е в диапазона  $10^{-28} - 10^{-27} \text{ esu}$ , което е поне два порядъка по-високо от стойностите, характерни за повечето неорганични материали с практическо приложение [19].

Сред тези органични съединения **йонните хромофори** се отличават с редица предимства спрямо неутралните форми:

- **По-висока механична стабилност и здравина**, дължаща се на по-високи температури на топене и на устойчиви Кулонови взаимодействия;
- **По-голяма фотостабилност**, което е важно за дълготрайна работа при високи интензитети;
- **По-висока хиперполяризуемост ( $\beta$ )**, благодарение на заредената  $\pi$ -електронна система;
- **Възможност за контрол върху кристалната структура** чрез избор на подходящ противойон [20–22].

Допълнителни предимства като **по-високи добиви** при синтеза и **по-добра способност за кристализация** също допринасят за предпочитанието към синтеза на **йонни хемицианини**, вместо на техните неутрални аналози – мероцианини.

## Кондензация на Кновенагел

Реакцията на Кновенагел представлява основен синтетичен метод за получаване на стилбазолиеви багрила. Тя се основава на кондензация между метилпиридили (пикколини) или метилхинолини (лепидили) и ароматни алдехиди, както е показано в реакционна Схема 1. По този път са синтезирани множество багрила от този клас, съдържащи разнообразни алкилови или арилови вериги ( $Y_1$ ) и електронодонорни заместители ( $Y_2$ ) [23].

Въпреки че днес реакцията е известна с името на Кновенагел, за първи път получаването на багрила по тази реакция е описано през 1912 г. от Кьониг (König) [24], а по-късно е разглеждана и в публикации на други изследователи [25–27].

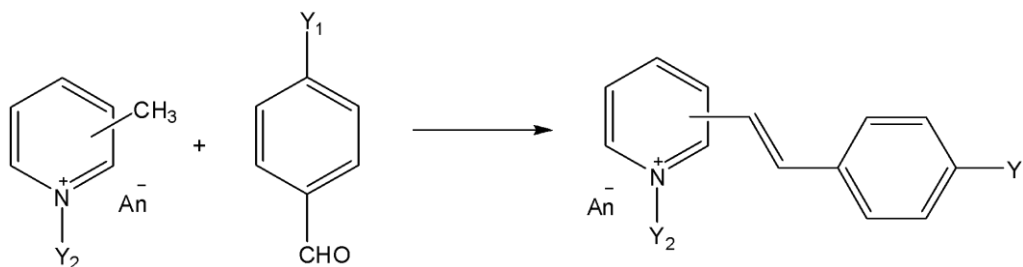


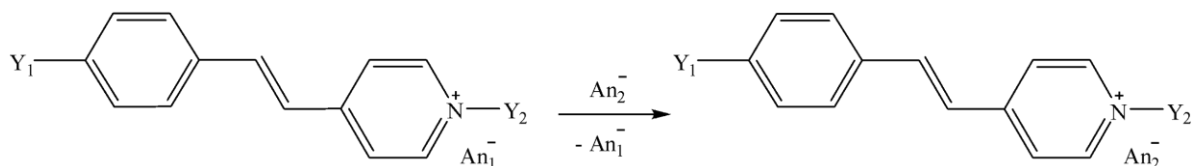
Схема 1

Хемицианиновите багрила с халогениден противойон са сред най-често синтезираните, благодарение на широката достъпност на алкилхалогенидите. Те са предмет на интензивни изследвания, включително по отношение на техните нелинейни оптични свойства. Смяната на противойона обаче предлага възможност за въвеждане на асиметрия в подредбата на хромофорите в твърдото състояние, което може да доведе до формиране на нецентросиметрична кристална структура – ключов фактор за материалите с нелинеен оптичен отговор от втори порядък [22].

Най-често срещаният подход за модификация на халогенидния анион е неговата замяна с бензенсулфонатен или нафталенсулфонатен противойон. Това се реализира чрез третиране на получените по реакцията на Кновенагел стирилпиридилиев халогениди с

воден разтвор на натриевата сол на бензенсулфонова или 2-нафталенсулфонова киселина, схема 2 [28,29].

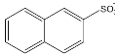
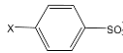
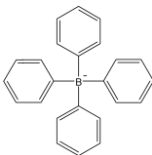
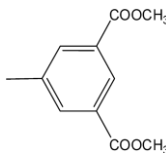
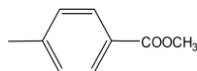
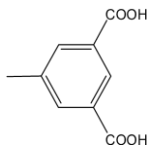
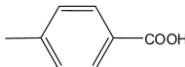
Обобщена информация относно ефекта от промяната на противойона при тези багрила е представена в Таблица 1.



**Схема 2**

Хемицианинови багрила са синтезирани с комплекси на лантаниди като противойони, заменяйки традиционния бромиден анион [30]. Включването на комплекс с диспросий (**66Dy**), представител на рядкоземните елементи, подобрява не само филмообразуващите свойства на съединенията – ключов фактор за получаване на висококачествени Лангмюир-Блоджет (Langmuir-Blodgett) филми – но също така води до повишени стойности на хиперполяризуемост от втори порядък (**β**). Съединенията, съдържащи лантанидни комплекси с β-дикетони като лиганди, освен че проявяват значими нелинейни оптични характеристики, имат способността и да генерират фотоелектричен отговор [30].

**Таблица 1.** Обобщение на литературната информация за обмен на противойона на багрилата

| Y <sub>1</sub>                                    | Y <sub>2</sub>                                                                      | An <sub>1</sub>  | An <sub>2</sub>                                                                     | Лит.                                                                                |      |
|---------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|------|
| –N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | –CH <sub>3</sub>                                                                    | I <sup>–</sup>   |    | [31]                                                                                |      |
|                                                   | –N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                                   | –CH <sub>3</sub> | I <sup>–</sup>                                                                      |  | [32] |
| –N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH) <sub>2</sub> | –C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>                                                     | Br <sup>–</sup>  |  | [30]                                                                                |      |
|                                                   | –C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>                                                    |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
|                                                   | –C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>                                                    |                  | [Ln(PMBP) <sub>4</sub> ] <sup>–</sup>                                               |                                                                                     |      |
|                                                   | –C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>                                                    |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
| –N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 | –C <sub>14</sub> H <sub>29</sub>                                                    | Br <sup>–</sup>  |                                                                                     | [30]                                                                                |      |
|                                                   | –C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>                                                    |                  | [Ln(DMB) <sub>4</sub> ] <sup>–</sup>                                                |                                                                                     |      |
|                                                   | –C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>                                                    |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
| –N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |  |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
| –N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   |                                                                                     |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
| –N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |  |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
| –N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   |                                                                                     |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
|                                                   |  | Cl <sup>–</sup>  | PF <sub>6</sub> <sup>–</sup>                                                        | [33]                                                                                |      |
| –N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                 |                                                                                     |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |
| –N(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   |  |                  |                                                                                     |                                                                                     |      |

PMBP = 1-фенил-3-метил-4-бензоил-5-пиразолонова група; DBM = дибензоилметанова или 1,3-дифенил-1,3-пропандионова група; Ln = Eu, Gd, Tb, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

## КРИСТАЛИ

Кристалите са вещества, изградени от пространствено подредени градивни частици, които се разполагат в строго определен и повтарящ се модел. Те се характеризират с регулярна геометрична форма и симетрична структура, включваща повтарящи се елементи като стени, ръбове и върхове, които се възпроизвеждат при извършване на симетрични операции.

Пространствената решетка представлява идеализирана безкрайна структура, съставена чрез транслационно преместване на един и същ паралелепипед по направленията на кристалографските оси. Този основен структурен елемент се нарича елементарна клетка.

Елементарната клетка се описва чрез своите линейни параметри – дължини на ръбовете ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ) и ъгли между тях ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ). При многократно подреждане на тези клетки в трите пространствени направления се формира кристалната решетка. Точките, в които се намират градивните частици, се наричат възли, като всяка частица осцилира около съответния възел.

Най-устойчивите и енергийно изгодни конфигурации се реализират при най-плътно подредените структури (опакровки), при които системата достига минимум на енергията и висока стабилност.

Кристалната структура се определя от размерите и ъглите на елементарната клетка. В общия случай, страните на клетката не са равни, а ъглите между тях не са непременно прави. Според класификацията, въведена от Огюст Браве, всички кристали могат да се групират в 14 типа транслационни решетки, които се обединяват в седем кристалографски системи (сингонии), таблица 2 [34].

Таблица 2. Кристални системи

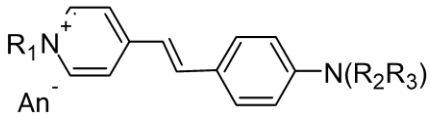
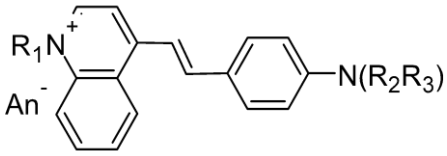
| Име на кристалната система       | Дължина на ръбовете | Ъгли между ръбовете                                   | Примери                                                                                                                           |
|----------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| I. Кубична                       | $a = b = c$         | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                  | Ag, Cu, цинков бленд<br>NaCl, KCl, диаманд                                                                                        |
| II. Тетрагонална                 | $a = b \neq c$      | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                  | CaSO <sub>4</sub> , бял калай TiO <sub>2</sub> ,<br>SnO <sub>2</sub>                                                              |
| III. Орторомбична                | $a \neq b \neq c$   | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                  | ромбична сяра KNO <sub>3</sub> ,<br>PbCO <sub>3</sub> , CaCO <sub>3</sub> , BaSO <sub>4</sub> ,<br>K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| IV. Моноклинна                   | $a \neq b \neq c$   | $\alpha = \gamma = 90^\circ$<br>$\beta \neq 90^\circ$ | моноклинна сяра<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O<br>PbCrO <sub>4</sub>                                      |
| V. Триклинна                     | $a \neq b \neq c$   | $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$         | K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O,<br>H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>           |
| VI. Хексагонална                 | $a = b \neq c$      | $\alpha = \beta = 90^\circ$<br>$\gamma = 120^\circ$   | ZnO, CdS<br>графит                                                                                                                |
| VII. Ромбоедрична или тригонална | $a = b = c$         | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$               | калцит - CaCO <sub>3</sub> HgS, Sb,<br>кварц                                                                                      |

## СТРУКТУРНИ ИЗСЛЕДВАНИЯ

Според данни на *Cambridge Crystallographic Database Centre (CCDC)* до юни 2009 година, кристалографските данни за стилбазолиеве соли с 4-заместени пиридиниеви и хинолиниеве акцептори са малко (**Таблица 3**). Известните кристални структури са на хемицианинови багрила (стирилпиридиниеви и стирилхинолиниеве), или на техни метални комплекси, но няма такива за хидроксизаместени багрила. В следващото десетилетие тази тенденция се запазва, като повечето изследвания са на DAST-подобни структури с вариация на заместителите в *p*-толуенсулфонатния противойон, тъй като е установено, че заместителите на *p*-място в противойона играят важна роля в кристалната структура и нелинейно оптичната активност на органичните материали. В **Таблица 3** е направен литературен преглед на багрилата с установени кристални структури след 2009 година, като има и няколко на хидроксизаместени багрила. Както показва и нашият опит, отглеждането на монокристали от хидроксизаместените багрила е по-трудно, предвид аморфния характер на получената твърда фаза.

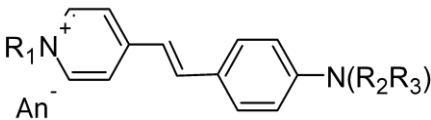
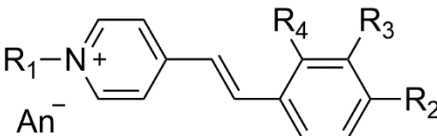
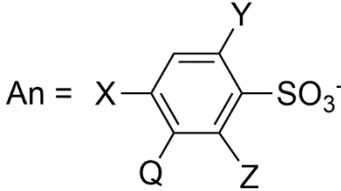
В своя обзор от 2020 год. индийски автори обобщават връзката между кристалните структури на различните стилбазолиеве катиони, сред които пиридиниеви и хинолиниеве йонни органични монокристали с различна SHG ефективност [35]. Подобрената ефективност на SHG и други характерни свойства са анализирани и сравнени с най-популярния кристал DAST. Установено е, че най-често стилбазолиевите багрила кристализират в *моноклинната* (пространствени групи  $Pn$ ,  $P2_1$ ,  $Cc$ ) и *триклинната* кристална система (пространствена група  $P1$ ), и много по-рядко в орторомбичната (пространствена група  $Pna21$ ).

**Таблица 3.** Кристални структури на 4-заместени пиридиниеви и хинолиниеве соли (до 2009 год.)

| $R_1$                                                                                | $R_2$                           | $R_3$                              | An                                         | CCDC code* |
|--------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------------|------------|
|    |                                 |                                    |                                            |            |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | трис(2-бромо)-олово                        | BAZJIW     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | трийодид                                   | EWUDUV     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | тетрайодо-кадмий                           | EZAHES     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | p-метоксибензенсулфонат                    | HEBREM     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | p-толуенсулфонат                           | IBOWEC     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>    | p-толуенсулфонат                           | IBOWIG     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | хексакис(2-бензентиолато)-тетра-<br>кадмий | KAPHEP     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | йодид                                      | MASTPY     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | бис(малеонитрилдитиолато-<br>S,S')-никел   | ZUZQIU     |
|  |                                 |                                    |                                            |            |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH | йодид                                      | ABILIG     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | p-толуенсулфонат                           | FEDRIQ     |
| CH <sub>3</sub>                                                                      | CH <sub>3</sub>                 | CH <sub>3</sub>                    | хексамолибдат                              | ZAGPUS     |

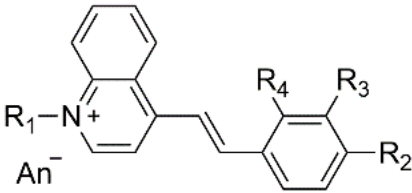
CCDC – Cambridge Crystallographic Database Centre, CSD version 5.29 updates (June 2009)

**Таблица 3.** Кристални структури на 4-заместени пиридиниеви и хинолиниеве соли (след 2009 год.)

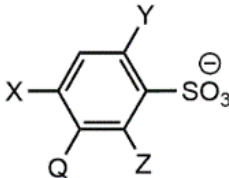
| R <sub>1</sub>                                                                                                                                                                                           | R <sub>2</sub>                                   | R <sub>3</sub>                                   | An                           | Лит. изт.        |   |   |   |           |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------|------------------------------|------------------|---|---|---|-----------|
| <div></div>                                                                                                            |                                                  |                                                  |                              |                  |   |   |   |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                                  | йодид                        | [36]             |   |   |   |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                                  | 2-нафталенсулфонат           | [37]             |   |   |   |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | CH <sub>3</sub>                                  | CH <sub>3</sub>                                  | 2,4,6-триметилбензенсулфонат | [38]             |   |   |   |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>                  | тетрафенилборат              | [39]             |   |   |   |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl               | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl               | йодид                        | [39]             |   |   |   |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O                | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O                | тетрафенилборат              | [40]             |   |   |   |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub> | тетрафенилборат              | [40]             |   |   |   |           |
| <div><div></div><div></div></div> |                                                  |                                                  |                              |                  |   |   |   |           |
| R <sub>1</sub>                                                                                                                                                                                           | R <sub>2</sub>                                   | R <sub>3</sub>                                   | R <sub>4</sub>               | An               |   |   |   | Лит. изт. |
|                                                                                                                                                                                                          |                                                  |                                                  |                              | X                | Y | Z | Q |           |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | NMe <sub>2</sub>                                 | H                                                | H                            | CH <sub>3</sub>  | H | H | H | [41-44]   |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | NMe <sub>2</sub>                                 | H                                                | H                            | OH               | H | H | H | [45]      |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | NMe <sub>2</sub>                                 | H                                                | H                            | OCH <sub>3</sub> | H | H | H | [45]      |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | NMe <sub>2</sub>                                 | H                                                | H                            | NH <sub>2</sub>  | H | H | H | [45]      |
| CH <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                          | NMe <sub>2</sub>                                 | H                                                | H                            | NMe <sub>2</sub> | H | H | H | [45]      |

|                 |                  |                                |    |                    |                 |                 |                 |      |
|-----------------|------------------|--------------------------------|----|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------|
| CH <sub>3</sub> | NMe <sub>2</sub> | H                              | H  | CH <sub>3</sub>    | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H               | [46] |
| CH <sub>3</sub> | NMe <sub>2</sub> | H                              | H  | H                  | H               | H               | CF <sub>3</sub> | [47] |
| CH <sub>3</sub> | NMe <sub>2</sub> | H                              | H  | H                  | NH <sub>2</sub> | H               | CH <sub>3</sub> | [48] |
| CH <sub>3</sub> | NMe <sub>2</sub> | H                              | H  | CH=CH <sub>2</sub> | H               | H               | H               | [49] |
| CH <sub>3</sub> | OH               | H                              | H  | CH=CH <sub>2</sub> | H               | H               | H               | [50] |
| CH <sub>3</sub> | H                | OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> | OH | йодид              |                 |                 |                 | [51] |
| CH <sub>3</sub> | OCH <sub>3</sub> | OH                             | H  | йодид              |                 |                 |                 | [52] |

---



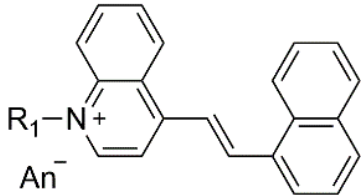
An



---

| R <sub>1</sub>  | R <sub>2</sub> | R <sub>3</sub>   | R <sub>4</sub>  | An              |                 |                 |   | Лит. изт. |
|-----------------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|---|-----------|
|                 |                |                  |                 | X               | Y               | Z               | Q |           |
| CH <sub>3</sub> | OH             | H                | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H | [53]      |
| CH <sub>3</sub> | OH             | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | H               | H               | H | [53]      |
| CH <sub>3</sub> | OH             | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | Cl              | H               | H               | H | [53]      |
| CH <sub>3</sub> | OH             | OCH <sub>3</sub> | CH <sub>3</sub> | Br              | H               | H               | H | [53]      |

---



---

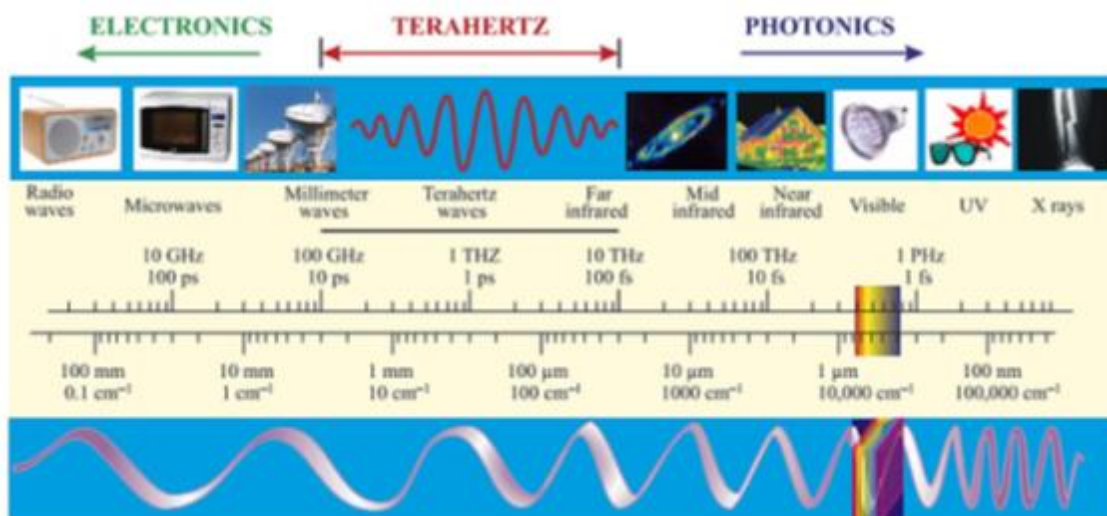
| R <sub>1</sub>                 | R <sub>2</sub>   | R <sub>3</sub> | R <sub>4</sub> | An     | Лит. изт. |
|--------------------------------|------------------|----------------|----------------|--------|-----------|
| CH <sub>3</sub>                | NMe <sub>2</sub> | H              | H              | йодид  | [54]      |
| C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> | NMe <sub>2</sub> | H              | H              | бромид | [55]      |

---

## ПРИЛОЖЕНИЕ НА THz ВЪЛНИ

В електромагнитния спектър терахерцовият диапазон се разполага между микровълновата и инфрачервената област, както е илюстрирано на Фигура 3. Обичайно се приема, че терахерцовите вълни обхващат честоти от 0,1 до 10 THz, което съответства на дължини на вълната от 3 mm до 30  $\mu\text{m}$  (при 1 THz дължината на вълната е приблизително 300  $\mu\text{m}$ ) [56].

Терахерцовото излъчване притежава редица уникални характеристики. Много материали, включително и биологични тъкани, са полупрозрачни в този честотен диапазон и показват специфични "терахерцови спектрални отпечатащи", което позволява тяхното изобразяване, идентифициране и спектрален анализ. Благодарение на не-йонизиращия си характер, терахерцовите вълни са безопасни за използване в приложения за скрининг и диагностика [57].



Фигура 3. Електромагнитен спектър [57]

## ФАРМАЦЕВТИЧНА ИНДУСТРИЯ

Покритието на таблетките изпълнява множество важни функции. Основната му роля е да регулира контролираното освобождаване на активните съставки в организма. Освен това, то осигурява защита на стомаха от въздействието на високи локални концентрации на активните вещества. Покритието също така удължава срока на годност на таблетките, като предпазва съдържанието им от разграждане под влиянието на влага и кислород [58].

Ключов параметър за фармацевтичното качество е еднородността на покритието. При наличие на неравномерност или повърхностни дефекти се нарушава контролът върху дозировката и може да се компрометира бионаличността. Затова е от съществено значение характеризирането на покритието както при отделни таблетки, така и на ниво партида, за да се гарантира последователност и качество на крайния продукт.

Съществуват редица аналитични методи за изследване на покритията, включително:

- атомно-силова микроскопия (AFM),
- конфокална лазерна микроскопия,
- рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS),
- електронен парамагнитен резонанс (EPR),
- инфрачервена спектроскопия (IR),
- лазерно индуцирана спектроскопия,
- сканираща термична микроскопия (SThM).

Въпреки това, нито един от тези методи не осигурява цялостна и неразрушителна характеристика на покритието. Повечето от тях изискват разрушаване на таблетката и не са подходящи за бързи или инлайн измервания [59].

Терахерцовата образна диагностика се утвърждава като модерен, неинвазивен и неразрушителен подход за триизмерен анализ на таблетки. Т.нар. терахерцов импулсен образ (TPI) използва ултра кратки импулси на електромагнитно излъчване с изключително ниска мощност и честоти в областта под инфрачервения спектър ( $1 \text{ THz} = 10^{12} \text{ Hz}$ ) [60].

Терахерцовата спектроскопия вече е доказала своята ефективност за разграничаване на различни полиморфни форми на активните съставки. Това е от критично значение, тъй като различните полиморфи могат да имат различна разтворимост, стабилност и бионаличност, което влияе пряко върху терапевтичната ефикасност на фармацевтичния продукт [61].

## В ДЕРМАТОЛОГИЯТА

Козметичният вид на кожата е в пряка зависимост от състоянието на нейния най-външен слой – роговия слой (stratum corneum). Съдържанието на вода в този слой оказва значително влияние върху неговата еластичност и пропускливост. Повечето продукти за грижа за кожата, особено овлажнители, са насочени към повишаване на хидратацията на роговия слой, което води до подобряване на външния вид и текстурата на кожата.

Количественото определяне на нивото на хидратация в роговия слой е от съществено значение за козметичната индустрия, тъй като позволява обективна оценка и сравнение на ефективността на различни продукти на пазара [62].

В допълнение към приложенията в козметиката, терахерцовият импулсен образен метод (TRP) намира потенциал и в медицинската диагностика. Например, при базалноклетъчен карцином (БСС) – най-разпространената форма на рак на кожата в световен мащаб – TRP може да се използва за неинвазивно определяне на типа на тумора и преценка на дълбочината на неговото проникване в кожната тъкан [62].

## В ДЕНТАЛНАТА МЕДИЦИНА

Зъбният кариес е едно от най-разпространените заболявания на устната кухина, характеризиращо се с постепенно деминерализиране на зъбния емайл. Началният етап на кариозния процес включва формирането на подповърхностна лезия, която може да прогресира към подлежащите тъкани, без да се наблюдава видимо разрушаване на зъбната повърхност. В някои случаи се образуват микрокухини под повърхността, които също не са откриваеми с просто око.

Липсата на ясно изразени визуални признаци в ранните стадии на заболяването затруднява навременното му откриване, което е критично за ефективното лечение и запазване на зъбната структура.

Терахерцовата образна диагностика (TRP) се очертава като надежден и неинвазивен метод за ранно откриване на кариозни лезии, благодарение на високата си чувствителност към промени в структурата и водното съдържание на зъбните тъкани [63].

## В ОНКОЛОГИЯТА

Счита се, че над 85% от всички ракови заболявания произхождат от епителната тъкан. Стандартният метод за диагностика включва биопсия – отстраняване на тъканен фрагмент от организма и последващото му изследване под микроскоп.

Терахерцовата технология има потенциала значително да подобри точността и ефективността на традиционната биопсия, както и на свързаните хирургични интервенции, чрез прецизно идентифициране на патологичните зони, които трябва да бъдат отстранени. Това може да намали броя на необходимите процедури и да улесни по-ранна и по-точна диагностика.

С напредъка на тази технология се очаква възможността за извършване на биопсии в реално време, базирани на терахерцово образно изследване *in vivo*, което отваря пътя към т.нар. „оптична биопсия“ – неинвазивен метод с висока диагностична стойност [64].

## СИГУРНОСТ

Терахерцовото (THz) лъчение може да прониква през различни материали като тъкани и пластмаси, което го прави изключително подходящо за приложения в наблюдението и проверките за сигурност, например при откриване на скрити оръжия [65,66]. Това е особено ценно, тъй като много вещества имат уникални спектрални „отпечатъци“ в терахерцовия диапазон. По този начин се съчетава възможността за спектрална идентификация с висококачествено изобразяване. С помощта на THz лъчение могат да бъдат разпознати опасни неметални обекти, като керамични ножове или експлозиви, на различни обществени места. Фигура 4 ясно демонстрира ефективността на този метод за образна диагностика [67–69].

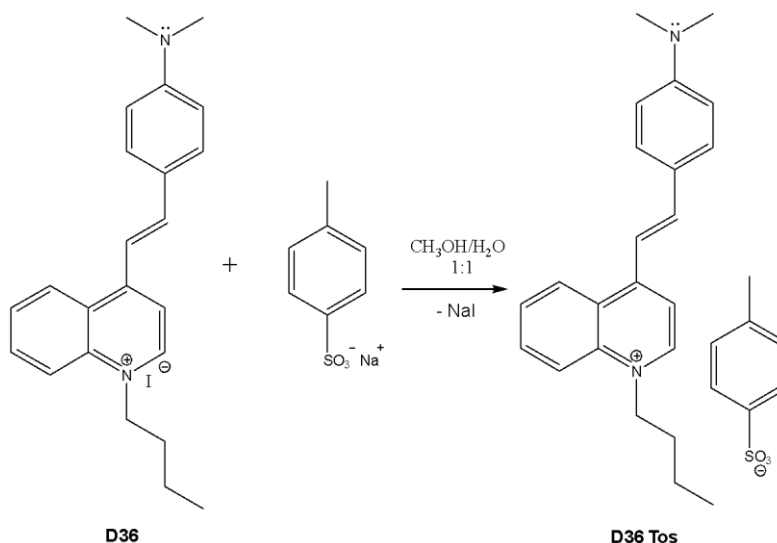


**Фигура 4.** Терахерцово изображение на мъж със скрит нож [69]

## IV. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

### IV.1. СИНТЕЗ

Осъществен е обмен на йодидния анион на багрилото (*E*)-1-бутил-4-(4-(диметиламино)стирил) хинолинийев йодид **D36** [70] с 4-толуенсулфонатен анион по процедура, описана от *Teshome* и съавт. [83], в резултат на което се получава багрилото (*E*)-1-бутил-4-(4-(диметиламино)стирил)хинолинийев тозилат **D36 Tos**.



**Схема 1.** Получаване на багрилото **D36 Tos**

### IV.2. МОНОКРИСТАЛНА РЕНТГЕНОВА ДИФРАКЦИЯ

Изследването на багрилата чрез монокристална рентгенова дифракция е от съществено значение, тъй като предоставя детайлна информация за молекулната конформация, както и за между- и вътрешномолекулните взаимодействия в твърдо състояние. Получените структурни данни спомагат за по-доброто разбиране на техните технически приложения. Особено важен аспект на рентгеноструктурния анализ е възможността да се установи принадлежността на съединението към нецентросиметрична кристална група, което е необходимо условие за проявление на нелинейно-оптични свойства. Чрез този метод могат да се определят ключови структурни параметри, свързани с нелинейния оптичен отговор от втори порядък – като например степента на планарност на молекулата и параметъра BLA (bond length alternation).

Монокристали от багрило (*E*)-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-бутилхинолиниев тозилат **D36 Tos** са отгледани из разреден метанолен разтвор чрез техниката на бавното изпарение при стайна температура. Получени са тъмнозелени кристали с метален блясък.

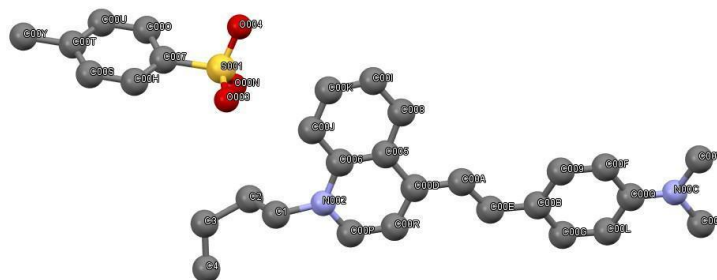
Багрилото **D36 Tos** кристализира нецентросиметрично в моноклинната система, тъй като  $a \neq b \neq c$  и  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta \neq 90^\circ$  и пространствената група е  $P 2_1/n$ . В Таблица 4 са представени кристалографски данни за багрилото.

**Таблица 4.** Кристалографски данни за багрило **D36 Tos**

|                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                          |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Емпирична формула                               | <b>C<sub>30</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>S</b>                                                                                                                                                                                           |
| Молекулна маса                                  | <b>502,67</b>                                                                                                                                                                                                                                            |
| Кристална система                               | <b>моноклинна</b>                                                                                                                                                                                                                                        |
| Пространствена група                            | <b><i>P 2<sub>1</sub>/n</i></b>                                                                                                                                                                                                                          |
| Параметри на елементарната клетка               | <b><math>a = 11.6590(4) \text{ \AA}</math><br/><math>b = 18.3595(6) \text{ \AA}</math><br/><math>c = 13.3260(5) \text{ \AA}</math><br/><math>\alpha = 90^\circ</math><br/><math>\beta = 104.8860(10)^\circ</math><br/><math>\gamma = 90^\circ</math></b> |
| Обем на елементарната клетка                    | <b><math>2756.74 \text{ \AA}^3</math></b>                                                                                                                                                                                                                |
| Брой молекулни единици в рамките на една клетка | <b><math>Z = 4</math></b>                                                                                                                                                                                                                                |

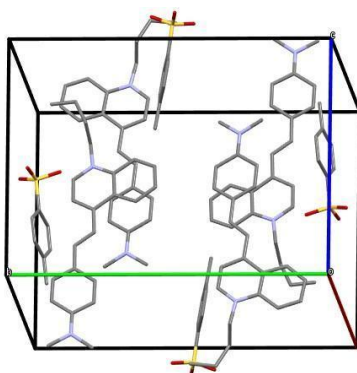
$a$ ,  $b$ ,  $c$  – параметри на елементарната клетка;  $\beta$  – ъгълът между  $a$  и  $c$ , който в моноклинната пространствена система е различен от  $90^\circ$ ;  $V$  – обем на елементарната клетка;  $Z$  – брой формулни (молекулни) единици в рамките на една елементарна клетка.

Молекулната структура на багрило **D36 Tos**, показваща обозначението на атомите е представена на **Фигура 5**.



**Фигура 5.** Молекулна структура на 4-[4-(диметиламино)стирил]-N-метилхинолиниев тозилат **D36 Tos**

Рентгеноструктурните данни показват, че елементарната клетка съдържа четири катиона и четири тозилатни аниона, както може да се види от **Фигура 6**.



**Фигура 6.** Елементарна клетка на 4-[4-(диметиламино)стирил]-N-метилхинолинийев тозилат **D36 Tos**

В таблица 5 са изброени дължините на връзките, валентните ъгли и торзионните ъгли на катиона на багрилото и тозилатния анион.

**Таблица 5.** Дължини на връзки (Å), ъгли (°) и торзионни ъгли в хромофора и в тозилатния анион на **D36 Tos**

| Химични връзки | Дължини | Валентни ъгли | Стойности |
|----------------|---------|---------------|-----------|
| C00V-W00C      | 1,447   |               |           |
| C00W-N00C      | 1,451   |               |           |
| C00R-N00C      | 1,350   |               |           |
| <b>DMA</b>     |         |               |           |
| C00Q-C00F      | 1,407   |               |           |
| C00F-C009      | 1,364   |               |           |

|                |       |  |  |
|----------------|-------|--|--|
| C009-C00B      | 1,398 |  |  |
| C00B-C00G      | 1,392 |  |  |
| C00G-C00L      | 1,362 |  |  |
| C00L-C00Q      | 1,406 |  |  |
| <b>BENZENE</b> |       |  |  |
| C00B-C00E      | 1,440 |  |  |
| C00E-C00A      | 1,345 |  |  |
| C00A-C00D      | 1,439 |  |  |
| <b>= BOND</b>  |       |  |  |
| C00D-C00R      | 1,387 |  |  |
| C00R-C00P      | 1,356 |  |  |
| C00P-N00R      | 1,335 |  |  |
| N00R-C006      | 1,386 |  |  |
| C006-C005      | 1,416 |  |  |
| C006-C00J      | 1,398 |  |  |
| C00J-C00K      | 1,356 |  |  |
| C00K-C00I      | 1,386 |  |  |
| C00I-C008      | 1,369 |  |  |

|                |       |        |  |
|----------------|-------|--------|--|
| C008-C005      | 1,406 |        |  |
| C005-C00D      | 1,436 |        |  |
| <b>QF</b>      |       |        |  |
| N002-C1        | 1,479 |        |  |
| C1-C2          | 1,518 |        |  |
| C2-C3          | 1,559 |        |  |
| C3-C4          | 1,426 |        |  |
| <b>N-Bu</b>    |       |        |  |
| C00V-N00C-C00Q |       | 121.64 |  |
| C00Q-N00C-C00W |       | 132.07 |  |
| C00W-W00C-C00V |       | 115.88 |  |
| <b>DMA</b>     |       |        |  |
| N00C-C00Q-C00L |       | 121.82 |  |
| N00C-C00Q-C00F |       | 121.97 |  |
| C00Q-C00F-C009 |       | 121.69 |  |
| C00F-C009-C00B |       | 121.96 |  |
| C009-C00B-C00G |       | 116.17 |  |
| C00B-C00G-C00L |       | 122.72 |  |

|                |  |        |  |
|----------------|--|--------|--|
| C00G-C00L-C00Q |  | 121.25 |  |
| <b>BENZENE</b> |  |        |  |
| C009-C00B-C00E |  | 123.72 |  |
| C00G-C00B-C00E |  | 120.07 |  |
| C00B-C00E-C00A |  | 126.68 |  |
| C00E-C00A-C00D |  | 124.78 |  |
| C00A-C00D-C00R |  | 122.10 |  |
| C00A-C00D-C005 |  | 121.56 |  |
| <b>= BOND</b>  |  |        |  |
| C00D-C00R-C00P |  | 121.51 |  |
| C00R-C00P-N002 |  | 123.25 |  |
| C00P-N002-C006 |  | 119.41 |  |
| N002-C006-C005 |  | 119.24 |  |
| C006-C005-C00D |  | 120.08 |  |
| C00D-C005-C008 |  | 121.76 |  |
| C005-C008-C00I |  | 120.41 |  |
| C008-C00I-C00K |  | 120.52 |  |
| C00I-C00K-C00J |  | 120.84 |  |

|                      |  |        |        |
|----------------------|--|--------|--------|
| C00K-C00J-C006       |  | 120.10 |        |
| C00J-C006-N002       |  | 120.86 |        |
| <b>QF</b>            |  |        |        |
| N002-C1-C2           |  | 112.86 |        |
| C1-C2-C3             |  | 111.36 |        |
| C2-C3-C4             |  | 116.67 |        |
| <b>N-Bu</b>          |  |        |        |
| C00V-N00C-C00Q-C00F  |  |        | 6.03   |
| C00W-N00C-C00Q-C00L  |  |        | -3.29  |
| <b>DMA</b>           |  |        |        |
| N00C-C00R-C00F-C009  |  |        | 178.38 |
| N00C-C00Q-C00L-C00G  |  |        | 178.37 |
| C00Q-C00F-C009- C00B |  |        | -0.24  |
| C00Q-C00L-C00G- C00B |  |        | 0.22   |
| C00L-C00Q-C00B-C009  |  |        | -0.94  |
| C00F-C009-C00B- C00G |  |        | 0.95   |
| <b>BENZENE</b>       |  |        |        |
| C009-C00B-C00E- C00A |  |        | 2.25   |

|                        |       |  |         |
|------------------------|-------|--|---------|
| C00G-C00B-C00E- C00A   |       |  | -175.58 |
| <b>BENZENE, = BOND</b> |       |  |         |
| C00B-C00E-C00A- C00D   |       |  | -179.20 |
| <b>= BOND</b>          |       |  |         |
| C00R-C00D-C00A- C00E   |       |  | 10.44   |
| C005-C00D-C00A- C00E   |       |  | -171.25 |
| <b>= BOND, QF</b>      |       |  |         |
| C00P-C00R-C00D- C00A   |       |  | 174.56  |
| C006-C005-C00D- C00A   |       |  | -174.79 |
| N002-C006-C005- C00D   |       |  | -0.76   |
| C006-N002-C00P- C00R   |       |  | 2.01    |
| C00D-C005-C008- C00I   |       |  | -179.78 |
| C00K-C005-C006- N002   |       |  | -179.27 |
| C008-C00I-C00K- C005   |       |  | -2.29   |
| <b>QF</b>              |       |  |         |
| C00Y-C00T              | 1,511 |  |         |
| C00T-C00S              | 1,377 |  |         |
| C00S-C00H              | 1,376 |  |         |

|                |       |        |  |
|----------------|-------|--------|--|
| C00H-C007      | 1,372 |        |  |
| C007-C000      | 1,378 |        |  |
| C000-C00U      | 1,388 |        |  |
| C00U-C00T      | 1,374 |        |  |
| C007-S001      | 1,780 |        |  |
| S001-0003      | 1,438 |        |  |
| S001-0004      | 1,423 |        |  |
| S001-000N      | 1,411 |        |  |
| <b>TOS</b>     |       |        |  |
| 0004-S001-003  |       | 111.17 |  |
| 000N-S001-0004 |       | 115.66 |  |
| 000N-S001-0003 |       | 112.73 |  |
| 000N-S001-C007 |       | 105.34 |  |
| 0003-S001-C007 |       | 105.44 |  |
| S001-C007-C000 |       | 120.48 |  |
| S001-C007-C00H |       | 120.63 |  |
| C00D-C007-C00H |       | 118.87 |  |
| C007-C00H-C00S |       | 120.94 |  |

|                      |  |        |         |
|----------------------|--|--------|---------|
| C00H-C00S-C00T       |  | 121.06 |         |
| C00S-C00T-C004       |  | 117.79 |         |
| C00T-C00H-C000       |  | 121.66 |         |
| C00H-C000-C007       |  | 119.68 |         |
| <b>TOS</b>           |  |        |         |
| C00Y-C00T-C00S- C00H |  |        | -179.20 |
| C00Y-C00T-C00K- C000 |  |        | 178.58  |
| C00T-C00K-C000- C007 |  |        | 0.85    |
| C00K-C000-C007- C00H |  |        | -0.39   |
| C000-C007-C00H- C00S |  |        | -0.19   |
| S001-C007-C000- C00H |  |        | -178.94 |
| <b>TOS</b>           |  |        |         |

За молекулната структура на багрилото **D36 Tos** сумата от трите валентни ъгъла C–N–C, включващи аминния азот, C00V-N00C-C00Q (121.6°), C00Q-N00C-C00W (122.1°) и C00W-N00C-C00V (115.9°) е 359.6°. Разглеждайки торзионните ъгли, които са C00V-N00C-C00Q-C00F 6.0° и C00N-N00C-C00Q-C00L -3.3°, се наблюдава усукване на метиловите групи в двете противоположни посоки. При багрило **D36** се наблюдава отклонение на едната метилова група с около 7° [70]. *Mishra* и съавт. описват структура на едноядрено багрило, в което двете метилови групи от диметиламиногрупата са отклонени спрямо равнината на бензеновото ядро също на ъгъл около 7° [71]. При двуядреното багрило

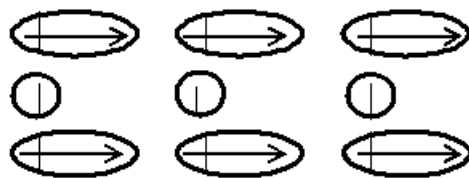
диметиламино багрило **D22** е наблюдавано значително отклонение на едната метилова група от  $108.94^\circ$  спрямо равнината на ароматната система [55]. Във всички разглеждани случаи се наблюдава участието на метиловите групи от диметиламиногрупите в слаби междумолекулни взаимодействия и водородни връзки.

Рентгеноструктурният анализ не само позволява да се опише подробно структурата на багрилото D36 Tos, но и предоставя възможност за оценка на неговата нелинейна оптична възприемчивост на молекулно ниво ( $\beta$ ). Тази величина е пряко свързана със структурни параметри като планарността на молекулата и параметъра на редуване на дължините на връзките (BLA – *bond length alternation*).

Оптимизацията на първата хиперполяризуемост ( $\beta$ ) е тясно свързана с дизайна на еднодименсионални  $\pi$ -спрегнати системи, съдържащи донорна и акцепторна група в противоположните краища на молекулата (т.нар. *push-pull* системи). Тази архитектура благоприятства образуването на големи диполни моменти, което увеличава възможността за електронна поляризация под въздействие на външно електрическо поле [72]. В резултат се постигат високи стойности на хиперполяризуемостта  $\beta$  [73].

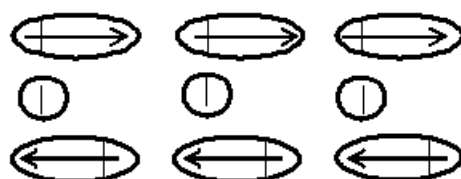
Първата хиперполяризуемост ( $\beta$ ) представлява количествена мярка за това колко лесно в молекулата може да бъде индуциран диполен момент в присъствието на електрическо поле. Тя е пряко свързана с втората нелинейна оптична възприемчивост ( $\chi^{(2)}$ ) на материала [74], която определя ефективността на НЛО процеси от втори порядък, като например втора хармонична генерация.

За да проявява едно съединение макроскопска възприемчивост от втори порядък  $\chi^{(2)}$ , е необходимо ориентиране на молекулите в една и съща посока – т.е. паралелна подредба, което е илюстрирано на фигура 7.



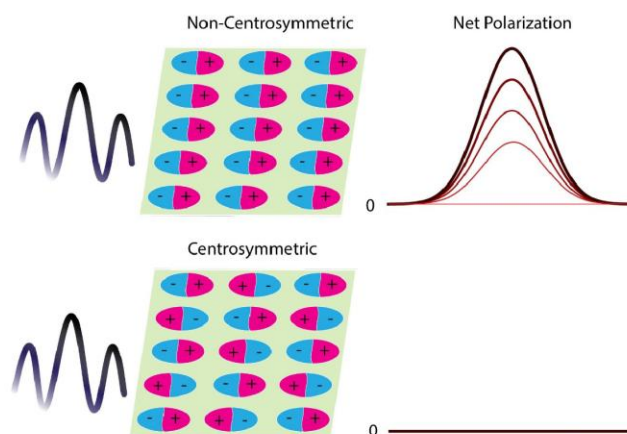
**Фигура 7.** Паралелно подреждане на диполите [75].

При този тип ориентиране, микроскопската поляризация, индуцирана във всяка отделна молекула, се сумира и води до макроскопски нелинейно-оптичен ефект от втори порядък –  $\chi^{(2)}$  [37]. Въпреки това, поради голямата стойност на молекулния диполен момент при *push–pull* хромофорите, съществува изразена тенденция тези молекули да се подреждат в кристала центросиметрично, което води до взаимно компенсиране на техните диполни моменти и невъзможност да се прояви  $\chi^{(2)}$ , фигура 8 [74].



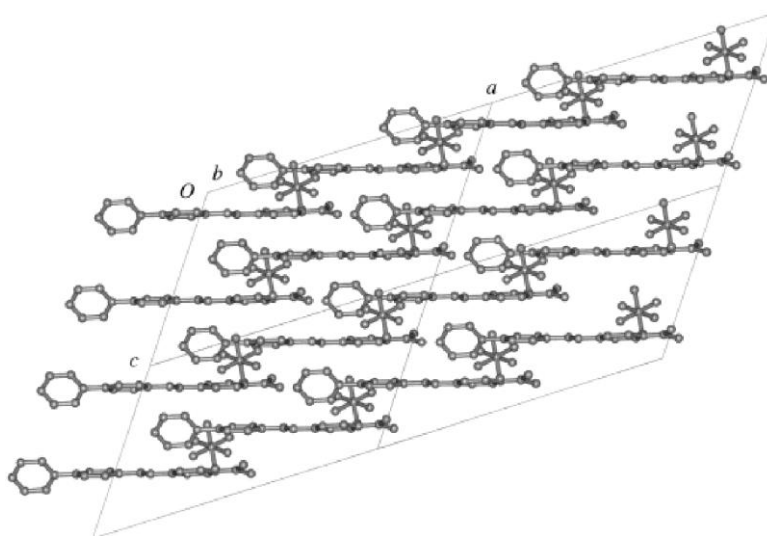
**Фигура 8.** Антипаралелно подреждане на диполите [76]

При този тип ориентиране, микроскопската поляризация, индуцирана във всяка отделна молекула, се сумира и води до макроскопски нелинейно-оптичен ефект от втори порядък –  $\chi^{(2)}$  [37]. Въпреки това, поради голямата стойност на молекулния диполен момент при *push–pull* хромофорите, съществува изразена тенденция тези молекули да се подреждат в кристала центросиметрично, което води до взаимно компенсиране на техните диполни моменти и потискане на проявата на  $\chi^{(2)}$ , фигура 8 [74].



**Фигура 9** Сумарната поляризация в нецентросиметричен и центросиметричен материал [74]

Стратегия за постигане на нецентросиметрично подреждане е въвеждане на обемист противойон [28,21]. *Сое* и съавт. [77] получават монокристали от транс-4'-(диметиламино)-N-фенил-4-стилбазолиев хексафлуорофосфат, които са кристализирали в нецентросиметричната *Cs* пространствена група, фигура 10.



**Фигура 10.** Паралелно подреждане на катионите

Въвеждането на обемисти противойони често се използва като стратегия за предотвратяване на центросиметричното опаковане на молекули в кристалната решетка.

Въпреки това, тази мярка не винаги води до кристализиране в нецентросиметрични пространствени групи, тъй като върху крайното подреждане оказват влияние и други фактори като междумолекулни взаимодействия, симетрия на молекулата и условията на кристализация. [36].

Ключови структурни параметри, които играят съществена роля при оценката на първата хиперполяризуемост ( $\beta$ ) на молекулно ниво – дори когато съединението е кристализирало в центросиметрична пространствена група – са параметърът на редуване на дължините на връзките (BLA) [78] и степента на планарност на молекулата. [79].

Молекулната нелинейност на хромофорите е силно зависима от тяхната конформация. Планарната конфигурация благоприятства ефективното  $\pi$ -спрежение, което улеснява поляризацията в D- $\pi$ -A системи (от донорната към акцепторната група). Това води до поява на изразен диполен момент [79], който от своя страна оказва положително влияние върху стойността на първата хиперполяризуемост ( $\beta$ ) [74,80].

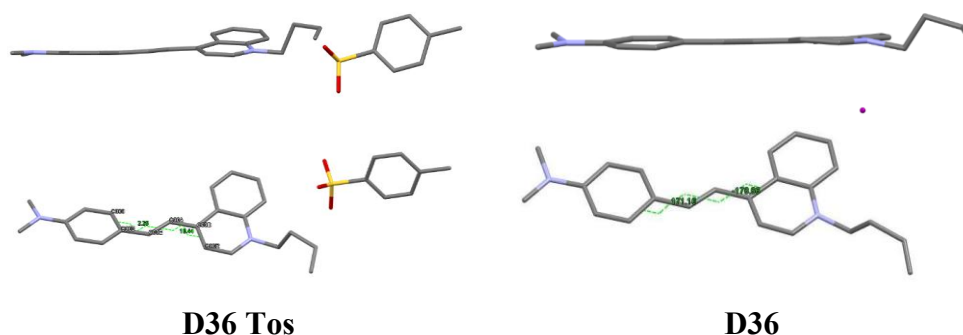
За нас е от съществено значение да оценим на молекулно ниво дали изследваното багрило отговаря на ключовите структурни изисквания – планарност и стойности на параметъра BLA – които са предпоставка за проявата на потенциална нелинейна оптична активност от втори порядък.

Високите нелинейно-оптични отговори от втори порядък са характерни за молекулни структури, които са лесно поляризуеми [81]. Затова планарността при такива молекули е от особено значение, тъй като тя подпомага ефективната делокализация на  $\pi$ -електроните. Това, от своя страна, улеснява преноса на електронна плътност от донорната към акцепторната част на молекулата, което способства за повишаване на оптичната нелинейност и е решаващо при оценката на първата хиперполяризуемост ( $\beta$ ) на молекулно ниво.

Според Wen и съавт. [81], планарността подпомага тенденцията за изравняване на дължините на простите и двойните връзки в  $\pi$ -спрегнатите системи, като това се отразява върху стойността на параметъра BLA (*bond length alternation*), а оттам – и върху

увеличаването на  $\beta$ . Поради тази причина в настоящото изследване ще обърнем специално внимание на анализа на равнинността на молекулата.

В багрило **D36 Tos** бензеновото ядро практически лежи в равнината на мостовата двойна връзка, за което съдим по измерения торзионен ъгъл от  $2.25^\circ$  (C009-C00B-C00E-C00A), докато при хинолиниевото ядро се наблюдава отклонение от  $10.44^\circ$  (C00R-C00D-C00A-C00E). Сравнение направихме с **D36**, при което при двата ароматни фрагмента от молекулата също се наблюдава усукване спрямо равнината на мостовата двойна връзка – бензеновото ядро на  $8.84^\circ$ , а хинолиниевото –  $1.34^\circ$  [70].



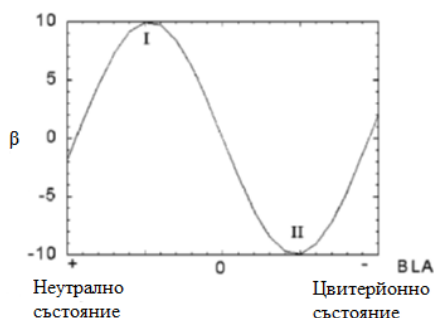
**Фигура 11.** Усукване на бензеновото и хинолиниевото ядра около равнината на мостовата двойна връзка

Проучванията показват, че планарната конформация на  $\pi$ -спрегнатите системи осигурява ефективна делокализация на електронната плътност, което е ключов фактор за проявата на нелинейни оптични свойства. Редица изследвания сочат, че отклонения от равнинността до около  $8^\circ$  не нарушават съществено ефективността на  $\pi$ -спрежението. Това се потвърждава от експериментално определените стойности на първата молекулна хиперполяризуемост ( $\beta$ ) при молекули с подобна геометрия [82].

Въз основа на данните от рентгеноструктурния анализ е изчислен структурният параметър BLA (*bond-length alternation*), който отразява степента на електронна делокализация и пренос на заряд в молекулата. Този параметър е в пряка връзка с първата молекулна хиперполяризуемост ( $\beta$ ) и следователно служи като индикатор за потенциалната нелинейна оптична активност на молекулно ниво.

Значението на тази връзка е особено ясно при молекули, които могат да се разглеждат като хибрид между две електронни форми – неутрална (хиноидна) и цвитерйонна (бетаинова). Параметърът BLA се определя като средната разлика между дължините на съседни единични (C–C) и двойни (C=C) връзки в  $\pi$ -спрегнатата система.

Както се вижда от фигура 12, съществува добра корелация между стойностите на  $\beta$  и BLA, като последният достига максимални стойности при напълно неутралното или напълно цвитерйонното състояние на багрилото [83,84].



**Фигура 12.** Зависимост на първата хиперполяризуемост  $\beta$  от BLA-параметъра [83,84].

Съединения със стойност на BLA, близка до нула, не проявяват нелинейна оптична активност [85]. *Teshome* и съавтори установяват експериментално, че оптималната стойност на BLA, при която се наблюдават максимални стойности както на динамичната първа хиперполяризуемост ( $\beta_{zzz}$ ), така и на статичната първа хиперполяризуемост ( $\beta_{zzz},0$ ), е приблизително 0.1 Å. Това заключение е направено въз основа на изследвания върху едноядрени и полуядрени (1.5-ядрени) заредени мероцианинови багрила [86].

Сравнихме дължините на връзките в  $\pi$ -мостовата система и структурния параметър на багрилото **D36 Tos** с **D36** [70] с две багрила **DMAPTS** и **DMAQTS** с оптимални структурни параметри и измерени високи стойности на нелинейните оптични параметри, таблица 7 [86].

Стойността на структурния параметър BLA за багрило **D36 Tos** е изчислена по уравнение (1) [87].

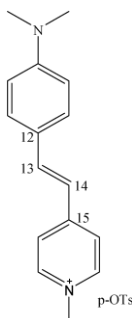
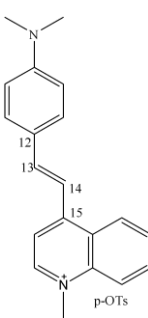
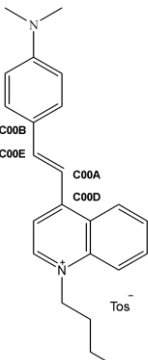
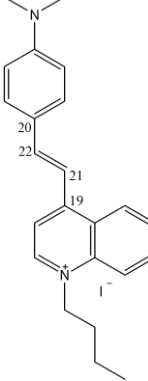
$$BLA = \frac{R_{C_{00}B-C_{00}E} + R_{C_{00}A-C_{00}D}}{2} - R_{C_{00}E-C_{00}A} \dots \dots \dots (1)$$

$$BLA = \frac{1.440+1.439}{2} - 1.345.....(1)$$

$$BLA = 0.095 \text{ \AA},$$

където C00B–C00E и C00A–C00D са дължините на двете прости връзки, а C00E–C00A на двойната (Таблица 7).

**Таблица 7.** Сравнително разглеждане на стойностите на BLA параметъра

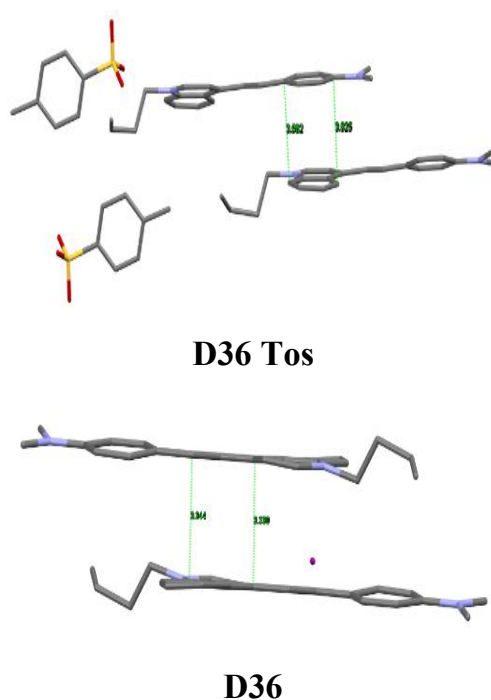
| Обозначение                       | DMAPTS [51]                                                                       | DMAQTS [51]                                                                       | D36 Tos                                                                            | D36 [70]                                                                            |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| Структурна формула                |  |  |  |  |
| Дължини на връзките в π-моста [Å] | C12-C13 1.451<br>C13-C14 1.337<br>C14-C15 1.449                                   | C12-C13 1.447<br>C13-C14 1.348<br>C14-C15 1.447                                   | C00B-C00E 1.440<br>C00E-C00A 1.345<br>C00A-C00D 1.439                              | C20-C22 1.443<br>C22-C21 1.353<br>C21-C19 1.406                                     |
| BLA [Å]                           | 0.113                                                                             | 0.099                                                                             | 0.095                                                                              | 0.067                                                                               |
| β <sub>zzz,0</sub>                | 120                                                                               | 230                                                                               | –                                                                                  | –                                                                                   |
| β <sub>zzz,800</sub>              | 420                                                                               | 500                                                                               | –                                                                                  | –                                                                                   |

Стойността на структурния параметър BLA при съединението **D36 Tos** е съизмерима с тази на молекули с експериментално потвърдени нелинейно-оптични свойства. Въпреки наличието на идентичен хромофор, параметърът значително се различава от този при **D36**, като единствената структурна разлика между двете съединения е видът на противойона.

Както е показано на фигура 13, разстоянията между антипаралелно разположените багрилни молекули в кристалната решетка се различават съществено: 3.582 Å и 3.825 Å при **D36 Tos**, спрямо 3.344 Å и 3.330 Å при **D36**. Това различие вероятно се дължи на пространственото разположение на 4-толуенсулфонатния анион, който е ориентиран

перпендикулярно спрямо багрилната молекула и повлиява между молекулните взаимодействия.

Следва да се отбележи, че молекулната конформация може да бъде силно повлияна от условията на средата, включително вида на противойона, разтворителя и условията на кристализация [82].

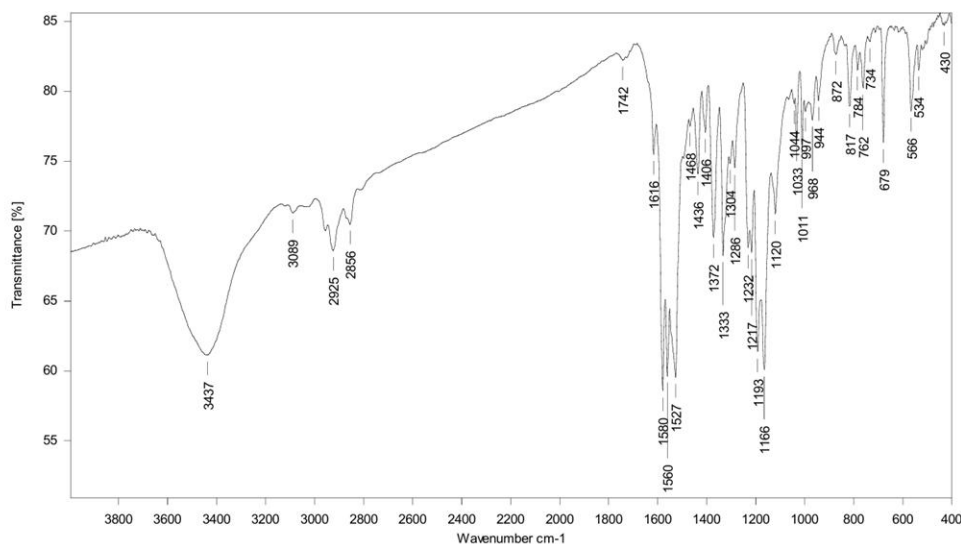


**Фигура 13.** Разстояние между катионите на **D36 Tos** и **D36**

Замяната на йодидния противойон с обемист 4-толуенсулфонатен води до подобрене на структурните параметри на хромофора на молекулно ниво – параметри, които са в пряка зависимост с първата хиперполяризуемост ( $\beta$ ). Сравнителният анализ показва, че степента на пренос на заряд при съединението D36 Tos е значителна, като стойността на BLA параметъра съвпада с оптималната, докладвана за съединения с висока нелинейно-оптична активност. Това предполага, че **D36 Tos** има потенциал като кандидат за приложения в нелинейната оптика.

### IV.3. ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ

На **Фигура 14** е показан ИЧ спектър на багрило **D36 Tos** в областта 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ , измерени в таблетка от KBr.



**Фигура 14** ИЧ спектър на съединение **D36 Tos**, измерен в таблетка KBr в областта 4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$

В ИЧ-спектъра на N,N-диметиламино-заместеното багрило **D36 Tos** се наблюдават няколко слабоинтензивни ивици в интервала 3100–3000  $\text{cm}^{-1}$ , които се отнасят към валентните трептения  $\nu(\text{C-H})$  на ароматните фрагменти – бензеновия и хинолиниевия пръстен, както и на мостовата двойна връзка. Ивиците под 3000  $\text{cm}^{-1}$  се приписват на валентните трептения на C–H връзките в метиловите и метиленовите групи.

Багрилата с вътрешномолекулен пренос на заряд, като **D36 Tos**, се характеризират със сложна инфрачервена (ИЧ) спектрална картина в областта 1800–1400  $\text{cm}^{-1}$ . Квантовохимични изчисления показват, че повечето ивици в този регион са резултат от смесени нормални трептения [88]. Това се дължи на силната делокализация на заряда в катионната част на багрилото, което води до електронно и вибрационно взаимодействие между донорната и акцепторната част на молекулата.

В резултат се наблюдава отместване ивиците на характеристичните трептения към по-ниските вълнови числа, както и повишаване на интензивността на някои ивици. Освен това, почти всички ленти в ИЧ спектъра на изследваните съединения са асиметрични. Това

се обяснява с ефекта на кристалното поле и степента на пренос на заряд – колкото по-силен е той, толкова по-изразена е асиметрията на спектралните ивици [88].

Най-интензивната ивица в ИЧ-спектъра, наблюдавана при  $1580\text{ cm}^{-1}$ , се отнася към трептенията на спрегнатата въглерод–въглерод двойна връзка. Тези трептения са силно смесени с трептенията на ароматните ядра в молекулата. Особено чувствителни към степента на вътрешномолекулен пренос на заряд между донорната и акцепторната част на багрилото са трептенията на мостовата двойна връзка, което се отразява върху тяхната позиция и интензитет в спектъра.

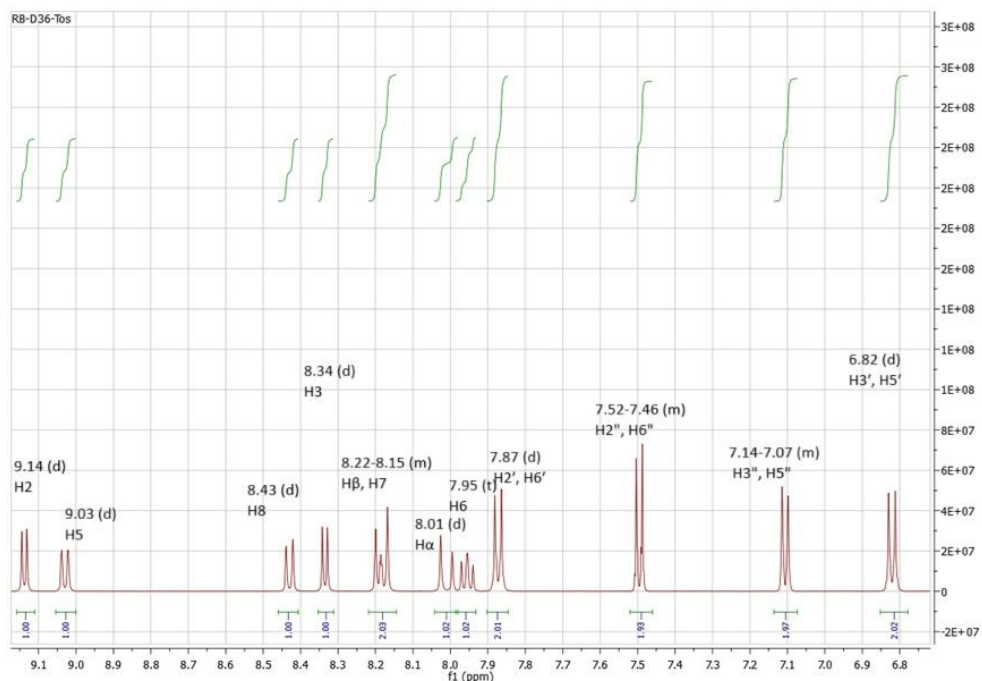
В Инфракчервения спектър се наблюдават и ивиците, съответстващи на сулфонатната група ( $\text{SO}_3^-$ ) от толуенсулфонатния йон – при  $1193\text{--}1166\text{ cm}^{-1}$  за  $\nu^{\text{as}}(\text{S=O})$  и при  $1033\text{ cm}^{-1}$  за  $\nu^{\text{s}}(\text{S=O})$ .

В инфрачервения спектър се наблюдават и характерните ивици, съответстващи на сулфонатната група ( $\text{SO}_3^-$ ) от толуенсулфонатния йон – в областта  $1193\text{--}1166\text{ cm}^{-1}$  за асиметричното валентно трептене  $\nu^{\text{as}}(\text{S=O})$  и при  $1033\text{ cm}^{-1}$  за симетричното валентно трептене  $\nu^{\text{s}}(\text{S=O})$ .

#### IV.4. $^1\text{H}$ - и $^{13}\text{C}$ -ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ

Изследваното багрило (*E*)-4-[4-(диметиламино)стирил]-1-бутилхинолиниев тозилат **D36 Tos** притежава голям брой метинови протони, поради наличието на две ароматни системи (бензенова и нафталенова), и на свързващата мостова двойна връзка. Освен това при *push-pull* багрилата се осъществява пренос на заряда от електронодонорната N,N-диметиламино група на 4-то място в бензеновото / нафталеновото ядро през  $\pi$ -спрегнатата система към положително заредения хинолиниев азотен атом. Поради тази причина протоните от двете ароматни части на багрилото се появяват в по-слабо поле в сравнение с тези на изолираната хинолиниева ( $\delta\ 8.81\text{--}7.26$ ) [70]. За по-точното отнасяне на тези протони е необходимо използването на следните двумерни техники  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  корелация (COSY),  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  корелации през една връзка (HSQC) и през две-три връзки (HMBC).

На **Фигура 15** е показан протонният спектър на багрило **D36 Tos** в интервала  $\delta\ 9.1\text{--}6.8$ , в който се явяват сигналите на СН-протоните от ароматните системи и СН-виниловите протони. Спектърът е снет в деутериран диметил сулфоксид – DMSO- $d_6$ .



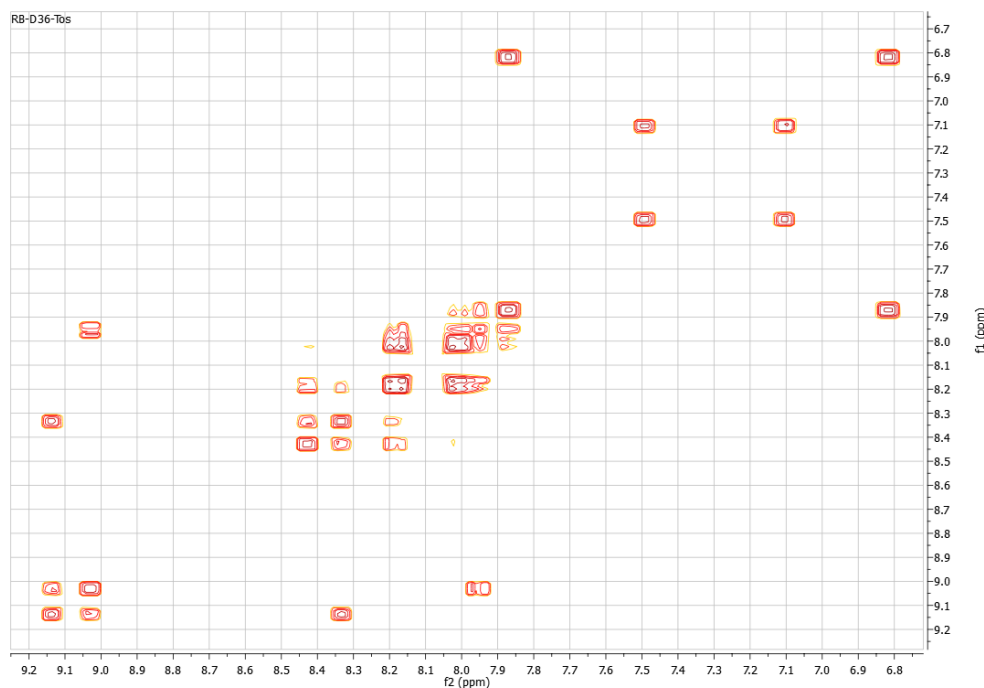
**Фигура 15.** Протонен ЯМР спектър на багрило **D36 Tos** в интервала  $\delta$  9.1 – 6.8, в който се явяват сигналите на СН-протоните от ароматните системи и етиленовия мост. Спектърът е снет в деутериран диметил сулфоксид – DMSO- $d_6$ .

С помощта на протон-протон корелацията (COSY) се групираха шестнадесетте протона, появяващи се като сигнали в интервала 9.1 – 6.8 ppm на двете ароматни ядра и мостовата двойна връзка от багрилната молекула и в 4-толуенсулфонатния анион, **Фигура 16**.

Понижената електронна плътност ( $-M$ ,  $-I$ ) на протона на 2-ро място в хинолиниевото ядро в резултат на съседния положително зареден азотен атом е причината той да дава сигнал в най-слабото поле при 9.14 ppm. Сигналят за Н-2 се явява като дублет и показва връзка със сигнала при 8.34 ppm за протона на трета позиция Н-3 (дублет). Сигналят при 9.03 ppm (дублет) принадлежи на Н-5. За Н-5 се наблюдава силното му взаимодействие с триплет при 7.95 ppm, който отнасяме за Н-6. Дублетът при 8.55 ppm принадлежи на Н-8. В бензеновото ядро двойките протони 2''/6'' и 3''/5'' са еквивалентни и се явяват като дублети съответно при 7.87 ppm и 6.82 ppm.

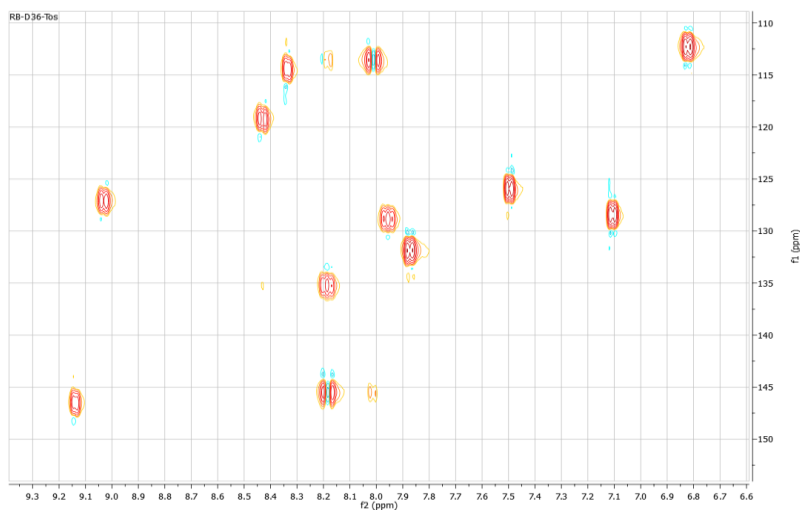
Протонът при 8.19 ppm (дублет) принадлежи на  $H_\beta$  от мостовата двойна връзка ( $CH=CH$ ). Сигналят за другия винилов протон  $H_\alpha$  се явява при 8.01 ppm като дублет и се наблюдава силното му взаимодействие с  $H_\beta$ . Двата винилови протона се разпознават по

високите стойности на техните константи на спин-спиново взаимодействие, съответно 15.16 Hz и 15.72 Hz за  $H_\alpha$  и  $H_\beta$ . Регистрираните високи стойности на  $J$  константите в интервала 13-18 Hz са показателни за *E* (*trans*)-конфигурация на двойната връзка.



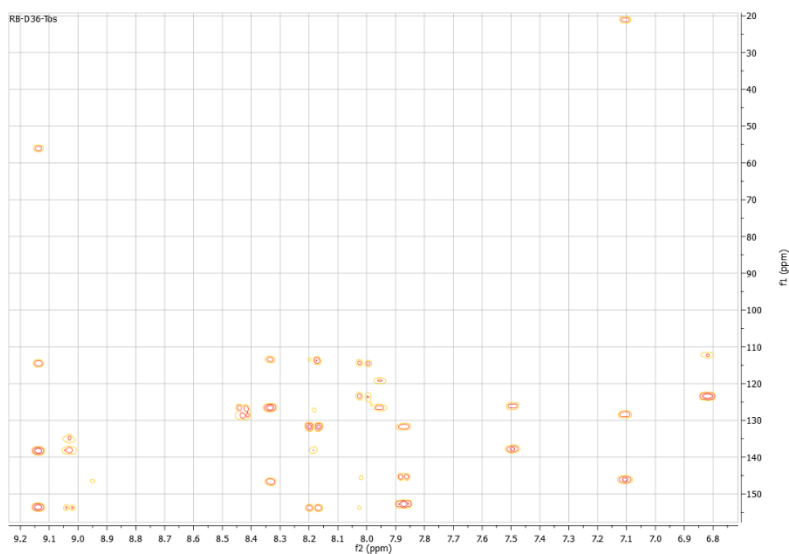
**Фигура 16.** COSY спектър (хомоядрена протон-протон корелация) на багрило **D36 Tos**, в интервала  $\delta$  9.2 – 6.8 ppm, в който се явяват сигналите на CH-протоните от ароматните системи и етиленовия мост. Спектърът е снет в DMSO- $d_6$ .

Чрез хетероядрена въглерод-протон корелация през една връзка (HSQC) установихме с кой въглероден атом е свързан всеки протон. **Фигура 17** представя HSQC спектър на багрило **D36 Tos**.



**Фигура 17.** HSQC спектър (хетероядрена въглерод-протон корелация) на багрило **D36 Tos** в интервала  $\delta$  9.3 – 6.6 ppm. Спектърът е снет в деутериран диметил сулфоксид – DMSO-d<sub>6</sub>.

С хетероядрената въглерод-протон корелация през две-три връзки (HMBC) на багрило **D36 Tos** отнесохме <sup>13</sup>C-сигналите на четвъртичните въглеродни атоми (4, 4a, 8a, 1') и въглеродният атом на 4' място в бензеновото ядро, към който е свързана диметиламино групата, **Фигура 18**.

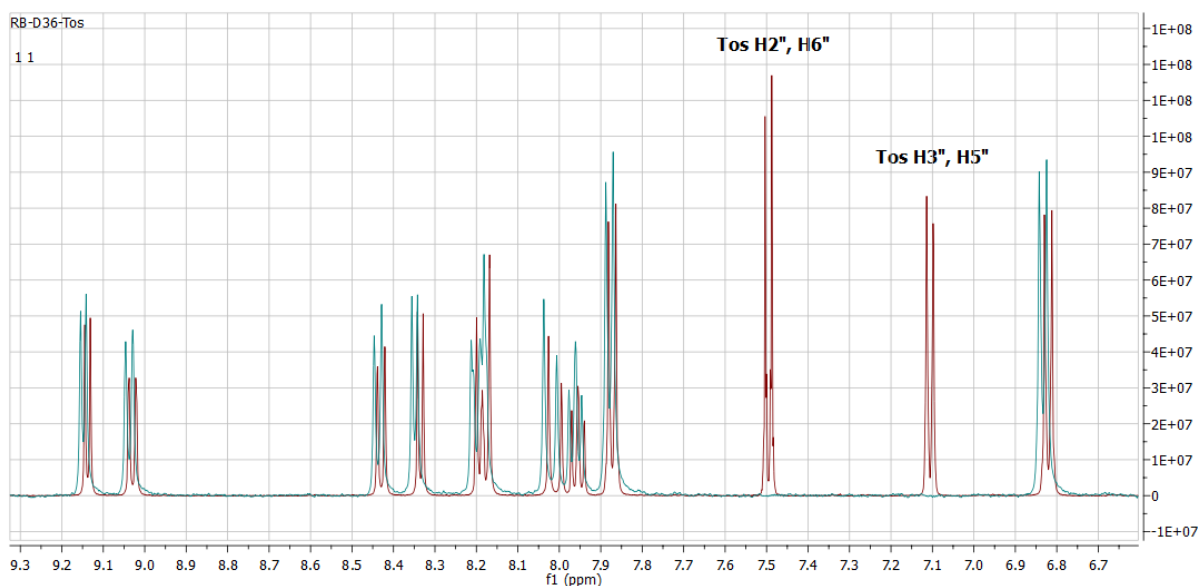


**Фигура 18.** HMBC спектър на багрило **D36 Tos** в интервала 9.2 – 6.8 ppm. Спектърът е снет в деутериран диметил сулфоксид – DMSO-d<sub>6</sub>

На фигура 19 са показани насложените протонни спектри на двете багрила **D36** и **D36 Tos** в интервала  $\delta$  9,3 - 6,7 ppm, в който се появяват сигналите на СН-протоните от ароматните системи и етиленовия мост.

След сравнение на протонните ЯМР спектри на **D36 Tos** и **D36** се установи, че спектралната характеристика на катиона не се различава съществено. Сигналите на протоните в спектъра на **D36 Tos** претърпяват отклонения в химичното си отместване ( $\Delta\delta = 0,01$  ppm) към по-ниските стойности в сравнение със същите сигнали в протонния спектър на **D36**. Но отклонението от 0,01 ppm е в рамките на допустимата грешка.

Допълнителни сигнали в  $^1\text{H}$ -спектъра на **D36 Tos** са два дублета на около 7,1 ppm и 7,5 ppm, дължащи се на ароматни протони от тозилатния йон, както се вижда на фигура 9. Сигналят под формата на Синглет при 2,29 ppm се дължи на протоните на тозилатната метилова ( $\text{CH}_3$ ) група. В  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектъра сигналите за тозилатния анион са, както следва 146,36 (Ts C1"), 137,98 (Ts C4"), 128,49 (Ts C3", C5"), 125,97 (Ts C2", C6") и 21,24 (Ts Me).



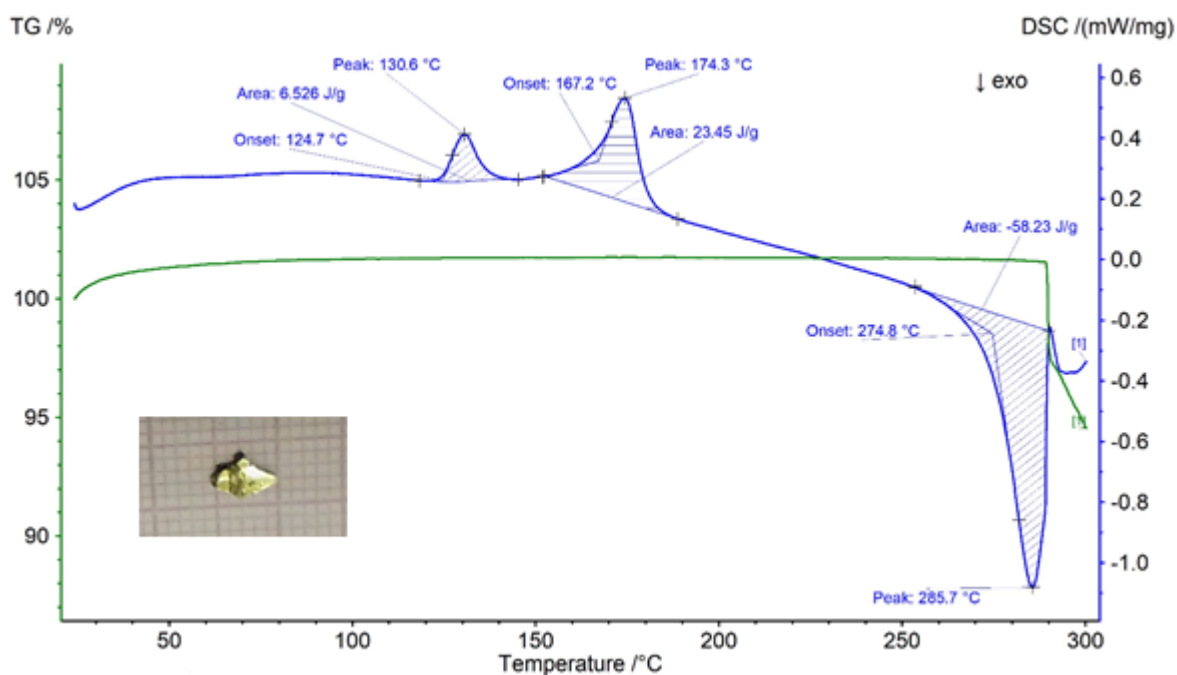
**Фигура 19.**  $^1\text{H}$ -ЯМР спектри на **D36 Tos** (червена линия) и **D36** (синя линия)

#### IV.6. ТЕРМИЧНИ АНАЛИЗИ

#### ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧНИ (TGA) И ДИФЕРЕНЦИАЛНО СКАНИРАЩИ КАЛОРИМЕТРИЧНИ (DSC) ИЗСЛЕДВАНИЯ

Високата температура на топене е от значение за техническото приложение на багрилата, освен това е важно да се знае температурата, над която багрилата започват да се разлагат и не трябва да се използват. Друг важен момент, при който е необходимо да се знае прагът на термичната стабилност на багрилата е, когато е необходимо да те да бъдат ориентирани чрез техниките на Langmuir-Blodjet филмите, получаване на тънки слоеве по метода на импулсното лазерно нанасяне, вграждането на багрилните хромофори в полимер и др [89-92]. А такъв тип ориентиране при изследваното от нас багрило преди практическото му използване е необходимо, тъй като както се наблюдава от кристалната структура, то кристализира центросиметрично.

Термичната стабилност на багрилото **D36 Tos** е оценена с помощта на термогравиметричен анализ (TGA) и диференциална сканираща калориметрия (DSC), **Фигура 20.**



**Фигура 20.** TG/DSC термограма на **D36 Tos**. Въмъкнатата фигура е монокристал на **D36 Tos**

На фигура 20 са представени кривите TG и DSC, които проследяват поведението на кристалите D36 Tos при нагряване до 300 градуса.

Загубата на кристализационна вода е представена от ендотермичния пик при 130,6 °C. Наблюдава се и още един ендотермичен пик при 174.3°, който най-вероятно съответства на фазово превръщане. Багрилото се топи при 285,7 °C с екзотермично разлагане.

Наблюдаваните в кристалната структура на изследваното багрило **D36 Tos** междумолекулни взаимодействия между хромофора и тозилатния анион, увеличават плътността на кристалната опаковка в и поради тази причина измерената температура на топене е по-висока от тази на изходното багрилото **D36**, което е под формата на йодидна сол (268°C) [70]. Органичните материали за оптични приложения се смятат за термично стабилни, ако имат температура на топене над 200 °C. С високата си термична стабилност до температурата си на топене 285,7 °C, **D36 Tos** отговаря на техническите изисквания.

## V. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

### V.1. РЕАКТИВИ И АПАРАТУРА

Исходните вещества за синтеза са търговски продукти от *Aldrich* и се използват както са доставени.

### V.2. МЕТОДИ ЗА ИЗСЛЕДВАНЕ

#### V.2.1. РЕНТГЕНОСТРУКТУРЕН АНАЛИЗ

Рентгеноструктурният анализ на монокристалните образци от багрилото **D36 Tos** бе извършен на четирикръгов дифрактометър **AGILENT DIFFRACTION SUPER NOVA DUAL**, снабден със CCD детектор, монохроматично  $\text{MoK}_\alpha$  лъчение от микрофокусиран източник ( $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$ ), с  $\omega$ -сканираща техника. Определянето параметрите на елементарната клетка, обединяването на данните, скалирането и абсорбционните корекции за съединението са направени с програмния пакет *CrysAlisPro* [93]. За рафиниране на елементарната клетка и за редукция на данните са използвани компютърните програми *SHELXS97* и *SHELXL97* [94]. Молекулните графики са направени с *ORTEP-3* за Windows [95], а пакетирането на кристалната решетка чрез програма *Mercury* [96].

#### V.2.2. ИНФРАЧЕРВЕНА СПЕКТРОСКОПИЯ

Инфрачервените спектри са снети на **VERTEX 70 FT-IR** спектрометър (**Bruker Optics**) в таблетки от KBr, в областта от  $4000$  до  $400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2 \text{ cm}^{-1}$  разделителна способност, 25 скана.

#### V.2.3. ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ

$^1\text{H}$ -ЯМР и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектри са снети на **Bruker Avance** ( $500 \text{ MHz}$ ) в деутериран диметилсулфоксид ( $\text{DMSO } d_6$ ). Приложени са и двумерни техники –хомоядрена протон-протон корелация (*COSY*), хетероядрена протон-въглерод корелация през една връзка (*HSQC*) и през две-три връзки (*HMQC*). Химичните отмествания са изразени в  $\delta$ -единици спрямо вътрешен стандарт тетраметилсилан (*TMS*). Константите на спин-спиново взаимодействие  $J_{\text{HH}}$  са измерени в Hz. ЯМР спектрите са визуализирани с програма *Mestrelab nova Suite 6\_02*.

## V.2.4. ТЕРМИЧНИ АНАЛИЗИ

Термогравиметричните и диференциално сканиращите калориметрични измервания са извършени на апарат Perkin-Elmer DSC-7. Диференциалният термичен анализ беше проведен на апарат Seiko, модел TG/DTA. Термичният анализ беше проведен при температура 25–300oC с темепатурен градиент 10 K/min под агрон.

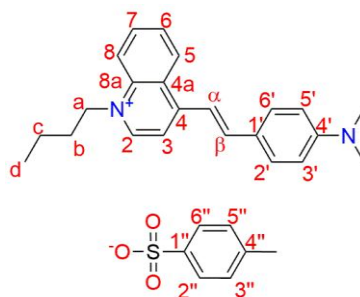
## V.3. СИНТЕЗ

### V.3.1. Получаване на D36 Tos

В облодънна колба от 100 ml се смесват 0,300 g (0,65 mmol) (E)-1-бутил-4-(4-(диметиламино)стирил)хинолиниев йодид **D36** и 0,57 g (2.94 mmol) натриев 4-метилбензенсулфонат в 15 ml MeOH:H<sub>2</sub>O (1:1). Реакционната смес се нагрива с обратен хладник при 60o C при непрекъснато разбъркване в продължение на 3 h, след което метанолът от реакционната смес се отдестилира и кристали се отделят след пресичане с диетилов и петролеев етер. Багрилото се пречиства с прекристализация из метанол. Ходът на реакцията се следи чрез тънкослойна хроматография (TLC) при следните условия: Неподвижна фаза: плаки Silica gel 60 (Merck); Подвижна фаза: n-пропанол : мравчена киселина (9:1); Проявител: J2-пари или UV светлина

Добив: 66,7 %

Температура на топене: 285,7 °C



**Фигура 21.** Структурна формула на багрилото D36 Tos, показваща номерацията на атомите, използвана при отнасянето на сигналите в ЯМР

**D36 Tos:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO d<sub>6</sub>) δ 9.14 (d, *J* = 6.7 Hz, 1H, H<sub>2</sub>), 9.03 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H, H<sub>5</sub>), 8.43 (d, *J* = 8.9 Hz, 1H, H<sub>8</sub>), 8.34 (d, *J* = 6.8 Hz, 1H, H<sub>3</sub>), 8.19 (d, *J* = 15.72 Hz, 1H,

H<sub>β</sub>), 8.18 (t, 1H, H7), 8.01 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H, H<sub>α</sub>), 7.95 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, H6), 7.87 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H2', H6'), 7.52 – 7.46 (m, 2H, H2'', H6''), 7.14 – 7.07 (m, 2H, H3'', H5''), 6.82 (d,  $J = 9.0$  Hz, 2H, H3', H5'), 4.87 (t,  $J = 7.5$  Hz, 2H, CH<sub>2a</sub>), 3.07 (s, 6H, NMe<sub>2</sub>), 2.29 (s, 3H, Ts-Me), 1.89 (qt, 2H, CH<sub>2b</sub>), 1.40 (m, 2H, CH<sub>2c</sub>), 0.94 (t,  $J = 7.4$  Hz, 3H, CH<sub>3d</sub>). <sup>13</sup>C NMR (126 MHz, DMSO d6) δ 153.80 (C4), 152.82 (C4'), 146.59 (C2), 146.36 (Ts C1''), 145.46 (Cβ), 138.30 (C8a), 137.98 (Ts C4''), 135.21 (C7), 131.89 (C2', C6'), 128.92 (C6), 128.49 (Ts C3'', C5''), 127.16 (C5), 126.60 (C4a), 125.97 (Ts C2'', C6''), 123.57 (C1'), 119.31 (C8), 114.55 (C3), 113.62 (Cα), 112.37 (C3', C5'), 56.19 (CH<sub>2a</sub>), 39.50 (NMe<sub>2</sub>) 31.74 (CH<sub>2b</sub>), 21.24 (Ts Me), 19.68 (CH<sub>2c</sub>), 13.94 (CH<sub>3d</sub>).

## VI. ИЗВОДИ

### V.1. СИНТЕЗ

- Синтезирано е ново стирилхинолиниев багрило (*E*)-1-бутил-4-(4-(диметиламино)стирил)хинолиниев тозилат **D36 Tos**

### VI.2. МОНОКРИСТАЛНА РЕНТГЕНОВА ДИФРАКЦИЯ

- Монокристали от багрилото **D36 Tos** са отгледани в разтворител метанол чрез техниката на бавното изпарение при стайна температура.
- Багрилото **D36 Tos** кристализира в моноклинна система, в  $P2_1/n$  пространствената група.
- Елементарната клетка съдържа четири катиона и четири толуенсулфонатни аниона.
- Бензеновото и хинолиниевото ядра са усукани около равнината на двойната връзка под ъгъл около  $2.25^\circ$  и  $10.44^\circ$ .
- Оценен е НЛЮ потенциала на багрилото **D36 Tos** на молекулно ниво, така въз основа на структурните параметри – планарност и BLA-параметъра.

### VI.3. ИЧ-СПЕКТРОСКОПИЯ

- Отнесен е Инфрачервеният спектър на багрилото **D36 Tos**.

### VI.4. $^1\text{H}$ - И $^{13}\text{C}$ –ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ

- Извършено е пълно отнасяне на сигналите в  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$  –ЯМР спектрите на съединението, като за целта са използвани двумерни техники: хомоядрена протон-протон корелация (COSY), хетероядрени въглерод-протон корелации през една връзка (HSQC) и през две-три връзки (HMBC).

### VI.5. ТЕРМИЧНИ АНАЛИЗИ

- Установена е термичната стабилност на багрилото **D36 Tos**, с оглед бъдещето му практическо приложение, в резултат на проведените термични анализи.

## VII. ЛИТЕРАТУРА

1. Chemla, D.S., J. Zyss, eds. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals*. Vol. 1. New York: Academic Press, 1987. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-170612-8.X5001-9>.
2. Nie, W. "Optical Nonlinearity: Phenomena, Applications, and Materials." *Advanced Materials* 5, no. 7–8 (1993): 520–545. <https://doi.org/10.1002/adma.19930050704>.
3. Trebino, R., J. Buck. *Frequency-Resolved Optical Gating: The Measurement of Ultrashort Laser Pulses*. Edited by R. Trebino. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000, 38–39.
4. Wolff, J. J., R. Wortmann. "Organic Materials for Second-Order Non-linear Optics." *B Advances in Physical Organic Chemistry*, vol. 32, 121. 1999.
5. Nalwa, H. S.; Watanabe, T.; Miyata, S. "Organic Materials for Second-Order Nonlinear Optics." In *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers*, edited by H. S. Nalwa and S. Miyata, 89–351. Boca Raton, FL: CRC Press, 1997.
6. Kanis, D. R.; Ratner, M. A.; Marks, T. J. "Supramolecular Chemistry and Nonlinear Optics." *Chemical Reviews* 94, no. 1 (1994): 195–242. <https://doi.org/10.1021/cr00025a007>.
7. Jahns, J. *Photonik: Grundlagen, Komponenten und Systeme*. München/Wien: Oldenbourg, 2001.
8. Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinrich, G. "Generation of Optical Harmonics." *Physical Review Letters* 7, no. 4 (1961): 118–119. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.7.118>.
9. Brédas, J. L. "Molecular Geometry and Nonlinear Optics." *Science* 263, no. 5146 (1994): 487–488. <https://doi.org/10.1126/science.263.5146.487>.  
[pmc.ncbi.nlm.nih.gov/5science.org/5match.pmf.kg.ac.rs/5](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/5science.org/5match.pmf.kg.ac.rs/5)
10. Апостолов, А. *Физика на кондензираното тяло*. София: Университетско издателство „Климент Охридски“, 1991, 280–281.
11. Przhonska, O. V.; Webster, S.; Padilha, L. A.; Hu, H.; Kachkovski, A. D.; Hagan, D. J.; Van Stryland, E. W. "Two-Photon Absorption in Near-IR Conjugated Molecules: Design Strategy and Structure–Property Relations." In *Advanced Fluorescence Reporters in*

- Chemistry and Biology I: Fundamentals and Molecular Design*, edited by A. P. Demchenko. Berlin: Springer-Verlag, 2010.
12. Bergmann, L.; Schaefer, C. *Lehrbuch der Experimentalphysik. Band 3: Optik*, 10. Aufl. Berlin: Walter de Gruyter, 2004.
  13. Büchert, M. *Synthese und Charakterisierung dendritisch strukturierter Chromophore mit nichtlinear optischen Eigenschaften*. Dissertation, Institut für Anorganische und Angewandte Chemie, Universität Hamburg, 2012.
  14. Rao, J. L. *Designing Efficient Nonlinear Optical (NLO) Materials: A Computational Study of Nonconjugatively Linked Donor-Acceptor Organic Molecules*. PhD diss., Osmania University (Inorganic Chemistry Division, Indian Institute of Chemical Technology, Hyderabad), 2001.
  15. Prasad, P. N., and D. J. Williams. *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers*. New York: Wiley, 1991.
  16. Davydov, B. L.; Deracheva, L. D.; Dunina, V. V.; Zhabotinskii, M. E.; Zolin, V. F.; Koreneva, L. G.; Samokhina, M. A. "Connection between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation." *JFTP Letters* 12 (1970): 16–18.
  17. Umezawa, H.; Tsuji, K. A.; Duan, X.-M.; Okada, S.; Oikawa, H.; Matsuda, H.; Nakanishi, H. "Nonlinear Optical Properties of Multilayer Chiral Liquid Crystals." *MCLC Science & Technology, Sect. B: Nonlinear Optics* 24 (2000): 73–?
  18. Yang, Z.; Aravazhi, S.; Schneider, A.; Seiler, P.; Jazbinsek, M.; Günter, P. "Single Crystals of Stilbazolium Derivatives for Second-Order Nonlinear Optics." *Advanced Functional Materials* 15, no. 7 (2005): 1072–1076. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500036>  
[theses.dur.ac.uk+1scirp.org+1journals.iucr.orgadvanced.onlinelibrary.wiley.com+9onlinelibrary.wiley.com+9psi.ch+9](https://theses.dur.ac.uk+1scirp.org+1journals.iucr.orgadvanced.onlinelibrary.wiley.com+9onlinelibrary.wiley.com+9psi.ch+9)
  19. Ma, S.; Lu, X.; Zheng, J.; Wang, W.; Zhang, Z. "Preparation and Characterization of Nonlinear Optical Thin Films." *Thin Solid Films* 254 (1995): 263–267.
  20. Yang, S.; Tian, H.; Xiao, H.; Shang, X.; Gong, X.; Yao, S.; Chen, K. "Synthesis of Novel Stilbazolium Dyes and Their Optical Properties." *Dyes and Pigments* 49, no. 2 (2001): 93–101.
  21. Coe, B. J.; Harris, J. A.; Cleys, A. K.; Olbrechts, G.; Persoons, A.; Hupp, J. T.; Johnson, R. C.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Nakatani, K.

- “Synthesis and Quadratic Nonlinear Optical Properties of N-Aryl Stilbazolium Dyes.” *Advanced Functional Materials* 12, no. 2 (2002): 110–116.  
[https://doi.org/10.1002/1616-3028\(200207\)12:2<110::AID-ADFM110>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1616-3028(200207)12:2<110::AID-ADFM110>3.0.CO;2-H).
22. Umezawa, H.; Okada, S.; Oikawa, H.; Matsuda, H.; Nakanishi, H. “Synthesis and Crystal Structures of Phenylethynylpyridinium Derivatives for Second-Order Nonlinear Optics.” *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 78, no. 2 (2005): 344–348.  
<https://doi.org/10.1246/bcsj.78.344>.
23. Behera, G. B.; Behera, P. K.; Mishra, B. K. “Studies on Surface Properties and Applications.” *Journal of Surface Science and Technology* 23 (2007): 1–31.
24. König, W. J. “Über die chemische Analyse einiger Verbindungen.” *Praktische Chemie* 86 (1912): 166.
25. Phillips, A. P. “Investigations on Organic Reaction Mechanisms.” *Journal of the American Chemical Society* 74 (1952): 3296–3297.
26. Phillips, A. P. “Studies in Heterocyclic Chemistry.” *Journal of Organic Chemistry* 12 (1947): 333–341.
27. Jędrzejewska, B.; Kabatc, J.; Pietrzak, M.; Pączkowski, J. “Synthesis and Spectroscopic Properties of New Dyes.” *Dyes and Pigments* 58, no. 1 (2003): 47–58.  
[https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00006-9](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00006-9).
28. Ruiz, B.; Yang, Z.; Gramlich, V.; Jazbinsek, M.; Günter, P. “Nonlinear Optical Properties of Stilbazolium Materials.” *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006): 2843–2845.  
<https://doi.org/10.1039/B518072>
29. Kim, J. T.; Seo, J. Y.; Jazbinsek, M.; Kwon, S. J.; Choi, E. Y.; Seo, J. I.; Yun, H.; Lee, Y. S.; Günter, P.; Kwon, O.-P. “Second-Harmonic Generation in Stilbazolium-Substituted Molecular Crystals.” *Journal of Physical Chemistry C* 116, no. 47 (2012): 25034–25043.  
<https://doi.org/10.1021/jp307890v>
30. Bineeenmans, K. “Thermoelectric and Nonlinear Optical Properties of Alloys.” *Journal of Alloys and Compounds* 303–304 (2000): 125–131.
31. Shah, S. S.; Ahmad, R.; Shah, S. W. H.; Asif, K. M.; Naeem, K. “Surface Characteristics of Colloidal Systems.” *Colloids and Surfaces A* 137 (1998): 301–305.

32. Gallos, L. K.; Stathatos, E.; Lianos, P.; Argyrakis, P. "Charge Transport in Conjugated Polymers." *Chemical Physics* 275 (2002): 253–260. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(02\)00222-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(02)00222-4)
33. Hassner, A.; Birnbaum, D.; Loew, L. M. "Synthesis of Conjugated Heterocycles with Nonlinear Optical Properties." *Journal of Organic Chemistry* 49 (1984): 2546–2551. <https://doi.org/10.1021/jo00186a024>
34. "Unit Cells — Kristali." *CourseHero*. Accessed July 13, 2025. <https://www.coursehero.com/study-guides/cheminter/unit-cells/>
35. Senthil, K.; Anand, S.; Kalainathan, S. "Photophysical and Nonlinear Optical Properties of Stilbazolium Derivatives." *Journal of Materials Chemistry C* 8 (2020): 16668–16690. <https://doi.org/10.1039/D0TC04156B>
36. Kumar, M. K.; Sudhahar, S.; Bhagavannarayana, G.; Mohan Kumar, R. M. "Crystal Growth, Structural and Optical Properties of an Organic Ion-Complex Stilbazolium Crystal." *Optik* 125 (2014): 5641–5646. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2014.05.046>
37. Ruiz, B.; Yang, Z.; Gramlich, V.; Jazbinsek, M.; Günter, P. "Synthesis and Crystal Structure of a New Stilbazolium Salt with Large Second-Order Optical Nonlinearity." *Journal of Materials Chemistry* 16 (2006): 2839–2842. <https://doi.org/10.1039/B603049A>
38. **38.** Li, Y.; Zhang, J. X.; Fu, P. Z.; Wu, Y. C. "Crystal structure of a stilbazolium derivative." *Acta Crystallographica Section E* 67 (2011): o823. (DOI not found)
39. **39.** Li, D.-D.; Li, R.; Li, S.-L. "Crystal structure of a novel stilbazolium compound." *Acta Crystallographica Section E* 68 (2012): 02694. (DOI not found)
40. Li, D.; Yu, D.; Zhang, Q.; Li, S.; Zhou, H.; Wu, J.; Tian, Y. "Synthesis and Second-Order Nonlinear Optical Properties of New Stilbazolium-Dye Crystals." *Dyes and Pigments* 97 (2013): 278–285. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.015>
41. Marder, S. R.; Perry, J. W.; Schaefer, W. P. "Synthesis of Organic Salts with Large Second-Order Optical Nonlinearities." *Science* 245, no. 4921 (1989): 626–628. <https://doi.org/10.1126/science.245.4921.626>
42. Marder, S. R.; Perry, J. W.; Yakymyshyn, C. P. "Design and Characterization of Stilbazolium Nonlinear Optical Salts." *Chemistry of Materials* 6, no. 6 (1994): 1137–1143. <https://doi.org/10.1021/cm00045a008>

43. Pan, F.; Wong, M. S.; Bosshard, C.; Günter, P. “Crystal Growth and Characterization of the Organic Salt 4-N,N-Dimethylamino-4'-N'-Methyl-stilbazolium Tosylate (DAST).” *Advanced Materials* 8, no. 7 (1996): 592–595. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080714>
44. Jagannathan, K.; Kalainathan, S. “Growth and Optical Characterization of Nonlinear Optical Crystals.” *Materials Research Bulletin* 42 (2007): 881–887. (DOI не е намерен)
45. Yang, Z.; Aravazhi, S.; Schneider, A.; Seiler, P.; Jazbinsek, M.; Günter, P. “Second-Order Nonlinear Optical Properties of Stilbazolium Crystals.” *Advanced Functional Materials* 15 (2005): 1072–1076.)
46. Li, Y.; Zhang, J.; Zhang, G.; Wu, L.; Fu, P.; Wu, Y. “Synthesis, Crystal Structure, and Nonlinear Optical Properties of a Stilbazolium Salt.” *Journal of Crystal Growth* 327 (2011): 127–132. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2011.05.005>
47. Yang, Z.; Wörle, M.; Mutter, L.; Jazbinsek, M.; Günter, P. “Synthesis, Crystal Structure, and Second-Order Nonlinear Optical Properties of New Stilbazolium Salts.” *Crystal Growth & Design* 7, no. 1 (2007): 83–86. <https://doi.org/10.1021/cg060319x>
48. Sundaram, S. J.; Raj, A. A.; Vijay, R. J.; Jaccob, M.; Sagayaraj, P. “Structural and Nonlinear Optical Characterization of Novel Stilbazolium Derivatives.” *Journal of Molecular Structure* 1241 (2021): 130669. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.130669>
49. Ramaclus, J. V.; Thomas, T.; Ramesh, S.; Sagayaraj, P.; Michael, E. A. “Crystal Engineering and Nonlinear Optical Properties of Stilbazolium-Based Materials.” *Crystal Engineering Communications* 16 (2014): 6889–6896. <https://doi.org/10.1039/C4CE01234F>
50. Antony, P.; Bharanidharan, S.; Vijay, R. J.; Sundaram, S. J.; Winston, P. A.; Ligimolf, L.; Jillyg, J.; Sagayaraj, P. “Recent Advances in Stilbazolium-Based Molecules for Nonlinear Optics.” *Journal of Molecular Structure* 1264 (2022): 133196. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.133196>
51. Nivetha, K.; Madhuri, W.; Kalainathan, S. “Crystal Structure and Nonlinear Optical Studies of Stilbazolium-Based Single Crystals.” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 28, no. 12 (2017): 8937–8949. <https://doi.org/10.1007/s10854-017-6858-7>
52. Nivetha, K.; Madhuri, W. “Growth and Characterization of Nonlinear Optical Crystals Derived from Stilbazolium Compounds.” *Optics & Laser Technology* 109 (2019): 496–503. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2018.09.028>

53. Zhang, X.; Jiang, X.; Li, Y.; Lin, Z.; Zhang, G.; Wu, Y. "Photophysical and Nonlinear Optical Properties of Novel Stilbazolium Derivatives." *Chemical Physics Letters* 641 (2015): 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.07.018>
54. Todorova, M.; Bakalska, R.; Kolev, T. "Spectroscopic and Structural Characterization of Stilbazolium Dyes." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 108 (2013): 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.044>
55. Bakalska, R.; Todorova, M.; Sbirkova, H.; Shivachev, B.; Kolev, T. "Nonlinear Optical Properties of New Stilbazolium-Based Dyes." *Dyes and Pigments* 136 (2017): 919–929. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.022>
56. Li, J.; Li, J. "Electrical and Optical Characterization of Stilbazolium Crystals." *Electrical Science & Engineering* 2 (2020): 11–25. (DOI not found)
57. Scalari, G.; Walther, C.; Fischer, M. "THz and Sub-THz Quantum Cascade Lasers." *Laser & Photonics Reviews* 3, no. 1–2 (2009): 45–66. <https://doi.org/10.1002/lpor.200810030>
58. Romero-Torres, S.; Pérez-Ramos, J. D.; Morris, K. R.; Grant, E. R. "Raman Spectroscopy for Tablet Coating Thickness Quantification and Coating Characterization in the Presence of Strong Fluorescent Interference." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 41, no. 3 (2006): 811–819. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.01.033>
59. Roggo, Y.; Jent, N.; Edmond, A.; Chalus, P.; Ulmschneider, M. "Characterizing Process Effects on Pharmaceutical Solid Forms Using Near-Infrared Spectroscopy and Infrared Imaging." *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 61 (2005): 100–110.
60. Romero-Torres, S.; Pérez-Ramos, J. D.; Morris, K. R.; Grant, E. R. "Raman Spectroscopic Measurement of Tablet-to-Tablet Coating Variability." *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 38, no. 2 (2005): 270–274. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2005.01.007>
61. Fitzgerald, A. J.; Cole, B. E.; Taday, P. F. "Nondestructive Analysis of Tablet Coating Thicknesses Using Terahertz Pulsed Imaging." *Journal of Pharmaceutical Sciences* 94, no. 1 (2005): 177–183. <https://doi.org/10.1002/jps.20151>
62. Woodward, R. M.; Wallace, V. P.; Richard, J. P. "Terahertz Pulse Imaging of Ex Vivo Basal Cell Carcinoma." *Journal of Investigative Dermatology* 120, no. 1 (2003): 72–78. <https://doi.org/10.1046/j.1523-1747.2003.12014.x>

63. “GRN39678: Terahertz Research.” *University of Leeds School of Computing*. Accessed November 20, 2002.  
<http://www.comp.leeds.ac.uk/comir/research/terahertz/GRN39678.html>
64. “Terahertz News.” *Physics World*. Accessed July 13, 2025.  
<http://physicsweb.org/article/news/6/5/5>
65. “Hidden Art Could Be Revealed by New Terahertz Device.” *Newswise*. September 21, 2008. <https://www.newswise.com/articles/hidden-art-could-be-revealed-by-new-terahertz-device>
66. “Milestone for Wi-Fi with ‘T-Rays’.” *BBC News*, May 16, 2012.  
<https://www.bbc.com/news/technology-18035121>
67. Chacksfield, M. “Scientists Show off the Future of Wi-Fi e Smash through 3 Gbps Barrier.” *TechRadar*, May 16, 2012. <https://www.techradar.com/news/world-of-tech/wireless/wifi/scientists-show-off-the-future-of-wi-fi-and-smash-through-3gbps-barrier-1091980>
68. IEEE C95.1-2005. *IEEE Standard for Safety Levels With Respect to Human Exposure to Radio Frequency Electromagnetic Fields, 3 kHz to 300 GHz*. New York: IEEE, 2005.
69. <http://www.spiegel.de/spiegel0,1518,druck-223301,00.html>.
70. Todorova, M.; Seidel, R. W.; Stoyanova, M.; Kolev, T. M.; Bakalska, R. “Comparing the Crystal Structures and Spectroscopic Properties of a p-Hydroxy Styrylquinolinium Dye with Those of Its p-Dimethylamino Analogue.” *Heliyon* 10 (2024): e29315.  
<https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29315>
71. Mishra, A. K.; Behera, R. K.; Fronczek, F.; Vidyasagar, M.; Behera, G. B. “X-Ray Crystallographic Study of 1-Methyl-4-(4-N,N-Dimethylamino)-Styryl Pyridinium Iodide.” *Indian Journal of Chemistry Section B* 38 (1999): 982–985.  
<https://doi.org/10.1007/s10854-017-6858-7>
72. Chen, H.; Ma, Q.; Zhou, Y.; Yang, Z.; Jazbinsek, M.; Bian, Y.; Ye, N.; Wang, D.; Cao, H.; He, W. “Growth and Second-Order Nonlinear Optical Characterization of Stilbazolium Crystals.” *Crystal Growth & Design* 15 (2015): 5560–5565.  
<https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b01234>

73. Ruanwas, P.; Kobkeatthawin, T.; Chantrapromma, S.; Fun, H.-K.; Philip, R.; Smijesh, N.; Padaki, M.; Isloor, A. "Crystal Structures and Optical Properties of Stilbazolium Salts." *Synthetic Metals* 160 (2010): 819–824. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2010.06.012>
74. Valdivia-Berroeta, G. A. *Design, Synthesis, and Characterization of New Non-Centrosymmetric Organic Crystals for Terahertz Generation*. PhD diss., Osmania University (Brigham Young University), 2020.
75. Kim, H. S.; Lee, S. M.; Ha, K.; Jung, C.; Lee, Y.-J.; Chun, Y. S.; Kim, D.; Rhee, B. K.; Yoon, K. B. "Crystal Engineering of Stilbazolium Materials with Tailored Optical Nonlinearities." *Journal of the American Chemical Society* 126, no. 2 (2004): 673–682. <https://doi.org/10.1021/ja0301234>
76. Yang, Z.; Mutter, L.; Stillhart, M.; Ruiz, B.; Aravazhi, S.; Jazbinsek, M.; Schneider, A.; Gramlich, V.; Günter, P. "Highly Nonlinear Optical Stilbazolium Salts: Crystal Growth, Structure, and Properties." *Advanced Functional Materials* 17 (2007): 2018–2023. <https://doi.org/10.1002/adfm.200700256>
77. Coe, B. J.; Harris, J. A.; Asselberghs, I.; Wostyn, K.; Cleys, K.; Persoons, A.; Brunschwig, B. S.; Coles, S. J.; Gelbrich, T.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Nakatani, K. "Synthesis and Nonlinear Optical Performance of Stilbazolium Derivatives." *Advanced Functional Materials* 13, no. 5 (2003): 347–357. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390008>
78. Vijayakumar, K.; Joe, I. H.; Nair, C. P. R.; Jayakumar, V. S. "Charge Distribution and Optical Properties in Stilbazolium Systems." *Chemical Physics* 343 (2008): 83–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2007.10.021>
79. Jeong, J.-H.; Kim, J.-S.; Campo, J.; Lee, S.-H.; Jeon, W.-Y.; Wenseleers, W.; Jazbinsek, M.; Yun, H.; Kwon, O.-P. "Spectroscopic and Nonlinear Optical Investigation of New Stilbazolium Dyes." *Dyes and Pigments* 113 (2015): 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.017>
80. Marder, S. R.; Perry, J. W. "Design of Organic Molecules for Second-Order Nonlinear Optical Applications." *Advanced Materials* 5, no. 11 (1993): 804–815. <https://doi.org/10.1002/adma.19930051103>
81. Jeong, J.-H.; Kim, J.-S.; Campo, J.; Lee, S.-H.; Jeon, W.-Y.; Wenseleers, W.; Jazbinsek, M.; Yun, H.; Kwon, O.-P. "N-Methylquinolinium Derivatives for Photonic Applications: Enhancement of Electron-Withdrawing Character Beyond That of N-Methylpyridinium."

- Dyes and Pigments* 113 (2015): 8–17. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.017>  
[pubs.rsc.org/4pmc.ncbi.nlm.nih.gov/4mdpi.com/4](https://pubs.rsc.org/4pmc.ncbi.nlm.nih.gov/4mdpi.com/4)
82. Seo, J.-Y.; Jazbinsek, M.; Choi, E.-Y.; Lee, S.-H.; Yun, H.; Kim, J.-T.; Lee, Y.-S.; Kwon, O.-P. “Morphology and Polymorphism Control of Organic Polyene Crystals for Efficient Nonlinear Optical Performance.” *Crystal Growth & Design* 13, no. 3 (2013): 1014–1022. <https://doi.org/10.1021/cg301625d>
  83. Marder, S. R.; Gorman, C. B.; Tiemann, B. G.; Cheng, L.-T. “Second-Order Optical Nonlinearities and Photostabilities of 2-N-Methylstilbazolium Salts.” *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993): 3006–3015. <https://doi.org/10.1021/ja00061a013>
  84. Rettig, W.; Dekhtyar, M. “Electronic Structure and Nonlinear Optical Response of Conjugated Polyenes: A Quantum-Chemical Study.” *Chemical Physics* 293 (2003): 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0301-0104\(03\)00123-4](https://doi.org/10.1016/S0301-0104(03)00123-4)
  85. Teshome, A.; Bhuiyan, M. D. H.; Gainsford, G. J.; Ashraf, M.; Asselberghs, I.; Williams, G. V. M.; Kay, A. J.; Clays, K. “Optimization of Nonlinear Optical Properties in Charged Merocyanine Dyes: Influence of Bond-Length Alternation.” *Optical Materials* 33 (2011): 336–345. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.08.016>
  86. Qin, C.; Wang, X.; Wang, J.-J.; Mao, J.; Yang, J.; Dai, L.; Chen, G. “Crystal Structure and Nonlinear Optical Properties of a Novel Stilbazolium Dye.” *Dyes and Pigments* 82 (2009): 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.03.010>
  87. Murugan, N. A.; Kongsted, J.; Rinkevicius, Z.; Agren, H. “Ultrafast Spectroscopy and First-Principles Theory of Charge-Transfer in Dyes: Implications for Nonlinear Optics.” *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 107, no. 39 (2010): 16453–16458. <https://doi.org/10.1073/pnas.1005223107>
  88. Todorova, M.; Bakalska, R.; Kolev, T. “Synthesis, Crystal Structure, and Spectroscopic Properties of New Stilbazolium Salt with Enlarged  $\pi$ -Conjugated System.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 108 (2013): 211–222. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.09.044>
  89. Sharma, A.; Thomas, K. R. J.; Nagar, M. R.; Jou, J.-H. “Phenanthroimidazole-Based Bipolar Carbazoles Featuring Cyano Substituents to Realize Efficient Deep-Blue Electroluminescence with an External Quantum Efficiency of Nearly 6%.” *Materials Advances* 2, no. 18 (2021): 6326–6335. <https://doi.org/10.1039/D1MA00876H>

90. Oliveira Jr., O. N.; Caseli, L.; Ariga, K. “The Past and the Future of Langmuir and Langmuir–Blodgett Films.” *Chemical Reviews* 122, no. 6 (2022): 6459–6513. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00310>
91. El Ouazzani, H.; Dabos–Seignon, S.; Gindre, D.; Iliopoulos, K.; Todorova, M.; Bakalska, R.; Penchev, P.; Sotirov, S.; Kolev, Ts.; Serbezov, V.; Arbaoui, A.; Bakasse, M.; Sahraoui, B.  
 “Novel Styrylquinolinium Dye Thin Films Deposited by Pulsed Laser Deposition for Nonlinear Optical Applications.” *Journal of Physical Chemistry C* 116, no. 13 (2012): 7144–7152. <https://doi.org/10.1021/jp300946y>
92. He, M.; Zhou, Y.; Liu, R.; Dai, J.; Cui, Y.; Zhang, T.  
 “Novel Nonlinearity–Transparency–Thermal Stability Trade-Off of Thiazolylazopyrimidine Chromophores for Nonlinear Optical Applications.” *Dyes and Pigments* 80 (2009): 6–10. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2008.10.012>
93. Agilent Technologies. *Agilent Technologies User Manual*. Yarnton, England: Agilent Technologies UK Ltd, 2011.
94. Sheldrick, G. M. “A Short History of SHELXL.” *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* 64 (2008): 112–122. <https://doi.org/10.1107/S0108767307043930>
95. Farrugia, J. L. “WinGX and ORTEP for Windows: An Integration, Update and Review of the Programs.” *Journal of Applied Crystallography* 30 (1997): 565–565. <https://doi.org/10.1107/S0021889897003117>
96. Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; van de Streek, J. “Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures.” *Journal of Applied Crystallography* 39 (2006): 453–457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>