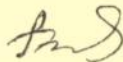


ХАРКІВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

на правах рукопису

БЕДРИК ОЛЕКСАНДРА ІВАНІВНА



**СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ ЛЮМІНОФОРІВ
У РЯДАХ ПОХІДНИХ ЕТИЛЕНУ, ДИВІНІЛБЕНЗОЛУ ТА
НАФТАЛІМІДУ**

02.00.03.- Органічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків-1997



Дисертацією є рукопис

Роботу виконано в Інституті монокристалів Національної Академії Наук України (м. Харків)

Наукові керівники —

доктор технічних наук

Малкес Леонід Якович

кандидат хімічних наук

Мінакова Раїса Агафіївна

Офіційні опоненти —

доктор хімічних наук, професор

Болотов Валерій Васильович

Українська фармацевтична академія

кандидат хімічних наук

Тіщенко Віталій Гаврилович

Харківський державний університет

Провідна установа —

Харківський державний політехнічний університет

Захист відбудеться "3" листопада 1997 р. о 16 год.

на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 02.02.14 Харківського державного університету (310077, Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-80).

З дисертацією можна ознайомитися в Центральній науковій бібліотеці Харківського державного університету.

Автореферат розіслано "2" листопада 1997 р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради, кандидат хімічних наук,

доцент Л.О.Слета

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність роботи. Однією із важливих галузей застосування органічних люмінофорів є капілярна люмінесцентна дефектоскопія (ЛД) — високочутливий та недорогий метод неруйнуючого контролю якості різноманітних матеріалів і виробів. Основними засобами ЛД є люмінесцентні рідини (ЛР), чутливість яких визначається властивостями люмінофорів, які повинні мати високі квантові виходи, високі коефіцієнти екстинкції та розчинність в розчинниках для ЛД. Найбільш ефективні ЛР розроблено з використанням сумішей люмінофорів, здатних створювати композиції з міжмолекулярним перенесенням енергії електронного збудження (ЕЕЗ) від люмінофора-донора до люмінофора-акцептора. У зв'язку з цим пошук люмінофорів, які могли б використовуватись в якості донорів та акцепторів ЕЕЗ, є актуальною та практично важливою задачею.

Робота є продовженням досліджень в області люмінесценції органічних люмінофорів, що проводились в Інституті монокристалів в межах тем: “Квант” — “Винахід шляхів спрямованого синтезу люмінофорів для створення екологічно раціональних матеріалів”, N11421330135 “Сатурн” — “Розробка люмінесцентного пенетранта, який люмінесцює в області, що приємна для зору” і інших.

Метою цієї роботи є направлений синтез нових органічних люмінофорів у рядах 1-феніл-2-(4'-бifenіліл)етилену (ФБЕ), 1,4-дистирилбензолу (ДСБ) — донорів ЕЕЗ, та похідних нафталіміду — акцепторів ЕЕЗ; дослідження спектрально-люмінесцентних, електрохімічних властивостей і деяких спеціальних характеристик, та встановлення їх взаємозв'язку з будовою одержаних сполук.

Наукова новизна роботи полягає в тому, що:

-показано ефективність застосування умов міжфазного каталізу для синтезу 2-диформетилсульфонілзаміщених 1,4-ДСБ;

-у похідних нафталіміду виявлено сильну електронну взаємодію карбонільних груп з протонами нафталінового циклу, та показано, що незалежно від природи замісника в цьому фрагменті спостерігається слабе перенесення електронного впливу через амідний місточок;

-вперше досліджено електрохімічну поведінку заміщених нафталіміду, визначено потенціали окислення та відновлення цих сполук;

-методом ІЧ-спектроскопії досліджено протонакцепторну здібність похідних нафталіміду до створення водневого зв'язку з фенолом і показано, що для деяких сполук в реакціях комплексоутворення здійснюється перенесення реакційного центру з карбонільної групи на атом азоту замісника;

Доклад № 10. В. Стефанів
АН України

-досліджено спектрально-люмінесцентні характеристики та дипольні моменти основного стану деяких синтезованих сполук;

-установлено особливості будови синтезованих сполук, що дало можливість розширити ряд закономірностей у взаємозв'язку спектрально-люмінесцентних властивостей зі структурою молекули.

Практична цінність роботи полягає в тому що

-розроблено одностадійний, екологічно безпечний спосіб синтезу N-алкіл-гідроксиімідів-4-алкілгідроксиамінонафталевої кислоти;

-здійснено синтез нових люмінофорів блакитного та жовто-зеленого світіння, які флуоресцюють у спектральному діапазоні від 385 до 580 нм і мають підвищену розчинність в органічних розчинниках;

-створено на їх основі вискоєфективні рідини для ЛД та рідинні скінтілятори.

До захисту виносяться такі основні результати:

-вперше ефективно зостосовані умови міжфазного каталізу для синтезу 2-диформетилсульфонілзаміщених 1,4-ДСБ;

-екологічно безпечні умови синтезу похідних нафталевої кислоти, що мають гідроксильні групи у нафталіновому та імідному фрагментах молекули одночасно;

-особливості просторової будови похідних нафталіміду, що обумовлюють їх реакційну здатність до реакцій окислення-відновлення та комплексоутворення з фенолом;

-уявлення про будову молекул синтезованих сполук, як в основному, так і збудженому стані;

-установлено, що для похідних нафталіміду незалежно від природи замісника нафталінового циклу спостерігається слабке перенесення електронного впливу через амідний місточок;

-принципи взаємозв'язку спектрально-люмінесцентних властивостей двофромформних систем з гіперполяризованістю їх молекул в полярних розчинниках;

-знайдені закономірності, які поширюють уявлення про взаємозв'язок спектрально-люмінесцентних властивостей зі структурою молекули.

Достовірність наукових результатів забезпечена використанням для ідентифікації отриманих сполук комплексу сучасних фізичних методів (ІЧ, ПМР, УФ-спектроскопія) та вживанням опробуваних методів синтезу.

Апробація матеріалів дисертації відбувалась на Всесоюзній конференції з люмінесценції, присвяченій 100-річчю народження академіка С.І.Вавілова (Москва, 1991), VI Всесоюзній конференції "Органічні люмінофори та їх вико-

ристання у народному господарстві" (Харків, 1990), XVI, XVII Українських конференціях з органічної хімії (Тернопіль, 1992, Харків, 1995), Міжнародній науковій конференції "Фізика та хімія органічних люмінофорів-95" (Харків, 1995).

Особистий внесок автора полягає в синтезі досліджуваних сполук і необхідних напівпродуктів, визначенні їх найважливіших фізико-хімічних констант; обговоренні і узагальненні разом з науковими керівниками та іншими співавторами одержаних результатів, підготовці матеріалів для опублікування.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота викладена на 145 сторінках машинописного тексту і складається зі вступу, 4 розділів, висновків, списку літератури, що містить 165 найменувань, 22 таблиць, 17 малюнків.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі роботи, визначено її наукову новизну, практичну цінність та основні результати, що виносяться до захисту.

У першому розділі проаналізовано літературні дані щодо використання люмінесцентної дефектоскопії в техніці та синтезу похідних арилетилену, 1,4-ДСБ та нафталіміду.

Другий розділ присвячено синтезу та дослідженню взаємозв'язків просторової будови зі спектрально-люмінесцентними, електрохімічними та іншими властивостями синтезованих сполук.

Люмінофори короткохвильового світіння (донори ЕЕЗ).

1. Похідні 1-феніл-2(4'-біфеніліл)етилену. Сполуки цього ряду синтезовано за реакцією Хорнера, згідно зі схемою:



Спектрально-люмінесцентні характеристики досліджених сполук подані в табл.1. Аналіз їх показав, що помітні зміни у властивостях ФБЕ викликають тільки сильні електронодонорні та електроноакцепторні замісники, особливо, як що молекули містять їх одночасно (сполуки 10,11).

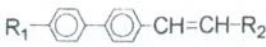
Вивчення спектрально-люмінесцентних властивостей синтезованих сполук в порівнянні з аналогічно заміщеними стільбену та 1,4-ДСБ показало, що ефективність внутрішньомолекулярного перенесення заряду більше залежить від просторової будови молекули, ніж від довжини ланцюга спряження.

Таким чином, синтезовано ефективні люмінофори з розчинністю (в 1,5-2,5 рази вищу, ніж у ФБЕ), що сприятиме їх застосуванню в якості донорів ЕЕЗ.

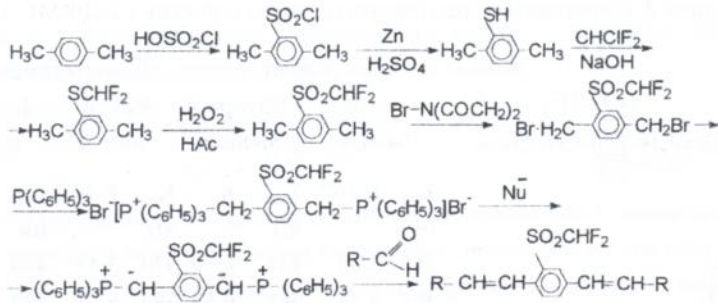
2. Похідні 1,4-ДСБ, які містять диформетилсульфонільну групу (ДФМСГ).

Для спеціальних та арбітражних цілей можуть використовуватися дефектоскопічні матеріали в аерозольному виконанні. Це ставить задачу створення люмінесцентних рідин, сумісних з різними пропелентами (фреони складу $C_xH_yF_mCl_n$). У зв'язку з цим нами синтезовано люмінофори, що містять замісник, близький за природою до фреонів-ДФМСГ.

Таблиця 1. Спектрально-люмінесцентні характеристики похідних ФБЕ у толуолі

NN п/п			Поглинання		Люмінесценція	
	R ₁	R ₂	λ_{\max} нм	$E \cdot 10^{-4}$	λ_{\max} нм	η
1.	-H	C ₆ H ₅	328	4,25	365;385	0,74
2.	-H	4-Cl-C ₆ H ₄	330	4,72	370;385	0,75
3.	-H	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	345	3,77	-	-
4.	NO ₂	C ₆ H ₅	350	3,40	-	-
5.	-H	4-CH ₃ O-C ₆ H ₄	338	4,30	375;400	0,48
6.	-H	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	365	3,42	445	0,41
7.	-H	2,4-(Cl) ₂ -C ₆ H ₃	335	4,74	390	0,45
8.	-H	2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	330	4,12	395	0,63
9.	-H	2,4,6-(CH ₃) ₃ -C ₆ H ₂	340	5,80	385;405	0,81
10.	NO ₂	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	295;360	1,79; 3,26	495	сл.люм.
11.	NO ₂	4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	315;410	2,16; 3,30	580	0,41
12.	-H	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	333	3,78	385	0,63
13.	-H	2-OCHF ₂ -C ₆ H ₄	330	4,26	365;385	0,84
14.	-H	4-SO ₂ CHF ₂ -C ₆ H ₄	345	6,42	415	0,10
15.	-CH-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅	330	4,10	355;365	0,53
16.	-CH-(CH ₃) ₂	4-Cl-C ₆ H ₄	330	5,20	370;390	0,85
17.	-CH-(CH ₃) ₂	4-(CH ₃) ₂ HC-C ₆ H ₄	333	5,64	390	0,63
18.	-CH-(CH ₃) ₂	2-C ₁₀ H ₇	340	5,91	395	0,89

Похідні 2-диформетилсульфоніл-1,4-дистирилбензолу (2-ДФМС-1,4-ДСБ) одержані нами згідно зі схемою:



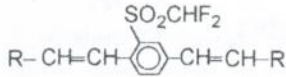
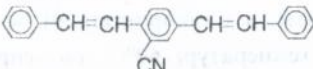
У традиційних умовах реакції Віттіга-Хорнера вони одержуються з низькими виходами. Для синтезу цих сполук нами вперше використано метод міжфазного каталізу. Реакцію проводили у двофазному середовищі, одним з яких є 50%-ний водний розчин їдкого натру, а другим — органічний розчинник, який містить 2-дифторметилсульфоніл-1,4-ксілілендитрифенілфосфонійбромід, альдегід та каталізатор міжфазного перенесення. Застосування в якості органічної фази метилену хлористого не дало бажаних результатів, а з використанням бензолу з'явилась можливість провести реакцію при температурі 60°C, що сприяло зростанню виходу сполук майже вдвічі.

Спектри поглинання досліджуваних сполук (табл.2) зміщені у довгохвильову область на 10-15 нм у порівнянні з аналогами, що не містять цієї групи, а коефіцієнт екстинкції при цьому знижується з 71000 у ДСБ до 33700 у 2-ДФМС-1,4-ДСБ, що обумовлено, напевне, порушенням копланарності молекули, оскільки ДФМСГ має неплоску структуру, обумовлену sp^3 -гібридизацією атомів сірки та вуглецю. Однак, батохромний ефект свідчить про те, що спряження у молекулі в значній мірі зберігається.

Незначний ефект позитивної сольватофлуорохромії (5-10 нм) при переході від толуолу до ДМФ свідчить про те, що дипольний момент у збудженому стані не збільшується. Це служить побічним підтвердженням того, що у збудженому стані молекула практично не зплющується, тому що ця група, як сильний електроноакцепторний замісник ($\sigma=0,66$), здібна поляризувати молекулу у цьому стані, якщо вона не викликає порушення її копланарності (спол. N14, табл.1). В полярному розчиннику (ДМФ) квантовий вихід таких систем, як і слід було сподіватися, суттєво підвищується.

Синтезовані сполуки розчинюються значно краще, ніж їх аналоги, що не містять ДФМСГ. Так, розчинність 2-ДФМС-1,4-ДСБ у толуолі вища, ніж 1,4-ДСБ у 10 разів, а у фреоні-113 - у 100 разів.

Таблиця 2. Спектрально-люмінесцентні характеристики 2-ДФМС-1,4-ДСБ

NN n/n		Толуол		Диметилформамід				
		погли- нання	флуорес- ценція	погли- нання	флуорес- ценція			
R	λ_{\max} нм	$E \cdot 10^{-4}$	λ_{\max} нм	η	λ_{\max} нм	$E \cdot 10^{-4}$	λ_{\max} нм	η
1. C ₆ H ₅	365	3,37	435	0,19	370	3,47	440	0,29
2. C ₁₂ H ₉	382	5,38	465	0,29	390	6,77	470	0,44
3. 2-C ₁₀ H ₇	385	8,53	455	0,31	387	6,79	467	0,45
4. 4-H ₃ CO-C ₆ H ₄	380	3,66	470	0,05	387	4,06	467	0,08
5. 4-(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₄	430	3,08	518	0,11	442	4,43	524	0,10
6. 4-Cl-C ₆ H ₄	363	3,90	440	0,25	370	5,50	447	0,38
7. 2,4-(Cl) ₂ -C ₆ H ₃	365	6,20	435	0,39	370	5,56	447	0,57
8. 4-CN-C ₆ H ₄	370	5,00	440	0,51	377	6,23	450	0,60
9. 	360	3,62	405	0,20				

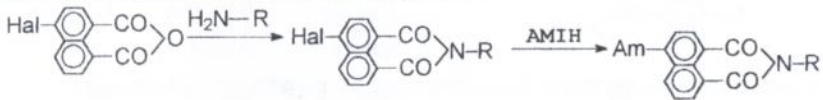
З метою розширення спектрального діапазону люмінофорів, що можуть використовуватися в якості донорів ЕЕЗ, нами в умовах реакції Хорнера синтезовано похідні 1,4-ДСБ, що містять в орто-положеннях кінцевих фенільних радикалів різні функціональні замісники, в тому числі і ті, що раніше не вивчалися, в таких системах: дифторметокси-ОСНF₂ та трифторметильну - CF₃ - групи. Введення цих замісників дозволило підвищити розчинність сполук у толуолі по відношенню до ДСБ у 90 та 125 разів відповідно. Синтезовані сполуки поглинають в спектральному діапазоні 350-370 нм з коефіцієнтом екстинкції від 47500 до 56000, а флуоресціюють — 395-430 нм з квантовим виходом 0,62-0,69.

Таким чином, синтезовано високоефективні люмінофори — потенційні донори ЕЕЗ з високим коефіцієнтом екстинкції, аномально високою розчинністю, що можуть знайти застосування не тільки як донори ЕЕЗ, а і у багатьох інших галузях науки та техніки, зокрема, у сцинтиляційній.

Акцептори ЕЕЗ

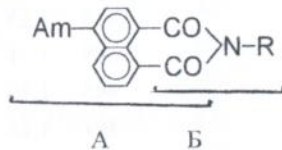
Серед люмінофорів, що використовуються в ЛД, значне місце займають похідні нафталевої кислоти, хоча широке застосування їх обмежене недостатньою розчинністю. Маючи це на увазі, ми синтезували іміди 4-заміщеної нафталевої кислоти, що містять біля імідного атома азоту оксиалкільні та алкілфенільні

замісники, а в 4-му положенні нафталінового циклу — радикали первинних, вторинних та циклічних амінів (табл.3) згідно зі схемою:



У процесі проведення експерименту нами встановлено, що 1-аміно-пропанол-3 вступає у реакцію з хлорнафталевим ангідридом значно важче, ніж інші аміни. У зв'язку з тим, що люмінофори, які містять гідроксильні групи в імідному та нафталіновому фрагментах, мають велике практичне значення, нами відпрацьовано оптимальні умови синтезу таких сполук. Це дозволяє синтезувати їх в одну стадію, з виходом, що досягає 70%.

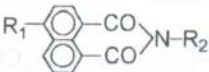
Спектрально-люмінесцентні властивості похідних N-фенілнафталіміду визначаються крос-спряженим характером π -електронної системи, що складається з 2-х квазіавтономних фрагментів А та Б.



За допомогою методу ПМР нами виявлено сильну електронну взаємодію карбонільних груп з протонами нафталінового циклу. Показано, що незалежно від природи замісника у нафталіновому циклі хімічні зсуви протонів у імідному фрагменті практично постійні, що свідчить про низьку передачу електронного впливу через амідний місточок.

В досліджених нами сполуках найбільш значні зміни в УФ-спектрах викликає метиламіногрупа, тоді як у диметиламіно- та диетаноламіно-заміщених максимум поглинання такий же, як у амінозаміщених. Можливо просторові труднощі, що утворюються між атомами водню замісників та α -воднями нафталінового циклу настільки значні, що ефект від їх спряження в основному стані не перевищує такого ж для аміногрупи. В той же час флуоресціюють ці сполуки уже в більш довгохвильовій області спектру. Аналіз спектрально-люмінесцентних характеристик та досліджених нами дипольних моментів основного стану дозволяє зробити висновок, що у збудженому стані більш плоску будову набувають піперидино- та морфолинозаміщені, оскільки для них $\Delta\nu \sim 6000 \text{ см}^{-1}$, що стосується диметиламіно- та диетаноламінозаміщених, то вони залишаються і в збудженому стані достатньо неплоскими.

Таблиця 3*. Спектрально-люмінесцентні характеристики похідних нафталіміду

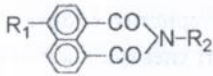
		Погли- нання		Флуорес- ценція		Стоксів зсув
R ₁	R ₂	λ _{max} нм	E·10 ⁻⁴	λ _{max} нм	п	см ⁻¹
Толуол						
1. H ₂ N	4-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	405	1,27	483	0,54	3990
2. CH ₃ NH	"-	417	1,39	485	0,46	3360
3. (CH ₃) ₂ N	"-	405	1,27	490	0,47	4280
4. (HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ N	"-	405	1,47	490	0,51	4280
5. піперидино	"-	400	1,26	495	0,51	4800
6. морфолино	"-	390	1,16	490	0,53	5233
7. H ₂ N	(CH ₂) ₃ OH	405	1,20	486	0,55	4015
8. CH ₃ NH	"-	415	1,25	488	0,56	3605
9. (CH ₃) ₂ N	"-	405	1,21	490	0,48	4280
10. (HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ N	"-	405	1,10	495	0,45	4489
11. піперидино	"-	401	1,14	500	0,51	4937
12. морфолино	"-	390	9,92	490	0,46	5233
13. HO-(CH ₂) ₃ NH	"-	422	-	495	0,33	3494
14. H	"-	347	1,10	393	0,03	3373
Диметилформамід						
1. H ₂ N	4-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	431	1,47	524	0,66	4120
2. CH ₃ NH	"-	440	1,66	524	0,57	3650
3. (CH ₃) ₂ N	"-	442	1,25	533	сл. св.	4940
4. (HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ N	"-	425	1,36	524	0,06	4450
5. піперидино	"-	409	1,23	541	сл. св.	5970
6. морфолино	"-	395	1,90	530	0,09	6450

* Враховуючи те, що замісники нафталінового фрагменту однакові для всіх 5 серій сполук, в таблиці приведені дані тільки для 2 серій.

Існуючі у літературі відомості про будову нафталевої кислоти та її похідних ґрунтуються, частіше за все, на вивченні спектрально-люмінесцентних властивостей. Разом з тим, відомо, що електрохімічні процеси дуже чутливі до змін у будові молекул. Маючи на увазі те, що електрохімічна поведінка цих сполук раніше не вивчалась, ми дослідили потенціали окислення та відновлення 2-х серій

сполук. Як видно із таблиці 4, чим більша електронодонорна сила замісника, тим трудніше відновлюється сполука, хоча для аміно- та метиламінозаміщених вони зростають більш суттєво, ніж може бути обґрунтовано електронодонорними властивостями замісників.

Таблиця 4. Спектральні та електрохімічні характеристики сполук (C₆, M · 10⁻³)

		$\lambda_{\text{max}} \text{ погл}$	$h\nu_{\text{погл.}}$	$E_{1/2}$	$E_{1/2}$	$\Delta E_{1/2}$
		нм	еВ	/OX/, В	/Red/, В	
	R ₁	R ₂	ДМФ			
1.	H ₂ N	4-C ₄ H ₉ -C ₆ H ₄	431	2,88	1,18	1,48 2,66
2.	CH ₃ NH	"-	440	2,82	1,12	1,49 2,61
3.	(CH ₃) ₂ N	"-	422	2,93	1,16	1,34 2,50
4.	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ N	"-	425	2,92	1,14	1,34 2,48
5.	піперидино	"-	409	3,03	1,22	1,32 2,54
6.	морфолино	"-	395	3,14	1,28	1,33 2,61
7.	H ₂ N	2,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	431	2,88	1,18	1,46 2,64
8.	CH ₃ NH	"-	437	2,83	1,13	1,44 2,57
9.	(CH ₃) ₂ N	"-	423	2,93	1,12	1,36 2,48
10.	(HO-CH ₂ -CH ₂) ₂ N	"-	425	2,91	1,15	1,36 2,51
11.	піперидино	"-	414	2,99	1,24	1,30 2,54
12.	морфолино	"-	398	3,11	1,32	1,30 2,62

В пошуках пояснення особливості електрохімічної поведінки цих сполук ми простежили кореляційну залежність між різницею потенціалів окислення-відновлення та енергією максимуму смуги поглинання. Вона показала, що значення $\Delta E_{1/2}$ для аміно- та метиламінозаміщених суттєво відхиляються від кореляційної прямої. Відомо, що таке відхилення може обумовлюватися або порушенням плоскостної будови сполуки, або зміною механізму реакції окислення-відновлення. Враховуючи те, що саме ці сполуки мають плоску будову, ми припустили, що відбувається зміна механізму реакції.

З метою оцінки такої можливості нами вперше досліджена основність похідних нафталіміду. За допомогою методу ІЧ-спектроскопії вивчена здатність похідних нафталіміду до комплексоутворення з донором протонів — фенолом. Аналіз результатів дослідження показав, що в сполуках з неплоскою будовою комплексоутворення відбувається по карбонільній групі, в той час як для аміно-

та метиламінозаміщених спостерігається зміна реакційного центру з карбонільної групи на атом азоту замісника. Це свідчить про те, що такі сполуки мають будову, при якій неподільна пара електронів атома азоту стерично більш доступна для реакцій комплексоутворення, ніж в неплоских структурах.

Дослідження люмінесцентних властивостей показало, що в неполярних розчинниках синтезовані сполуки мають інтенсивну флуоресценцію, в той час як полярні — в основному гасять її. В ДМФ флуоресціюють тільки аміно- та метиламінозаміщені. Порівняння спектральних характеристик сполук 2 і 4 (табл. 3) показує, що флуоресціюють вони в одній області спектра з квантовим виходом 0,57 та 0,06 відповідно. Однакова область флуоресценції їх обумовлюється достатньо близькими величинами дипольних моментів (μ) у збудженому стані, в той час як в основному — вони значно відрізняються (5,63 та 4,65 Д). Можливо, здатність до флуоресценції таких сполук в полярному розчиннику визначається не тільки величиною μ у збудженому стані, але і ступенем його зростання при переході у цей стан.

Замісники ж імідного фрагменту, майже не впливаючи на люмінесцентні властивості, сприяли істотному підвищенню розчинності синтезованих сполук.

Таким чином, проведені дослідження показали, що не зважаючи на порушення плоскостної будови, синтезовані сполуки є ефективними люмінофорами, і варьовання замісників в обох фрагментах дозволило отримати люмінофори з цінними властивостями для їх практичного використання.

У третьому розділі подані люмінесцентні матеріали на основі синтезованих сполук.

1. Рідини для люмінесцентної дефектоскопії.

В пошуках донорно-акцепторних пар люмінофорів з ефективним перенесенням ЕЕЗ були проаналізовані спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук з врахуванням як полярності молекул люмінофорів, так і рідинної складової ЛР. Сприятливе співвідношення енергетичних характеристик знайдених пар люмінофорів дало можливість розробити 6 люмінесцентних рідин. Склади двох рідин, які призначені для відповідального контролю (чутливістю < 1 мкм), захищено авторськими свідоцтвами на винахід.

2. Рідинні сцинтилятори (РС).

Висока ефективність люмінофорів короткохвильового світіння визначає застосування їх не тільки в якості донорів ЕЕЗ, а також для багатьох інших цілей. Так, 2',2"-заміщені-1,4-ДСБ та 1-феніл-2(4'-біфеніл)етилена знайшли застосування у якості активаторів РС, що дало можливість розробити РС, сцин-

тиляційна ефективність яких досягає 145% та 158% відповідно, по відношенню до еталону (розчин п-терфенілу 4 г/л та 0,1 г/л РОРОПу у толуолі).

У четвертому розділі приведено методики синтезу основних цільових продуктів, а також описано засоби і умови дослідження фізико-хімічних властивостей сполук.

ВИСНОВКИ РОБОТИ

1. Методом ПМР в молекулах похідних нафталіміду виявлено сильну електронну взаємодію карбонільних груп з протонами нафталінового циклу. Незалежно від природи замісника у нафталіновому циклі хімічні зсуви протонів у імідному фрагменті практично постійні, що свідчить про низьку передачу електронного впливу через амідний місточок.

2. Вперше досліджені потенціали окислення та відновлення деяких похідних нафталіміду та їх протоно-акцепторна здатність при утворенні водневого зв'язку. Показано, що для деяких сполук в реакції комплексоутворення з фенолом спостерігається перенесення реакційного центру з карбонільних груп на атом азоту замісника.

3. Встановлено будову основного стану синтезованих сполук та проведено відносну оцінку ступеню порушення плоскої будови молекул, як в основному, так і в збудженому стані.

4. На основі отриманих експериментально значень дипольних моментів в основному стані та аналізу спектрально-люмінесцентних характеристик доведено, що здатність до флуоресценції похідних нафталіміду у полярному розчиннику визначається не тільки абсолютним значенням дипольного моменту молекули в збудженому стані, а також і ступенем його зростання під час переходу до цього стану.

5. Розроблено одностадійний екологічно безпечний метод одержання заміщених нафталімідів, що містять гідроксильні групи одночасно в імідному та нафталіновому фрагментах; показано ефективність застосування умов міжфазного каталізу для синтезу 2-дифторметилсульфонілзаміщених 1,4-ДСБ, що дало можливість суттєво підвищити їх вихід та якість.

6. Синтезовано нові органічні люмінофори блакитного та жовто-зеленого світіння, які флуоресціюють у широкому спектральному діапазоні, в тому числі похідні 1-феніл-2-(4'-біфеніл)етилена, 1,4-ДСБ та нафталіміду. З використанням синтезованих сполук розроблено ефективні люмінесцентні рідини, склади двох із яких захищено авторськими свідоцтвами; на основі люмінофорів короткохвильового світіння розроблено ефективні рідинні скінтілятори.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ ВИКЛАДЕНО В РОБОТАХ ;

1. Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Бедрик А.И. Люминесцентные свойства производных нафталевой кислоты, применяемых в дефектоскопических жидкостях // Журн. прикл. спектроскопии. - 1991. - Т.55. - N 5. - С.820-825.

2. Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Бедрик А.И. Спектральные и сцинтилляционные характеристики производных 1-фенил-2-(4'-бифенилил)этилена. - В сб.: "Физика и химия оптических и сцинтилляционных материалов." - Харьков, 1985. - N14. - С.138-143.

3. Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Бедрик А.И., Верезубова С.А. Исследование оптических и сцинтилляционных свойств функциональных производных 1-фенил-2-(4'-бифенилил)этилена // Журн. прикл. спектроскопии. - 1985. - Т.42. - С.1026

4. Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Бедрик А.И. Производные N-(о-толил) и N-(м-ксилил)имидов нафталевой кислоты - В сб.: "Органические люминесцентные материалы." - Харьков, 1989. - N24. - С.101-104.

5. Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Бедрик А.И. Производные 1,4-дистирилбензола с дифторметилсульфонильной группой. - В сб.: "Органические люминесцентные материалы." - Харьков, 1989. - N24. - С.14-20.

6. Пенетрант для люминесцентной дефектоскопии. А.С.1633803 СССР., Кл.С09К 11/06. Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Бедрик А.И., Скрипкина В.Т., Суров Ю.Н., Месаутова С.У. - N4669918/04. - Заявл.31.03.89; Опубл. Б.И. -1993. - N15. - С.226.

7. Пенетрант для люминесцентной дефектоскопии. А.С.1767867 СССР., Кл.С09К 11/06. Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Бедрик А.И., Белялов М.С., Месаутова С.У. - N4843185/04. - Заявл.27.06.90; Опубл.08.06.92.

8. Рожицкий Н.Н., Борзенко О.В., Бедрик А.И., Малкес Л.Я. Исследование электрохемилюминесцентных и электрохимических свойств некоторых производных фенилимида нафталевой кислоты: Тез. докл. VI Всесоюзной конф. "Органические люминофоры и их применение в народном хозяйстве" - Харьков, 1990. - С.151.

9. Минакова Р.А., Бедрик А.И., Малкес Л.Я. Реакция Виттига в условиях межфазного катализа при получении производных 1,4-дистирилбензола: Тез. докл. XVI Украинской конф. по органической химии. - Тернополь, 1992. - С.336.

10. Пономарев О.А., Суров Ю.Н., Лунева Е.С., Пивненко Н.С., Бедрик А.И., Шершуков В.М. Строение и электронные взаимодействия фрагментов молекул органических люминофоров производных нафталимида: Тез. докл. Между-

народной научн.конф. "Физика и химия органических люминофоров" - 95. - Харьков, 1995.- С.86

11.Малкес Л.Я., Минакова Р.А., Скрипкина В.Т., Бедрик А.И., Месаутова С.У. Создание высокоэффективных жидкостей для капиллярной люминесцентной дефектоскопии: Тез. докл. Международной научн. конф. "Физика и химия органических люминофоров-95." - Харьков, 1995.- С.78.

12.Минакова Р.А., Бедрик А.И., Митина В.Г. Спектрально-люминесцентные свойства гидроксилсодержащих N-имидов 4-замещенной нафталевой кислоты: Тез.докл. Международной научн.конф. "Физика и химия органических люминофоров-95" - Харьков, 1995. -С.80.

13.Минакова Р.А., Бедрик А.И., Рожицкий Н.Н. Исследование взаимосвязи электрохимических и спектрально-люминесцентных характеристик некоторых производных нафталимида: Тез.докл. XVII Украинской конф. по органической химии, Харьков, 1995.- С.481.

14.Пономарев О.А., Суров Ю.Н., Минакова Р.А., Бедрик А.И., Посохов Е.И. Исследование комплексообразования производных нафталимида с фенолом методом ИК-спектроскопии: Тез. докл. XVII Украинской конф. по органической химии, Харьков, 1995.- С.471.

Бедрик А.И. Синтез и исследование органических люминофоров в рядах производных этилена, дивинилбензола и нафталимида. Диссертация является рукописью. Представлена на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.03 — органическая химия. Защита состоится в Харьковском государственном университете, г. Харьков, 1997.

Синтезированы новые органические люминофоры в рядах 1-фенил-2-(4'-бифенилил)этилена, 1,4-дистирилбензола и нафталимида. Исследованы спектрально-люминесцентные, электрохимические и некоторые специальные характеристики, позволившие уточнить ряд вопросов, касающихся взаимосвязи между свойствами и строением синтезированных соединений.

Bedrik A.I. Synthesis and investigation of organic luminophors in the series of ethylene, divinylbenzene and naphthalimide derivatives. Thesis for candidate of science degree (chemistry), speciality 02.00.03 (organic chemistry). Kharkov State University, 1997.

New organic luminophors of the series of 1-phenyl-2-(4'-biphenyl)ethylene, 1,4-distyrylbenzene and naphthalimide were synthesized. Investigation of spectral, luminescent, electrochemical and other special properties allow to clarify some problems concerned with relation between the properties and structure of the compounds prepared.

Ключові слова: синтез, люмінофор, похідні нафталіміду, арилетилену, спектрально-люмінесцентні властивості, потенціали відновлення-окислення, дефектоскопія.

Відповідальний за випуск к.х.н., с.н.с. Шершуков В.М.
Підписано до друку 24.06.97. Формат 60x84 1/16.
Тираж 80 прим. Замовлення №1224

Отпечатано на дублюаторе «Seiki» ФАО «КиПи-РИЗО»
310166, г.Харьков, пр. Ленина 17а, к. 405.

433696

A 38.321

AV 38.321