

*ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМ. В.Н. КАРАЗІНА  
КАФЕДРА ХІМІЧНОГО МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА*

**Спецкурс**  
**«Сучасний органічний синтез»**

*(Частина 2. Промислове виробництво органічних речовин і матеріалів)*

**Ілюстративний матеріал**  
**до теми: Люмінофори. Ч. 1**

*Доцент КХімМат ХФ Шкумат А.П.*

Теоретические сведения из курса ФМИ, необходимые для понимания требований к строению органических люминофоров (стр. 3-15):

- Характеристика электронного состояния органических молекул и их возбуждения
- Диаграмма Яблонского – поглощение и эмиссионные переходы
- Поглощение типичных ауксохромных и хромофорных групп
- Типичные хромофорные группы
- Относительное расположение синглетных и триплетных  $\pi\pi^*$  - и  $\pi\pi^*$  - уровней
- Относительное расположение синглетных и триплетных  $\pi\pi^*$  - и  $\pi\pi^*$  - уровней
- Виды и законы люминесценции

## Характеристика

### электронного состояния органических молекул и их возбуждения

В органических молекулах электроны в основном состоянии расположены:

- на  $\sigma$ -орбиталях в насыщенных,
- на  $\sigma$ - и  $\pi$ -орбиталях - у ненасыщенных соединений,
- на  $n$ -орбиталях (неразделенные пары электронов) - для соединений, имеющих гетероатомы (N, O, P, S, Se, Te и другие).

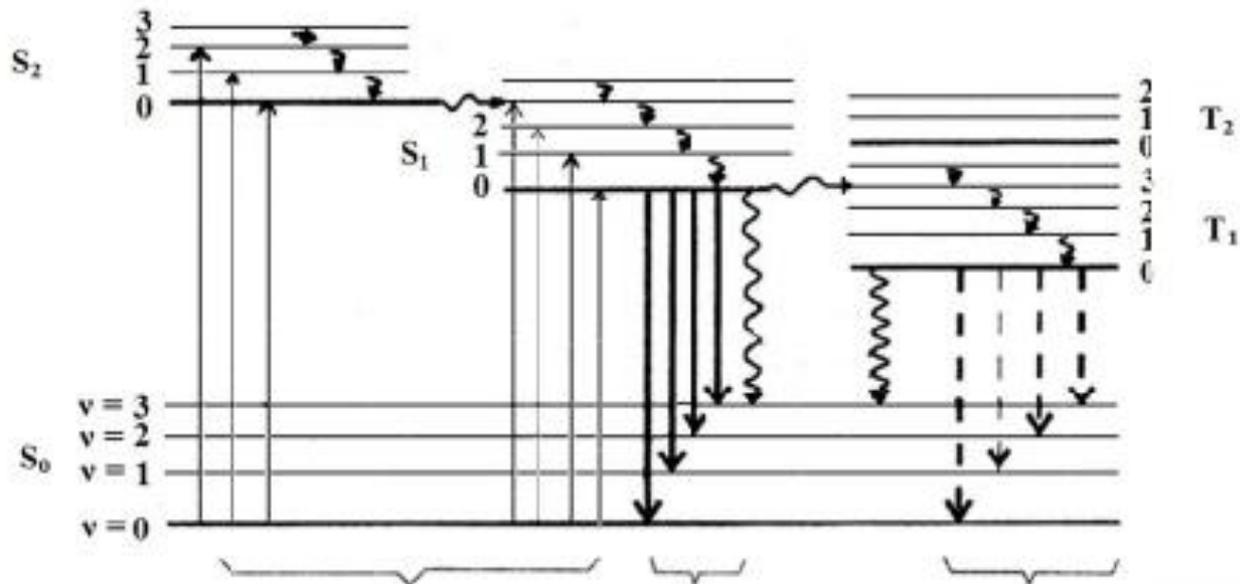
Во время поглощения квантов энергии (электромагнитных колебаний), которые отвечают ультрафиолетовой и видимой областям спектра, происходит переход электронов из связывающих  $\sigma$ -,  $\pi$ - или несвязывающих  $n$ -орбиталей на разрыхляющие  $\sigma^*$ - или  $\pi^*$ -орбитали.

При этом чаще всего электроны переходят **из высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО)**. Возможные переходы:  **$\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi \rightarrow \pi^*$ ,  $n \rightarrow \sigma^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$ .**

Наибольшая энергия необходима для первого ( $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ) и третьего ( $n \rightarrow \sigma^*$ ) переходов (участок далекого ультрафиолета -  $\lambda < 200$  нм).

Переходы  $\pi \rightarrow \pi^*$  и  $n \rightarrow \pi^*$  нуждаются в меньшей энергии и поглощение происходит в ближнем ультрафиолете ( $\lambda$  вот 200 до 400 нм) и в видимой ( $\lambda$  от 400 до 800 нм) участках спектра.

# Диаграмма Яблонского – поглощение и эмиссионные переходы



Поглощение      Флуоресценция      Фосфоресценция

- 1 -  $S_0 \rightarrow S_i$  - поглощение ( $\sim 10^{-15}$  с), изображено стрелками  $\rightarrow$ ;
- 2 - переходы  $S_2 \rightarrow S_1$ ,  $S_n \rightarrow S_1$ ,  $T_2 \rightarrow T_1$  - внутренняя конверсия между возбужденными состояниями ( $\sim 10^{-13}$  с) (безизлучательный переход);
- 3 -  $S_1 \rightarrow S_0$  - флуоресценция ( $\sim 10^{-9} - 10^{-8}$  с), изображено стрелками  $\rightarrow$ ;
- 4 -  $S_1 \rightarrow S_0$  - также внутренняя конверсия в основное состояние (безизлучательная деградация возбуждения), изображена  $\rightsquigarrow$ ;
- 5 -  $S_2 \rightarrow T_2$ ,  $S_1 \rightarrow T_1$  - интеркомбинационная конверсия между возбужденными состояниями ;
- 6 -  $T_1 \rightarrow S_0$  фосфоресценция ( $\sim 10^{-6} - 10^{-3}$  с), изображено стрелками - - - -  $\rightarrow$ ;
- 7 -  $T_1 \rightarrow S_0$  - также интеркомбинационная конверсия в основное состояние , изображено стрелками  $\rightsquigarrow$ .

## Поглощение типичных ауксохромных и хромофорных групп

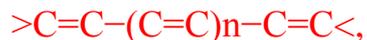
	Группа	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\epsilon_{\text{макс}}$	Тип перехода
Ауксохромные	$\equiv\text{C}-\text{OH}$	~180	100-300	$n \rightarrow \sigma^*$
	$\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$	180-190	100-2000	$n \rightarrow \sigma^*$
	$\equiv\text{C}-\text{SH}$	220-230	~200	$n \rightarrow \sigma^*$
	$\equiv\text{C}-\text{N}<$	190-210	~2000	$n \rightarrow \sigma^*$
	$\equiv\text{C}-\text{Cl}$	~175	200	$n \rightarrow \sigma^*$
	$\equiv\text{C}-\text{Br}$	200-210	400	$n \rightarrow \sigma^*$
Изолированные хромофоры	$>\text{C}=\text{C}<$	180-205	7000-12000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	175-190	~5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>\text{C}=\text{O}$	~185	~2000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		270-300	~20	$n \rightarrow \pi^*$
	$>\text{C}=\text{N}-$	230-260	100-250	$n \rightarrow \pi^*$
	$-\text{N}=\text{N}-$	340-380	15-400	$n \rightarrow \pi^*$
	$-\text{NO}_2$	~200	~4000	$\pi \rightarrow \pi^*$
Сопряженные хромофоры	$>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$	215-245	10000-25000	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$	210-230	~10000	
	$>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}<$	250-280	30000-50000	$\pi \rightarrow \pi^*$
				$\pi \rightarrow \pi^*$
	$>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$	205-250	8000-12000	$n \rightarrow \pi^*$
		310-330	25-50	$\pi \rightarrow \pi^*$
	$-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$	~220	~5000	$\pi \rightarrow \pi^*$
				$n \rightarrow \pi^*$
	$>\text{C}=\text{C}-\text{N}=\text{N}-$	230-260	2000-6000	$\pi \rightarrow \pi^*$
		350-380	50-300	
$>\text{C}=\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$	200-220	6000-12000		

Группировки атомов, которые содержат хотя бы одну кратную связь и для которых характерно поглощение в ультрафиолетовом и видимом участках спектра, называются **хромофорными группами** или просто **хромофорами** (от греческих слов chroma - цвет и phonos - носитель).

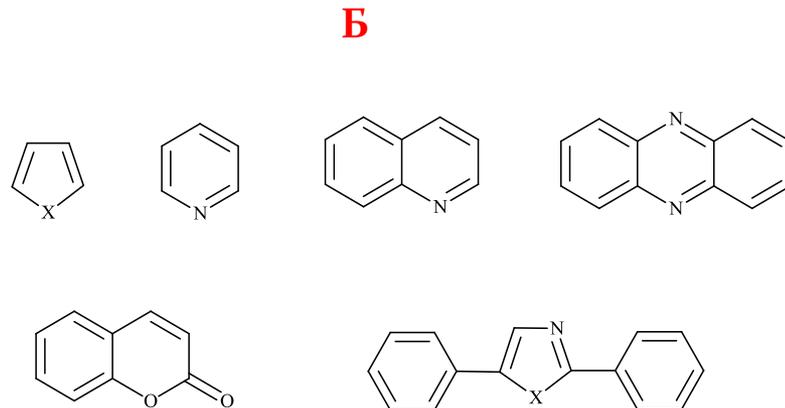
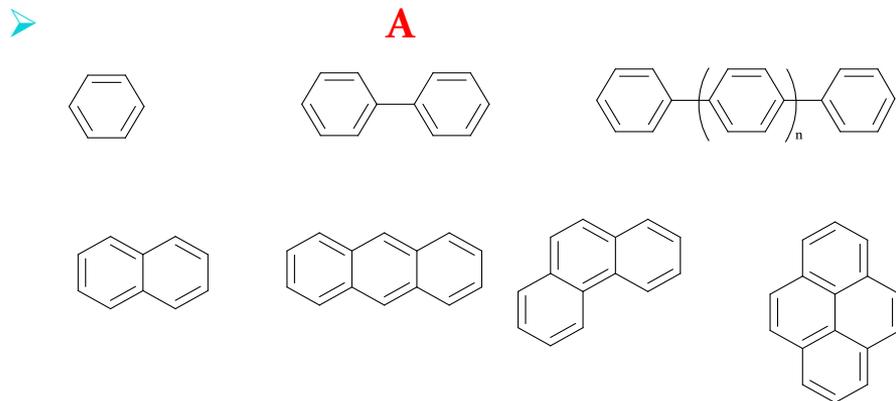
**Хромофори бывают изолированными и сопряженными.** Соединения с одной ненасыщенной связью  $>C=C<$ ,  $O=C<$ ,  $-N=O$ ,  $-N=N-$  и подобными имеют, таким образом, изолированный хромофор. Молекулы могут иметь и несколько изолированных хромофоров, если между ними в скелете молекулы есть насыщенные фрагменты.

К сопряженным относятся:

- соединения с системой ненасыщенных связей



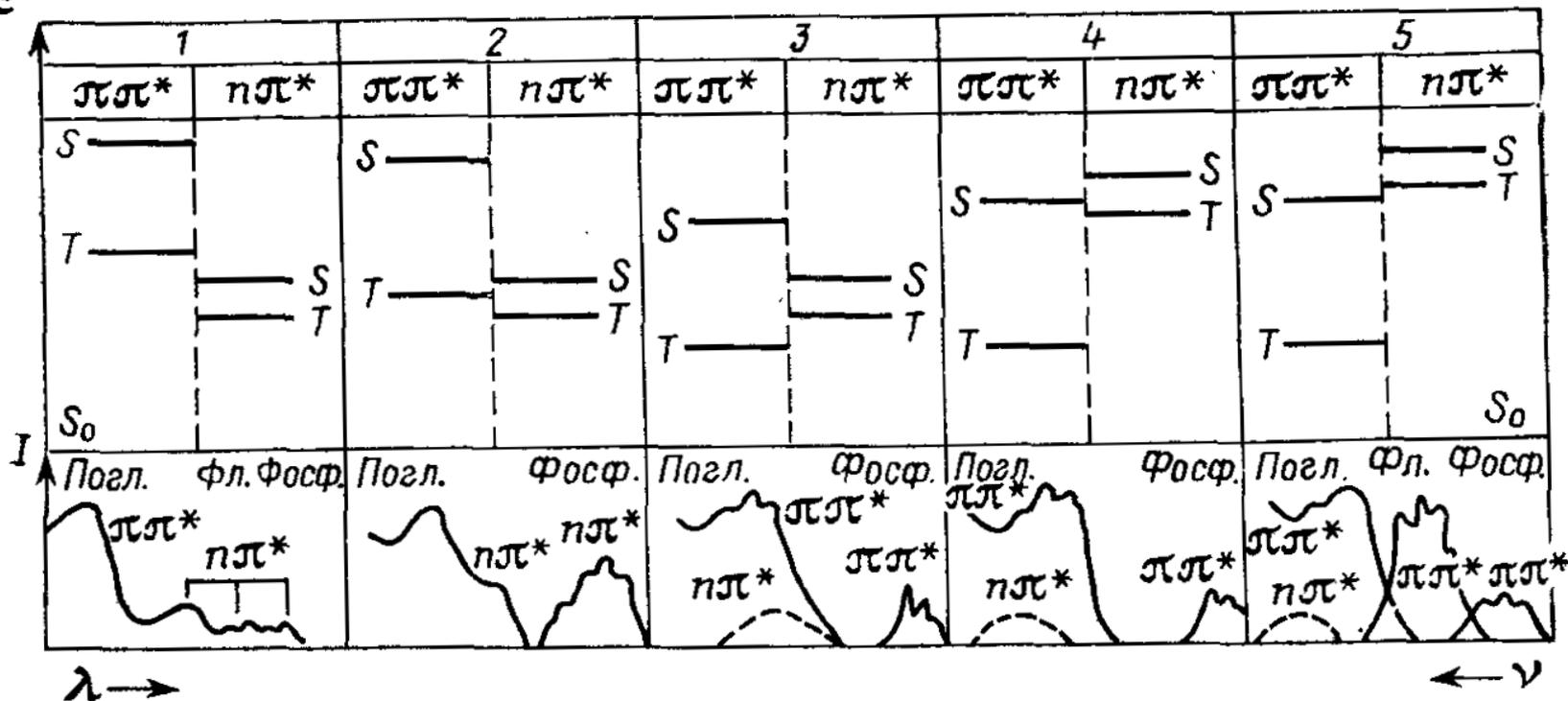
- **ароматические системы (А)** с неконденсированными бензольными ядрами (полифенилы типа дифенила, терфенила и др.) и конденсированными (как **линейно** так и **ангулярно**),
- **гетероциклические системы (Б)**, например, ряда фурана, пиррола, тиофена, пиридина, хинолина и другого сопряженные системы ( $X = O, NH, S$ ):



## Относительное расположение синглетных и триплетных $\pi\pi^*$ - и $n\pi^*$ - уровней

у разных типов молекул и вид спектров поглощения (Погл.) и испускания (флуоресценция — Фл., фосфоресценция — Фосф.), соответствующий каждому (1—5) типу

$\epsilon$



1.  $S_0, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}, T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$
2.  $S_0, T_{n\pi^*}, T_{\pi\pi^*}, S_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$
3.  $S_0, T_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}$
4.  $S_0, T_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{\pi\pi^*}, S_{n\pi^*}$
5.  $S_0, T_{\pi\pi^*}, S_{\pi\pi^*}, T_{n\pi^*}, S_{n\pi^*}$

# Виды люминесценции

- Фотолюминесценция (флуоресценция, фосфоресценция);
- Радиолюминесценция;
- Рентгенолюминесценция;
- Катодолюминесценция;
- Хемилюминесценция;
- Электрохемилюминесценция;
- Триболюминесценция;
- Биолюминесценция
- Сонолюминесценция
- Электролюминесценция и др.

## Законы люминесценции

**Закон Стокса** – частота излучения меньше или равна частоте поглощенного света.

### Правило Каши

Независимо от способа возбуждения и длины волны возбуждающего света спектр люминесценции остаётся неизменным при данной температуре. Поскольку испускание квантов люминесценции всегда происходит с низшего электронно-возбуждённого уровня молекулы, то спектр люминесценции всегда будет одним и тем же независимо от того, на какой энергетический уровень попал электрон в результате поглощения фотона. Данное правило справедливо только в случае использования одной и той же возбуждаемой среды, системы регистрации излучения люминесценции.

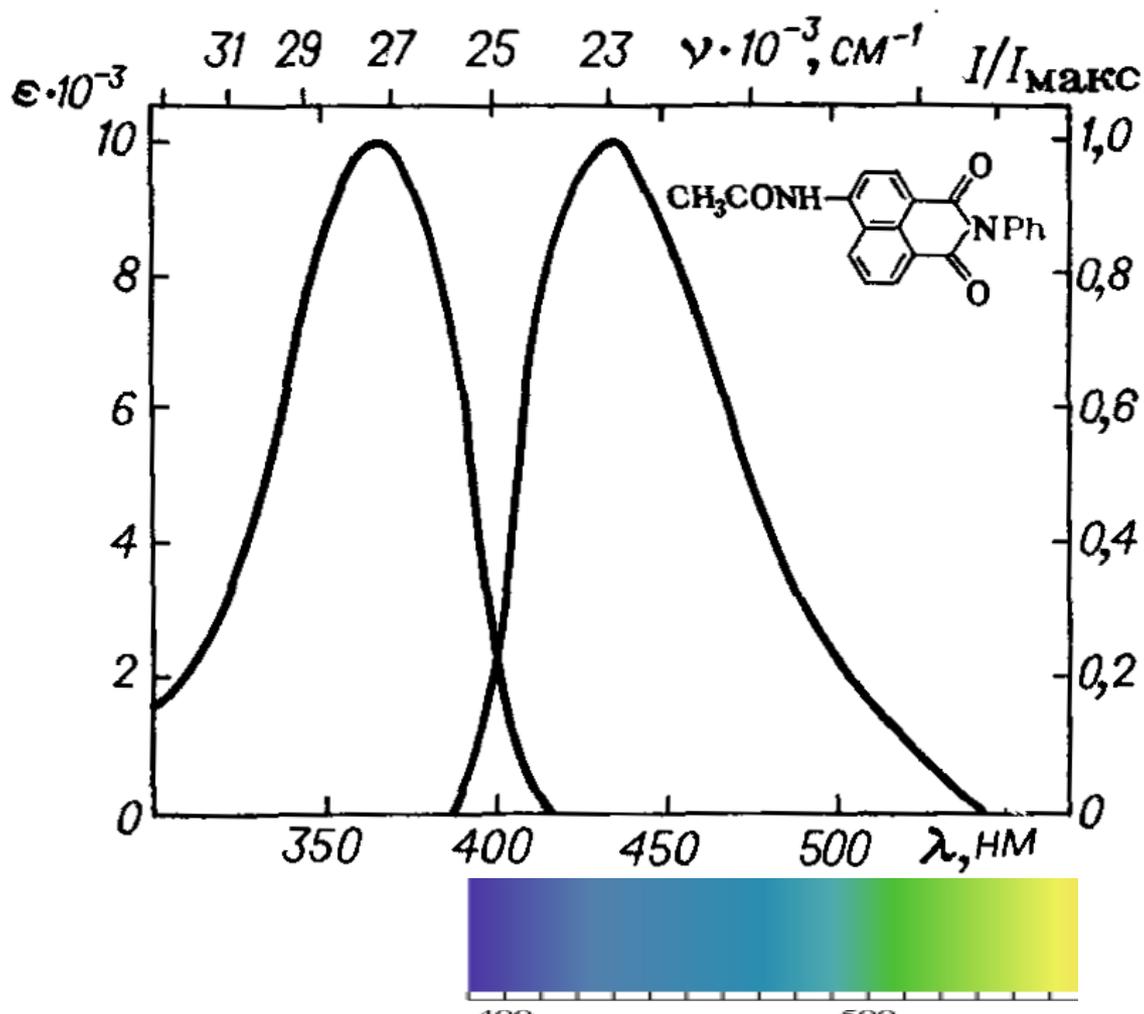
**Правило Лёвшина** – правило зеркальной симметрии полос поглощения и люминесценции. Спектральные линии испускания и поглощения в координатах частоты являются взаимным зеркальным отражением. Положение оси симметрии показывает энергию чисто электронного перехода.

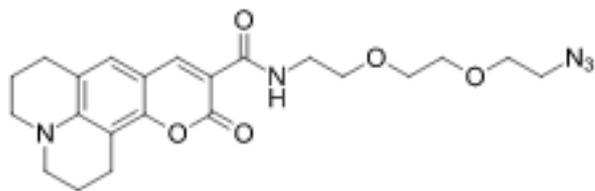
**Отклонения от правила Лёвшина** – связаны с внутри- и межмолекулярными процессами, в том числе и изменение структуры молекул в возбужденном состоянии.

### Выход люминесценции

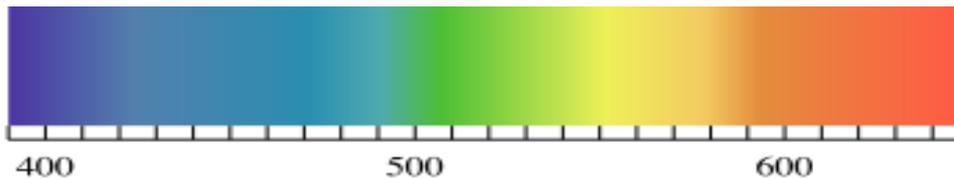
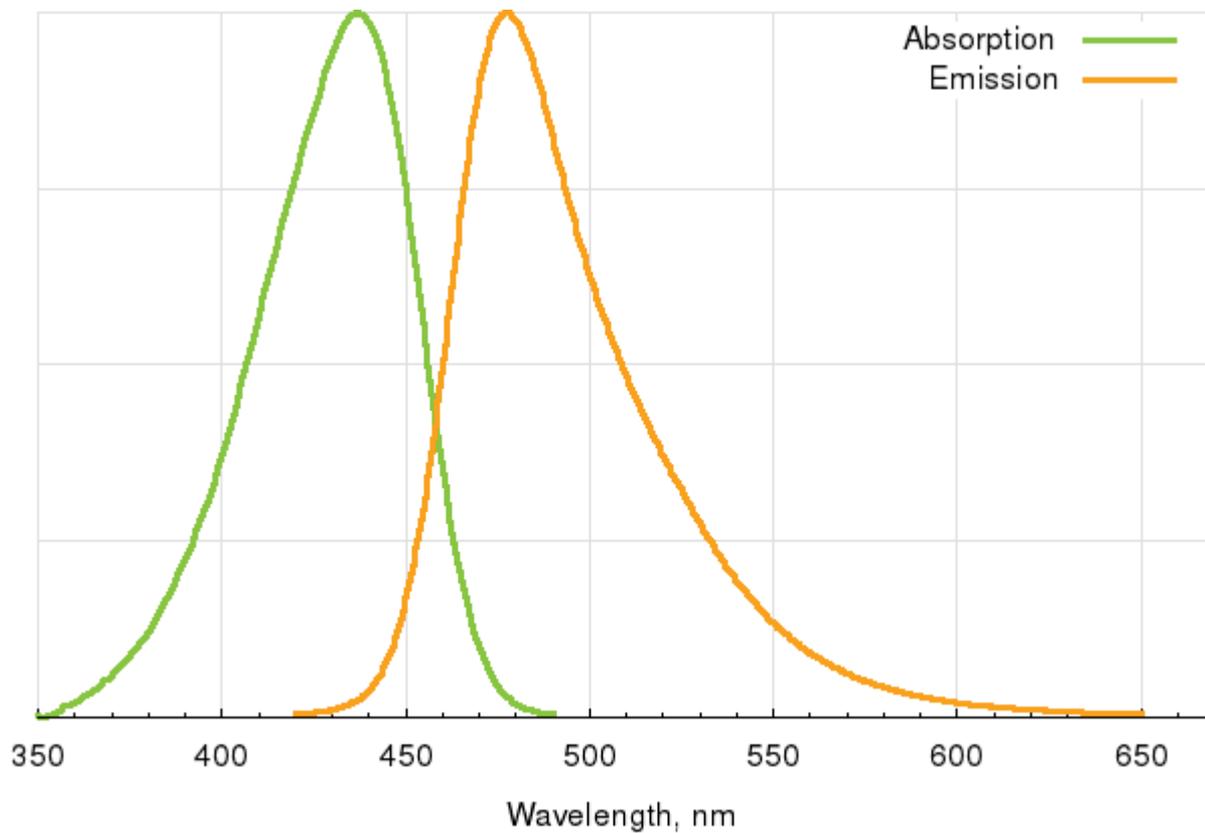
Выход — одна из важнейших характеристик люминесценции. Выделяют квантовый выход и энергетический выход. Под квантовым выходом понимают величину, показывающую отношение среднего числа излучённых квантов к числу поглощённых.

# Зеркальная симметрия полос поглощения и люминесценции (правило Лёвшина, 1931)

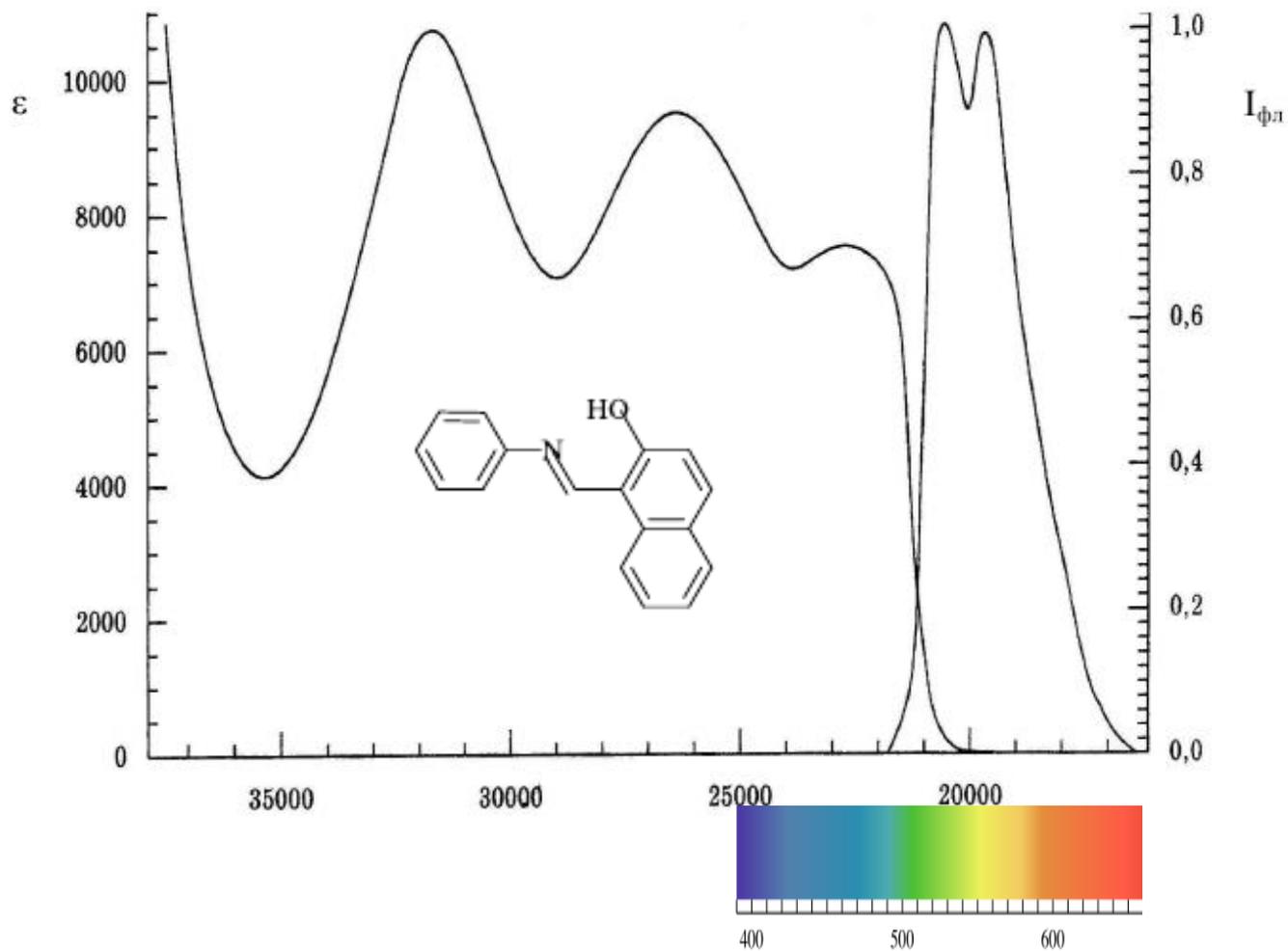




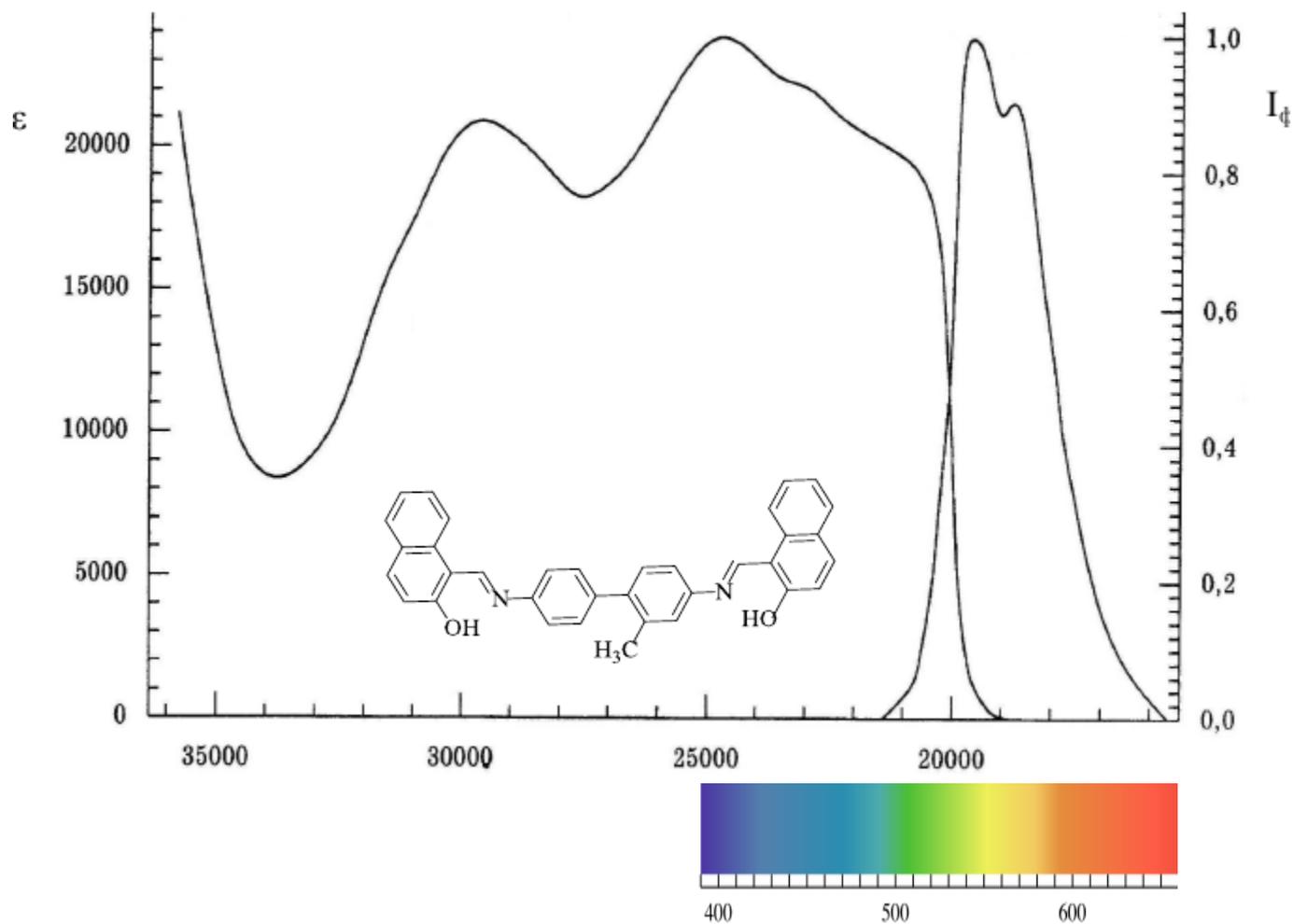
*Кумарин 343 азид*



# Спектры поглощения и флуоресценции нарушение правила Лёвшина



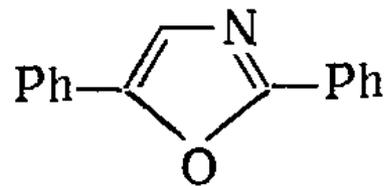
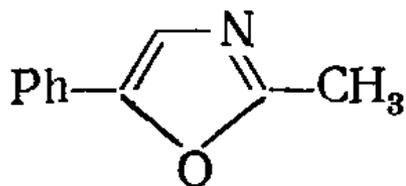
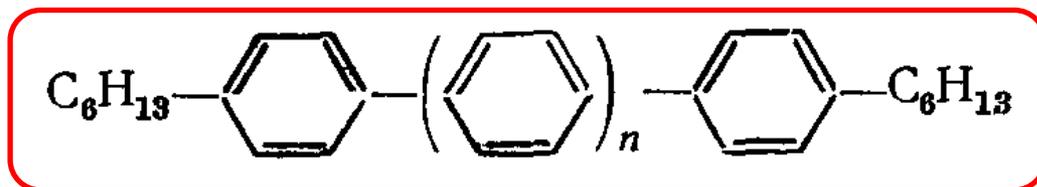
# Спектры поглощения и флуоресценции нарушение правила Лёвшина



## Флуоресцентные характеристики:

- замещенного терфенила ( $n = 1$ ) - кв. выход ( $\eta$ ) - 0.6);

-замещенного кватерфенила ( $n = 2$ ) - кв. выход ( $\eta$ ) - 0.87)



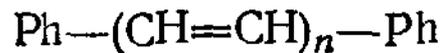
## Флуоресцентные характеристики растворов замещенных оксазола в толуоле:

Вещество	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\eta$
2-метил-5-фенилоксазол	очень слабая флуоресценция	
2,5-Дифенилоксазол . . .	365	0,50
2- (4-Бифенилил) -5-фенилоксазол	390	0,60
2,5-Ди-(4-бифенилил)оксазол	410	0,70

# Неоднозначное влияние длины цепи молекулы на способность к флуоресценции



1,4-дистирилбензол (А)



$\alpha,\omega$ -дифенилполиены (Б)

## С увеличением $\pi$ -системы :

- у 1,4-дистирилбензола (А) квантовый выход выше чем у 1,4-дифенилбутадиена-1,3 ( $n=2$ ) (Б, - а в ряду  $\alpha,\omega$ -дифенилполиенов при переходе от дифенилбутадиена (Б,  $n=2$ ) к дифенилгексатриену (Б,  $n=3$ ) — уменьшается.

При этом в обоих случаях имеют место батохромный и батофлорный эффекты.

**Интенсивность люминесценции зависит не только от длины цепи сопряжения, но и от того, какие структурные элементы в нее включены:**

- для появления люминесценции необходимо протяженные цепи сопряженных связей (желательно линейно аннелированные);
- наличие других структурных факторов (достаточно жесткой структуры, уменьшающей внутримолекулярные вращения и колебания и, как следствие, безызлучательные потери поглощенной энергии и увеличивающей вероятность радиационных переходов; жесткая структура может быть получена в результате образования новых циклов и/или внутримолекулярных водородных связей);
- наличие соответствующих **заместителей** и их взаимодействие и др.

# Классификация органических люминофоров

Химическое строение органических люминофоров отличается большим разнообразием - их молекулы содержат структурные группировки, в основе которых в большинстве случаев лежат ароматические или гетероароматические циклы, что позволяет разделить на следующие классы:

- **Ароматические углеводороды** и их производные:
  - полифенильные углеводороды (линейно аннелированные);
  - углеводороды с конденсированными ароматическими ядрами;
  - углеводороды с арилэтиленовой и арилацетиленовой группировками.
- Соединения, содержащие **гетероциклы**:
  - производные пятичленных гетероциклов;
  - производные шестичленных гетероциклов.
- **Соединения с карбонильной группой.**
- **Соединения с двумя и более флуорофорами.**
- Комплексы металлов с органическими лигандами.

Ароматические углеводороды:

-полифенилы;

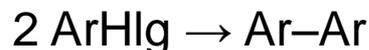
-конденсированные арены  
(линейно и ангулярно)

**Относительная интенсивность флуоресценции ароматических углеводородов в кристаллическом состоянии:**

Нафталин	9	Аценафтен	4
Антрацен	38	Флуорен	53
Фенантрен	44	Бифенил	12
Хризен	44	п-Терфенил	41
Пирен	71	о-Дифенилбензол	5
Трифенилен	38	м-Дифенилбензол	12
Перилен	47	п-Кватерфенил	100

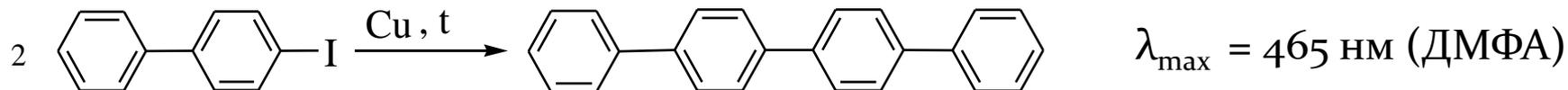
**Реакция Ульмана (англ. *Ullmann reaction*)** —

превращение арилгалогенидов в диарилы; осуществляется в присутствии меди, при 100—300°, в среде высококипящих органических растворителей.

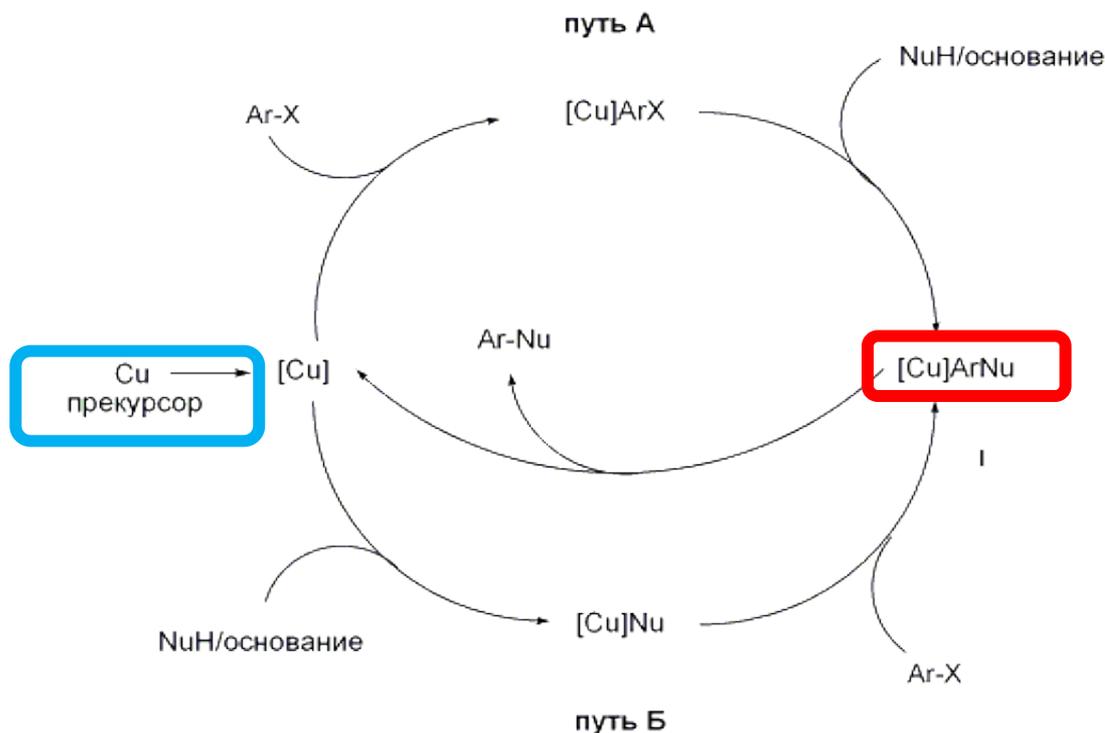


Систематическое название превращения — гомосочетание арилгалогенидов или гетерарилгалогенидов.

**Синтез кватерфенила по реакции Ульмана**



# Предположительный механизм реакции Ульмана (1903)



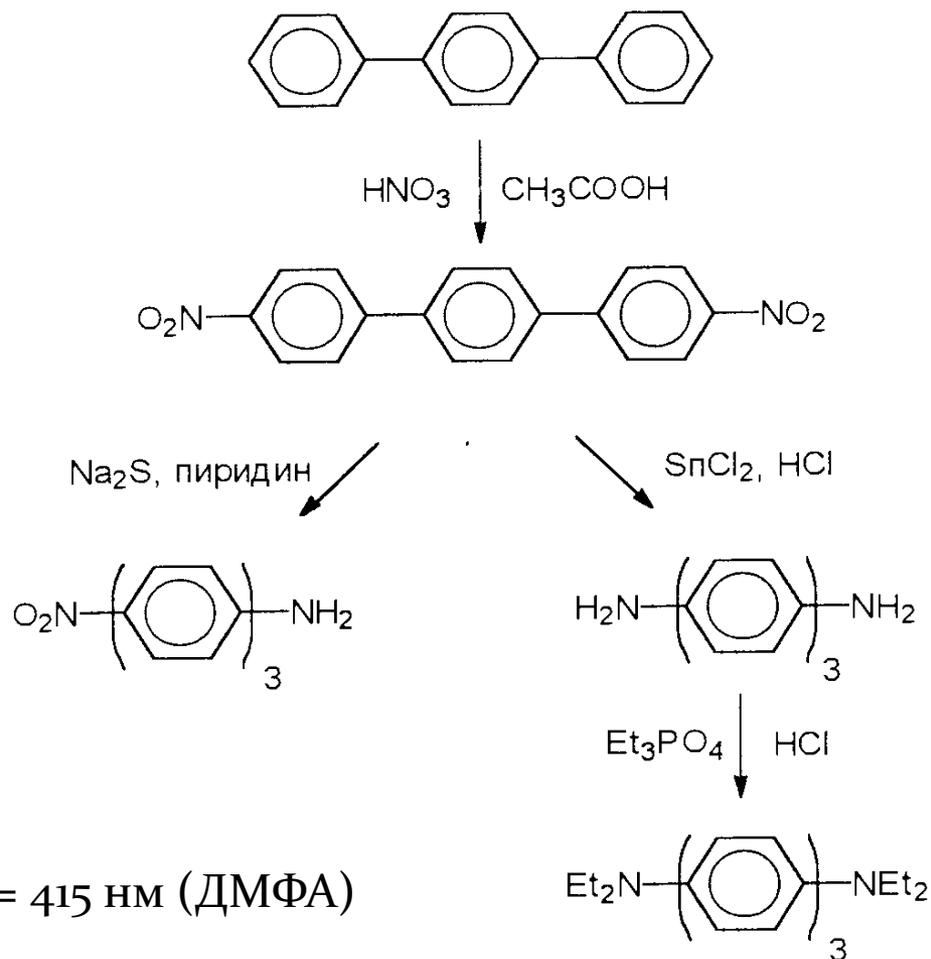
**Первый путь** предполагает окислительное присоединение арилгалогенида к комплексу меди, за которым следует нуклеофильное замещение в комплексе. Образование продукта сочетания снова высвобождает каталитически активный комплекс.

**Второй путь** Б предполагает обратную последовательность стадий. Реакция предположительно идет с образования интермедиатов меди. Показано, что в случае амидов реализуется путь Б.

# Введение заместителей

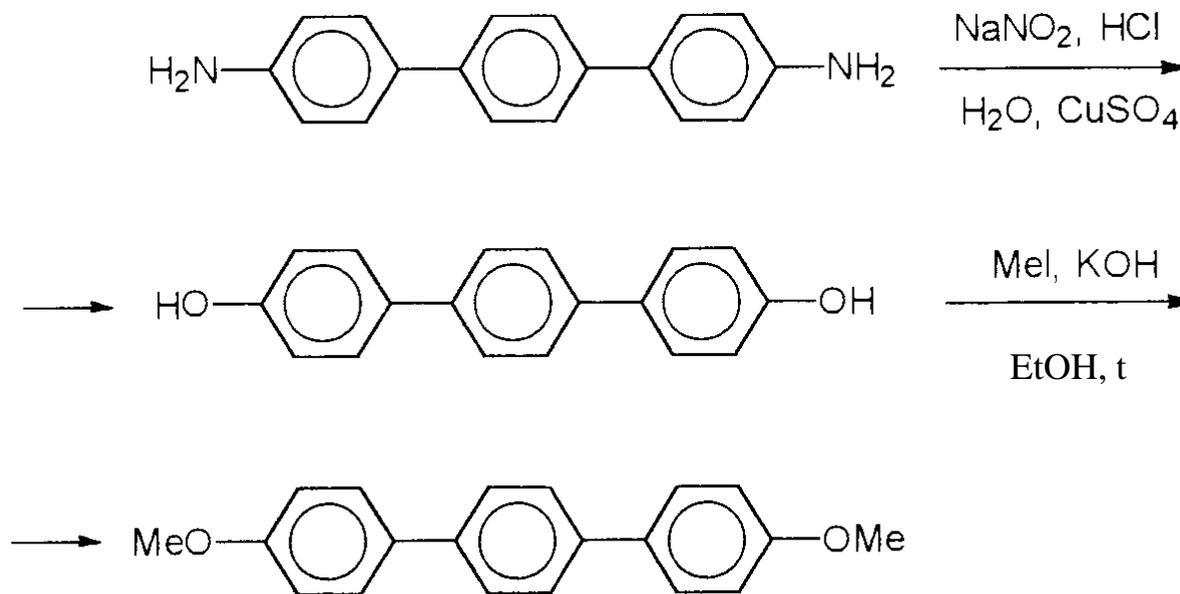
## в синтезированные полифенилы. Пример 1.

### 4,4''-Бис(диэтиламино)-*p*-терфенил



# Введение заместителей в синтезированные полифенилы. Пример 2.

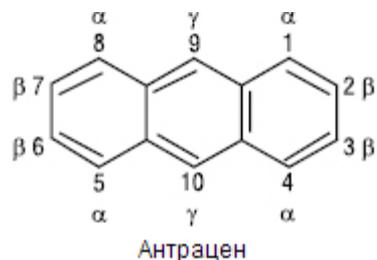
4,4''-Диметокси-п-терфенил



Флуоресценция:  $\lambda_{\text{max}} = 350$  нм (циклогексан)

# Люминесцентные характеристики для этанольных растворов антрацена и его замещенных

( $\eta$  и  $\eta_0$  — квантовые выходы соответственно в необескислороженном и в обескислороженном этаноле)

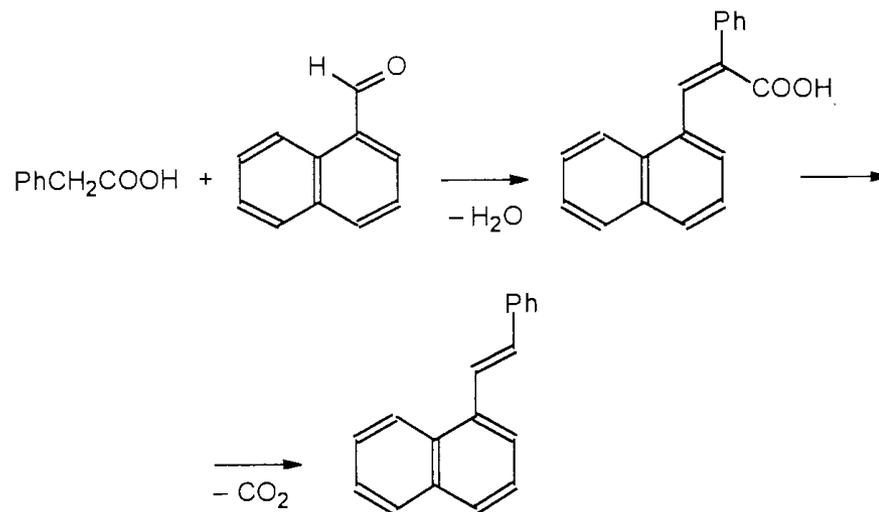
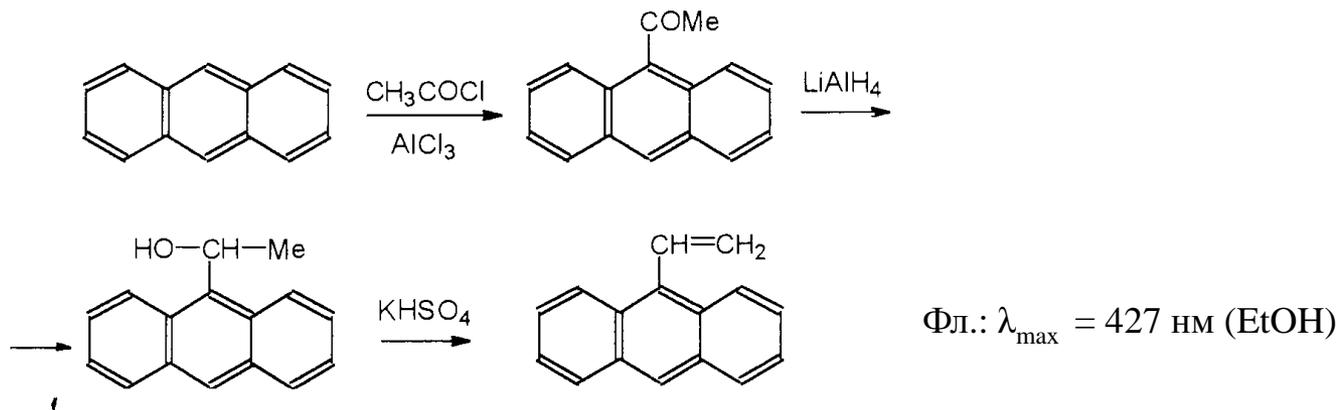


Заместитель	$\nu_{\text{фл}}^*$ , см <sup>-1</sup>	$\eta$	$\eta_0$
H	25 025	0,22	0,27
9-CH <sub>3</sub>	24 300	0,29	0,39
9-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	24 275	0,31	0,38
9-Ph	24 200	0,45	0,64
9-( <i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )	24 000	0,27	0,30
9-(CH=CH <sub>2</sub> )	23 450	0,60	—
9-OCH <sub>3</sub>	24 050	0,17	0,20
9-OAc	24 450	0,15	0,17
9-Cl	24 100	0,11	0,12
9-Br	24 050	0,02	—
9-COOH	24 350	0,06	—
9,10-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23 475	0,63	0,98
9,10-(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>2</sub>	23 400	0,60	0,96
9,10-Ph <sub>2</sub>	23 375	0,71	0,99
9,10-( <i>n</i> -BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	23 300	0,55	0,66
9,10-(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23 050	0,41	0,60
9,10-(OAc) <sub>2</sub>	23 900	0,44	—
9,10-Cl <sub>2</sub>	23 300	0,48	0,56
9,10-Br <sub>2</sub>	23 200	0,10	0,11
9-Cl-10-COOH	23 350	0,33	—
1-CH <sub>3</sub>	24 700	0,27	0,33
1-(CH=CH <sub>2</sub> )	23 500	—	0,35
2-Ac	20 100	0,52	—
2-Ac-9,10-Ph <sub>2</sub>	19 650	0,73	—
2-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -9,10-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23 100	0,52	—
2-Cl-9,10-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	23 100	0,57	—

\*  $\nu_{\text{фл}}$  — частота максимума флуоресценции (при структурных спектрах — частота второго максимума, считая от коротковолнового).

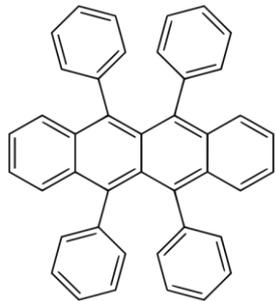
# Введение заместителей

## в конденсированные арены. Пример 1, 2.

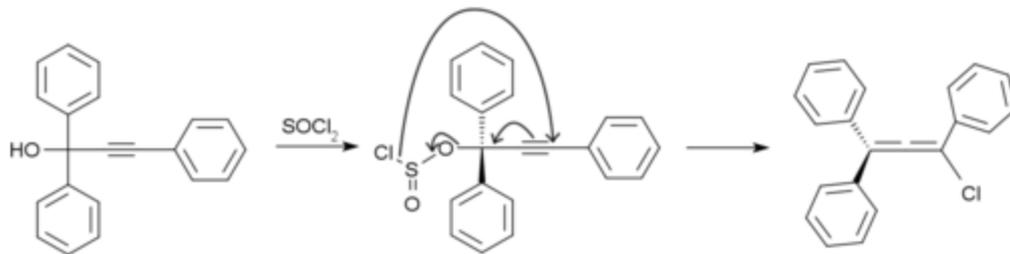


# Рубрен - 5,6,11,12-Tetraphenyltetracene

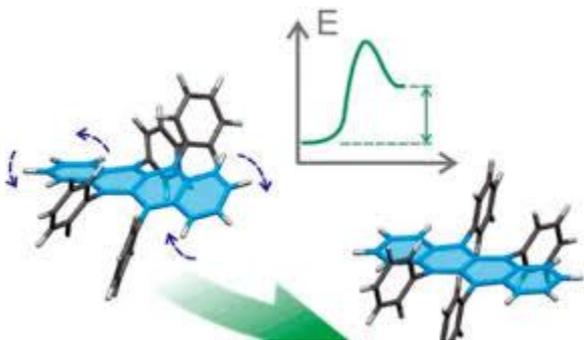
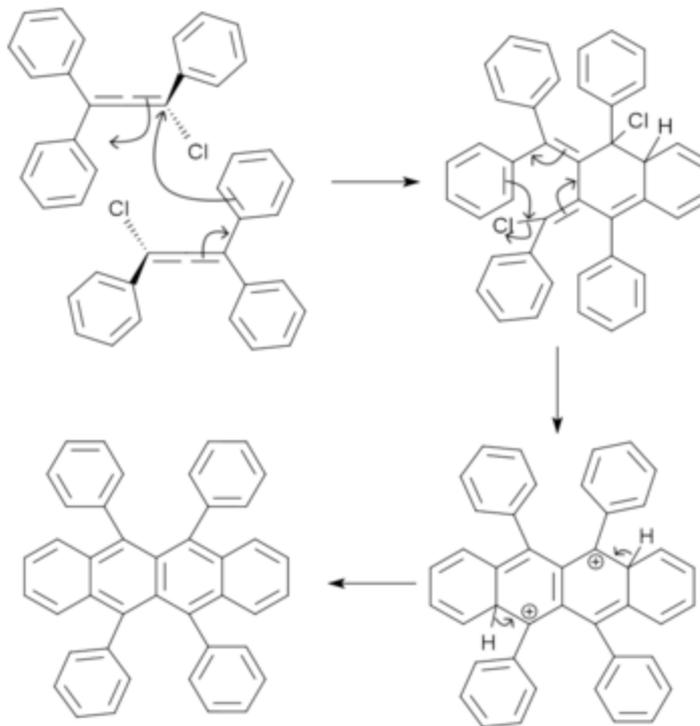
Рубрен:



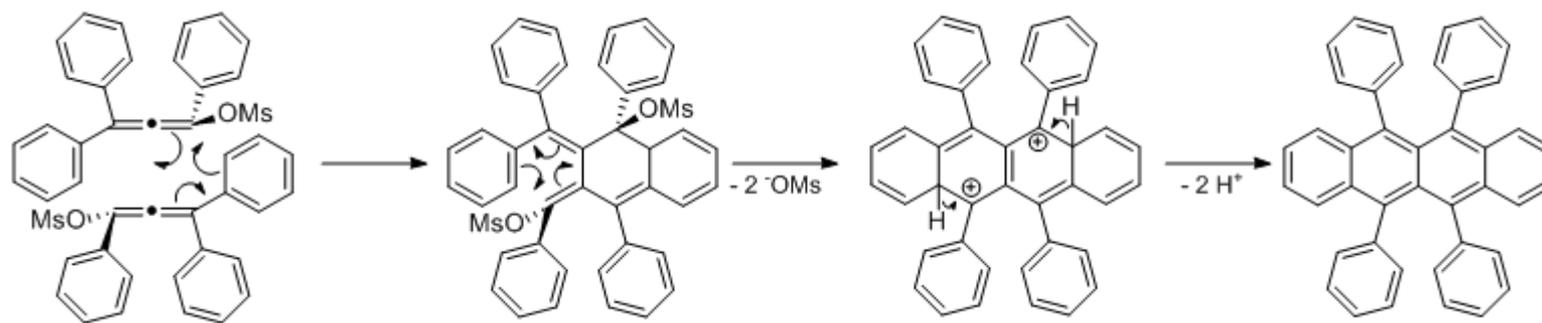
Обработка 1,1,3-трифенилпроп-2-ин-1-ола хлористым тионилем



димеризация и дегидрогалогенирование хлораллена

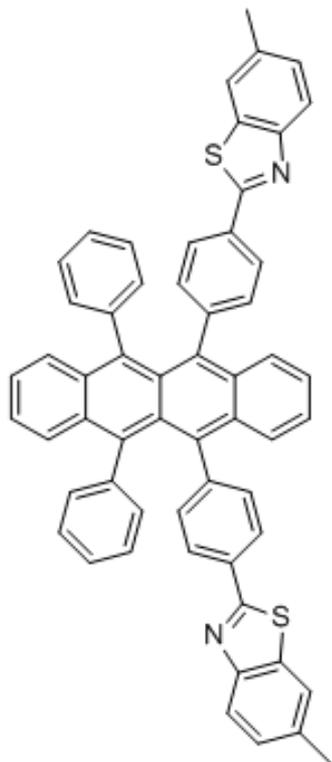


## Вариант синтеза рубрена

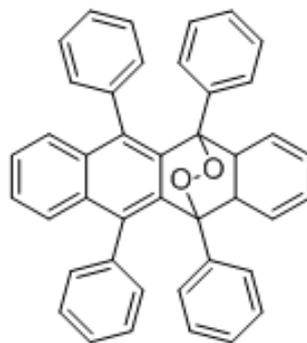


$\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ нм}$  (тв. сост, плёнка, порошок)  
Флуорофор для ЭХЛ-композиций

# Новые производные рубрена и эндоокисление рубрена

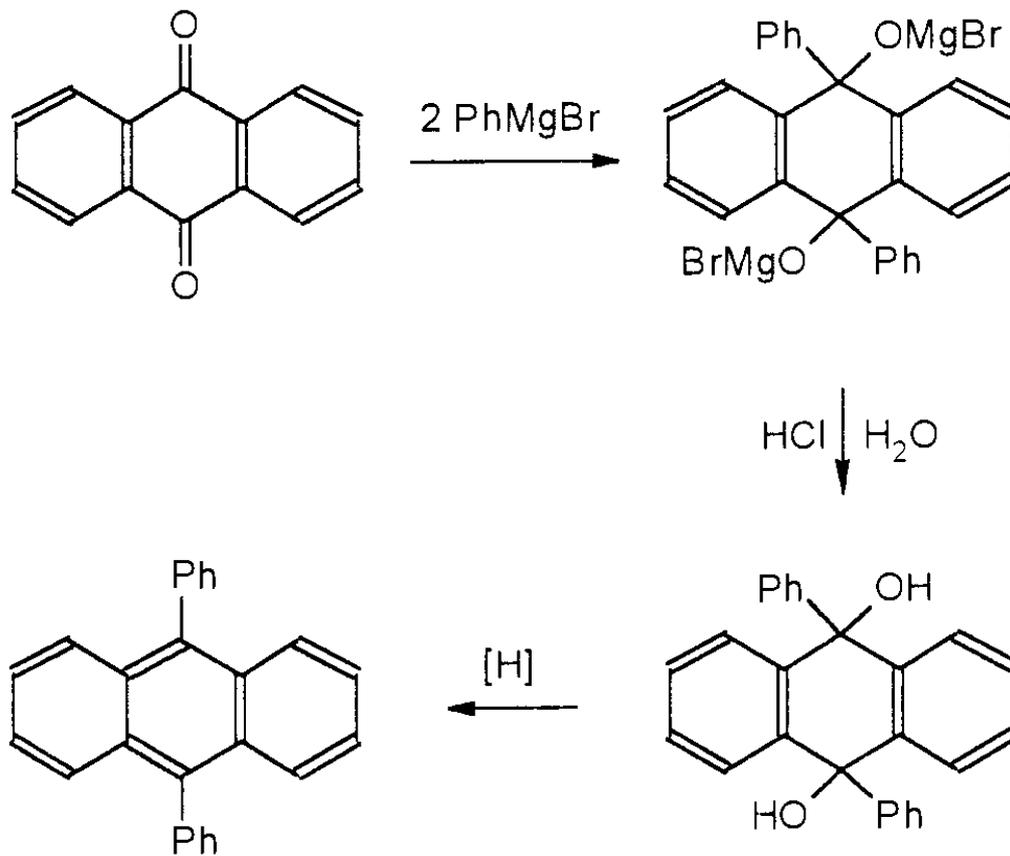


DBzR



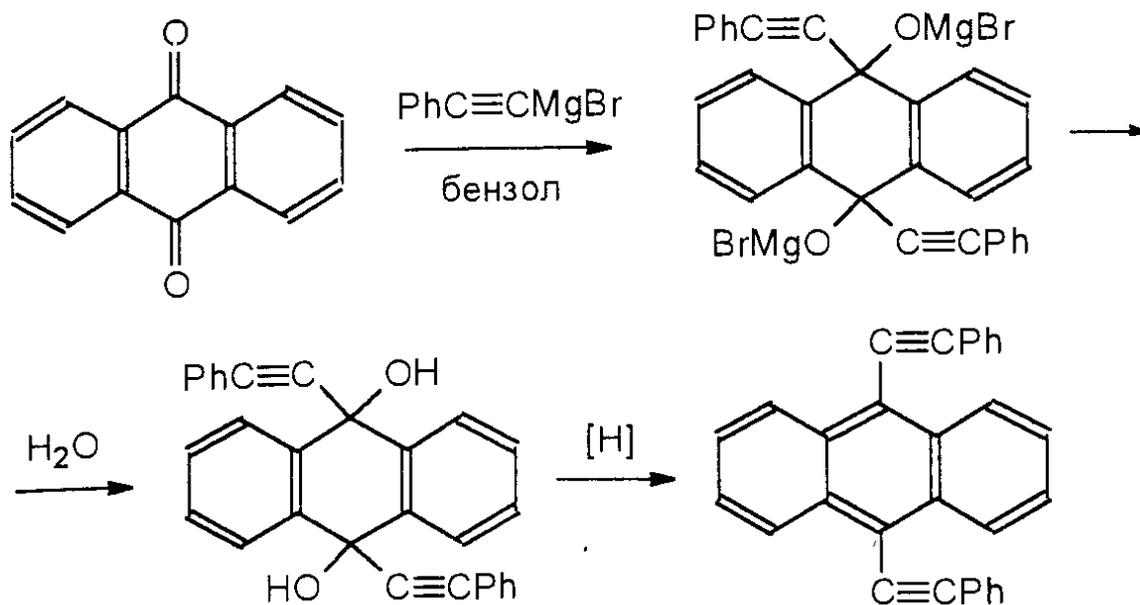
Endoperoxidbildung bei Rubren

## Синтез 9,10-дифенилантрацена



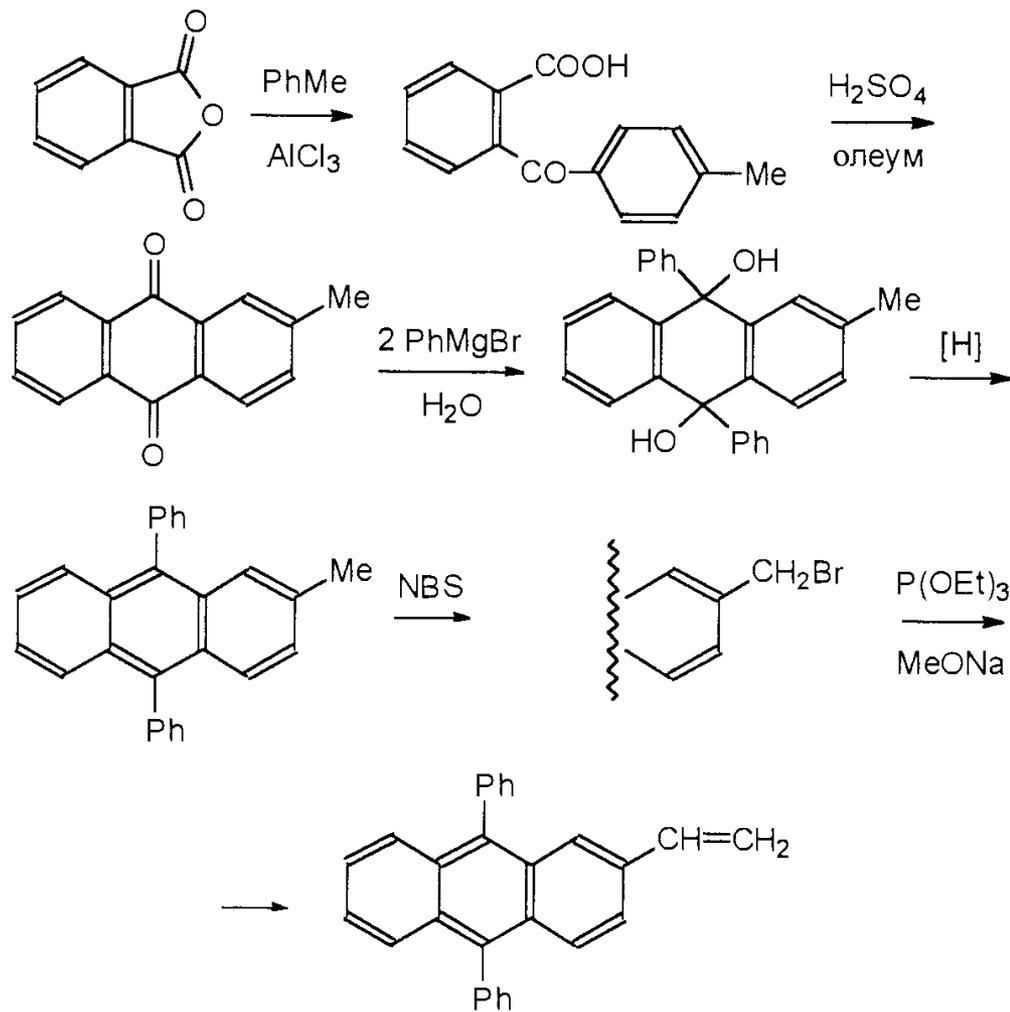
Флуоресценция:  $\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм}$  (тв. сост, порошок)

# Синтез 9,10-Бис(фенилэтинил)антрацена



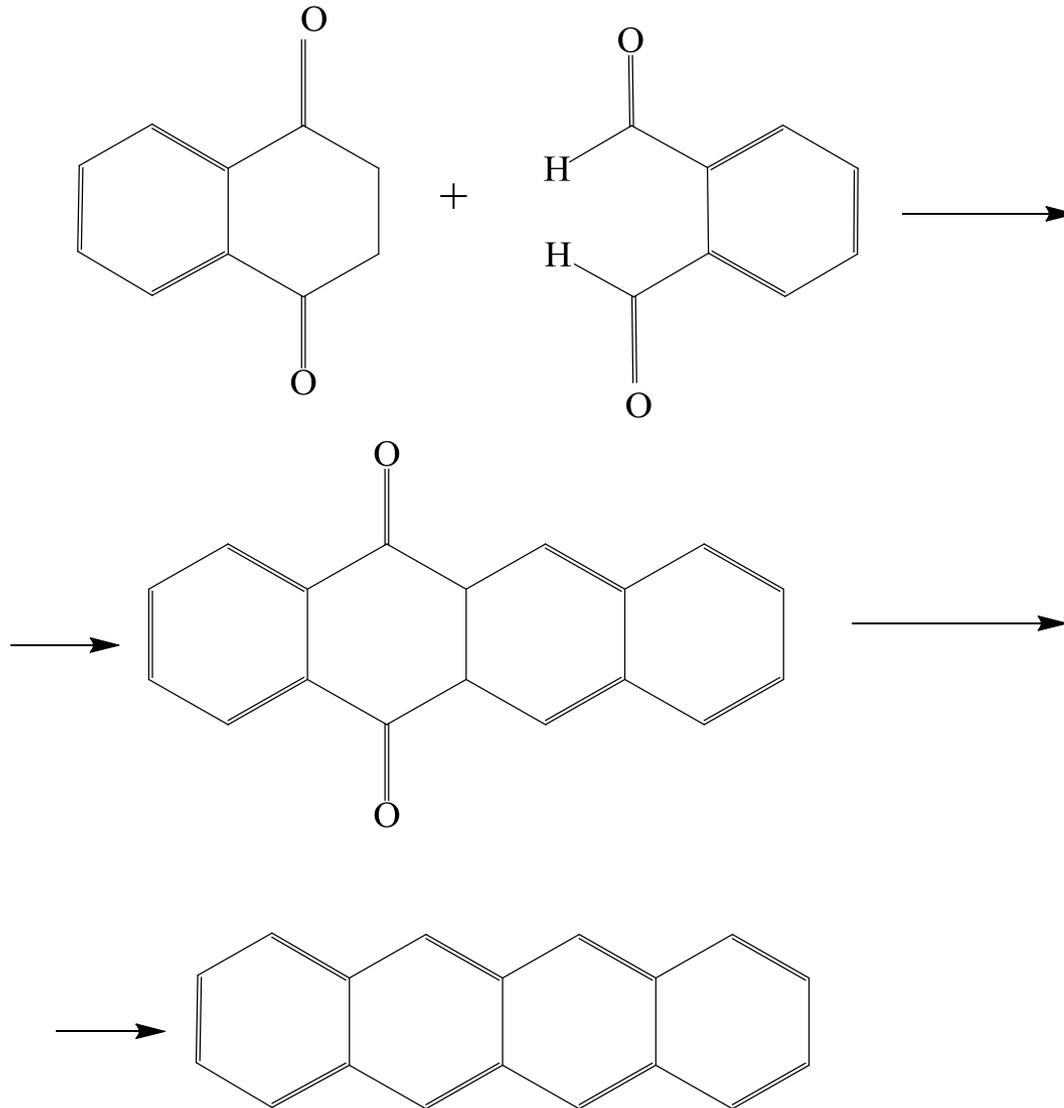
Флуоресценция:  $\lambda_{\text{max}} = 505 \text{ нм}$  (толуол)

# Синтез 2-винил-9,10-дифенилантрацена

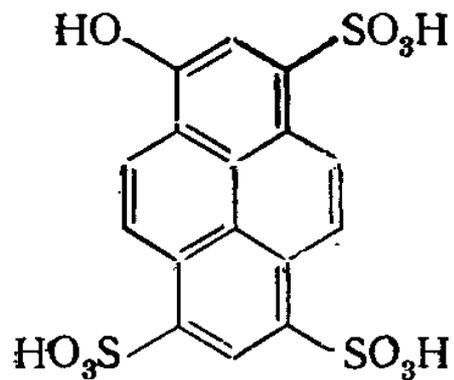


Флуоресценция:  $\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$  (EtOH)

# Синтез нафтацена с использованием реакции Полякова - Цукермана

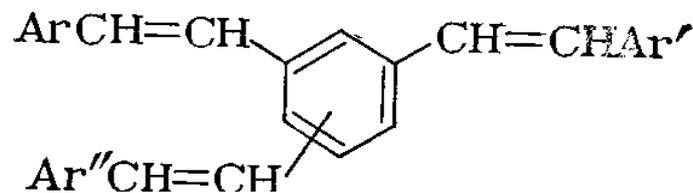
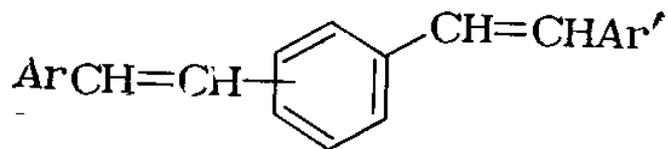
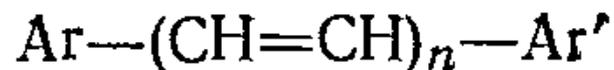
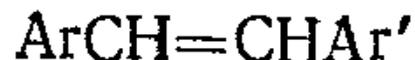


*1-Гидроксипирен-3, 6, 8-сульфокислота -  
флуоресцентный краситель для текстиля  
сине-зеленая область спектра*



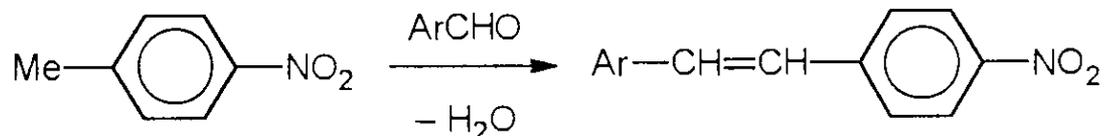
Диарилэтилены/полиены,  
диарилацетилены

# Углеводороды с *арилэтиленовой* и *арилацетиленовой* группировками

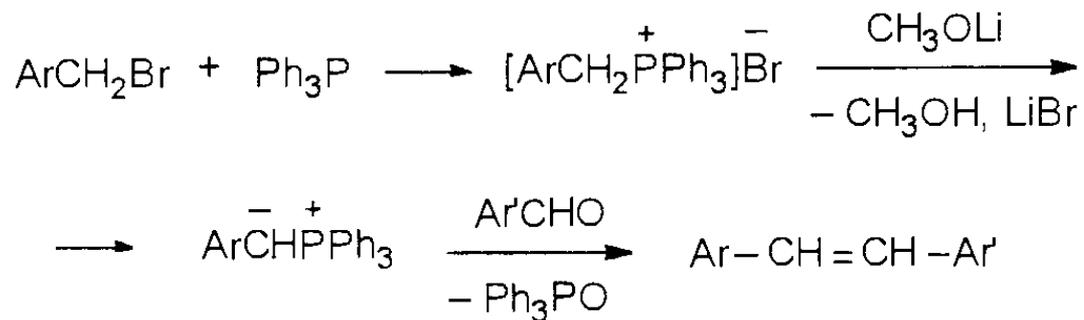


# Общие схемы получения соединений с двойными и тройными связями. 1

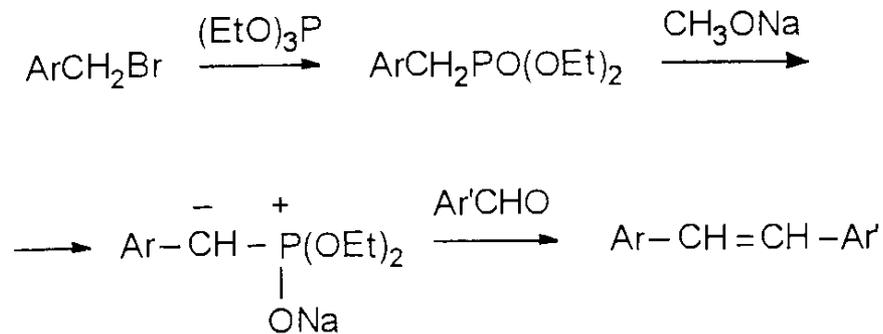
Конденсация альдегидов с активированной метильной группой



Реакция Виттига

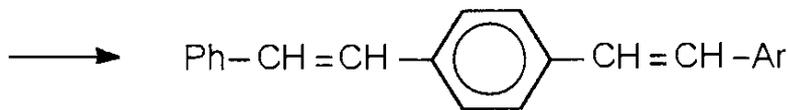
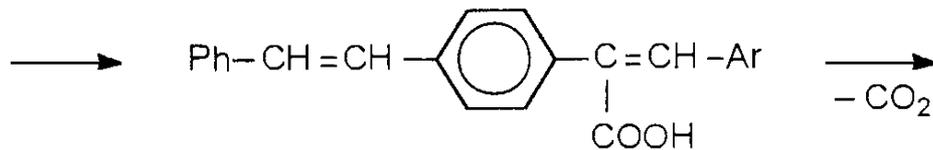
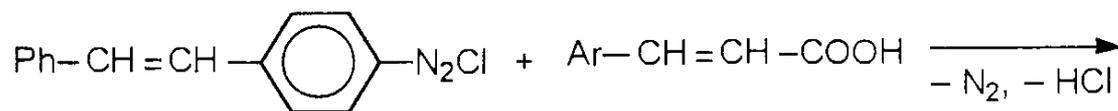
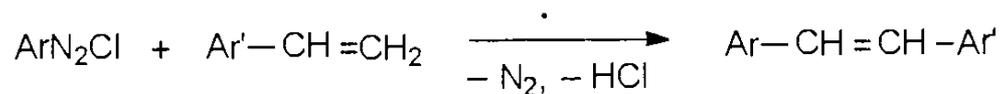


Реакция Хорнера



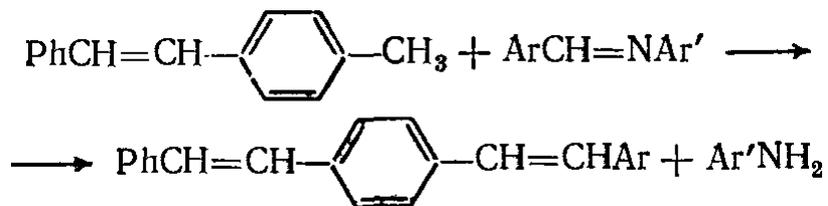
# Общие схемы получения соединений с двойными и тройными связями.2

## Реакция с диазосоединениями

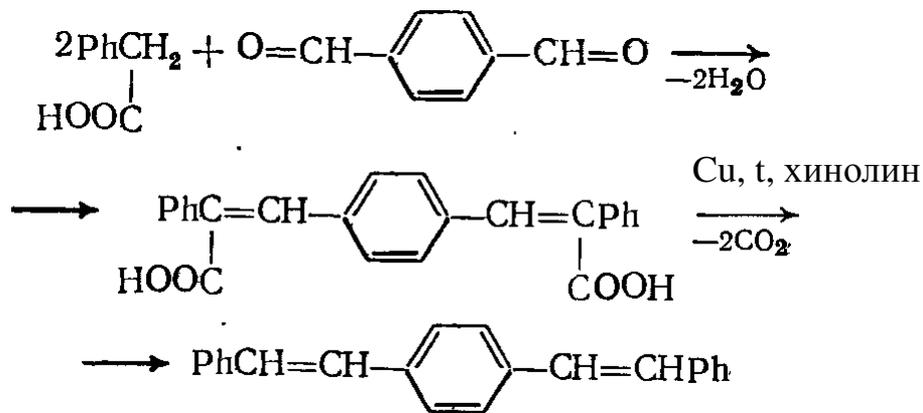


# Общие схемы получения соединений с двойными и тройными связями.3

Реакция с азометинами в присутствии сильных оснований



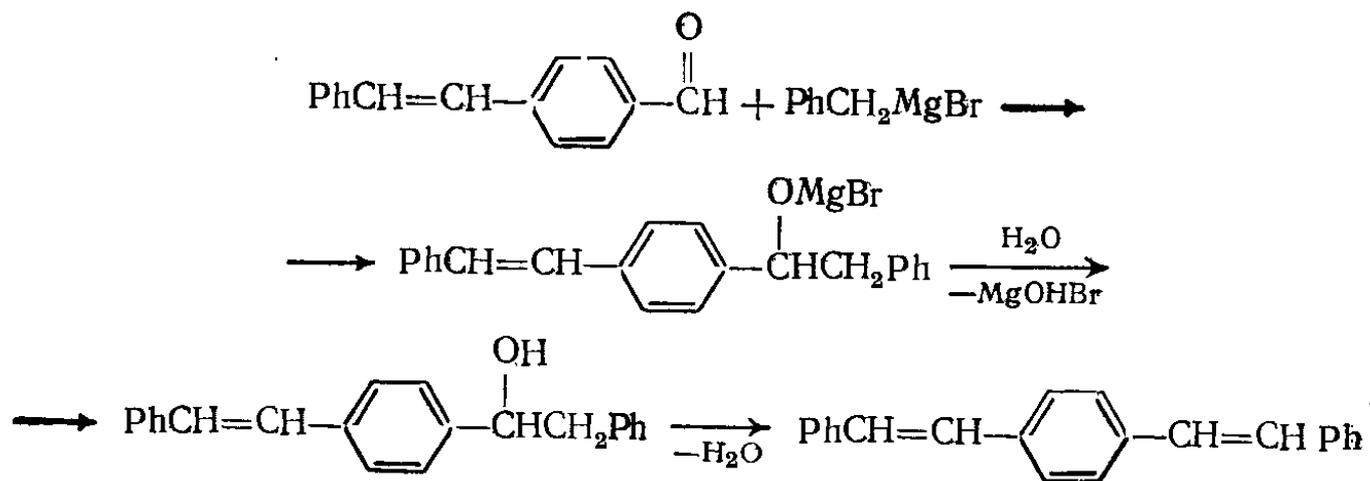
Реакция с фенилуксусной кислотой с последующим декарбоксилированием кислоты



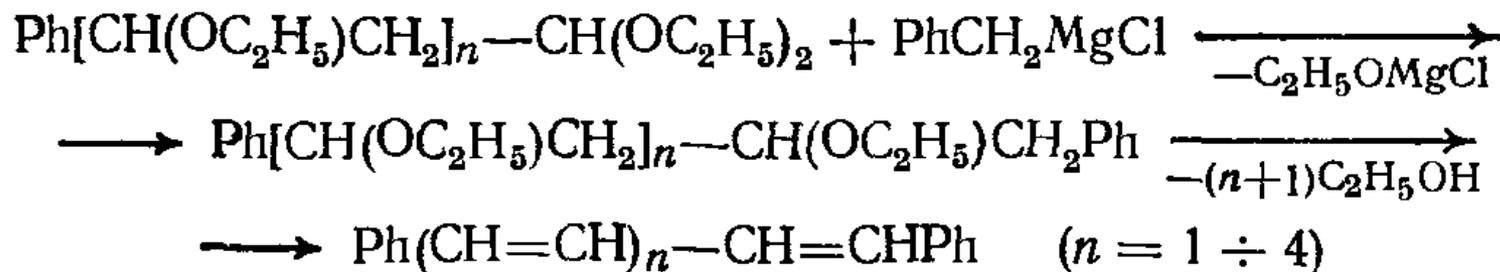
# Общие схемы получения соединений с двойными и тройными связями.4

Реакции с участием магнийорганических соединений

А.



Б.



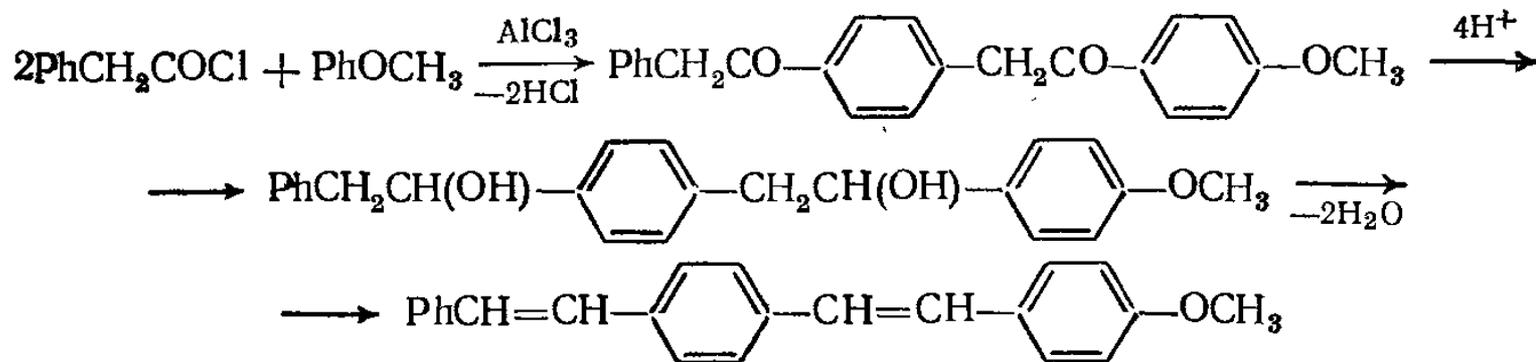
# Общие схемы получения соединений с двойными и тройными связями.5

Окислением метильных групп



Условия окисления: ( $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и др.) при 200—600 °С

Реакцией Фриделя-Крафтса

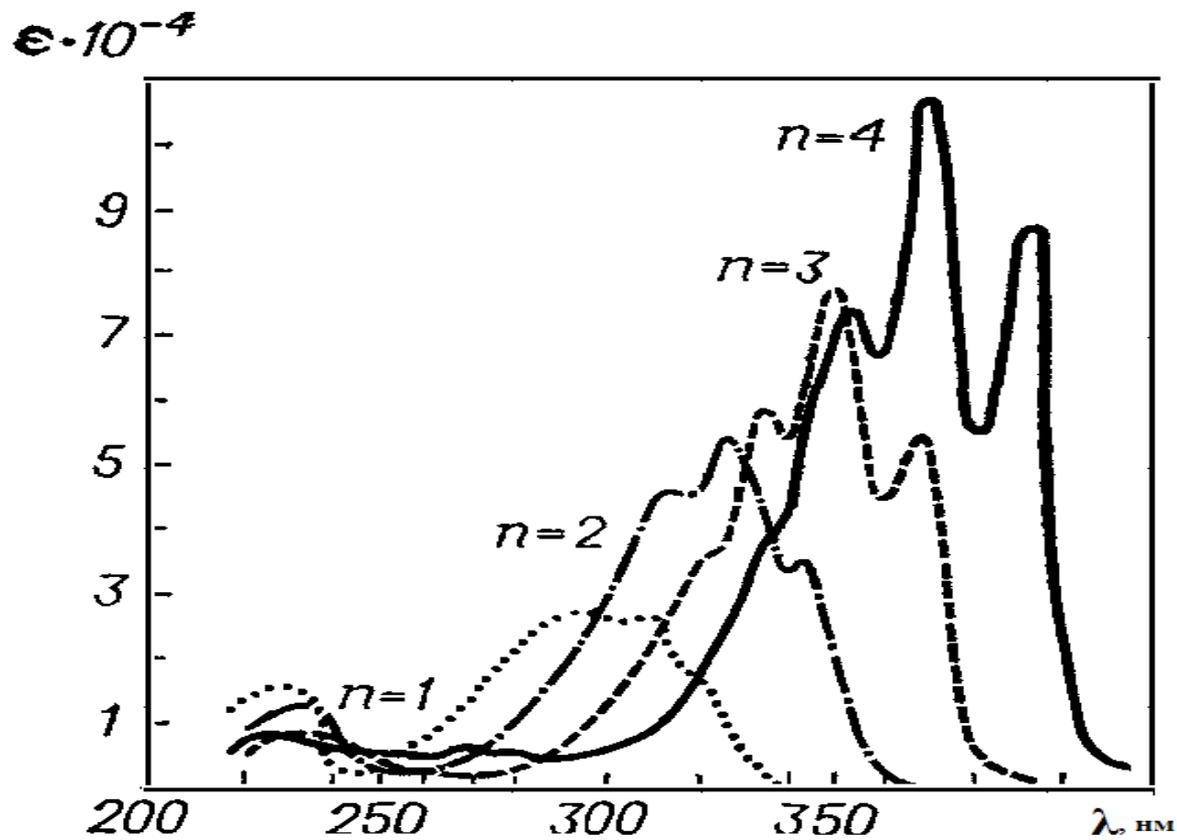


# Спектрально-люминесцентные свойства транс-диарилэтиленов $Ar_1-CH=CH-Ar_2$

Ar	Ar'	Поглощение в гептане		Люминесценция $\lambda_{\text{макс}}$ , нм		$B_{\text{оти}}$ в толуоле
		$\lambda_{\text{макс}}$ , нм*	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	в гептане	в толуоле	
Фенил	Фенил	295	2,24	345	350	0,10
	2-Нафтил	317	—	378	384	0,50
1-Нафтил	4-Бифенилил	323	—	376	385	0,90
	1-Нафтил	334	—	420	426	0,73
	2-Нафтил	331	—	400	408	0,78
	4-Бифенилил	335	—	406	418	0,87
2-Нафтил	2-Нафтил	330	—	382	388	0,72
	4-Бифенилил	331	—	400	404	0,80
4-Бифенилил	4-Бифенилил	335	—	402	408	1,00
9-Антрил	Фенил	386	1,32	464	—	0,22
	1-Нафтил	390	1,29	502	—	0,16
	2-Нафтил	390	2,46	476	—	0,18
	4-Бифенилил	390	2,88	484	—	0,23
	9-Антрил	394	—	Слабое свечение	—	—

\* Максимум поглощения длинноволновой полосы.

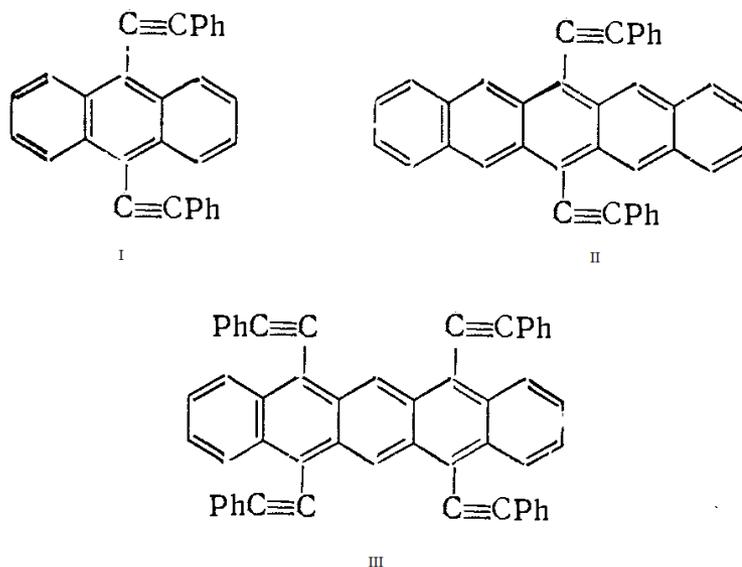
## Спектры полиенов $\text{Ph}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{Ph}$



## Спектрально-люминесцентные характеристики изомерных транс-транс-дистирилбензолов

Изомеры	Поглощение		Люминесценция	
	$\lambda_{\text{макс}}$ в гексане, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$ в гексане, нм	$\eta$ в ДМФ
1,4-	232	1,62	405	0,78
	350	6,03		
1,3-	225	2,02	375	0,59
	298	5,50		
1,2-	225	1,82	405	0,40
	280	4,17		
	320	2,95		

# 9,10-диэтинилантрацен, ди- и тетрафенилэтинилзамещенные пентацена



## 9,10-диэтинилантрацен (I)

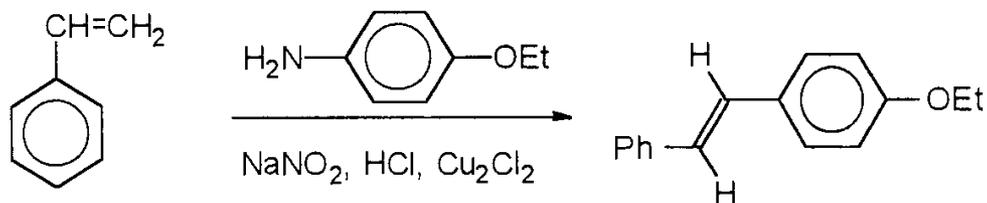
(флуоресцирует в желто-зеленой области спектра – 560-570 нм, квантовый выход близок к единице),

## ди-(II) и тетрафенилэтинил- (III) замещенные пентацена

флуоресцируют в ИК-области спектра [ $\lambda_{\text{макс}}$  (II) в бензоле составляет 680 и 730 нм,  $\lambda_{\text{макс}}$  (III) в 1,2,4-трихлорбензоле равны 740 и 790 нм] с небольшим квантовым выходом (II — 0,26, III — 0,08)

# Примеры синтезов:

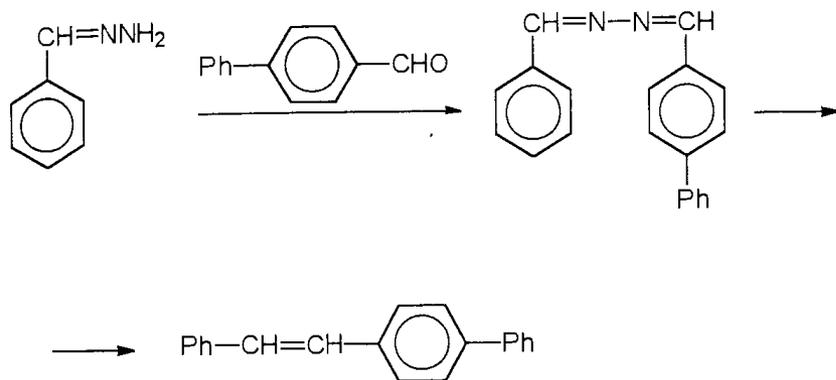
## 1. Транс-4-Этоксистильтбен



Флуоресценция:

$$\lambda_{\text{max}} = 366 \text{ нм (гептан)}$$

## 2. 1-Фенил-2-(4-бифенилил)этилен

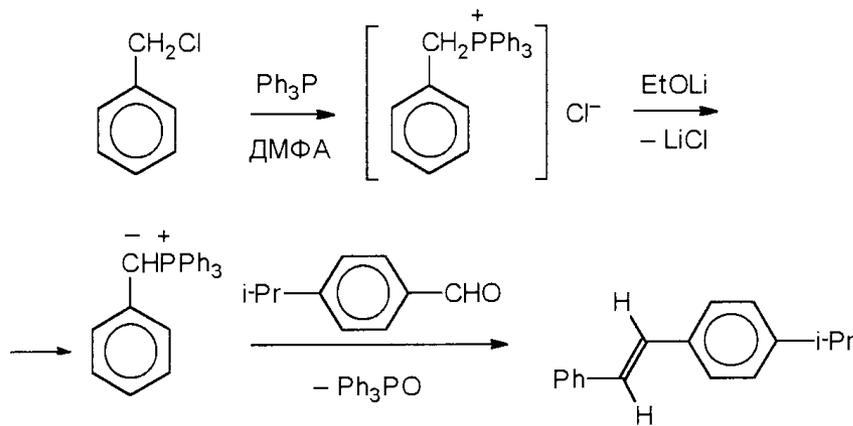


Флуоресценция:

$$\lambda_{\text{max}} = 485 \text{ нм (толуол)}$$

# Примеры синтезов:

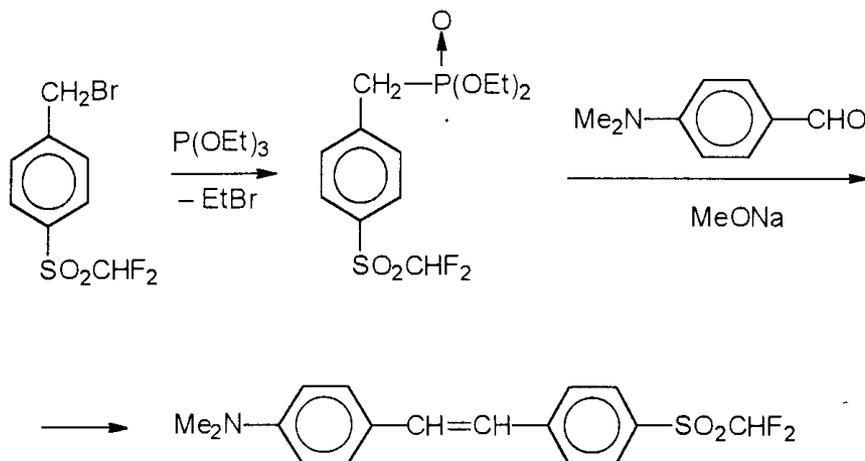
## 3. Транс-4-Изопропилстильбен



Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 355 \text{ нм (гептан)}$$

## 4. 4-Диметиламино-4'-дифторметилсульфонилстильбен

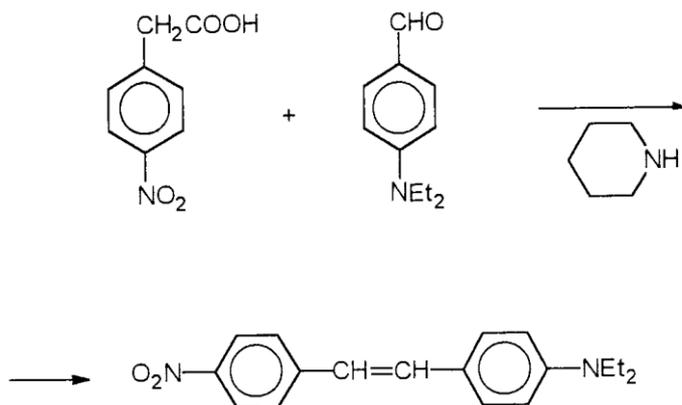


Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 455 \text{ нм (толуол)}$$

# Примеры синтезов:

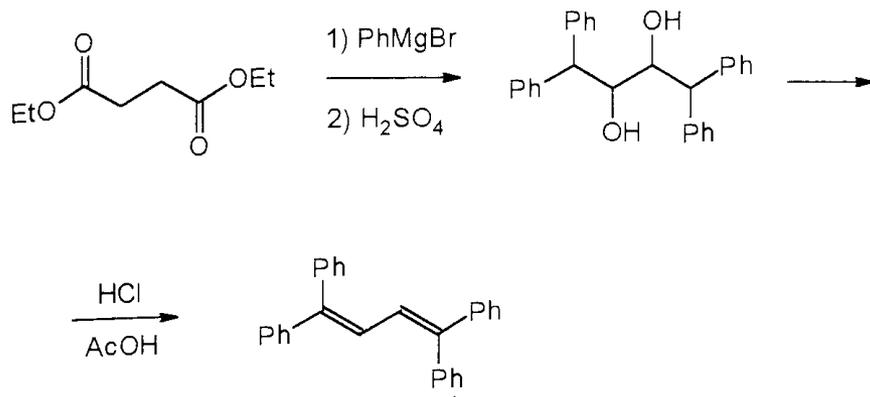
## 5. 4-Нитро-4'-диэтиламиностильбен



Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 475 \text{ нм (толуол)}$$

## 6. 1,1',4,4'-Тетрафенилбутадиен-1,3

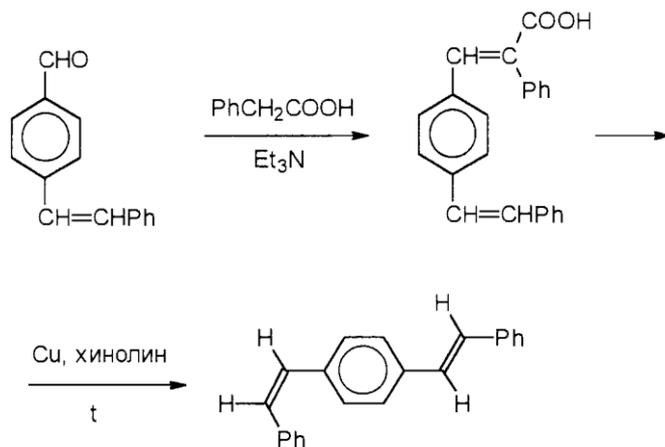


Флуоресценция:

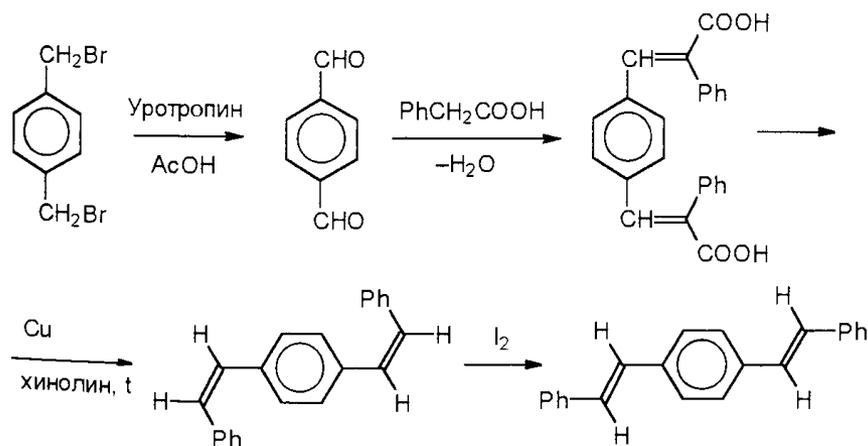
$$\lambda_{\max} = 465 \text{ нм (циклогексан)}$$

# Примеры синтезов:

## 7. транс-цис-1,4-Дистирилбензол



## 8. транс-транс-1,4-Дистирилбензол



Флуоресценция:

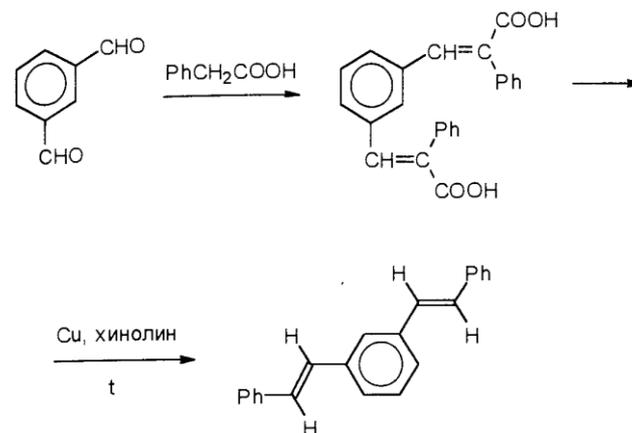
$$\lambda_{\text{max}} = 450 \text{ нм (гексан)}$$

# Примеры синтезов:

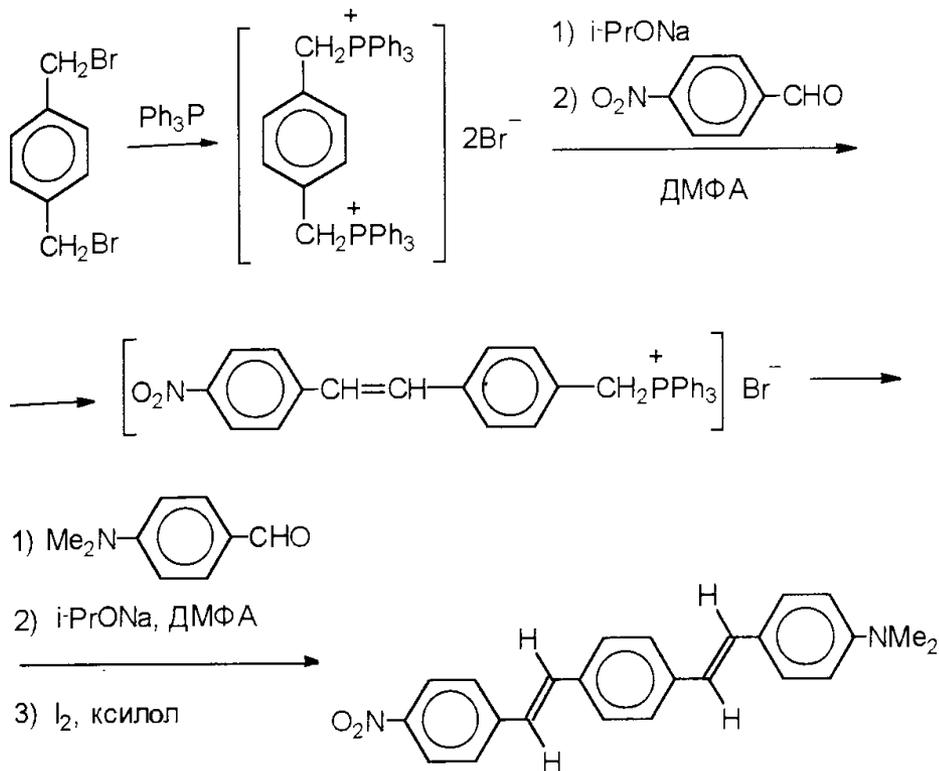
## 9. транс-транс-1,3-Дистирилбензол

Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 475 \text{ нм (гексан)}$$



## 10. 4-Нитро-4'-диметиламино-1,4-дистирилбензол



Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 450 \text{ нм (гексан)}$$



# ЛЮМИНОФОРЫ

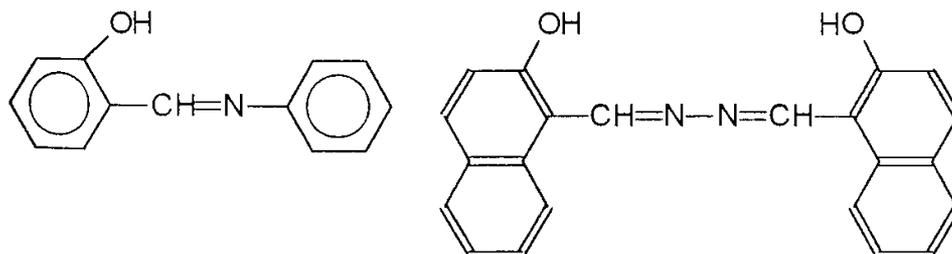
С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОЙ С=N-ГРУППОЙ,  
АЗОП- и КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ  
ТЕПЕРОЦИКЛАМИ

## ЛЮМИНОФОРЫ С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОЙ С=N-ГРУППОЙ, АЗОП- и КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ТЕПЕРОЦИКЛАМИ

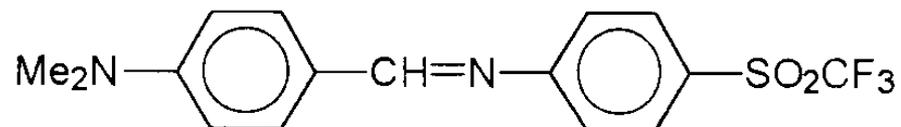
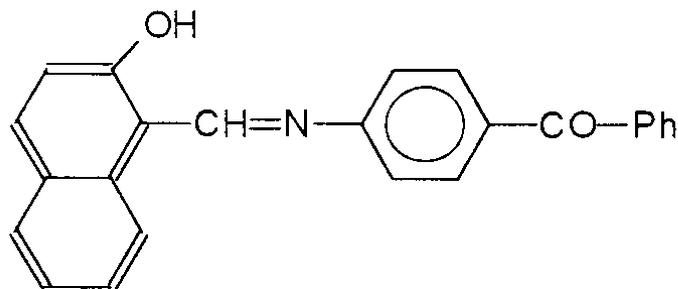
Люминофоры с экзоциклической СН=N-группой — азометины и азины — легко получают **нагреванием ароматических альдегидов с замещенными аминами и гидразином в органических растворителях.**

Важной структурной особенностью большинства люминофоров этого ряда является наличие в "альдегидном" ароматическом ядре, в о-положении к СН=N-группе, гидроксила, образующего с атомом азота этой группы внутримолекулярную водородную связь.

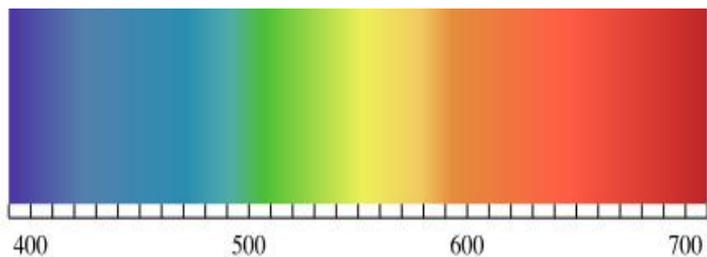
Такие люминофоры светятся в твердом состоянии и в замороженных растворах, где энергетические потери на безызлучательные переходы минимальны. Альдегидными составляющими таких соединений обычно служат салициловый и 2-гидрокси-1-нафтойный альдегиды.



# ЛЮМИНОФОРЫ С ЭКЗОЦИКЛИЧЕСКОЙ C=N-ГРУППОЙ



## Максимумы люминесценции моно- и бисазометинов в ДМФА при 77 °С

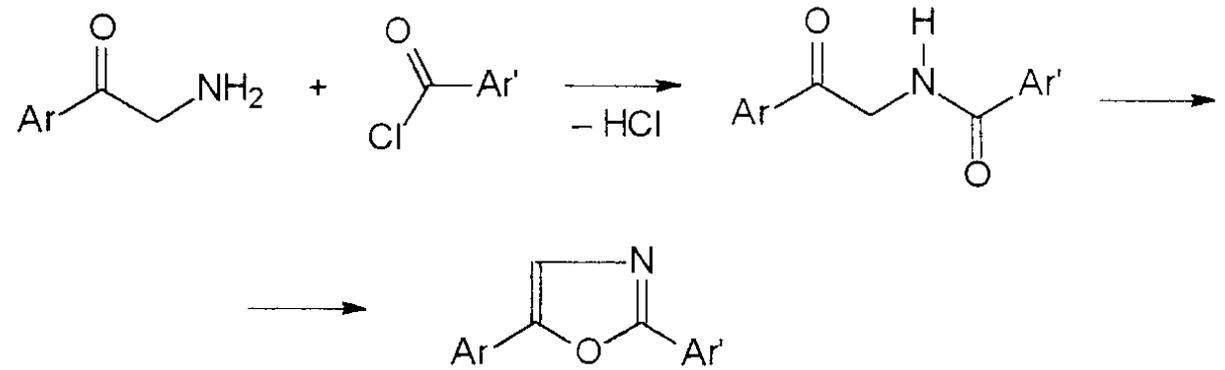


Азометины	λ люминесценции, нм	
	R=гидрокси- нафтил	R=гидрокси- фенил
	485, 505	520, 545
	500, 525	525, 555
	505, 530	525, 560
	520, 550	530, 555
	535, 565	533, 560
	500, 520	520, 548
	490, 510	518, 542
	575	535, 568
	545, 576	—
	505, 528	—

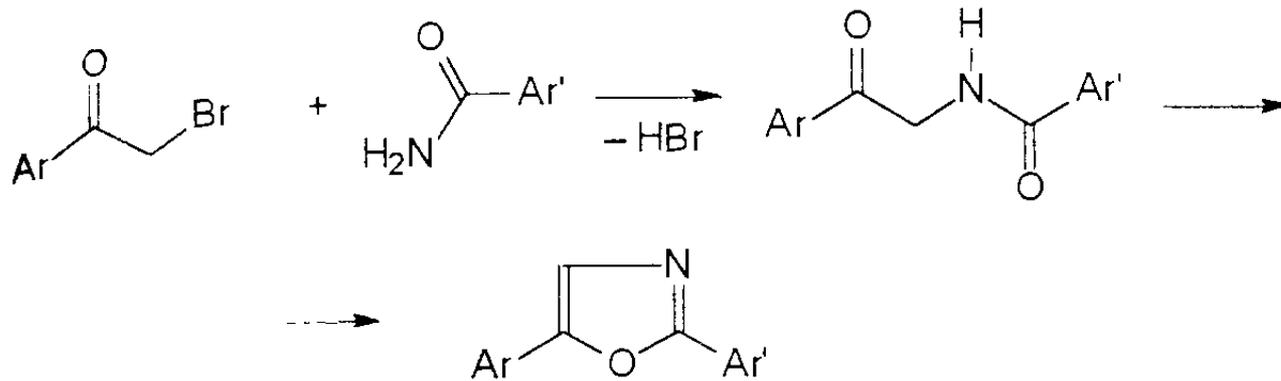
## Схемы синтеза

### азот- и кислородсодержащих гетероциклов с $CN=N$ группировками

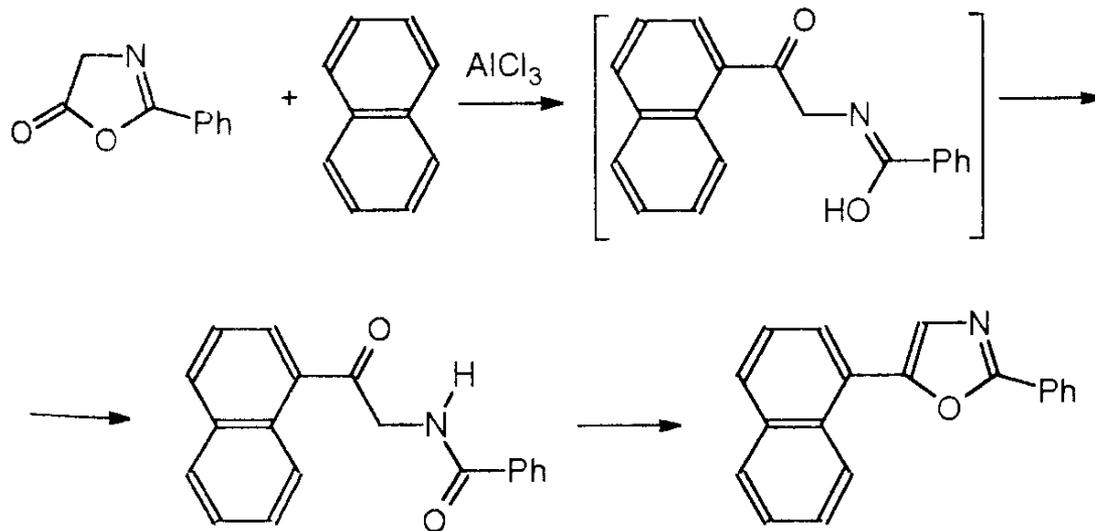
#### Метод Робинсона



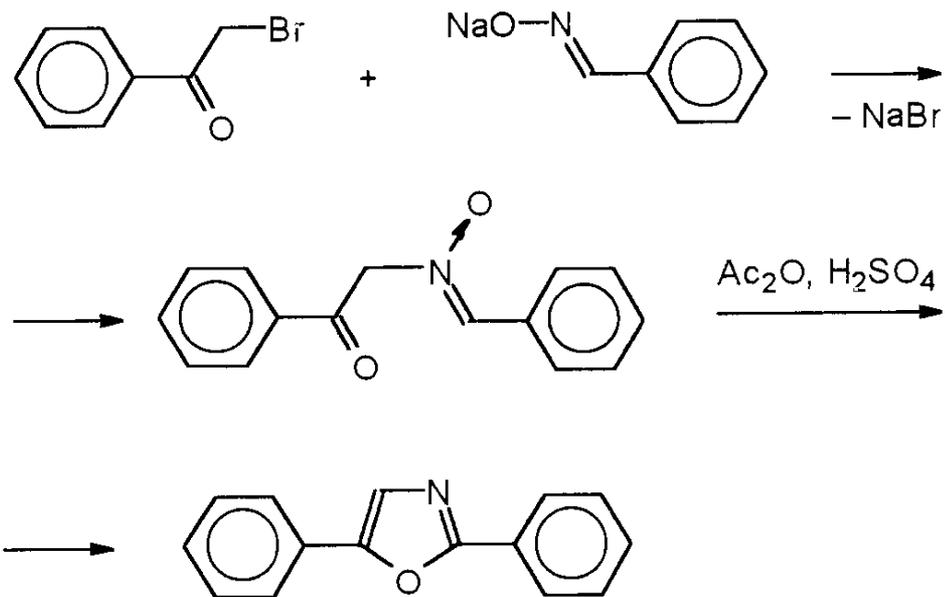
#### Метод Фишера

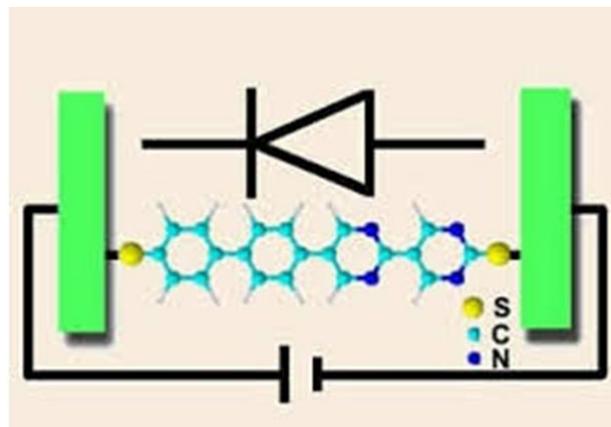
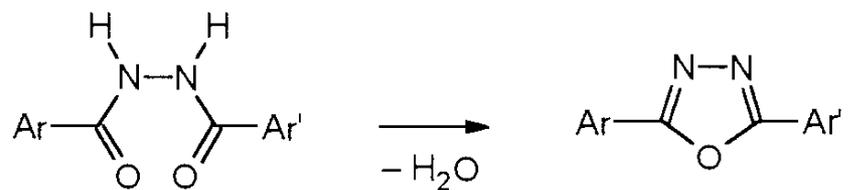
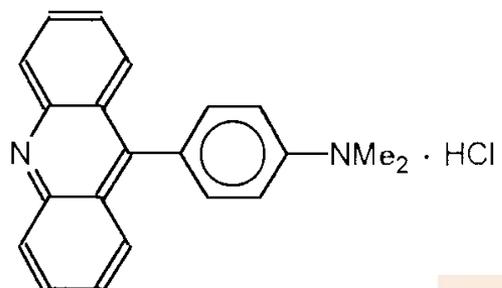
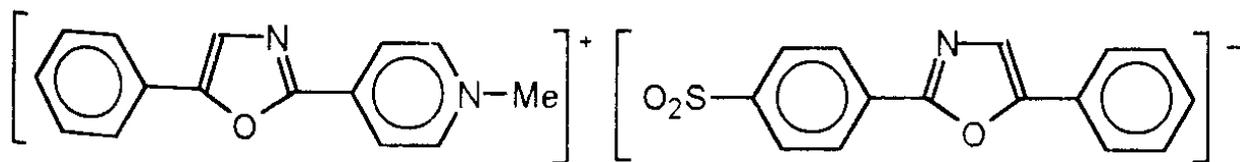
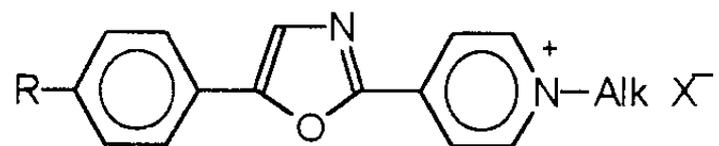


**A**

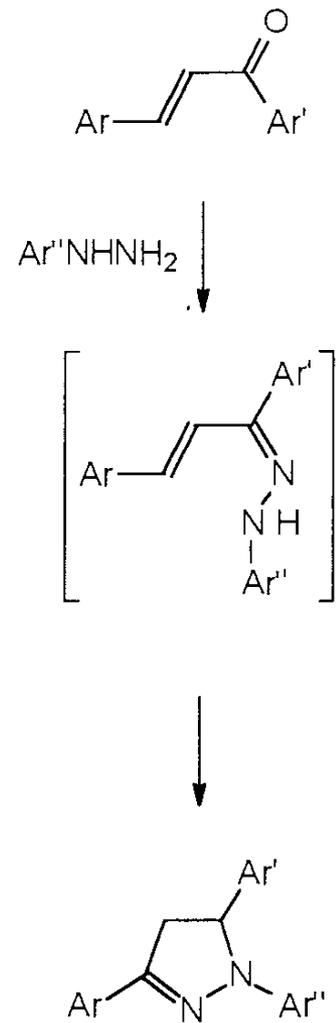
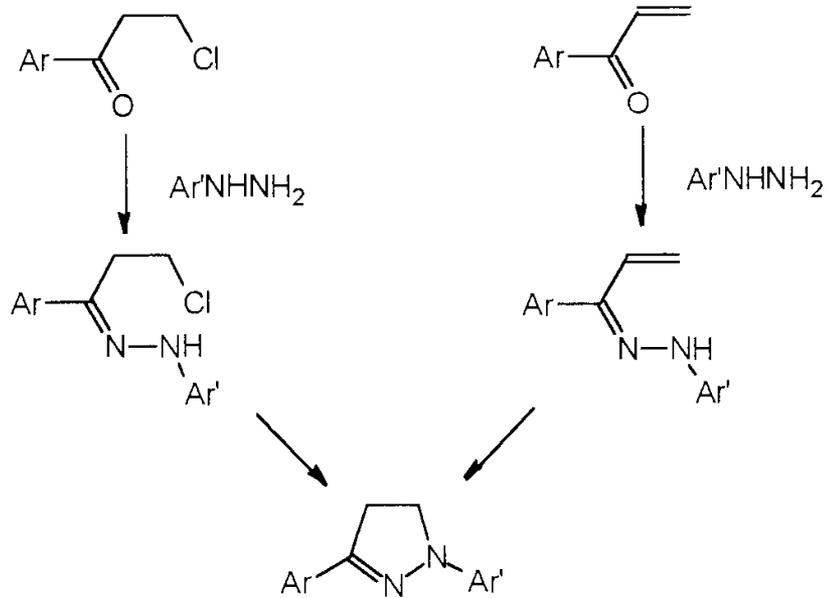


**B**



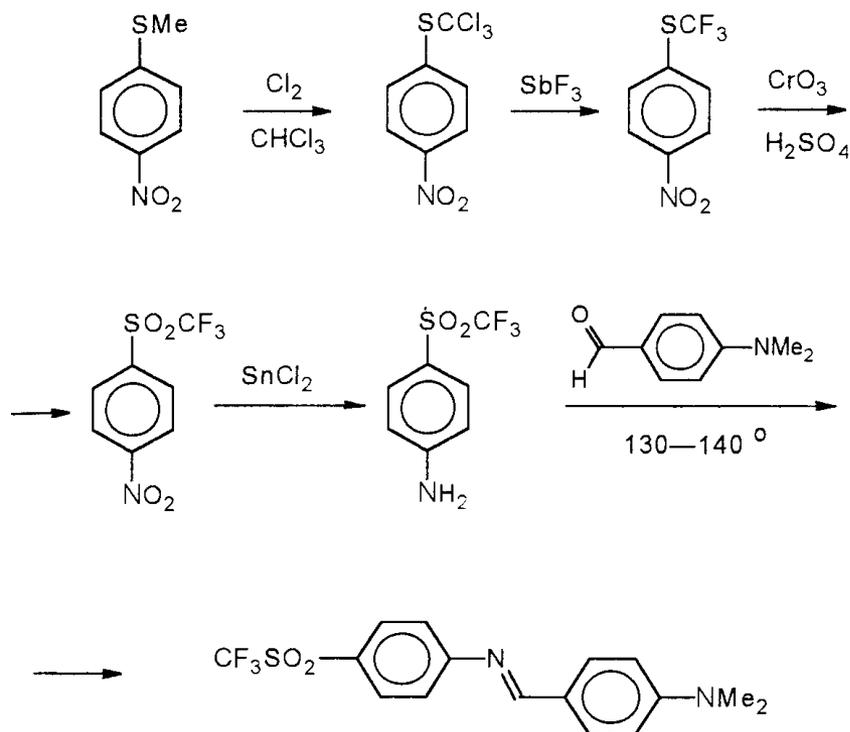


# Синтез 2-пиразолинов

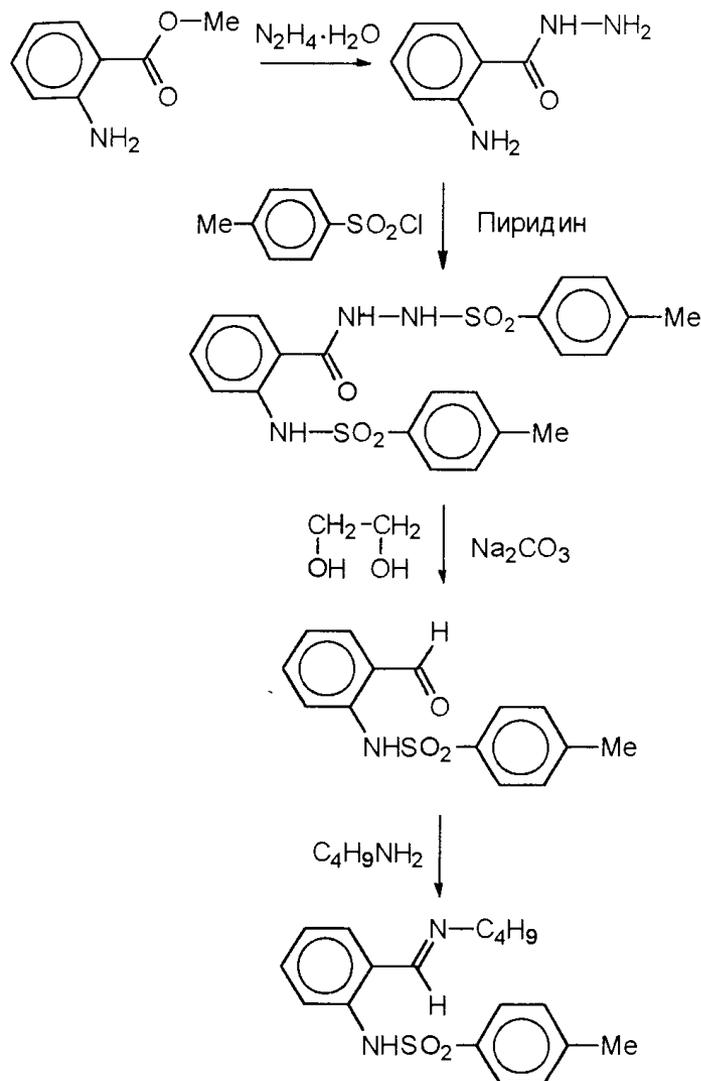


# Примеры синтезов:

4-Диметиламинобензаль-4'-трифторметилсульфониланилин



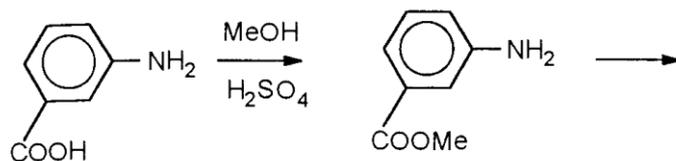
# o-Трозиламинобензальбутиламин



Флуоресценция:

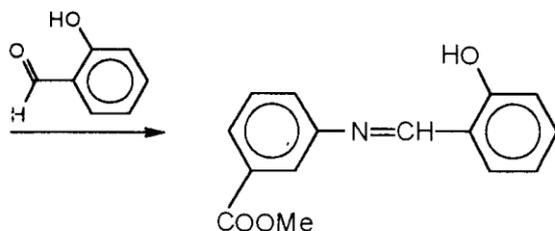
$\lambda_{max} = 500 \text{ нм}$   
(тв. сост, порошок)

## Салицилаль-4-амино-3-метиловый эстер бензойной кислоты

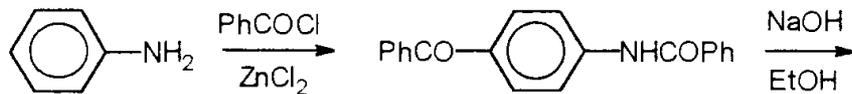


Флуоресценция:

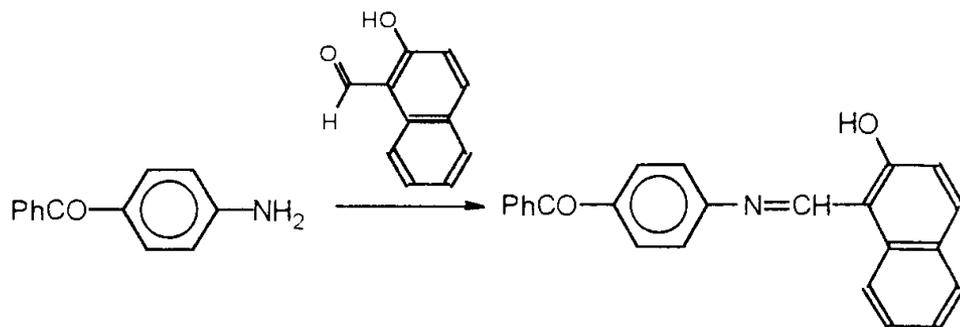
$\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ нм}$  (тв. сост, порошок)



## 2-Гидрокси-1-нафтал-4-аминобензофенон



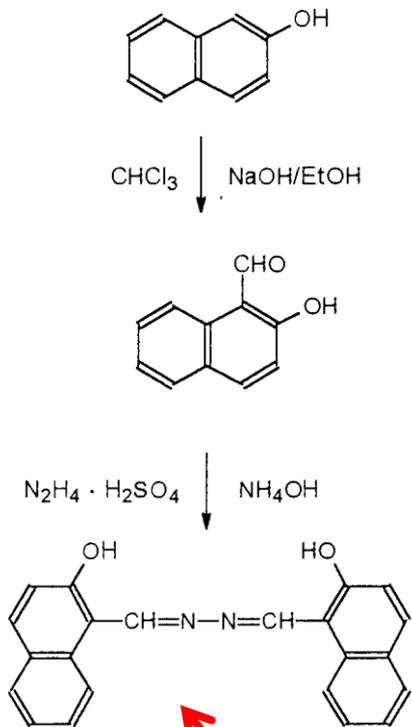
$\xrightarrow[\text{EtOH}]{\text{NaOH}}$



Флуоресценция:

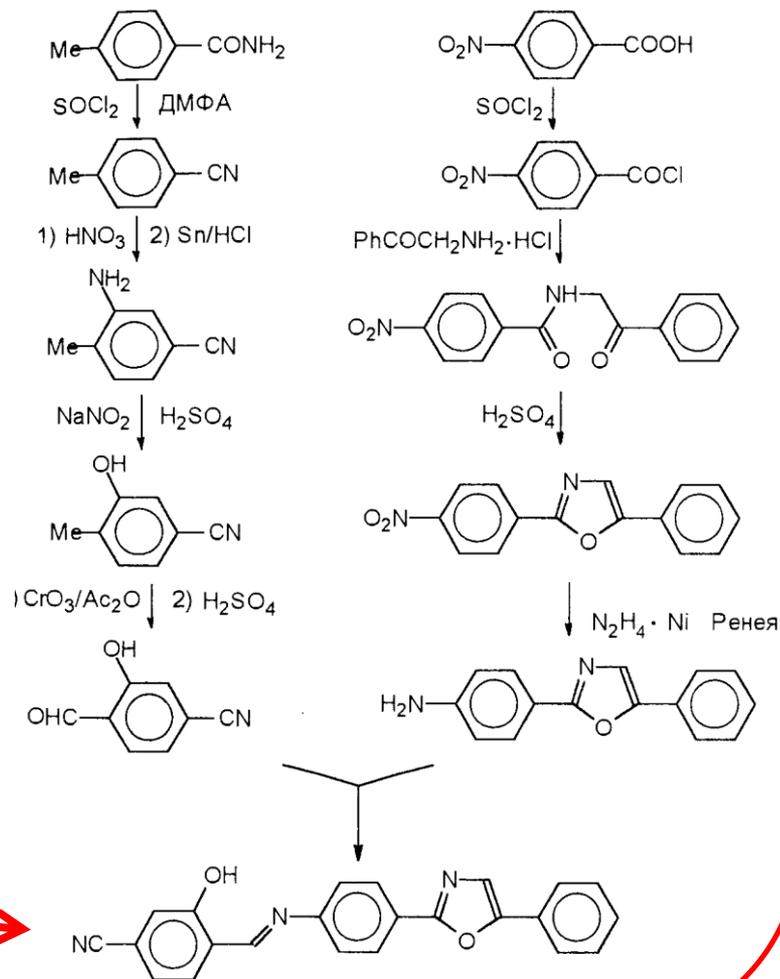
$\lambda_{\text{max}} = 555 \text{ нм}$   
(тв. сост, порошок)

### 3. 2,2'-Дигидрокси-1,1'-нафталъзин

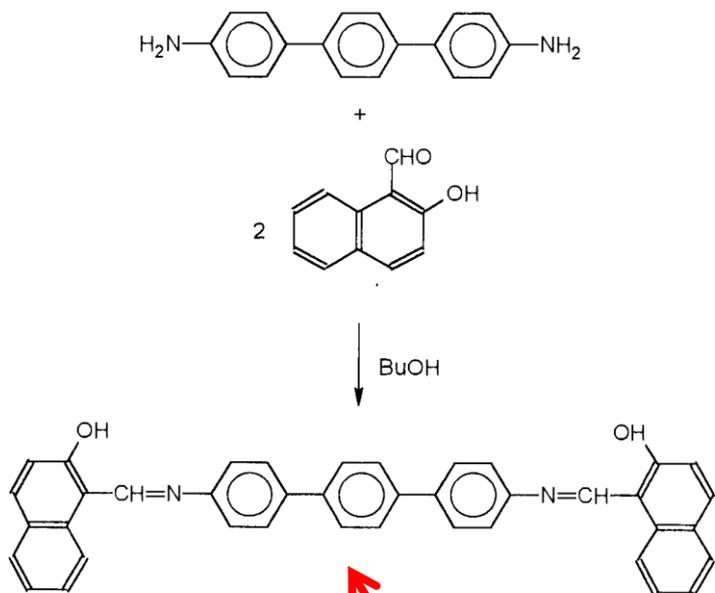


Флуоресценция:  
 $\lambda_{\text{max}} = 540 \text{ нм}$   
 (тв. сост, порошок)

### 4. 2-Гидрокси-4-цианбензаль-2-(4-аминофенил)-5-фенилоксазол-1,3



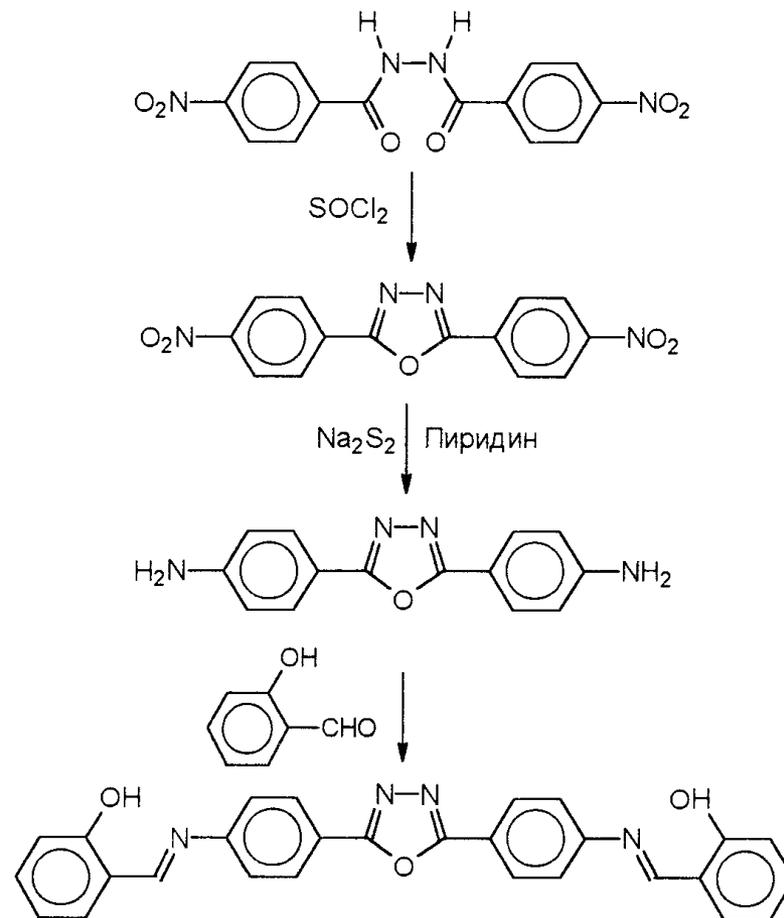
### 3. Ди-(2-гидрокси-1-нафталъ)-4,4''-диамино-пара-терфенил



Флуоресценция:

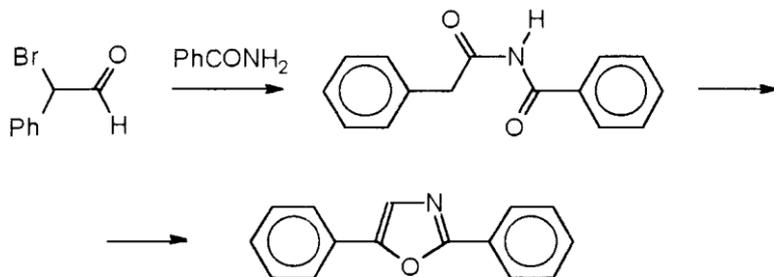
$\lambda_{\max} = 505, 530 \text{ нм}$   
(тв. сост, порошок)

### 4. Дисалицилаль-[2,5-ди-(4-амино-фенил)-1,3,4-оксадиазол]



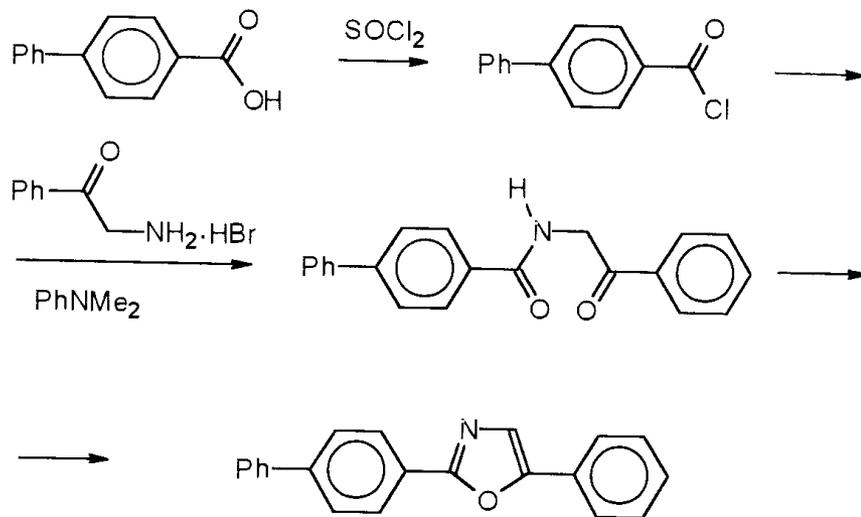
# Синтез азотсодержащих гетероциклов

## 1. 2,5-дифенилоксазол



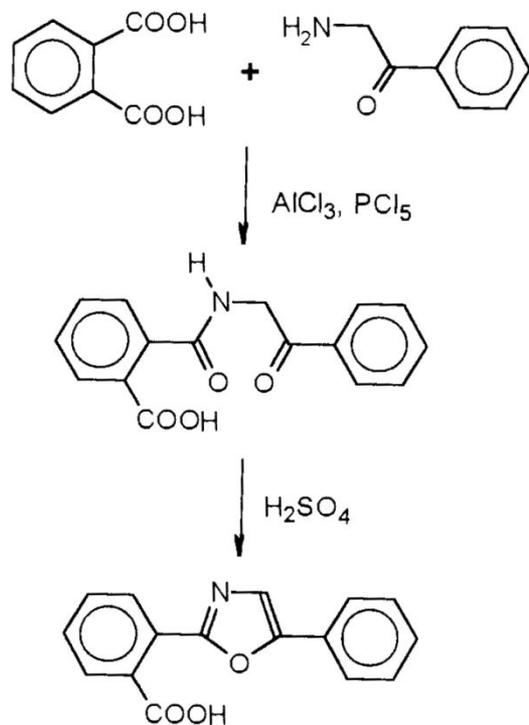
Флуоресценция:  
 $\lambda_{\text{max}} = 365\text{nm}$  (толуол)

## 2. 2-(4-Бифенилил)-5-фенилоксазол



Флуоресценция:  
 $\lambda_{\text{max}} = 390\text{nm}$  (толуол)

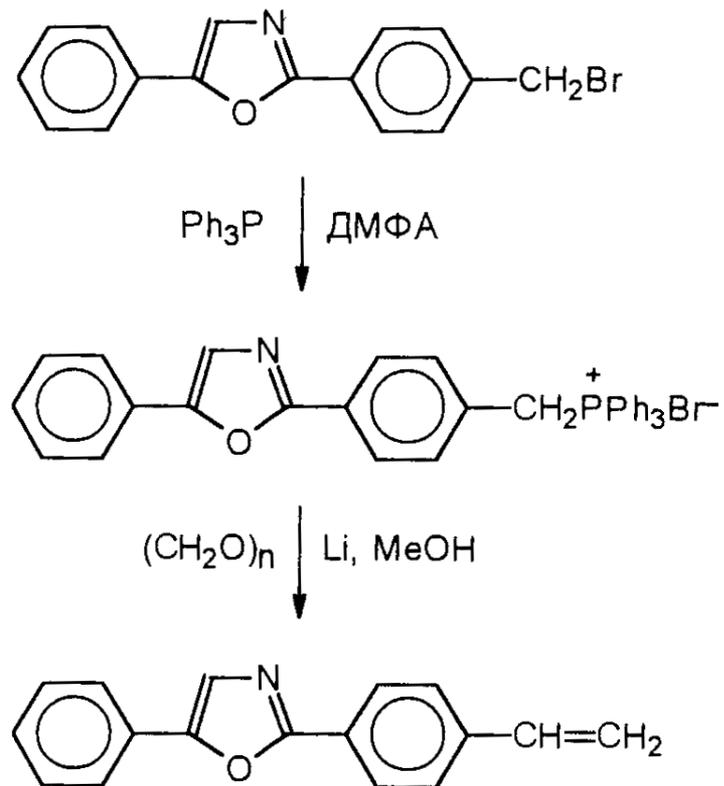
### 3. 2-(2-Карбоксифенил)-5-фенилоксазол



Флуоресценция:

$$\lambda_{\text{max}} = 395\text{nm (толуол)}$$

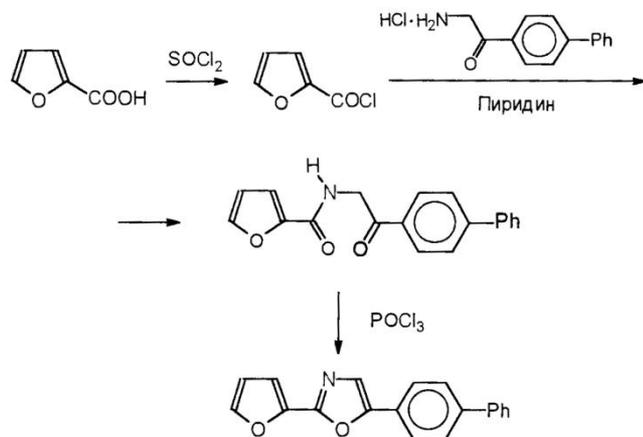
### 4. 2-(4-Винилфенил)-5-фенилоксазол



Флуоресценция:

$$\lambda_{\text{max}} = 390\text{nm (толуол)}$$

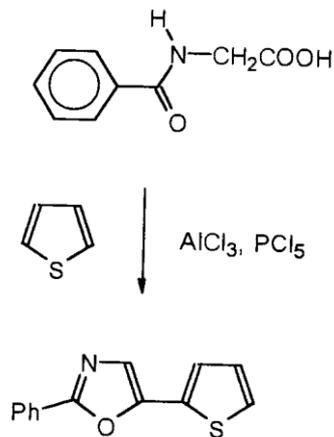
## 5. 2-(2-Фурил)-5-(4-бифенилил)оксазол-1,3



Флуоресценция:

$$\lambda_{\text{max}} = 388\text{nm (толуол)}$$

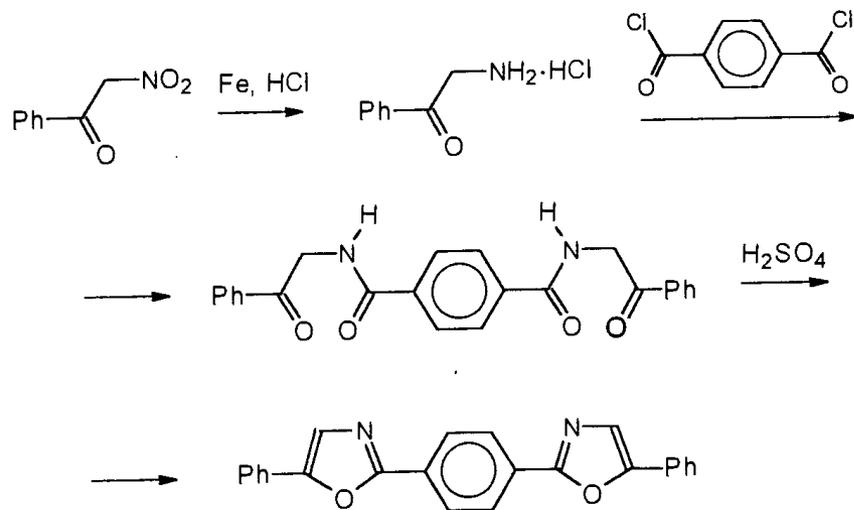
## 6. 2-(2-Тиенил)-5-фенилоксазол-1,3



Флуоресценция:

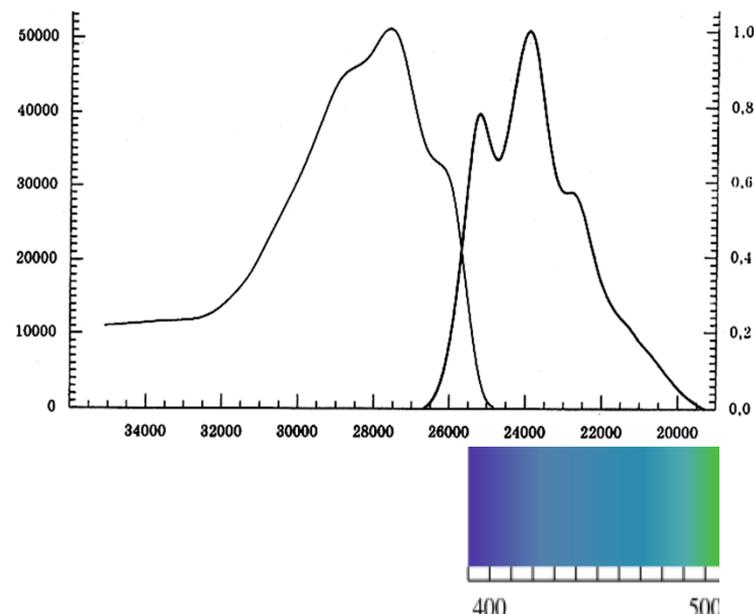
$$\lambda_{\text{max}} = 385\text{nm (этанол)}$$

## 7. 1,4-Бис-(5-фенилоксазолил-2)бензол

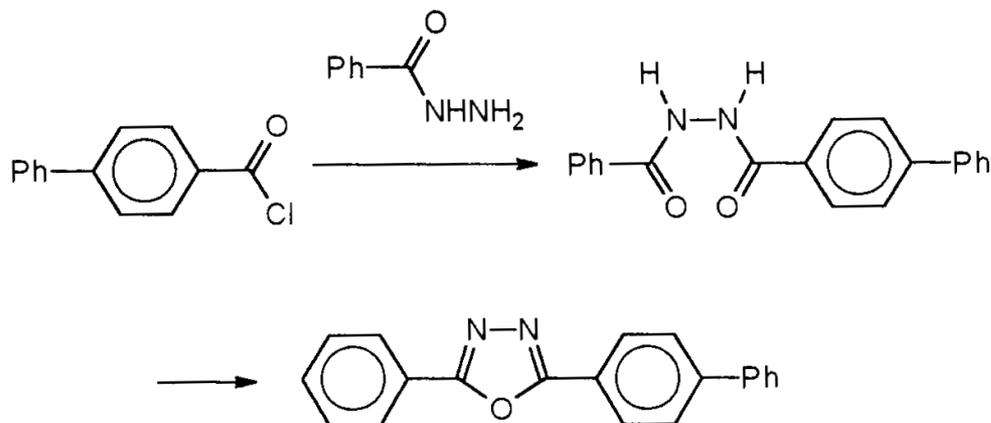


Флуоресценция:

$\lambda_{\max} = 415 \text{ нм}$  (толуол)



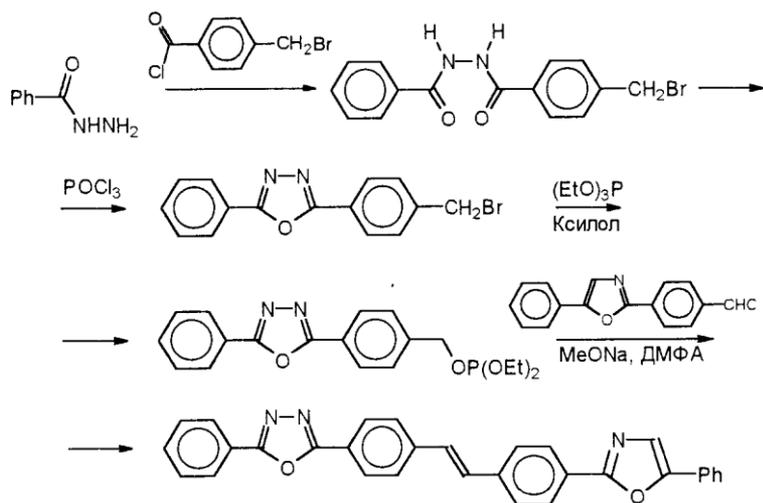
## 8. 2-(4-Бифенилил)-5-фенил-1,3,4-оксадиазол



Флуоресценция:

$\lambda_{\max} = 390 \text{ нм}$  (толуол)

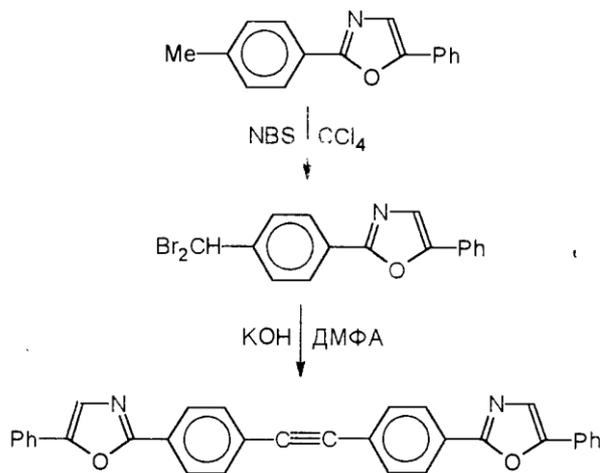
## 9. 4-(5-Фенилоксазол-2)-4'-(5-фенил-1,3,4-оксадиазол-2)стильбен



Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 440 \text{ нм (толуол)}$$

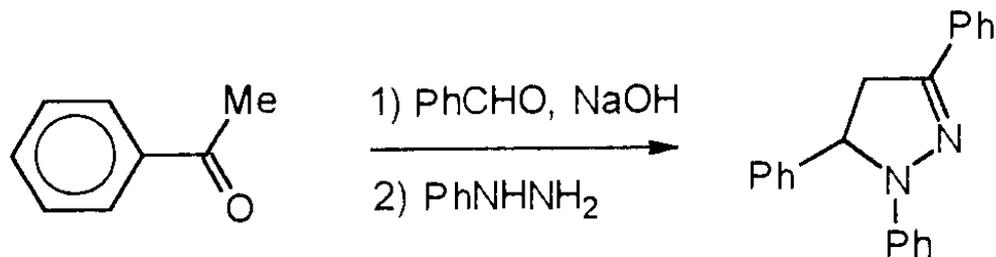
## 10. 4,4'-Ди(5-фенилоксазол-2)толан



Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 403 \text{ нм (хлороформ)}$$

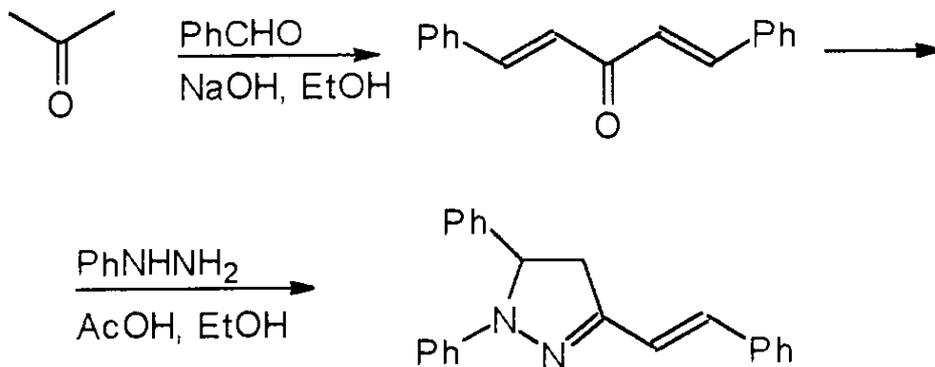
## 11. 1,3,5-Трифенил-2-пиразолин



Флуоресценция:

$$\lambda_{\max} = 440 \text{ нм (толуол)}$$

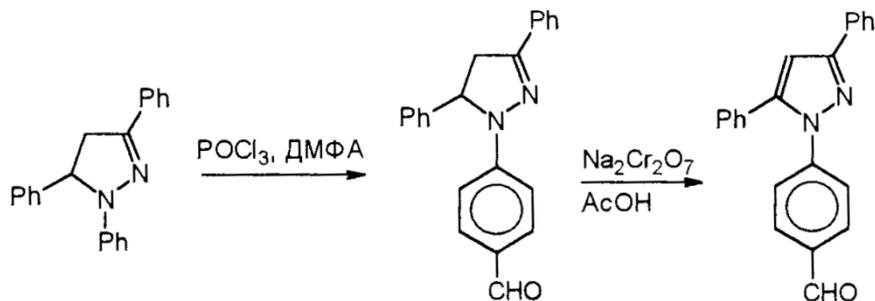
## 12. 1,5-Дифенил-3-стирил-2-пиразолин



Флуоресценция:

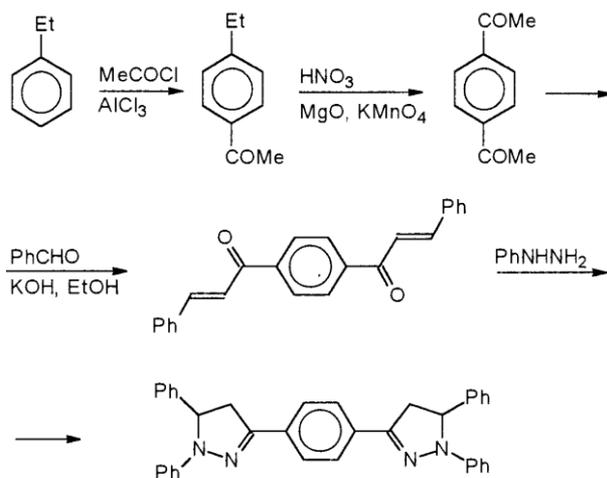
$$\lambda_{\max} = 470 \text{ нм (толуол)}$$

### 13. 2-(4-Формилфенил)-3,5-дифенил-2-пиразолин



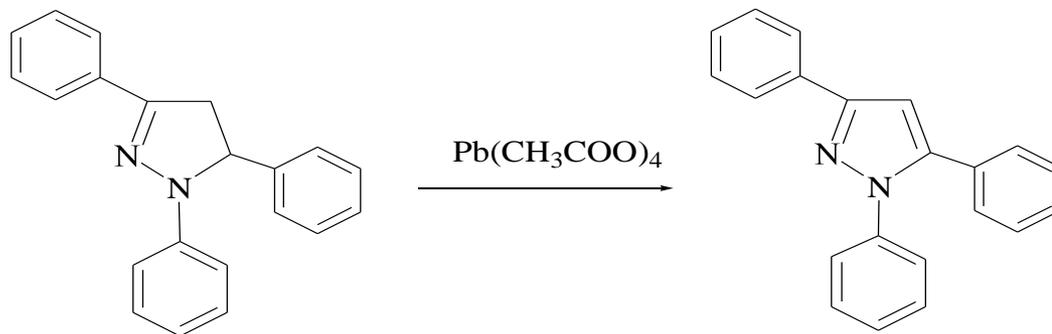
↑  
Флуоресценция:  
 $\lambda_{\text{max}} = 415 \text{ нм}$  (толуол)

### 14. 1,4-Ди(1,5-дифенил-2-пиразолинил-3)бензол

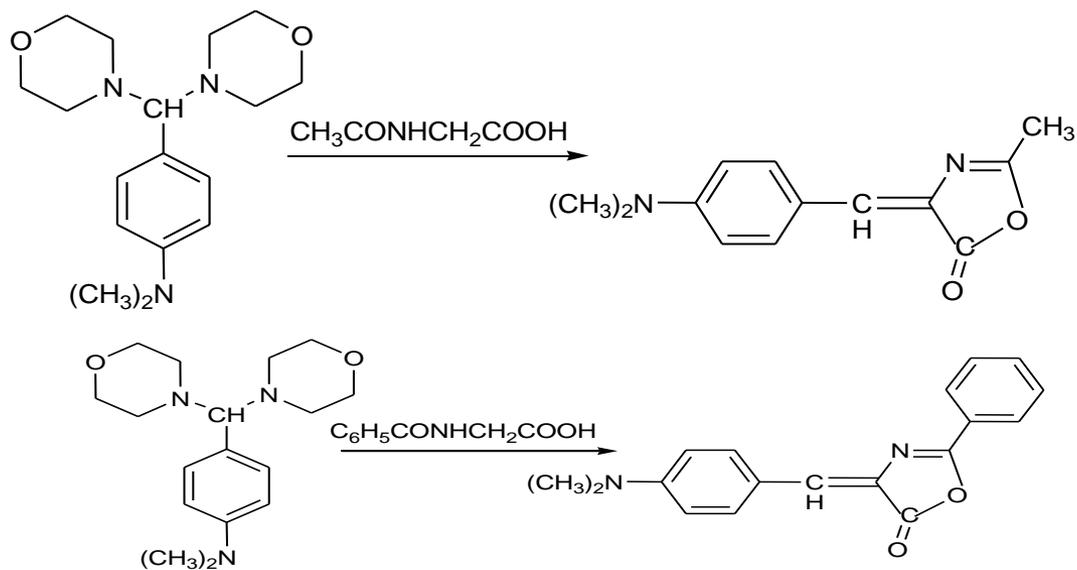


Флуоресценция:  
 $\lambda_{\text{max}} = 475, 495 \text{ нм}$  (толуол)

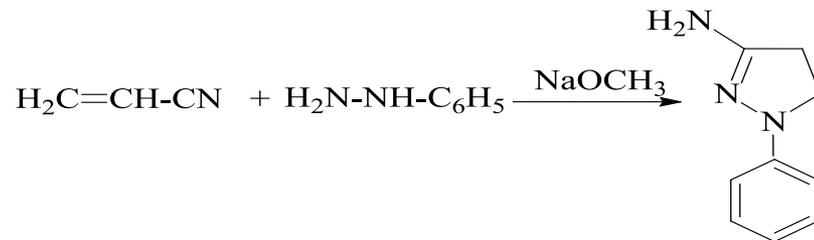
## Окисление 2-пиразолинов



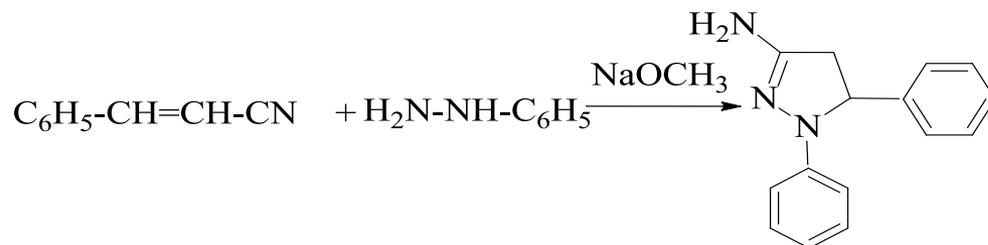
## Синтез оксазолонов



## Синтез 3-амино-1-фенил-2-пиразолина

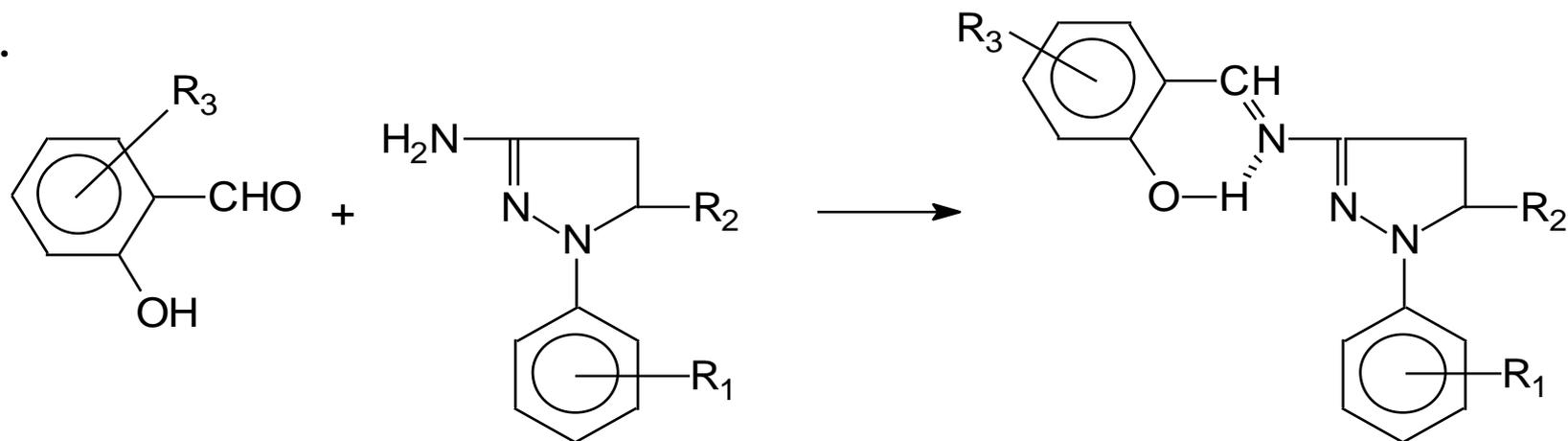


## Синтез 3-амино-1,5-дифенил-2-пиразолина



## Синтезы азометинов

на основе 3-амино-1-фенил-2-пиразолина и  
3-амино-1,5-дифенил-2-пиразолина



I.  $\text{R}_1=\text{H}$ ;  $\text{R}_2=\text{H}$ ; II.  $\text{R}_1=\text{H}$ ;

$\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$ ;

$\text{R}_3=\text{H}$ ; 5- $\text{NO}_2$ ; 5- $\text{Br}$ ; 4- $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ -; 4- $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -; 4- $\text{OH}$ -;  
4- $\text{HO}$ -5- $\text{C}_6\text{H}_{13}$ -; 4- $\text{CH}_3\text{O}$ -; 5,6- $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}$ -.

# Синтези оснований Шиффа - производных 1,5-дифенил-3-(4-аминофенил)-2-пиразолина

