



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **112375** (13) **U**  
(51) МПК  
C07D 205/12 (2006.01)  
C07D 221/14 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
УКРАЇНИ

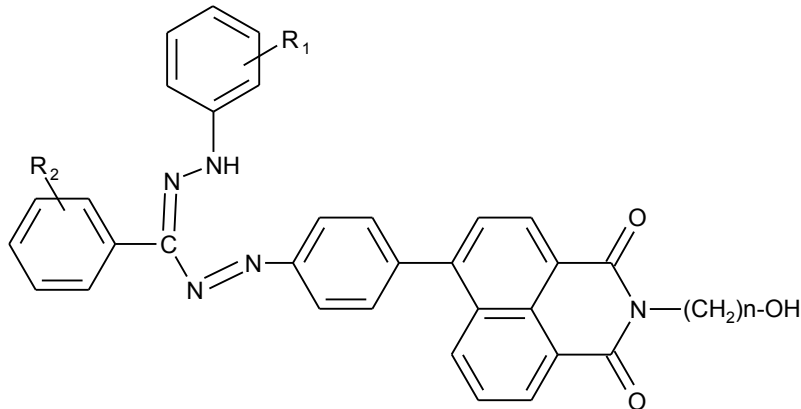
## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2016 07060</b>	(72) Винахідник(и): <b>Дістанов Віталій Баламірович (UA), Фалалєєва Тетяна Василівна (UA), Дістанов Віталій Віталійович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>29.06.2016</b>	(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Фрунзе, буд. 21, м. Харків, 61002 (UA)</b>
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.12.2016</b>	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.12.2016, Бюл.№ 23</b>	

## (54) ФАРМАЗАНОНАФТАЛІМІДИ ЯК ОРГАНІЧНІ ЛЮМІНОФОРИ

### (57) Реферат:

Формазанонафталіміди як органічні люмінофори жовто-зеленого світіння з підвищеною світлостійкістю, загальної формули:



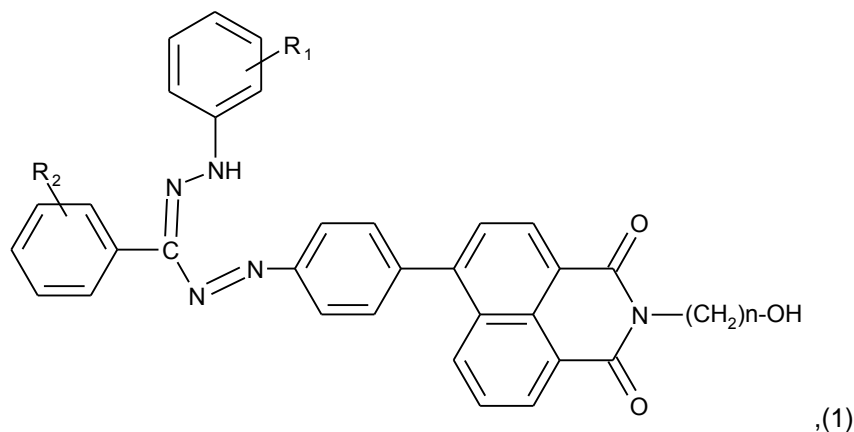
де:  $n=2\div 3$ ;

$R_1, R_2=H, -OAlk, -Alk, -Cl, -NO_2$ . Формазанонафталіміди містять в своїй структурі формазановий фрагмент з замісниками в фенільних кільцях, а в імідній частині - алкілгідроксигрупу.

UA 112375 U



Корисна модель належить до нових хімічних сполук, конкретно до нових похідних формаганів загальної формули (1):

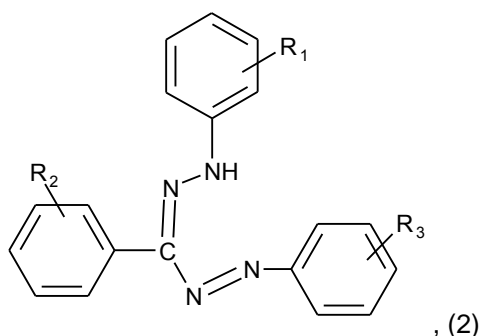


де:  $n = 2-3$ ;

5  $R_1, R_2 = H, -OAlk, -Alk, -Cl, -NO_2$ , як органічні люмінофори жовто-зеленого світіння з підвищеною світлостійкістю.

Сполуки, що заявляються, проявляють властивості вискоелективних органічних люмінофорів.

10 Відомо, що 1,3,5-триарилформагани (2) застосовуються як барвники і мають біологічно активну активність, але не мають люмінесцентних властивостей, що значно обмежує їх галузь застосування [1].



де:  $R_1, R_2, R_3 = H, -OAlk, -Alk, -Cl, -NO_2, -SO_3H, -OMe$ .

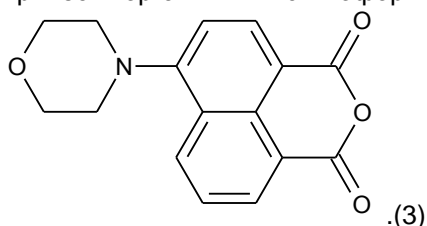
15 З іншого боку, нафталевий ангідрид, а також відповідні нафталіміди не люмінесціюють. Якщо в одній молекулі поєднати два хромофорні групування, і, таким чином, подовжити ланцюг спряження донорних та акцепторних замісників, то це може привести до появи люмінесцентних властивостей. Таке поєднання двох хромофорних угруповань дає можливість отримання органічних люмінофорів жовто-зеленого світіння.

20 Заявлені сполуки флуоресціюють у жовто-зеленій області спектра ( $\lambda_{\text{макс.люм.}}$  в толуолі 520-540 нм, абсолютний квантовий вихід  $\eta=0,79-0,85$ ). Сполуки легко розчиняються в органічних розчинниках, мають інтенсивну люмінесценцію як у розчинниках різної полярності, в кристалічному стані, так і в полімерних матрицях, характеризуються достатньою фото- та міграційною стійкістю.

25 Наявність указаних властивостей у хімічних сполуках, які заявляються, дозволяє використовувати їх як люмінесцентні барвники для синтетичних і полімерних матеріалів, люмінесцентних складових при одержанні денних флуоресцентних пігментів тощо.

Сполуки загальної формули (1), що заявляються, їх люмінесцентні властивості та спосіб їх отримання в літературі не виявлені.

30 За найближчий аналог за світінням, стійкості до дії світла, та способу застосування можна привести органічний люмінофор - 4-морфоліно-нафталімід наступної формули:



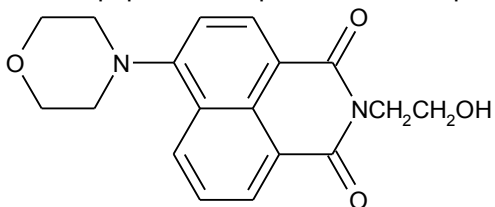
Його отримують взаємодією 4-бромнафталевого ангідриду з морфоліном кип'ятінням в диметилформаміді. Отриманий люмінофор має наступні характеристики ( $\lambda_{\text{макс.люм.}}$  в толуолі 495 нм, абсолютний квантовий вихід  $\eta=0,55$ ). Недоліком цієї сполуки є невеликий квантовий вихід люмінесценції і нестійкість у лужних розчинах [2]. При цьому люмінесцентні характеристики

5

піддаються зсуву в короткохвильову область. При цьому максимум люмінесценції досягає тільки 450-460 нм. А це може привести до неможливості використання таких сполук в будь-якому використанні.

Для підвищення стійкості в лужних розчинах і покращення закріплення на волокні було запропоновано до використання - N-( $\beta$ -оксіетил)-4-морфоліно-нафталімід, як органічний люмінофор для забарвлення полімерних матеріалів [3] наступної формули:

10

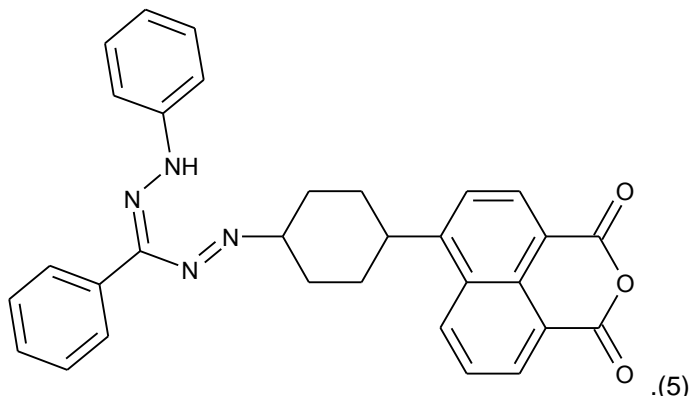


(4)

Його отримують взаємодією 4-морфолінонафталевого ангідриду з оксіетиламіном в оцтовій кислоті. Недоліком цієї сполуки є не досить великий квантовий вихід люмінесценції в цьому ряді похідних нафталевої кислоти.

15

Прототипом для цього класу сполук за структурою вибраний 4-(3',5'-дифеніл формазаано-1')-фенілнафталевий ангідрид наступної структури:



(5)

Спосіб отримання цього люмінофору оснований на взаємодії 4-бром-нафталевого ангідриду з 1-(п-бромфеніл)-3,5-дифенілформазааном кип'ятінням в диметилформаміді в присутності мідного порошку та однохлористої міді.

20

Зазначена сполука є достатньо ефективним люмінофором ( $\lambda_{\text{макс.люм.}}$  у толуолі 510 нм, абсолютний квантовий вихід  $\eta = 0,84$ ) [4].

Однак, недоліком цієї сполуки є нестабільна її структура, яка може в луговому середовищі змінювати свої спектральні властивості.

25

Задача корисної моделі - синтез нових похідних формазанів на основі нафталевого ангідриду і його заміщених, які можуть бути використані як органічні люмінофори з більш високою інтенсивністю світіння у органічних розчинниках і більшою стійкістю до дії УФ-випромінювання та стійкості до впливу будь-якого середовища.

Поставлена задача вирішується тим, що нові формазаанофтальміди загальної формули (1) отримують взаємодією 4-бромнафталевого ангідриду з заміщеним 1-(п-бромфеніл)-3,5-дифенілформазааном кип'ятінням в піридині, диметил формаміді або хіноліні в присутності мідного порошку і далі взаємодією з гідроксіалкіламіном в середовищі оцтової кислоти, етиленгліколі або в диметилформаміді перетворюється в відповідний імід.

30

Корисна модель пояснюється наступними прикладами.

35

Приклад 1. Одержання 4-(3',5'-дифенілформазаано-1')-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-феніл-нафталімиду.

Суміш 9,45 г 1-(п-бромфеніл)-3,5-дифенілформазаану, 6,9 г 4-бромнафталевого ангідриду, 4 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять протягом 5 годин і фільтрують. Фільтрат охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і відфільтровують отриманий осад. Далі розчиняють осад 4-(3',5'-дифенілформазаано-1')-фенілнафталевого ангідриду в 100 мл оцтової кислоти, додають 1,83 мл (0,03 моль)  $\beta$ -оксіетиламіну і кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Осад, що отримали, переносять в колбу з 200 мл 5 %-го розчину карбонату натрію, і кип'ятять 30 хвилин. Для видалення

40

нерозчинних у воді домішок відфільтрований осад обробляють 100 мл 10 %-им розчином соляної кислоти при температурі 80-90 °С 30 хв. Отриманий 4-(3',5'-дифенілформазано-1')-[N-(β-оксіетил)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 10,35 г (77 %).

Вирахувано, %: N - 12,99, C - 73,47, H - 4,63

5 Брутто-формула  $C_{33}N_5O_3H_{25}$

Знайдено, %: N - 12,87, 13,05, C - 73,12, 73,39, H - 4,59, 4,67 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3200 (NH)

Приклад 2. Отримання 4-(3'-феніл-5'-(п-метилфеніл-1')-формазано)-[N-(γ-оксипропіл)]-фенілнафталіміду.

10 Суміш 9,82 г (0,025 моль) 1-(п-бромфеніл)-3-феніл-5-(п-метилфеніл)-формазану, 7,0 (0,025 моль) г 4-бромнафталенового ангідриду, 4 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 4,5 години, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і фільтрують. Розчиняють осад 4-(3'-феніл-5'-(п-метилфеніл-1')-формазано)-нафталенового ангідриду в 100 мл оцтової кислоти, додають 2,25 мл (0,03 моль) γ-оксипропіламіну і кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і фільтрують. Осад обробляють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-(3'-феніл-5'-(п-метилфеніл-1')-формазано)-[N-(γ-оксипропіл)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать.

Вихід 10,63 г (75 %).

Вирахувано, %: N-12,35, C-74,07, H-5,11

20 Брутто-формула  $C_{35}N_5O_3H_{29}$

Знайдено, %: N - 12,31, 12,38, C - 73,92, 73,97, H - 5,13, 5,15

ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3360 (OH), 1815 (CO), 1670 (ON), 3200 (NH)

Приклад 3. Синтез 4-(3'-феніл-5'-(п-етилфеніл)-формазано-1')-[N-(γ-оксіетил)]-фенілнафталіміду.

25 Суміш 10,17 г (0,025 моль) 1-(4-бромфеніл)-3-феніл-5-(п-етилфеніл)-формазану, 7,0 г (0,025 моль) 4-бромнафталенового ангідриду, 4,5 г мідного порошку, 70 мл піридину кип'ятять 5 годин, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і фільтрують. Отриманий осад 4-(3'-феніл-5'-(п-етилфеніл)-формазано-1')-нафталенового ангідриду розчиняють в 70 мл етиленгліколю, додають 1,85 мл (0,03 моль) β-оксіетиламіну і кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і фільтрують. Осад обробляють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-(3'-феніл-5'-(п-етилфеніл)-формазано-1')-[N-(γ-оксіетил)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 10,49 г (74 %).

Вирахувано, %: N-12,35, C - 74,07, H - 5,11

Брутто-формула -  $C_{35}N_5O_3H_{29}$

35 Знайдено, %: N - 12,29, 12,34, C - 73,91, 73,94, H - 5,13, 5,15 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 1820 (C=O), 1670 (ON), 3200 (NH)

Приклад 4. Отримання 4-(3'-феніл-5'-(п-хлорфеніл)-формазано-1')-[N-(γ-оксипропіл)]-фенілнафталіміду.

40 Суміш 10,33 г (0,024 моль) 1-(4-бромфеніл)-3-(п-хлорфеніл)-5-фенілформазану, 6,9 г (0,024 моль) 4-бромнафталенового ангідриду, 4,5 г мідного порошку, 80 мл піридину, кип'ятять 5 годин, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і фільтрують. Отриманий осад 4-(3'-феніл-5'-(п-хлорфеніл)-формазано-1')-нафталенового ангідриду розчиняють в 100 мл оцтової кислоти, додають 2,25 мл (0,03 моль) γ-оксипропіламіну і кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і фільтрують. Отриманий осад обробляють, як наведено в прикладі 1. 4-(3'-Феніл-5'-(п-хлорфеніл)-формазано-1')-[N-(γ-оксипропіл)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 11,16 г (76 %).

Вирахувано, %: N - 11,92, C - 69,44, H - 4,43, Cl - 6,04

Брутто-формула -  $C_{34}N_5O_3H_{26}Cl$

50 Знайдено, %: N - 11,97, 11,93, C - 69,36, 69, 72, H - 4,31, 4,38, Cl - 5,97, 6,06 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 1830 (C=O), 1670 (ON), 3200 (NH)

Приклад 5. Одержання 4-(3'-феніл-5'-(п-етоксифеніл)-формазано-1')-[N-(γ-оксіетил)]-фенілнафталіміду. Суміш 10,58 г (0,025 моль) 1-(4-бромфеніл)-3-феніл-5-(п-етоксифеніл)-формазану, 7,0 г (0,025 моль) 4-бромнафталенового ангідриду, 4,5 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 5 годин, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і відфільтровують отриманий сіро-зелений осад. Осад 4-(3'-феніл-5'-(п-етоксифеніл)-формазано-1')-феніл-нафталенового ангідриду розчиняють у 60 мл диметилформаміду, додають 2,25 мл (0,03 моль) γ-оксипропіламіну, суміш кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Осад обробляють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-(3'-феніл-5'-(п-етоксифеніл)-формазано-1')-[N-(γ-оксіетил)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 11,2 г (75 %).

Вирахувано, %: N - 11,73, C - 72,36, H - 5,19

Брутто-формула -  $C_{36}N_5O_4H_{31}$

Знайдено, %: N - 11,63, 11,65, C - 72,39, 72,44, H - 5,13, 5,14. ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3200 (NH), 2820 ( $OC_2H_5$ ).

5 Приклад 6. Одержання 4-(3'-феніл-5'-(п-нітрофеніл)-формазано-1')-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталіміду.

Суміш 10,33 г (0,024 моль) 1-(4-бромфеніл)-3-(п-нітрофеніл)-5-фенілформазану, 6,9 г (0,024 моль) 4-бромнафталевого ангідриду, 4,5 г мідного порошку, 80 мл піридину кип'ятять 5 годин, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і фільтрують. Отриманий сіро-зелений осад 4-(3'-феніл-5'-(п-нітрофеніл)-формазано-1')-фенілнафталевого ангідриду розчиняють у 100 мл оцтової кислоти, додають 2,25 мл (0,03 моль)  $\beta$ -оксіетиламіну, кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Осад оброблюють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-(3'-феніл-5'-(п-нітрофеніл)-формазано-1')-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 9,93 г (68 %).

15 Вирахувано, %: N - 14,38, C - 67,81, H - 4,11

Брутто-формула -  $C_{33}N_6O_5H_{24}$

Знайдено, %: N - 14,31, 14,36, C - 67,76, 68,11, H - 4,13, 4,15 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3200 (NH), 1310 ( $NO_2$ )

20 Приклад 7. Отримання 4-[3'-(п-метилфеніл)-5'-фенілформазано-1']-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталіміду.

Суміш 9,82 г (0,025 моль) 1-(4-бромфеніл)-3-(п-метилфеніл)-5-фенілформазану, 7,0 (0,025 моль) г 4-бромнафталевого ангідриду, 4 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 4,5 години, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і відфільтровують отриманий осад. Потім в круглодонну колбу завантажують 100 мл оцтової кислоти, осад 4-(3'-(п-метилфеніл)-5'-фенілформазано-1')-фенілнафталевого ангідриду, додають 2,25 мл (0,03 моль)  $\gamma$ -оксипропіламіну. Реакційну суміш кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Отриманий осад обробляють, як наведено в прикладі 1. 4-[3'-(п-Метилфеніл)-5'-фенілформазано-1']-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 11,05 г (78 %).

30 Вирахувано, %: N - 12,35, C - 74,07, H - 5,11

Брутто-формула -  $C_{35}N_5O_3H_{29}$

Знайдено, %: N - 12,38, 12,39, C - 73,93, 73,99, H - 5,08, 5,14

ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3350 (OH), 1820 (C=O), 1670 (ON), 3200 (NH)

35 Приклад 8. Синтез 4-[3'-(п-етилфеніл)-5'-фенілформазано-1']-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталіміду.

Суміш 10,17 г (0,025 моль) 1-(п-бромфеніл)-3-(п-етилфеніл)-5-фенілформазану, 7,0 г (0,025 моль) 4-бромнафталевого ангідриду, 4,5 г мідного порошку, 70 мл хіноліну кип'ятять 4 години, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і фільтрують. Осад 4-(3'-(п-етилфеніл)-5'-фенілформазано-1')-фенілнафталевого ангідриду розчиняють у 80 мл етиленгліколю, додають 2,25 мл (0,03 моль)  $\gamma$ -оксипропіламіну і кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і фільтрують. Потім осад оброблюють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-[3'-(п-етилфеніл)-5'-фенілформазано-1']-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 11,04 г (76 %).

45 Вирахувано, %: N - 12,05, C - 74,36, H - 5,33

Брутто-формула -  $C_{36}N_5O_3H_{31}$

Знайдено, %: N - 11,99, 12,08, C - 74,27, 74,31, H - 5,35, 5,37 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $cm^{-1}$ ): 3355 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3200 (NH)

50 Приклад 9. Отримання 4-[3'-(п-хлорфеніл)-5'-фенілформазано-1']-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталіміду.

Суміш 10,17 г (0,025 моль) 1-(4-бромфеніл)-3-(п-хлорфеніл)-5-фенілформазану, 7,0 г (0,025 моль) 4-бромнафталевого ангідриду, 4,5 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 5 годин, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і відфільтровують отриманий осад. 4-(3'-(п-Хлорфеніл)-5'-фенілформазано-1')-фенілнафталевого ангідриду розчиняють у 100 мл оцтової кислоти, додають 1,85 мл (0,03 моль)  $\beta$ -оксіетиламіну і кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Потім осад оброблюють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-[3'-(п-хлорфеніл)-5'-фенілформазано-1']-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 11,61 г (81 %).

55 Вирахувано, %: N - 12,21, C - 69,05, H - 4,18, Cl - 6,19

Брутто-формула -  $C_{33}N_5O_3H_{24}Cl$

60 Знайдено, %: N - 12,11, 12,17, C - 68,87, 68,93, H - 4,13, 4,15, Cl - 6,16, 6,23

ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (OH), 1815 (C=O), 1675 (C=N), 3200 (NH)

Приклад 10. Отримання 4-[3'-(п-нітрофеніл)-5'-фенілформаза-но-1']-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталіміду.

Суміш 10,17 г (0,025 моль) 1-(п-бромфеніл)-3-(п-нітрофеніл)-5-фенілформаза-ну, 7,0 г (0,025 моль) 4-бромнафталевого ангідриду, 4,5 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 5 годин, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і відфільтровують отриманий осад. 4-(3'-(п-нітрофеніл)-5'-фенілформаза-но-1')-фенілнафталевого ангідриду розчиняють у 100 мл оцтової кислоти, додають 1,85 мл (0,03 моль)  $\gamma$ -оксипропіламіну. Реакційну суміш кип'ятять на 3 години, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Потім осад оброблюють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-[3'-(п-нітрофеніл)-5'-фенілформаза-но-1']-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 10,47 г (70 %).

Вирахувано, %: N - 14,05, C - 68,23, H - 4,34

Брутто-формула -  $\text{C}_{34}\text{N}_6\text{O}_5\text{H}_{26}$

Знайдено, %: N - 14,09, 14,11, C - 68,12, 68,18, H - 4,26, 4,28 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3350 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3200 (NH), 1315 ( $\text{NO}_2$ )

Приклад 11. Отримання 4-(3',5'-ди-(п-метилфеніл)-формаза-но-1')-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталіміду.

Суміш 9,82 г (0,025 моль) 1-(п-бромфеніл)-3,5-ди-(п-метил феніл) - формаза-ну, 7,0 г (0,025 моль) 4-бромнафталевого ангідриду, 4 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 4,5 години, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і відфільтровують отриманий сіро-зелений осад 4-(3',5'-ди-(п-метилфеніл)-формаза-но-1')-фенілнафталевого ангідриду, який розчиняють у 100 мл оцтової кислоти, додають 2,25 мл (0,03 моль)  $\beta$ -оксіетиламіну і кип'ятять 3 години, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Далі осад оброблюють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-(3',5'-ди-(п-метилфеніл)-формаза-но-1')-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталімід фільтрують, промивають водою, сушать. Вихід 10,91 г (77 %).

Вирахувано, %: N - 12,35, C - 74,04, H - 5,11

Брутто-формула -  $\text{C}_{35}\text{N}_5\text{O}_3\text{H}_{29}$ ,

Знайдено, %: N - 12,38, 12,41, C - 73,89, 73,92, H - 5,13, 5,17

ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3360 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3210 (NH),

Приклад 12. Синтез 4-(3',5'-ди-(п-етилфеніл)-формаза-но-1')-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталіміду.

Суміш 9,82 г (0,025 моль) 1-(п-бромфеніл)-3,5-ди-(п-етилфеніл)формаза-ну, 7,0 г (0,025 моль) 4-бромнафталевого ангідриду, 4 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 4,5 години, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і фільтрують отриманий. Далі в круглодонну колбу завантажують 100 мл диметилформаміду, осад 4-(3',5'-ди-(п-етилфеніл)-формаза-но-1')-фенілнафталевого ангідриду, додають 2,25 мл (0,03 моль)  $\gamma$ -оксипропіламіну. Реакційну суміш кип'ятять протягом 3 годин, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Далі осад оброблюють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-(3',5'-ди-(п-етилфеніл)-формаза-но-1')-[N-( $\gamma$ -оксипропіл)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 11,27 г (74 %).

Вирахувано, %: N - 11,50, C - 74,88, H - 5,74

Брутто-формула -  $\text{C}_{38}\text{N}_5\text{O}_3\text{H}_{35}$

Знайдено, %: N-11,43, 11,46, C - 74,61, 74,72, H - 5,76, 5,78 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3365 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3210 (NH)

Приклад 13. Синтез 4-(3',5'-ди-(п-метилфеніл)-формаза-но-1')-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталіміду.

Суміш 9,82 г (0,025 моль) 1-(п-бромфеніл)-3,5-ди-(п-метилфеніл)-формаза-ну, 7,0 (0,025 моль) г 4-бромнафталевого ангідриду, 4 г мідного порошку, 70 мл диметилформаміду кип'ятять 4,5 години, охолоджують до кімнатної температури, додають 250 мл води і фільтрують отриманий сіро-зелений осад. Далі в круглодонну колбу завантажують 100 мл оцтової кислоти, осад 4-(3',5'-ди-(п-метилфеніл)-формаза-но-1')-фенілнафталевого ангідриду, додають 2,25 мл (0,03 моль)  $\beta$ -оксіетиламіну. Реакційну суміш кип'ятять протягом 3 годин, охолоджують до кімнатної температури і відфільтровують. Далі осад оброблюють, як наведено в прикладі 1. Отриманий 4-(3',5'-ди-(п-метилфеніл)-формаза-но-1')-[N-( $\beta$ -оксіетил)]-фенілнафталімід відфільтровують, промивають водою, сушать. Вихід 11,64 г (76 %).

Вирахувано, %: N - 11,42, C - 70,47, H - 5,06

Брутто-формула -  $\text{C}_{36}\text{N}_5\text{O}_5\text{H}_{31}$

Знайдено, %: N - 11,39, 11,44, C - 70,37, 70,41, H - 5,02, 5,12 ІЧ-спектр (таблетка KBr),  $\eta$  (см<sup>-1</sup>): 3360 (OH), 1820 (C=O), 1670 (C=N), 3210 (NH).

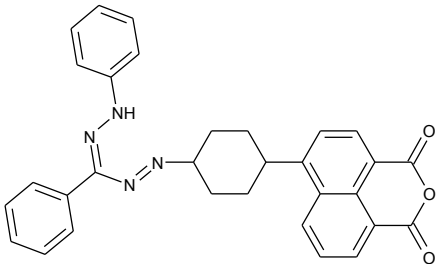
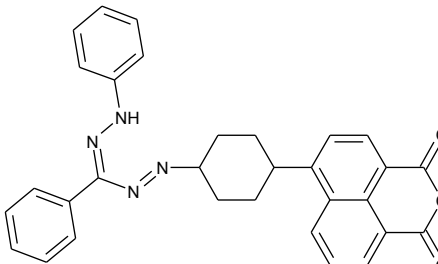
Для підтвердження цих даних були проведені спектрально-люмінесцентні дослідження. Спектри поглинання були визначені на спектрофотометрі "Spekord M-40", спектри люмінесценції на спектрофлуориметрі "Hitachi 4000". Дані наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Спектральні характеристики синтезованих сполук в толуолі							
№	Сполука			Поглинання		Люмінесценція	
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n	$\lambda_{\text{макс}}$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$ , нм	$\eta$
1	2	3	4	5	6	7	8
1	H	H	2	341 407	1,69	512	0,82
2	CH <sub>3</sub>	H	3	340 407	1,54	509	0,79
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2	342 406	1,48	515	0,77
4	Cl	H	3	339 405	1,59	510	0,83
5	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3	340 409	1,61	517	0,79
6	NO <sub>2</sub>	H	2	337 412	1,49	510	0,69
7	H	CH <sub>3</sub>	3	340 407	1,38	512	0,82
8	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	340 407	1,37	510	0,78
9	H	Cl	2	342 408	1,33	510	0,75



Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6	7	8
10	H	NO <sub>2</sub>	3	338 411	1,51	510	0,66
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	349 415	1,54	509	0,83
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	336 405	1,48	510	0,82
13	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3	345 421	1,53	510	0,85
Аналог за структурою та світінням							
				395	1,05	490	0,55
Аналог за структурою							
				340 407	1,71	510	0,74

Як видно з таблиці 1, сполуки, які заявляються, мають значно більшу інтенсивність люмінесценції. Абсолютний квантовий вихід знаходиться в межах 0,68-0,84.

5 Стійкість до дії УФ-випромінювання залежить від хімічної структури органічного люмінофору та його концентрації в розчиннику або в будь-якій полімерній матриці.

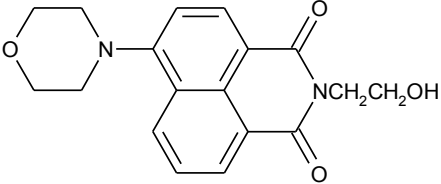
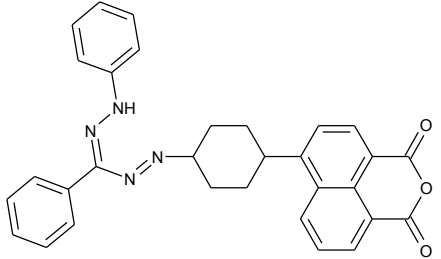
Світлостійкість формазафонафталімідів вивчалась на приладі світло-погоди "Ксенотест-450" по падінню інтенсивності люмінесценції в залежності від часу опромінювання. При цьому інтенсивність люмінесценції органічного люмінофору до опромінювання приймалася за 100 %.

10 Дані наведені в таблиці 2.

Таблиця 2

Залежність інтенсивності люмінесценції формазаонафталімідів від структури та концентрації люмінофора в толуолі										
№	Сполука			Конц., %	Інтенсивність люмінесценції, %					
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	n		До опромінювання	Після опромінювання, год.				
						10	20	50	80	100
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	H	H	2	0,1	100	76	70	69	63	49
				0,3	100	92	90	84	78	73
				0,5	100	93	89	81	79	75
				0,8	100	85	82	78	74	71
				1,0	100	81	78	70	65	61
2	CH <sub>3</sub>	H	3	0,1	100	78	76	72	61	54
				0,3	100	95	95	84	81	76
				0,5	100	95	92	86	80	77
				0,8	100	85	82	78	75	73
				1,0	100	83	79	73	67	62
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	2	0,1	100	79	75	72	60	53
				0,3	100	95	95	82	79	76
				0,5	100	95	92	81	79	77
				0,8	100	87	84	78	75	73
				1,0	100	83	79	73	68	61
4	Cl	H	3	0,1	100	80	76	69	62	54
				0,3	100	95	95	84	78	75
				0,5	100	95	93	86	79	77
				0,8	100	87	84	78	75	73
				1,0	100	82	78	71	66	60
5	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	3	0,1	100	81	77	71	66	56
				0,3	100	95	95	88	81	76
				0,5	100	95	93	86	79	77
				0,8	100	86	82	76	75	73
				1,0	100	81	79	72	69	62
6	NO <sub>2</sub>	H	2	0,1	100	82	79	73	68	58
				0,3	100	96	96	86	83	77
				0,5	100	96	95	86	80	77
				0,8	100	85	81	79	75	72
				1,0	100	81	79	74	68	62
7	H	CH <sub>3</sub>	3	0,1	100	77	76	71	63	52
				0,3	100	94	94	83	80	76
				0,5	100	94	93	84	79	77
				0,8	100	86	84	79	76	74
				1,0	100	81	78	70	68	64
8	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	0,1	100	78	75	70	65	54
				0,3	100	94	94	82	81	77
				0,5	100	94	93	83	79	76
				0,8	100	88	83	78	75	73
				1,0	100	82	78	70	68	63

Продовження Табл. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
9	H	Cl	2	0,1	100	73	69	64	58	52
				0,3	100	96	95	81	80	76
				0,5	100	96	95	82	79	76
				0,8	100	87	84	78	75	73
				1,0	100	82	77	72	69	64
10	H	NO <sub>2</sub>	3	0,1	100	78	72	68	60	54
				0,3	100	95	92	86	83	75
				0,5	100	95	92	85	81	77
				0,8	100	87	84	78	75	73
				1,0	100	82	79	75	68	63
11	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	2	0,1	100	74	73	67	61	56
				0,3	100	93	90	86	82	75
				0,5	100	93	90	85	81	76
				0,8	100	87	85	79	75	71
				1,0	100	82	79	75	68	63
12	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3	0,1	100	73	71	64	59	53
				0,3	100	94	93	82	79	76
				0,5	100	93	91	83	80	77
				0,8	100	88	85	80	76	71
				1,0	100	82	78	73	67	62
13	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	3	0,1	100	76	73	66	61	55
				0,3	100	96	93	87	81	77
				0,5	100	96	93	86	80	77
				0,8	100	89	86	81	75	70
				1,0	100	82	78	73	67	62
Аналог за світінням										
				0,1	100	72	71	65	58	50
				0,3	100	91	90	86	78	72
				0,5	100	92	89	87	79	74
				0,8	100	83	80	79	74	68
				1,0	100	81	73	72	61	60
Аналог за структурою										
				0,1	100	76	73	70	66	50
				0,3	100	95	93	86	81	74
				0,5	100	95	93	87	80	74
				0,8	100	84	82	79	76	73
				1,0	100	83	77	72	67	64

Як видно з таблиці 2, стійкість до дії світла формазаонафталімідів при концентрації люмінофора в оптимальних кількостях 0,3-0,8 % в розчині вища, ніж у аналогів за світінням та структурою.

5

Таким чином, переваги отриманих сполук, що заявляються, дозволяють використовувати отримані сполуки для одержання нових люмінесцентних матеріалів.

Джерела інформації:

1. Бузыкин Б.И. Химия формазаонов //Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. - М.: Наука, 1992. - 376 с.

10

2. А. с. СССР № 804640 4-Замещенные нафталевого ангидрида в качестве люминофоров и способ их получения //Щевченко Э.А., Дистанов В.Б., Богданова Л.И. -заявл. 25.09.78, опубл 15.02.81. Бюл. № 6. - 1981.

15

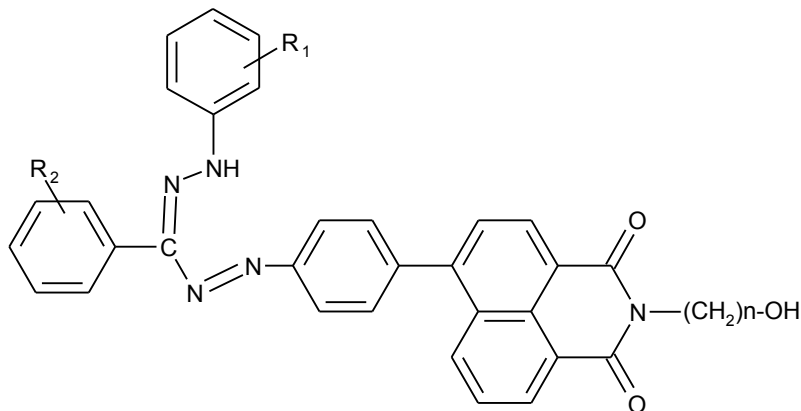
3. V.V. Distanov, V.F. Berdanova, Yu. A. Gurkalenko, V.V. Prezhdo //An alternative approach to the production of fluorescent colored fibres //Dyes and Pigments. - 2001. - Vol. 48. - P. 159-163.

4. В.Б. Дістанов Синтез і дослідження синтонів для отримання вільних стабільних радикалів //В.Б. Дістанов, І.В. Лисова, В.В. Дістанов, Т.В. Фалалєєва, А.О. Аніщенко - Вісник національного технічного університету "ХПІ". - 2008. - № 41. - С. 145-155.

5

## ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Формазазонафталаїміди як органічні люмінофори жовто-зеленого світіння з підвищеною світлостійкістю, загальної формули:



10

де:  $n=2\div 3$ ; $R_1, R_2=H, -OAlk, -Alk, -Cl, -NO_2$ ,

які **відрізняються** тим, що містять в своїй структурі формазазонафталіміди з замісниками в фенольних кільцях, а в імідній частині - алкілгідроксигрупу.

---

Комп'ютерна верстка Д. Шеврун

---

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601