

**Эфиры 4-амино-5-ароил-3-цианотиофен-2карбоновых кислот
как перспективные красители широкого спектра применения**

Авторы: Александрина Анастасия Александровна

Дмитриева Кристина Дмитриевна

Научный руководитель: Ростилова Е.А.

Научный консультант: Михайлова Т.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
Литературный обзор.....	4
1.1 Что такое люминесценция, общая характеристика.....	4
1.2 Механизм действия.....	5
1.3. Что такое флуоресценция, общая характеристика.....	8
2. Экспериментальная часть.....	10
Выводы.....	11
Список литературы.....	12

Введение

Актуальность проекта.

В биологии и медицине широко используются флуоресцентные метки на основе органических флуорофоров.

Флуоресцентные пигменты добавляются в краски, фломастеры, а также при окраске текстильных <https://ru.wikipedia.org/wiki/Текстиль> изделий, предметов обихода, украшений и т. п. для получения особо ярких («кричащих», «кислотных») цветов. В биохимии и молекулярной биологии нашли применение флуоресцентные зонды и красители, которые используются для визуализации отдельных компонентов биологических систем,

Флуорофоры с высокими квантовыми выходами и хорошей фотостойкостью могут применяться в качестве компонентов активных сред лазеров на красителях. Отдельные флуоресцирующие вещества используются в оперативно-розыскной деятельности (для нанесения пометок на деньги, иные предметы в ходе документирования фактов дачи взяток и вымогательства. Также могут использоваться в химловушках).

Основным недостатком используемых на сегодняшний день флуорофоров является процесс выгорания. Выгоранием люминофора называется процесс его химической деструкции, протекающий под действием света и кислорода воздуха. Выгорание приводит к снижению и потере образцом способности флуоресцировать. Особенно это опасно при использовании в дорожных знаках, красках для защиты банкнот и ценных документов и др.

С этой точки зрения создание новых флуоресцентных красителей особой стойкости является весьма актуальной и перспективной задачей.

Целью нашего исследования был синтез новых перспективных флуоресцентных органических веществ, которые могут быть применены для создания новых стойких, невыгорающих, безопасных и дешевых флуоресцентных красок на основе эфиров 4-амино-5-ароил-3-цианотиофен-2-карбоновых кислот.

Задачами проекта являются сбор информации, синтез флуоресцентных веществ,

анализ полученных данных

Литературный обзор.

1.1 Что такое люминесценция, основная характеристика

Люминесценция (от лат. *lumen*, род. падеж *luminis* -свет и *-escent* - суффикс, означающий слабое действие) — нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения. Часть поглощенной при этом веществом энергии выделяется затем в виде энергии люминесцентного свечения (эта часть, выраженная в процентах, называется энергетическим выходом люминесценции). По способу возбуждения люминесценция подразделяется на фотолюминесценцию (возбуждаемую светом), хемилюминесценцию (возбуждаемую за счет энергии экзогенных химических реакций; частный случай ее — биолюминесценция, например, свечение светляков). Кроме того, известны рентгенолюминесценция, радиолюминесценция, катодолюминесценция, электролюминесценция. По длительности люминесценцию разделяют на флуоресценцию, при которой свечение длится практически пока действует возбуждающее воздействие, и фосфоресценцию, когда свечение продолжается и после прекращения возбуждающего воздействия.

По длительности свечения различают флуоресценцию (быстрозатухающая люминесценция.) и фосфоресценцию (длительная люминесценция). Это деление условное, оно зависит от временного разрешения регистрирующих приборов.

Кроме способа возбуждения к основным характеристикам Люминесценции относятся энергетический и квантовый выход Люминесценции, кинетика Люминесценции, спектральный состав свечения и возбуждающего света, механизм преобразования энергии.

Люминесцировать могут вещества во всех агрегатных состояниях - газы и пары, растворы органических веществ, стёкла, кристаллические вещества; основное условие - наличие дискретного спектра. Вещества с непрерывным

энергетическим спектром (напр., металлы в конденсированном состоянии) не люминесцируют, т. к. в них энергия возбуждения непрерывным образом переходит в теплоту. Кроме того, для возникновения люминесценции вероятность излучательных переходов должна превышать вероятность безызлучательного. Соотношение между этими вероятностями определяет эффективность люминесценции. Интенсивность люминесценции зависит от интенсивности возбуждения, поэтому не может служить характеристикой люминесценции. Более однозначная характеристика - выход люминесценции - отношение энергии люминесценции к поглощённой энергии возбуждения (при фотолюминесценции - квантовый выход люминесценции - отношение числа испущенных и поглощённых квантов света).

Механизм действия

Люминесценция, по сути, процесс выделения полученной веществом предварительно при переходе в неравновесное состояние избыточной энергии. При возбуждении люминесценции атом (молекула), поглощая энергию, переходит с основного уровня энергии на возбужденный уровень. Если при люминесценции происходит обратный переход из возбужденного состояния в основное, частоты люминесценции и возбуждающего света совпадают, то наблюдается резонансная люминесценция.

При взаимодействии с окружающими атомами возбужденный атом может передать им часть энергии и перейти на промежуточный уровень, при излучательном переходе с которого происходит люминесценция, называемая спонтанной.

Такие переходы происходят самопроизвольно. При спонтанных переходах испускание фотонов не зависит от внешних воздействий на систему, поэтому спонтанное излучение является некогерентным. Под действием внешнего электромагнитного поля определенной частоты могут происходить квантовые переходы соответствующие частоте возбуждающего излучения. Это вынужденное или стимулированное излучение, которое является когерентным.

Уровень испускания может принадлежать тому же атому (молекуле), который поглотил энергию возбуждения (такие переходы называются внутрицентровыми). При внутрицентральной люминесценции все процессы поглощения энергии и испускания фотонов происходят внутри ионов-активаторов, а кристаллическая решетка играет пассивную роль. Переход энергии квантов люминесценции соответствует разнице энергетических уровней электрона до и после излучательного перехода или может отличаться от нее на энергию фононов, возникших в процессе рекомбинации.

При возбуждении люминесценции атом (или молекула) поглощает энергию, ее собственный уровень энергии изменяется.

При участии электронной подсистемы в процессе люминесценции имеет место рекомбинационное излучение. Передача энергии другим атомам и молекулам осуществляется электронами при электронно-ионных ударах, при процессах ионизации и рекомбинации, обменным путем, при непосредственном столкновении возбужденного атома с невозбужденным. Определяющей в кристаллах становится передача энергии с помощью электронов проводимости, дырок и электронно-дырочных пар и заключительным актом передачи энергии является рекомбинация (например, электронов и ионов или электронов и дырок). Рекомбинационная люминесценция характерна для полупроводниковых кристаллов. Излучение кванта света из полупроводника может происходить в результате межзонной рекомбинации, т. е. при переходе электронов из зоны проводимости в валентную зону, рекомбинации экситонов или при участии рекомбинационных ловушек. Очень часто в полупроводниках преобладает безызлучательная рекомбинация, когда освобождаемая энергия в виде теплоты передается кристаллической решетке.

Механизмы, аналогичные внутрицентровому поглощению света, получили название мономолекулярной и метастабильной люминесценции. Мономолекулярная люминесценция представляет собой свечение при обратном переходе электрона с возбужденного уровня на основной. Если на возбужденный центр одновременно действуют еще какие-либо внешние факторы, то имеет место метастабильная люминесценция. При метастабильной (вынужденной или стимулированной) люминесценции атом (молекула) прежде, чем перейти на уровень испускания, оказывается на промежуточном уровне, и чтобы осуществился переход на уровень

испускания, ему надо сообщить дополнительную энергию, например энергию теплового движения или света.

Повышение вероятности безызлучательных переходов приводит к тушению люминесценции. Тушение люминесценции зависит как от природы люминесцирующего вещества и его агрегатного состояния, так и от внешних условий.

В кристаллах тушение связано с перепоглощением люминесценции на уровнях центров тушения и перзахватом ими образующихся неравновесных носителей заряда. В ряде случаев наблюдается концентрационное тушение люминесценции, возникающее при увеличении концентрации центров свечения. Причиной его возникновения является то обстоятельство, что при больших концентрациях центров свечения, когда они располагаются близко друг от друга, между ними может возникнуть взаимодействие, в результате которого вероятность излучательного перехода уменьшится. Тушителями люминесценции могут быть некоторые точечные дефекты (некоторые примеси в кристаллах), а также радиационные дефекты. В этом случае тушение связано с перепоглощением люминесценции на уровнях центров тушения и перзахватом ими образующихся неравновесных носителей заряда.

Свойства люминесценции

Процессы, связанные с образованием центров свечения и механизмы люминесценции очень разнообразны. Люминесцентные свойства твердых тел во многом определяются концентрацией примесей и дефектов структуры. Примесные атомы, образующие локальные уровни в запрещенной зоне кристаллов, отвечающие за свечение материала, называются активаторами люминесценции. Часто спектр вводимого активатора определяет спектр свечения люминофора. Во многих случаях точечные дефекты могут быть многозарядными, кроме этого при высоких концентрациях точечные дефекты могут образовывать ассоциаты или комплексы, которые тоже могут являться центрами свечения. Механизмы излучения также многообразны.

Свойством люминесцировать могут обладать твердые, жидкие и газообразные вещества. Под действием невидимого глазом ультрафиолетового излучения фотолюминесцируют многие вещества, давая ультрафиолетовое или видимое свечение различных цветов. Под действием видимого света, главным образом фиолетового, синего и зеленого, могут заметно фотолюминесцировать лишь некоторые классы соединений. К ним относятся ароматические соединения с двойными сопряженными связями, красители, порфирины и их производные.

Что такое Флюоресценция, общая характеристика

Флюоресценция (от назв. минерала флюорит, у которого впервые была обнаружена флюоресценция, и лат. *escent* — суффикс, означающий слабое действие), люминесценция, затухающая в течение короткого времени. Разделение люминесценции на флюоресценцию и фосфоресценцию устарело, приобрело условный смысл качества характеристики её длительности. По механизму преобразования энергии возбуждения флюоресценции, как правило, является спонтанной люминесценцией, поэтому её длительность определяется временем жизни на возбуждённом уровне энергии.

Флюоресценция наблюдается в атомах и молекулах газа. Многие органические вещества обладают флюоресценцией в жидких и твердых растворах, а также в кристаллическом состоянии. Спектры флюоресценции, её поляризация и кинетика связаны со структурой и симметрией центров люминесценции или молекул, характер их взаимодействия, зависит от концентрации растворов, вида возбуждения и т. д.. Поэтому с помощью флюоресценции изучают структуру веществ и физические процессы, происходящую в них флюоресценция используют в люминесцентном анализе, дефектоскопии, микробиологии, медицине, биофизике и т. д.

Принцип действия

При методе флюоресценции используется освещение высокой интенсивности для возбуждения флюоресцентных молекул образца. Когда молекула поглощает фотоны, электроны возбуждаются до более высокого энергетического уровня. После того, как электроны «отдохнут» и вернуться назад в свое исходное состояние, колебательная энергия теряется и, следовательно, спектр испускания сдвигается по направлению к большим длинам волн.

Образец испускает флуоресценцию (а не освещение). В эпифлуоресцентных микроскопах объектив фокусирует возбуждающее излучение и собирает свет, возвращающийся к окуляру или приемному устройству. Флуоресценция отделяется от возбуждающего излучения с помощью дихроичного зеркала и соответствующих светофильтров. Возбуждающее излучение отражается назад в объектив, в то время как флуоресценция передается дальше. Светофильтры, запирающие и пропускающие определенные длины волн света, оптимизируют флуоресценцию и устраняют нежелательный «фоновый шум».

Многие вещества обладают автофлуоресценцией; это свойство используется в ботанике, петрологии и полупроводниковой промышленности. Имеющиеся в продаже флуорофоры с четко определенными спектрами возбуждения и испускания можно использовать для «маркировки» определенных структур или молекул в образце. Продуманный выбор флуорофоров позволяет идентифицировать несколько целей, если спектр испускания можно четко отделить от автофлуоресценции.

Некоторые вещества обладают свойством делаться особым образом самосветящимися в течение того времени, пока они подвергаются освещению посторонним источником света. Так, например, слабый раствор сернокислого хинина, подкисленный несколькими каплями серной кислоты, на дневном свете сияет с поверхности слабым голубоватым светом; свечение это особенно хорошо заметно, если смотреть сверху в стакан, в который налита эта жидкость; свечение тотчас исчезает, как будет прекращен доступ света к жидкости. Так как раствор хинина вполне бесцветен, то голубоватое сияние поверхности его нужно приписать самосвечению жидкости под влиянием освещения дневным светом. Явление флуоресценции было впервые исследовано Гершелем в

1845 г. на растворе сернокислого хинина и названо им "эпиполической дисперсией" (поверхностным светорассеянием) по причине того, что свойством самосвечения обладала, как казалось Гершелю, лишь самая поверхность жидкости. Брюстер, исследовавший (1846-53) тот же самый раствор, заметил, что при достаточной силе освещения жидкости заметна флуоресценция и у внутренних, более глубоких слоев жидкости; он назвал, поэтому явление "внутренней дисперсией". Изучено явление Ф. было впервые Стоксом (Stokes, 1852-1864), который и дал ему название "Флуоресценция", так как это явление наблюдалось им в фиолетовых и зеленых разновидностях Дербиширского плавикового шпата (флюорита). Главнейшие из результатов, найденных Стоксом и подтвержденных позднейшими исследователями Ф., следующие: 1) явление Ф. возникает в способных к Ф. телах почти исключительно под влиянием света, содержащего лучи короткой длины волны - фиолетовые и ультрафиолетовые. Ввиду этого богатый ультрафиолетовыми лучами солнечный свет, свет вольтовой дуги и в особенности свет электрической искры вызывают в сильной степени явление флуоресценция, между тем как при свете керосина или газа флуоресценция еле заметна.

Применение

Метод флуоресценции позволяет визуализировать молекулы, находящиеся за пределом разрешающей способности оптического микроскопа. Флуоресцентная микроскопия является ключевым прибором клинической диагностики (например, иммунологии, патологии, микробиологии, цитогенетики) и в сфере научных исследований. Конфокальная флуоресцентная микроскопия стала особенно важным прибором в исследовании структурной и молекулярной динамики живых клеток. Флуоресцентная микроскопия также важна для идентификации флуоресцентных минералов и загрязняющих примесей в материаловедении, геологии, контроле полупроводников и при исследованиях в области охраны окружающей среды.

2. Экспериментальная часть

Для получения эфиров 4-амино-5-ароил-3-цианотиофен-2-карбоновых кислот нами в качестве исходных соединений был взят 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианопренид натрия, полученный нами из 2-ароил-1,1,3,3-тетрацианоциклопропана. Навеску тетрацианопренида натрия растворили в воде и добавили каплю этилового спирта. Затем к полученному раствору при перемешивании прилили каплю мерктопсуксусного эфира. После обесцвечивания раствора добавили каплю концентрированной соляной кислоты. Выпавший белый осадок полупродукта отфильтровали в воронке Бюхнера. В основе строения полупродукта лежит фурановый цикл, который затем подвергается перегруппировке с образованием тиофенового цикла. Для этого фуран был растворен в концентрированном формамиде, затем к раствору прибавили избыток карбоната калия и нагрели на магнитной мешалке. Через несколько минут перемешивания выпал оранжевый осадок 4-амино-5-ароил-3-цианотиофен-2-карбоновой кислоты. Затем полученные нами флуоресцентные вещества были включены в структуру полимера на основе бутилакрилата.

Полученные нами вещества, включенные в структуру полимера были исследованы на флуоресцентную способность и стойкость к выгоранию. Были получены спектры флуоресценции синтезированных 4-амино-5-ароил-3-цианотиофен-2-карбоновых кислот. Полученные вещества имеют спектр от фиолетового до зеленого.

4-амино-5-ароил-3-цианотиофен-2-карбоновые кислоты имеют простой и дешевый метод получения, они не токсичны и имеют высокую стойкость

к выгоранию, способны окрасить сырье при концентрации Сэфф 10^{-9} моль/л.

Выводы

1. Собрали информацию по данной теме
2. Провели синтез флуоресцентных веществ
3. Предложили новые дешевые высокоэффективные органические флуорофоры, характеризующиеся высоким квантовым выходом, химической устойчивостью и стойкостью к выгоранию
4. Показали возможность их использования как в составе флуоресцентных красителей, так и в качестве компонента для полимерных изделий, светящихся под УФ лампой. флуорофоры способны найти применение в самых разнообразных отраслях промышленности

Список литературы

1. Люминесценция. М. Д. Галанин.
2. Люминесценция. Физическая энциклопедия
3. «Люминесценция»: Паркер С. 4. Фотолюминесценция растворов, пер. с англ., М., 1972; Лакович Дж. Р.
5. Лакович Дж. Р., Принципы флуоресцентной спектроскопии, пер. с англ., М., 1986
6. Левшин В. Л., Фотолюминесценция жидких и твёрдых веществ, М.- Л., 1951
7. Химическая энциклопедия. — М.: Советская энциклопедия

**Эфиры 4-амино-5-ароил-3-цианотиофен-2-
карбоновых кислот как перспективные
флуоресцентные красители широкого спектра
применения**

Авторы: Александрина Анастасия
Александровна
Дмитриева Кристина Дмитриевна
Науч.рук: Ростилова Е.А.
Науч.консульт: Михайлова Т.В.

Люминофоры и их применение

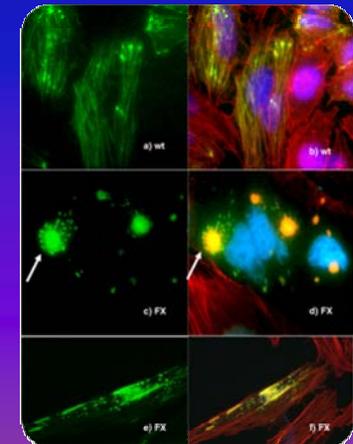
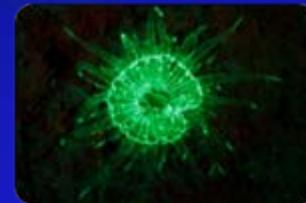
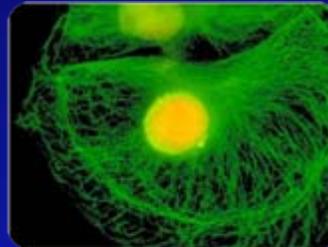
Люминофоры – это вещества, способные преобразовывать поглощаемую ими энергию в световое излучение (люминесцировать).



Люминесценция – это нетепловое свечение вещества, происходящее после поглощения им энергии возбуждения.

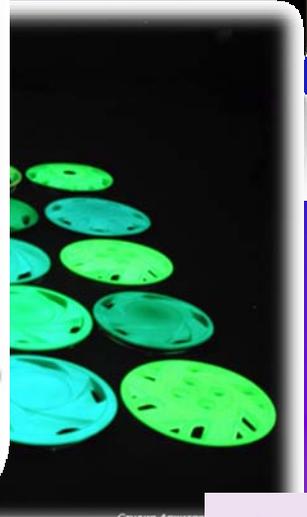
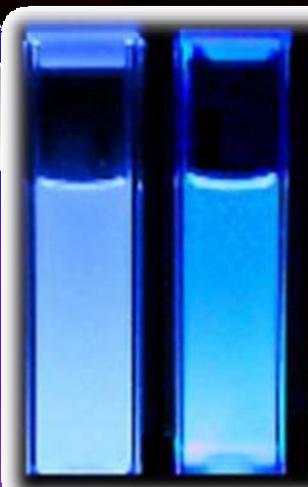
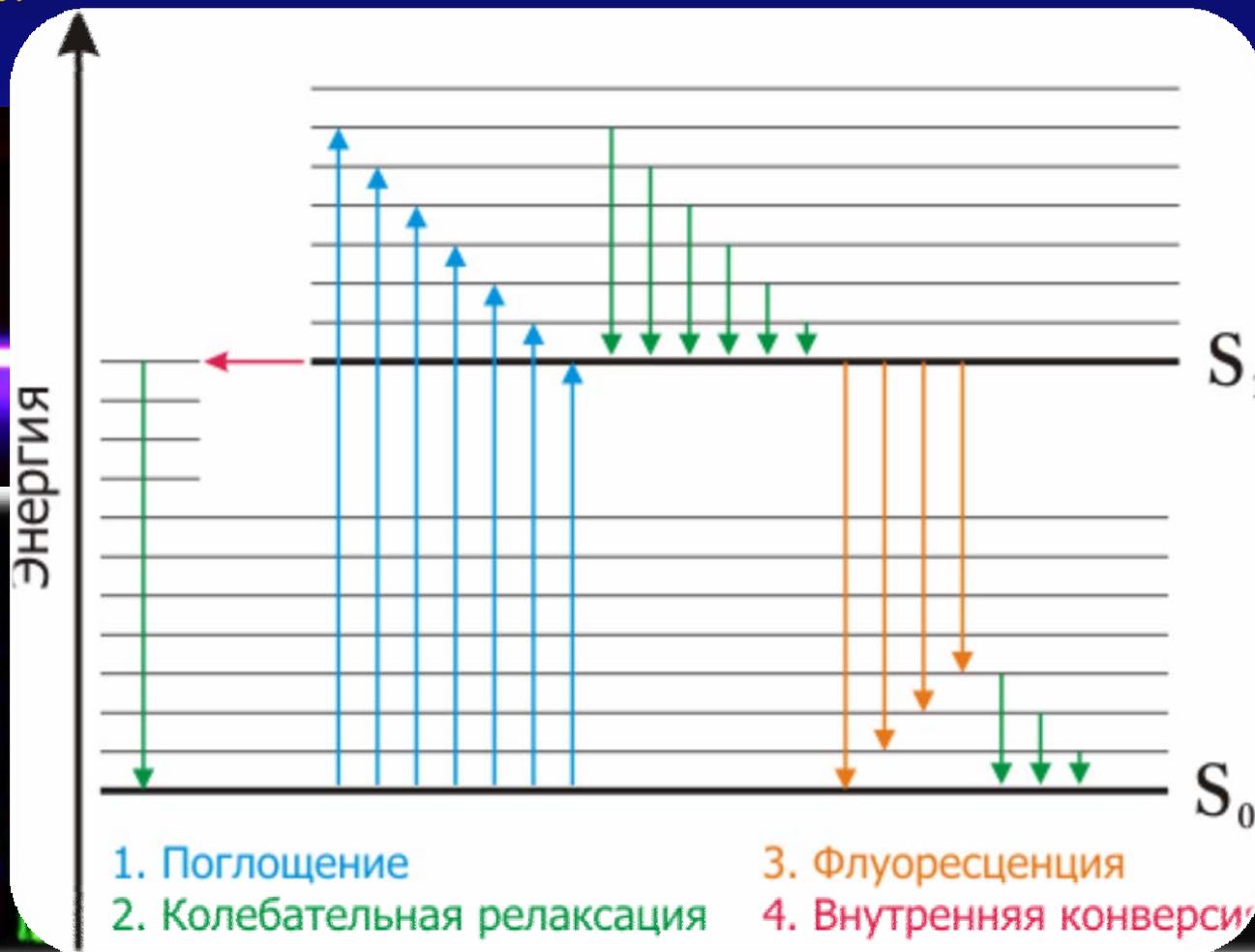
Виды люминесценции

- Фотолюминесценция
- Триболюминесценция
- Сонолюминесценция
- Катодолюминесценция
- Хемилюминесценция
- Биолюминесценция
- Термолюминесценция
- Электролюминесценция



Флуоресценция

Флуоресценцией называют излучательный переход возбужденного состояния с самого нижнего синглетного колебательного уровня S_1 в основное состояние S_0 .



Области применения

- Красители и пигменты в красках и тонерах
- Защита купюр, ценных бумаг и важных документов
- Судебная криминалистика
- Компонент «светоотражающих» покрытий
- Маркировка продукции
- Люминесцентные маркеры в медицине
- Комплексоны и индикаторы в аналитической химии
- Флуорофоры с высокими квантовыми выходами и хорошей фотостойкостью могут применяться в качестве компонентов активных сред лазеров на красителях.
- И многое другое



Требования к коммерческим флуорофорам широкого применения

- Невысокая себестоимость
- Безопасность для человека и животных
- Химическая устойчивость и долговечность
- Способность ярко светиться в очень низких концентрациях
- Устойчивость к «выгоранию»

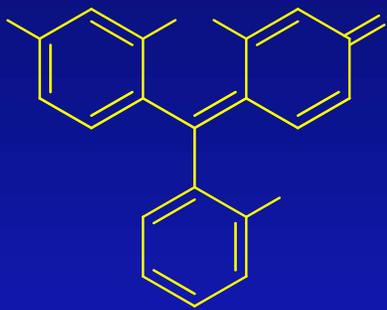
«Выгорание» флуорофора – причины и следствия

Выгоранием люминофора называется процесс его химической деструкции, протекающий под действием света и кислорода воздуха.

Органические флуорофоры обычно имеют невысокую стойкость к выгоранию, вследствие химической активности возбужденного состояния

Выгорание приводит к снижению и потере образцом способности флуоресцировать. Особенно это опасно при использовании в дорожных знаках, красках для защиты банкнот и ценных документов и др.

Достоинства и недостатки существующих флуорофоров широкого применения



Флуоресцеин

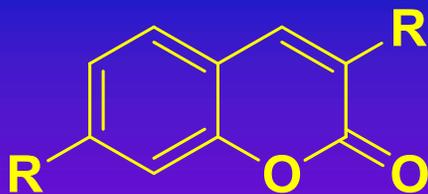
Н



Ализарин



Антрацены



Кумарины



α -Пиридоны



Флуоресцеин и его аналоги – низкая эффективная концентрация, нетоксичен для человека, чувствителен к изменению рН, очень быстро выгорает



Антрацены – низкая эффективная концентрация, достаточно устойчивы к выгоранию, токсичны, канцерогенны

Кумарины – нетоксичны, содержатся в природном сырье, высокая эффективная концентрация, быстро выгорают

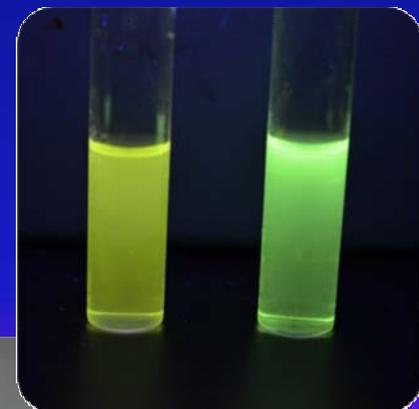


Пиридоны – устойчивы к выгоранию, низкая эффективная концентрация, токсичны, можно получить только цвет оттенков синего

Эфиры 4-амино-5-ароил-3- цианотиофен-2-карбоновых кислот (АЦТК)



- ✓ Дешевы и просты в получении
- ✓ Нетоксичны в рабочих концентрациях
- ✓ Хорошо растворимы в большинстве растворителей и мономеров
- ✓ Обладают широким диапазоном цветов свечения
- ✓ Химически малоактивны, совместимы практически со всеми полимерами
- ✓ Имеют высокую устойчивость к

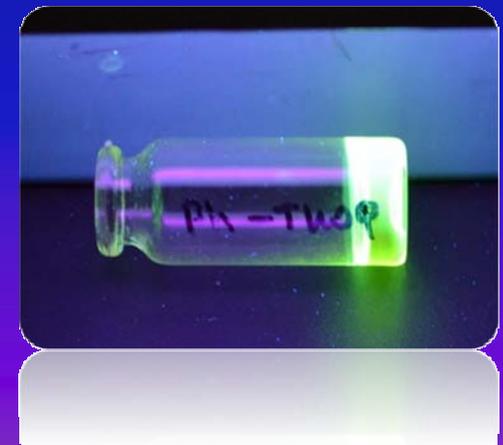


Получение АЦТК

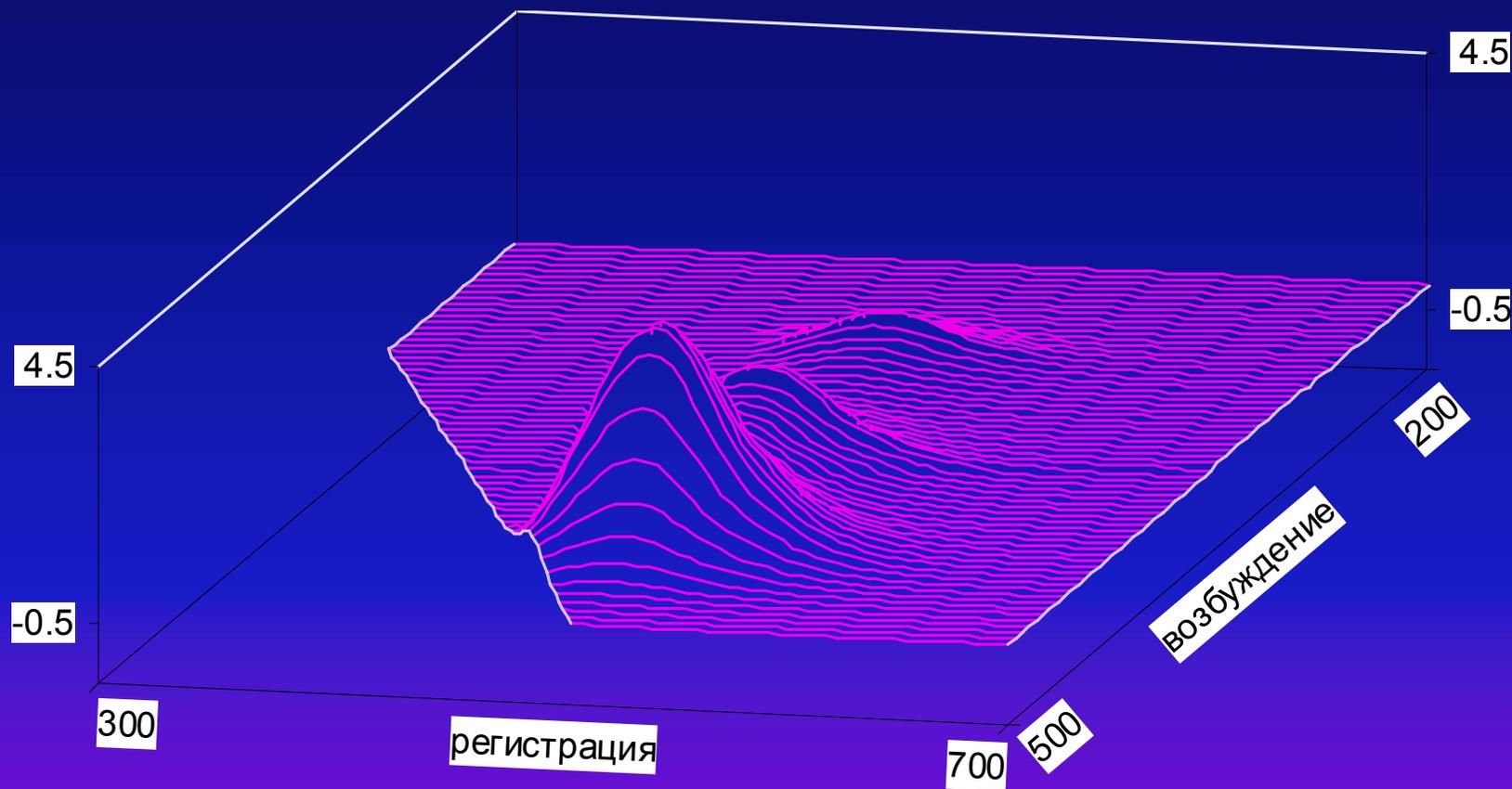


✓ Яркое свечение растворов наблюдается уже при концентрации АЦТК = $3 \cdot 10^{-9}$ моль/л

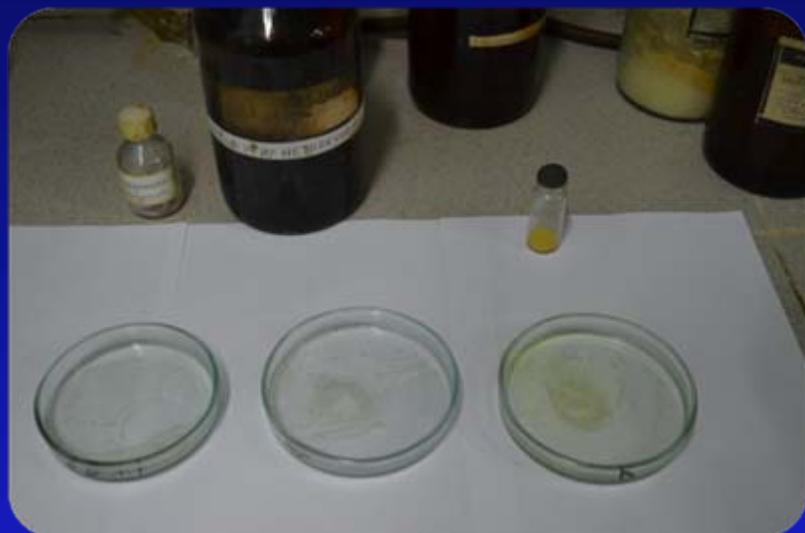
✓ Долговечность: при сравнении с «выгоранием» флуоресцеина уменьшения свечения АЦТК наблюдалось даже в течение 7 суток непрерывного облучения образца раствора ртутной лампой

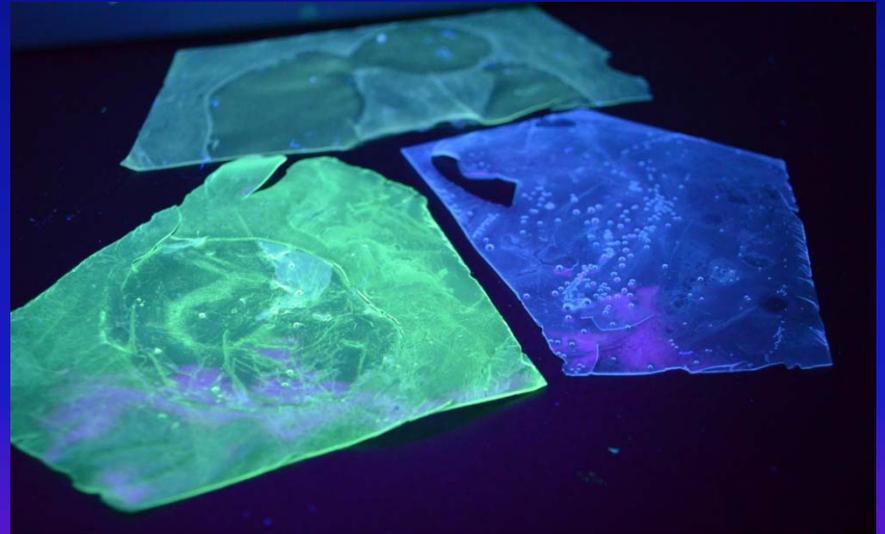
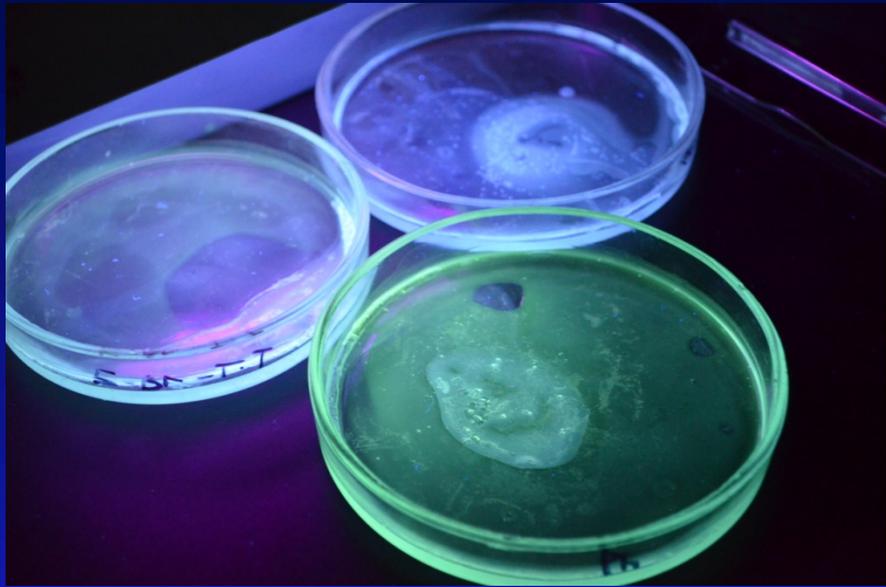


Спектр флуоресценции одного из представителей АЦТК



Получение флуоресцентных пленок на основе АЦТК и акрилатов







Конкурентоспособность АЦТК на рынке флуорофоров

АЦТК

$C_{\text{эфф}} 10^{-9}$ моль/л

Устойчивость к выгоранию

Простой метод получения

Нетоксичность

Большой срок службы

Себестоимость 300-500р за 1 г
(можно окрасить 3.5 тыс. т сырья)

Ближайшие коммерческие аналоги

$C_{\text{эфф}} 10^{-6} - 10^{-8}$ моль/л

ЛИБО устойчивость к выгоранию

ЛИБО нетоксичность

ЛИБО простой метод получения

Небольшой срок службы

Себестоимость от 400 до
2000-5000 руб за 1 г

План работ в случае поддержки НИОКР

- ✓ Синтезировать широкий ряд представителей АЦТК с цветовым диапазоном свечения от синего до оранжевого
- ✓ Исследовать возможность применения АЦТК в качестве невидимых флуоресцентных меток, компонентов красок и лаков, маркеров для продукции, индикаторов в автоматизированных технологических процессах и др.
- ✓ Показать конкурентоспособность АЦТК по сравнению с применяемыми аналогами
- ✓ Реализовать защиту интеллектуальной собственности в виде научных публикаций и патентов

Выводы

- Предложены новые дешевые высокоэффективные органические флуорофоры, характеризующиеся высоким квантовым выходом, химической устойчивостью и стойкостью к выгоранию
- Показана возможность их использования как в составе флуоресцентных красителей, так и в качестве компонента для полимерных изделий, светящихся под УФ лампой. Постулирована перспективность их применения как флуорофоров широкого профиля, способных найти применение в самых разнообразных отраслях промышленности

