

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра органічної хімії

Дипломна робота

магістра

на тему: «Функціоналізовані 7-гідроксихромони та 5,7-
дигідроксихромони. Вивчення впливу їх будови на
комплексоутворюючу здатність з йонами лантанідів»

«Synthesis of 7-hydroxychromone and 5,7-dihydroxychromone. Study of the
influence of their structure on the complex-forming ability with lanthanide ions»

Виконала: студентка денної форми навчання
спеціальності 102 Хімія

Хінева Анастасія Іванівна

Керівник: к. х. н., доц. Ведута В. В. _____
(підпис)

Науковий консультант:
к. х. н., с. н. с. Новікова Н. С. _____
(підпис)

Рецензент: к. х. н., доц. Перлова О.В.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ _____ від _____ 2018 р.

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії № ____
протокол № ____ від «____» червня 2018 р.

Оцінка _____ / _____ / _____
(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Завідувач кафедри:
_____ д. х. н., проф. Ішков Ю.В.
(підпис)

Голова екзаменаційної комісії
_____ к.х.н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Одеса – 2018

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана в Фізико-хімічному інституті ім. О.В. Богатського та на кафедрі органічної хімії ОНУ імені І.І. Мечникова і присвячена розробці методів синтезу похідних форміл-3-хромону та вивчення їх комплексоутворюючої здатності з йонами лантанідів. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться в рамках держбюджетної теми № 365 «Похідні ароматичних гідроксикислот і краун-етерів в якості потенційних лігандів з високою мірою структурної варіабельності. Синтез, комплексоутворення, мезоморфізм і люмінесцентні властивості».

Мета роботи: цілеспрямований синтез потенційних лігандів на основі форміл-3-хромону та встановлення зв'язку між будовою їх лантанідних комплексів, інтенсивністю люмінесценції, мезоморфізмом, фотохімічною та термічною стійкістю для отримання оптичних матеріалів із заданими властивостями.

Отримано похідні 3-формілхромону із залишками мезоморфних алкоксибензойних кислот з різною довжиною ланцюга в положенні 7. Вивчені мезоморфні властивості синтезованих проміжних та кінцевих сполук. Показано, що серед комплексів на основі синтезованих сполук максимальною інтенсивністю люмінесценції володіють координаційні сполуки 7-(4-алкоксибензоїлокси)-3-формілхромонів з Eu(III).

Можлива область застосування: використання синтезованих комплексів в якості емісійного шару в органічних світлодіодах.

Ключові слова: 2,4-дигідроксиацетофенон, 7-гідрокси-3-формілхромон, 5-гідрокси-7(4-октилоксибензоїлкарбоксі)-хромон, 3(4-R-феніл)-5-гідрокси-7(4-октилоксибензоїлкарбоксі)-хромон, 7-ацилхромон-3-карбонова кислота.

Дипломна робота викладена на 55 сторінках машинописного тексту, містить 21 рисунок, 1 таблицю, 2 додатки.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	5
Розділ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	
МЕТОДИ ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ ТА	
ВИКОРИСТАННЯ ПОХІДНИХ ХРОМОН-3-	
КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ	7
1.1. Синтез 3-формілхромону.....	7
1.2. Одержання 3-фенілхромону	10
1.3. Одержання хромон-3-карбонОВОЇ КИСЛОТИ.....	11
1.4. Використання похідних 3-формілхромону.....	12
1.5. Люмінесцентні властивості хромонів та їх метало- комплексів.....	14
Розділ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	
СИНТЕЗ ПОХІДНИХ 3-ФОРМІЛХРОМОНУ	19
2.1. Об'єкти дослідження.....	19
2.2. Пристрої та матеріали.....	21
2.3. Методики синтезу.....	22
Розділ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ	27
3.1. Синтез вихідних сполук.....	27
3.1.1. Синтез 2,4-дигідроксиацетофенону.....	27
3.1.2. Синтез 7-гідрокси-3-формілхромону.....	28
3.1.3. Синтез 7-(4-алкоксибензоїлокси)-3-формілхромону.....	32
3.1.4. Синтез 3-(4-R-феніл)-5-гідрокси-7-(4-октилоксибензоїл окси)-хромону.....	33
3.1.5. Синтез 7-(4-алкоксибензоїлокси)-хромон-3-карбонОВОЇ кислоти.....	34
3.2. Вивчення мезоморфних властивостей синтезованих сполук..	35
3.3. Дослідження люмінесцентних властивостей комплексів синтезованих сполук з йонами лантанідів.....	37

3.3.1. Комплексоутворення та спектрально-люмінесцентні властивості комплексів лантанідів з метил-2-гідрокси-4-(4-алкоксибензоїлокси)феніл кетонами.....	33
3.3.2. Комплексоутворення та спектрально-люмінесцентні властивості комплексів лантанідів з похідними 5-гідроксихромонів.....	38
3.3.3. Вивчення комплексоутворення координаційних сполук лантанідів з 7-(4-гептилоксибензоїлокси)-3-формілхромоном та 7-(4-гептилоксибензоїлокси)хромон-3-карбоною кислотою.....	44
ВИСНОВКИ	47
ЛІТЕРАТУРА	48
ДОДАТОК	52

ВСТУП

Високі темпи розвитку сучасної мікроелектроніки та фотоніки зумовили інтерес дослідників до органічних електролюмінесцентних пристроїв - ОЕЛП (OLED - organic light-emitting device). Основною областю їх застосування сьогодні є виробництво пристроїв відображення інформації - дисплеїв, моніторів, телевізійних екранів з високою яскравістю, малою споживаною потужністю, широким кутом огляду, високою контрастністю зображення.

Другий напрямок використання OLED-пристроїв - ефективні і дешеві джерела освітлення, які, без сумніву, в недалекому майбутньому замінять недовговічні лампи розжарювання і дорогі неорганічні світлодіоди.

Як матеріали для люмінесцентних шарів в OLED є координаційні сполуки рідкоземельних елементів (РЗЕ) тобто лантанідів.

В якості лігандів, які використовуються для одержання комплексів лантанідів з ефективною фотолюмінесценцією належать: β -дикетони, похідні піразолону, похідні карбонових кислот.

Карбоксилати лантанідів володіють не тільки хорошими ультрафіолетовими поглинальними властивостями, але також люмінесцентною та термічною стабільністю, яка перевищує відповідні показники β -дикетонатів і піразолонатів. Крім того, вартість карбоксилатів лантанідів набагато нижче, ніж β -дикетонатів та піразолонатів, їх можна отримати з достатньо дешевої сировини та більш технологічними методами.

Таким чином, *метою роботи* став синтез похідних 3-формілхромону та вивчення їх комплексоутворюючої здатності з йонами лантанідів.

Для вирішення поставленої мети потрібно було вирішити наступні *задачі*:

1. Розробка найбільш технологічного способу одержання 3-формілхромону та його похідних
2. Одержання 7-ацилхромон-3-карбонових кислот.
3. Вивчення мезоморфних властивостей синтезованих сполук.

4. Вивчення можливості використання проміжних та кінцевих сполук в якості лігандів під час комплексоутворення з йонами лантанідів.

5. Дослідження люмінесцентних властивостей комплексів лантанідів з лігандами на основі синтезованих сполук в розчинах.

ВИСНОВКИ:

1. Розроблено метод синтезу нових рідкокристалічних 7-(4-алкоксибен-зоїлокси)-3-формілхромонів, який характеризується високим виходом кінцевих сполук і стабільною відтворюваністю в порівнянні з існуючими методами.

2. Введення в структуру хромон-3-карбонової кислоти по положенню 7 фрагментів смектогенних 4-н-алкоксибензойних кислот дозволило одержати мезоморфні сполуки без додаткової стадії естерифікації карбоксильної групи.

3. Встановлено, що синтезовані 3-формілхромони, які містять в пірановому циклі β -кето-альдегідне угруповання, утворюють в розчині комплекси з іонами Tb(III) і Eu(III) з високою інтенсивністю f-люмінесценції.

4. Окиснення відповідних 3-формілхромонів до 7-(4-алкоксибензоїлокси)-хромон-3-карбонових кислот привело до погіршення спектрально-люмінесцентних властивостей останніх, а саме відсутності комплексоутворення з йоном Tb(III) та зниженню інтенсивності люмінесценції комплексів з йоном Eu(III).

5. Синтезовані нові ліганди – рідкокристалічні похідні 5,7-дигідроксихромону, хелатуюче угруповання яких утворене 5,4-гідроксикарбонільними групами, та вперше встановлено, що їх одноріднолігандні комплекси з йонами Eu(III) проявляють люмінесценцію середньої інтенсивності, в той час як для разноріднолігандних комплексів із триоктилфосфіноксидом (ТОФО) інтенсивність люмінесценції зростає більше ніж на порядок.

ЛІТЕРАТУРА

1. Корнев М.Ю. Синтез и химические свойства хромон-3-карбоновой кислоты / М.Ю. Корнев, В.Я. Сосновских // Хим. Гетероцикл.Соед. – 2016. – Т. 52, вып. 2. – С. 71-83.
2. Esters derived from 7-decanoyloxychromone-3-carboxylic acid: synthesis and mesomorphic properties / [J. Alderete, J. Bermar, M. Parra et al.] // Liq. Cryst. – 2003. Vol. 30. – P. 1319-1325.
3. Nohara A. A novel conversion reaction of chromone-3-carboxyaldehydes to 3-halogenochromones / A. Nohara, T. Umetani, Y. Sanno // Tetrahedron Lett.-1973. Vol. 22. – P. 1999-2000.
4. Nohara A. Studies on Antianaphylactic Agents-I A Facile Synthesis of 4-Oxo-4H-1-Benzopyran-3-Carboxaldehydes by Volsmeier Reagents / A. Nohara, T. Umetani, Y. Sanno // Tetrahedron Lett. – 1974. Vol. 30. – P. 3553-3561.
5. Structure – Acitivity Relationships among DNA-Gyrase Inhibitors. Synthesis and Antimicrobial Evalution of Chromones and Coumarins Related to Oxolinic Acid / [T. Högberg, M. Vora, S. Drake et al.] // Acta. chem. scand. – 1984. Vol. 38. – P. 359-366.
6. Wheeler T. S. A Publication of Reliable Methods for the Preparation of Organic Compounds / T. S. Wheeler, R. L. Shriner and Donald A. Scott // Organic Syntheses – 1963. Vol. 4 - P.478.
7. Cao L. Recyclizations of 3-Formylchromones with Binucleophiles / L. Cao, L. Zhang, P. Cui // Chem. Heterocycl. Compd.- 2004. – Vol. 40. – P. 635.
8. Oxidation of 4-Oxo-4H-1-Benzopyran-3-Carboxaldehydes with N-Bromosuccinimide / [Y. Machida, S. Nomoto, S. Negi et al.] // Synth. Commun. – 1980. Vol. 10. – P. 889.
9. Туров А.В. Эффекты хелатирования при взаимодействии замещенных 3-гетарил-4-тиоксохромонов с лантаноидными сдвигающими реагентами / А.В. Туров, В.П. Хиля // Хим. Гетероцикл.Соед. – 2000. – Т. 5. – С. 605-610.

10. Невская Е.М. Оксифлавоны как аналитические реагенты
Е.М. Невская В.А. Назаренко // Ж. Аналитич. Хим. – 1972. – Т. 27, вып. 7. – С.1699-1711.
11. Prediction of total green tea antioxidant capacity from chromatograms by multivariate modeling / [A.M. Nederkassel, M. Daszykowski, D.L. Massart, et al]// J. Chromatogr. A. – 2005. – Vol. 1096. – P. 177–186.
12. Pineiro Z. Determination of catechins by means of extraction with pressurized liquids / Z. Pineiro, M. Palma, C.G. Barroso // J. Chromatogr. A. – 2004. – Vol. 1026. – P. 19 – 23.
13. Бельтюкова С.В. Сорбционно-люминесцентное определение пропилогаллата в пищевых и косметических маслах / С.В. Бельтюкова, А.А. Бычкова // Тр. Одес. политехн. ун-та. – 2009. – Вып. 2, №32. – С. 225-229.
14. Деркач Л.Г. Синтез новых производных 2,4-дигидроксибензойной кислоты и исследование спектрально-люминесцентных свойств комплексных соединений ионов лантанидов с ними / Л.Г.Деркач, О.И. Теслюк, Н.С. Новикова // Журнал общей химии – 2014. – Т. 84, № 7. – С. 1095 – 1101.
15. Патент на винахід № 99082. 3-[4-(4-Гексадецилокси-бензоїлокси)-бензоїлокси]-2-метоксикарбонілфенол в якості ліганду для одержання комплексу йону тербію(III), що проявляє високу інтенсивність люмінесценції. Н.С. Новікова, С.Б. Мешкова, С.І. Максименко та ін. Заявка № а 2011 13594 від 18.11.2011. Дата, з якої є чинними права на корисну модель 10.07.2012. Дата публікації відомостей про видачу патенту 10.07.2012. Бюл. № 13.
16. Деркач Л.Г. Особенности этерификации 2,4-дигидроксибензойной кислоты / Л.Г. Деркач, Н.С. Новикова, А.В. Мазепа // Журнал органической химии. – 2014. – Т. 50. № 12. – С. 1861 – 1863.
17. Синтез перспективных материалов для OLED на основе производных 2,4-дигидроксибензойной кислоты / [Н.С. Новикова, И.И. Желтвай, Е.Д. Килименчук и др.] // IV Всероссийская конференция по органической химии, Москва, 22-27 ноября, 2015. – С. 205, СТ-117.

18. Duncan Graham-Rowe New OLED and LCD displays could be made using a hybrid material / Energy news. – 2009. – P. 9.

19. Галяметдинов Ю.Г. Синтез жидкокристаллических аддуктов 3-дикетонатов лантаноидов с некоторыми основаниями Льюиса. / Ю.Г. Галяметдинов, О.А. Турано. – 2005. – С. 25.

20. Патент на винахід № 11303. Пігмент зеленого світіння для плівкового маскуючого матеріалу. І.І. Желтвай, Н.С. Новікова, Л.Г. Деркач та ін. Заявка № а 2015 03501 від 15.04.2015. Дата, з якої є чинними права на корисну модель 11.04.2016. Дата публікації відомостей про видачу патенту 11.04.2016. Бюл. № 7.

21. Пивоваренко В.Г. Дизайн флуоресцентних зондів на основі 3-гідроксихромонів та їх аналогів / В.Г. Пивоваренко.// Ukr. Bioorg. Acta – 2003. – Т. 1. – С. 4049.

22. Pivovarenko V.G. 2-[4-(Dimethylamino)phenyl]-3-hydroxy-4H-chromene-4-one: a H-bond-sensitive fluorescent probe for investigating binary mixtures of organic solvents / V.G. Pivovarenko, A. Wróblewska, J. Błażejowski // Anal. Chim. Acta – 2005. – V. 545. – P. 74 – 78.

23. Агеенко В. Н. Влияние природы катиона на комплексообразование в системе $\text{Me}(\text{ClO}_4)_2$ – 2-фенил-3-гидроксихромон – ацетонитрил В. Н. Агеенко, А. Д. Рошаль, О. Н. Калугин // Вісник Харківського національного університету. – 2010. – № 895. Хімія. – Вип. 18(41). – С. 164–168.

24. Pivovarenko V.G. The effect of hydrogen bonding Interactions between 2-[4-(dimethylamino)phenyl]-3-hydroxy-4H-chromene-4-one in the ground and excited states and dimethylsulfoxide or methanol on electronic absorption and emission transitions / V.G. Pivovarenko, A. Wróblewska, J. Błażejowski // J. Molec. Struct. – 2004. – V. 708. - P. 175 – 181.

25. Solvent influence on excited-state intramolecular proton transfer in 3-hydroxychromone derivatives studied by cryogenic high-resolution fluorescence spectroscopy / Bader A.N., Pivovarenko V.G., Demchenko A.P. [et all] // Spectrochim. Acta Part A. – 2003. – V. 59. – P. 1593 – 1603.

26. Klymchenko S., Perturbation of planarity as the possible mechanism of solvent-dependent variations of fluorescence quantum yield in 2-aryl-3-hydroxychromones / S. Klymchenko., V. G. Pivovarenko, A. P. Demchenko // *Spectrochim. Acta Part A.* – 2003. – V. 59. – P. 787-792.

27. Беккер Г. Практикум по органической химии / [Г. Беккер, В. Бергер, Г. Домшке и др.] том 2, М. - 1979.

28. Вайсберг А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / [А. Вайсберг, Э. Проскауэр, Дж. Риддик и др.] 1958.

29. Robinson R. Some Homologues of Resorcinol / R. Robinson, R.S. Shah. // *J.Chem.Soc.*- 1934.-№322.-P. 1494.

30. Gill N.S. The synthesis of Benzopyran Analogues with Variation at C-2, C-4, and C-7 Positions / N.S. Gill, A. Jain, T. Taneja // *Curr. Res. Chem.* – 2012. – Vol. 4. – P. 18-25.