

Проте, стевія-сировина, що надходить на перероблення зазвичай має високий вміст домішок (до 15%), що знижує ефективність екстракції на 22-25%.

Список літератури: 1. *Ванидзе М.Р., Каландія А.Г., Чануквадзе Х.Р.* Идентификация и количественное определение дитерпеновых гликозидов в растении стевия (*Stevia rebaudiana Bertoni*) //Химия растительного сырья. 2009. - №4. – С. 155-158. 2. *Роїк М.В., Кузнєцова І.В.* Отримання сухих концентратів стевії для виробництва харчових продуктів спеціального призначення // Зб. Всеукраїнської науково-практичної конференції «Проблеми енергоефективності та якості в процесах сушіння харчової сировини», Харків, - 2011. – С. 78-79.

Поступила в редколлегию 22.05.2012

УДК 661.747 : 535.372

С.В. АНДРІЄНКО, асп., НТУ «ХП», Харків,
Л.В. КРИЧКОВСЬКА, докт. біол. наук, проф., НТУ «ХП», Харків,
В.М. НАЗАРОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХП», Харків,
С.В. ГРИШКО, студ., НТУ «ХП», Харків

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНОФОРІВ, ПОХІДНИХ 9-ОКСОФЛУОРЕН-1-КАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ

У статті представлені дані про синтез ряду похідних 9-оксофлуорен-1-карбонової кислоти. Наведені результати елементного аналізу на азот та УФ-спектроскопії. Проаналізовано залежність між структурою та спектрально-люмінесцентними властивостями. Проведений розрахунок геометричної будови молекул отриманих сполук. Наведені методики синтезу кінцевих та проміжних сполук.

В статье предоставлены данные о синтезе ряда производных 9-оксофлуорен-1-карбоновой кислоты. Приведены результаты элементного анализа на азот и УФ-спектроскопии. Проанализирована зависимость между структурой и спектрально-люминесцентными свойствами. Проведен расчет геометрического строения молекул полученных соединений. Приведены методики синтеза конечных и промежуточных соединений.

In the article given the data concerning the synthesis of 9-oxo-fluorene-1- carboxylic acid derivative range has been represented. The results of elementary analysis for nitrogen content and UV – spectroscopy have been reported. The dependence between the structure and spectra – luminescence properties has been analyzed. The calculation of geometrical structure for the molecules of the compounds obtained has been done. The techniques to synthesize the finish and intermediate products have been reported.

На сьогоднішній день органічні люмінофори широко застосовуються в різних галузях науки і техніки. Можливість їх використання визначається як їх спектрально-люмінесцентними характеристиками, стійкістю до дії УФ-світла, так і технологією отримання із доступної вихідної сировини.

Відомо, що більшості поліциклічних ароматичних вуглеводнів, а також їх функціональним похідним притаманна флуоресценція в ультрафіолетовій та короткохвильовій видимій області спектру [1]. Поліциклічний вуглеводень флуорантен не є виключенням, виявляючи подібні властивості. Крім того, зміна

хромофорної системи молекули, будь-якого класу органічних люмінофорів, приводить до зміни як спектрально-люмінесцентних характеристик сполук, так і до зміни їх фізико-хімічних властивостей [2].

У зв'язку з цим використання флуорантену для синтезу люмінофорів являється цікавою областю досліджень.

З урахуванням вище зазначеного метою нашої роботи був синтез ряду люмінофорів, похідних флуорантену (1), дослідження спектрально-люмінесцентних та фізико-хімічних властивостей отриманих сполук.

Для вирішення поставленої задачі, у якості вихідного продукту нами використовувалася 9-оксофлуорен-1-карбонова кислота (2), що була отримана окисненням флуорантену хромовою сумішшю в присутності оцтової кислоти за рис.1:

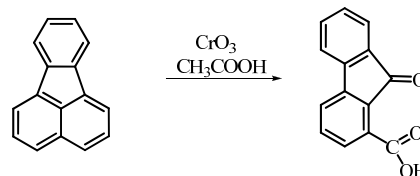


Рис. 1. Отримання 9-оксофлуорен-1-карбонової кислоти

Безпосередньо з отриманою кислотою вводили

в реакцію такі ароматичні аміни, як о-

фенілєндіамін та 3-метилбензен-2,3-діамін. В результаті отримали люмінофори зеленого та жовто-зеленого свічення бензімідазольного типу.

Відомо, що хлорангідриди карбонових кислот мають більшу реакційну здатність, тому для подальших досліджень було вирішено використовувати саме хлорангідрид 9-оксофлуорен-1-карбонової кислоти. Останній отримали кип'ятінням 9-оксофлуорен-1-карбонової кислоти з тіонілхлоридом [5].

Подальшою метою було отримання похідних флуорен-9-ону з оксазольним та оксадіазольним циклами [3, 4]. Для цього синтезували проміжні продукти - N-заміщені аміді, які отримали взаємодією відповідного аміну, попередньо розчиненого в бензолі, з 9-оксофлуорен-1-карбоніл хлоридом в присутності триетиламіну. Далі дегідроциклізацією виділених проміжних продуктів шляхом кип'ятіння з хлорокисом фосфору отримали бажані похідні.

Ступінь чистоти та хід реакції контролювався методом тонкошарової хроматографії на пластинках Silufol-UV-284 при опромінюванні УФ-лампюю, елюент – діоксан.

Результати елементного аналізу, а також виходи та температури плавлення отриманих сполук наведені у таблиці 1.

Таблиця 1. Виходи, температури плавлення та дані елементного аналізу

Сполука	Вихід %	T _{пл} , °C	Елементний аналіз		
			Знайдено N, %	Брутто-формула	Розраховано N, %
10	57	162-164	3,94; 3,98	C ₂₃ H ₁₅ NO ₃	3,96
11	45	180-182	4,69; 4,72	C ₂₀ H ₁₁ NO ₂	4,71
12	43	253-255	8,62; 8,65	C ₂₁ H ₁₂ N ₂ O ₂	8,64
3	42	265-267	9,43; 9,47	C ₂₀ H ₁₂ N ₂ O	9,45
4	20	273-276	9,01; 9,05	C ₂₁ H ₁₄ N ₂ O	9,03

Синтез отриманих сполук проводився за рис. 2.

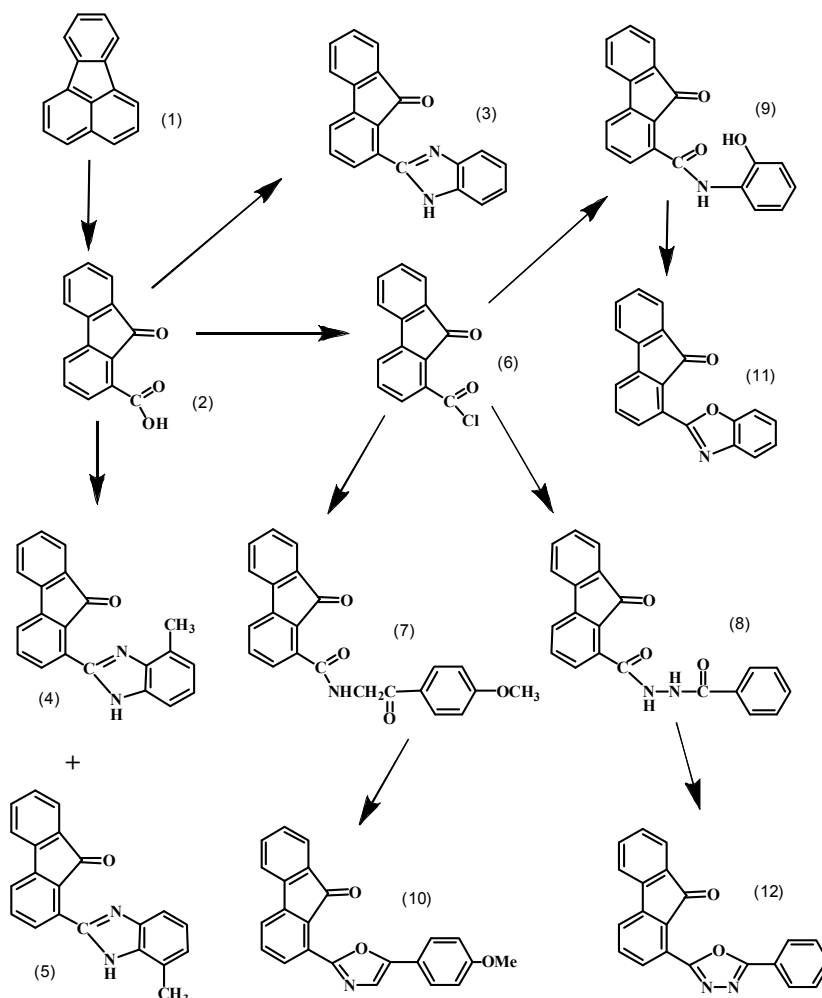


Рис. 2. Синтез проміжних та цільових сполук

Були вивчені спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук в толуолі. Результати вимірювань приведені в таблиці 2.

Таблиця 2. Спектрально-люмінесцентні характеристики синтезованих сполук в толуолі

Сполука	Поглинання		Люмінесценція	
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	η
10	440	1,40	520	0,55
11	395	1,42	-	-
12	385	1,60	-	-
3	410	1,65	480	0,45
4	420	1,52	490	0,40

Як видно з таблиці, з п'яти синтезованих сполук лише три мають люмінесценцію. Максимуми спектрів люмінесценції лежать в області 480-520 нм, квантові виходи - в межах 0,45-0,55.

Геометрична і просторова будова досліджуваних сполук моделювалася всевалентним напівемпіричним методом AM1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках р-електронного наближення VESCF (силове поле MMX-M, реалізоване в пакеті PCModel). Електронні спектри

розраховувалися методом INDO/S в параметризації Ridley-Zerner (ZINDO/S) обліком однократного КВ 12x12; для константи Кр-р було прийнято раніше знайдене значення 0.615, яке дозволяє правильно відтворити послідовність синглетних електронних термів різної орбітальної природи. Як показують результати мінімізації повної енергії, конформаційна будова молекул різна, залежно від природи фрагментів, що вводяться.

На рисунках 3 –5 приведено геометричну будову деяких синтезованих сполук:

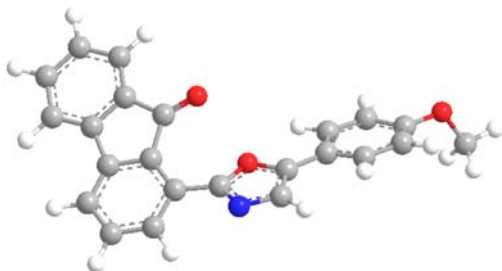


Рис. 3. Геометрична будова 1-[5-(4-метоксифеніл)-1,3-оксазол-2-іл]-флуорен-9-ону

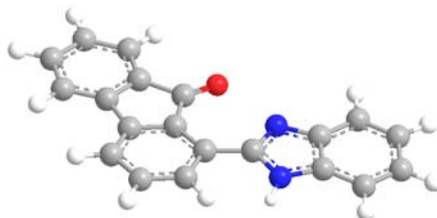


Рис.4. Геометрична будова 1-(1-бензімідазол-2-іл)-9-флуорен-9-ону

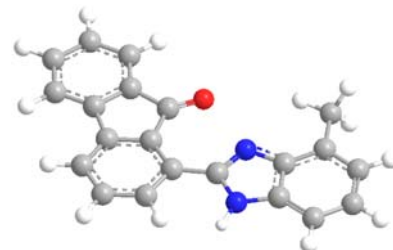


Рис. 5. Геометрична будова 1-(4-метил-1-бензімідазол-2-іл)-9-флуорен-9-ону

Як видно з вищевикладеного, у результаті проведення даної науково-дослідної роботи синтезовані нові органічні люмінофори похідні 9-оксо-флуорен-1-карбонової кислоти, спектри люмінесценції яких лежать в області 480-520 нм, квантові виходи - в межах 0,45-0,55.

Проте слід зазначити, що для більш детального вивчення залежності спектрально-люмінесцентних властивостей сполук такого типу, необхідні додаткові дослідження по підтвердженню як їх структури, так і більш ретельний розгляд впливу природи розчинника на люмінесценцію.

Експериментальна частина:

Синтез 9-оксофлуорен-1-карбоніл хлориду. Наважку 9-оксо-флуорен карбонової кислоти масою 2г (0,0089 моль) оброблюють 12 мл тіонілхлоридом, додають декілька крапель ДМФА та кип'ячать в колбі зі зворотним холодильником на протязі 2-х годин. По закінченні реакції тіоніл хлорид відганяють із реакційної суміші під вакуумом, а твердий осадок оброблюють гарячим бензолом. При охолодженні до кімнатної температури в осад випадають жовті кристали очищеного хлорангідриду. Вихід близько 74%. $T_{пл} = 140^{\circ}C$.

Синтез 1-(1-бензімідазол-2-іл)-флуорен-9-ону. До круглодонної колби на 50 мл, оснащеної зворотнім холодильником завантажують 2 г (0,009 моль) 9-оксо-1-флуорен карбонової кислоти та 0,9 г (0,009 моль) бензен-1,2-діаміну та прибавляють 30 мл ДМФА (чи оцтової кислоти). Реакційну суміш кип'ячать на протязі 6 годин, після чого охолоджують та заливають водою. Осад, що випав, відфільтровують, промивають водою, сушать, а потім відмивають теплим розчином соди 5%-ї концентрації. Отримані кристали 1-(1-бензімідазол-2-іл)-9-флуорен-9-ону піддають перекристалізації із толуолу. Вихід 1,1 г (41,67 %). $T_{пл} = 265-267^{\circ}C$.

Синтез 1-(4-метил-1-бензімідазол-2-іл)-флуорен-9-ону та 1-(1-метил-1-бензімідазол-2-іл)-флуорен-9-ону. До круглодонної колби на 50 мл, оснащеної

зворотним холодильником завантажують 1,8 г (0,008 моль) 9-оксо-1-флуорен карбонову кислоту, додають 1 г (0,008 моль) 3-метилбензен-1,2-діаміну та прибавляють 30 мл ДМФА (чи оцтової кислоти). Реакційну суміш кип'яють на протязі 6 годин, після чого охолоджують та заливають водою. Осад, що випав, фільтрують, промивають водою та соляною кислотою, після чого сушать та піддають очистці, пропускаючи через хроматографічну колону. Утворену суміш із 2-х ізомерів не розділяли, оскільки вони мають подібні люмінесцентні властивості. Вихід 0,5 г (20,1%). $T_{пл} = 273-276^{\circ}C$.

Синтез 1-[5-(4-метоксифеніл)-1,3-оксазол-2-іл]-флуорен-9-ону. В шліфованій колбі на 50 мл, оснащений зворотнім холодильником наважку *N*-[2-(4-метоксифеніл)-2-оксоетил]-9-оксофлуорен-1-карбоксаміду, кількістю 1,5 г (0,04 моль) обробляють 12 мл хлорокису фосфору. Реакційну суміш кип'яють протягом 1 години, після чого охолоджують та виливають на лід. Осад, що випав, відфільтровують, сушать та піддають перекристалізації із толуолу. Вихід 0,8 г (57,14%). $T_{пл} = 162-164^{\circ}C$.

Висновки. Синтезовано ряд сполук, опис яких в літературних та патентних джерелах інформації нами не знайдений. Структура синтезованих сполук підтверджена даними елементного аналізу на азот та УФ-спектроскопії; вивчені їх люмінесцентні властивості, а також розраховано геометричну будову молекул синтезованих сполук. Проведені дослідження відкривають перспективи подальшого дослідження отриманих речовин.

Список літератури: 1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1984. 336 с. 2. Клар Э. Полициклические углеводороды, пер. с англ., т. 2, М., 1971, с. 292-301. 3. Несынов Е.П., Греков А.П., Успехи химии, 1964, т. 33, с. 1184 - 1197. 4. Р.Эльдерфилд, под ред. Кочеткова Н.К. Гетероциклические соединения. т. 5., М.: Издательство иностранной литературы, 1961, 602 с. 5. Титце Л., Айхер Т. Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999, 704 с.

Поступила в редколлегию 15.05.2012о

УДК 691.175.746

В.І. ЛОГАНІНА, докт. техн. наук, проф., зав.каф., Державний університет архітектури і будівництва, Пенза, Росія,

В.Г. КАМБУРГ, докт. техн. наук, проф., зав.каф., Державний університет архітектури і будівництва, Пенза, Росія,

Т.В. УЧАЕВА, асп., Державний університет архітектури і будівництва, Пенза, Росія

УДОСКОНАЛЕННЯ СИСТЕМИ КОНТРОЛЮ ЯКОСТІ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ВИРОБІВ

У статті наведено відомості про застосування індексів відтворюваності процесу в системі контролю якості продукції на підприємствах будіндустрії. Викладено результати розрахунку відсотка браку продукції при різних значеннях центрованості процесу виробництва.

В статье приведены сведения о применении индексов воспроизводимости процесса в системе контроля качества продукции на предприятиях строительной индустрии. Изложены результаты