



პოტენციური შეუღლებული ორგანული ლუმინოფორბის სინთეზი 2-პ-ბიფენილინდოლების საფუძველზე

გიორგი პიტიურიშვილი¹, მაკა პოპიაშვილი², ლექსო ტლაშაძე³, ნინო ნიკოლეიშვილი⁴, ელენე კაცაძე⁵

ივ.ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

¹მაგისტრანტი, ორგანული და ბუნებრივ ნაერთთა ქიმიის კათედრა,
giorgi.pitiurishvili456@ens.tsu.ge

²დოქტორანტი, ორგანული და ბუნებრივ ნაერთთა ქიმიის კათედრა,
maka.popiashvili411@ens.tsu.edu.ge

³დოქტორანტი, ორგანული და ბუნებრივ ნაერთთა ქიმიის კათედრა,
alexander.tlashadze@gmail.com

⁴ასისტენტ-პროფესორი, ორგანული და ბუნებრივ ნაერთთა ქიმიის კათედრა,
nino.nikoleishvili@tsu.ge

⁵ასისტენტ-პროფესორი, ორგანული და ბუნებრივ ნაერთთა ქიმიის კათედრა,
elene.katsadze@tsu.ge, <https://orcid.org/0009-0003-0327-2917>

ანოტაცია. ფლუორესცენტული თვისებების მქონე ნაერთები ფართოდ გამოიყენება მედიცინასა და მრეწველობის მრავალ დარგში. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანი და აქტუალურია მათი მოხმარება უჯრედების მარკირებისათვის, მაღალ ეფექტური დიოდური მზის ენერგიის სანათებში და შუქდიოდებში (OLED ეკრანებში) ასევე ორგანულ დანამატად პეროვსკიტიკულ სისტემებში [1]. ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა პოტენციური ფლუორესცენტული უნარის მქონე ახალი შეუღლებული ბის-ინდოლების სინთზი.

მიზნობრივი შეუღლებული 1,2-ბის(2-ფენილ-1H-ინდოლ-3-ილ)ეთენების სინთეზი განვახორციელეთ 2-ფენილ-1H-ინდოლ-3-კარბალდეპიდების კონდენსაციის რეაქციით მაკმურის რეაქციის საფუძველზე. დავადგინეთ რეაქციის ოპტიმალური პირობები. კვლევის ფიზიკური მეთოდებით შევისწავლეთ მიზნობრივი პროდუქტების აღნაგობა. ულტრაიისფერი სპექტროსკოპიის საშუალებით დავადგინეთ, რომ ჩვენს მიერ სინთეზირებულ ნაერთებს აქვთ ფლუორეცენციის უნარი.

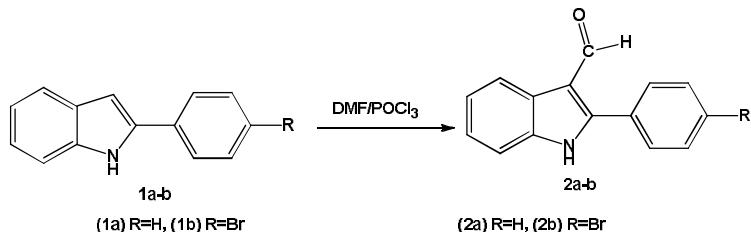
საკვანძო სიტყვები: 2-ფენილინდოლი, მაკმურის რეაქცია, ლუმინოფორები

ლუმინოფორული ნივთიერებების გამოყენების სფეროები დღითიდღე იზრდება. ჩატარებული ექსპერიმენტებისა და კვლევების საფუძველზე კარგად ჩანს მათი როლი მედიცინაში, ტექნიკასა და მეცნიერებაში. ბევრი მათგანი გამოყენებულია გამაქტიურებელ დანამატად, ასევე, სცინტილაციის აქტივატორად, ოპტიკურ გამაუფერულებელ საშუალებად, ხშირია მათი გამოყენება ლაზერებსა და სინათლის ტრანსფორმატორებში. დღემდე აქტიურად მიმდინარეობს ახალი, პრაქტიკული თვალსაზრისით ეფექტური ლუმინოფორული ნივთიერებების სინთეზი და კვლევა [2-7].

ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა ინდოლის ბირთვის შემცველი ლუმინოფორული სისტემების სინთეზი, ოლეფინირების რეაქციის მიმდინარეობის ოპტიმალური პირობების დადგენა, სინთეზირებული პროდუქტების ფიზიკო-ქიმიური მახასიათებელების განსაზღვრა.

მიზნობრივი პროდუქტის მისაღებად მოვახდინეთ 2-ფენილინდოლების ფორმილირება და შემდგომ, 3-ფორმილნაწარმების ოლეფინირება მაკმურის რეაქციის საფუძველზე.

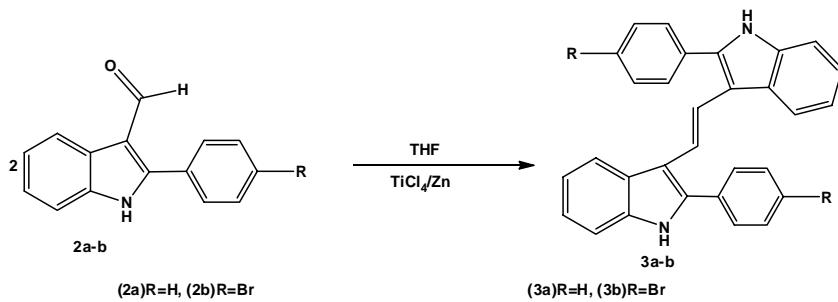
2-ფენილინდოლების ფოლმილირება განვახორციელეთ ვილსმაიერ-ჰაკის რეაქციის მიხედვით, დიმეთილფორმამიდში ფოსფორის აქსიქლორიდის თანაობისას (სქემა 1).



სქემა 1. 2-ფენილინდოლების ფოლმილირების ზოგადი სქემა

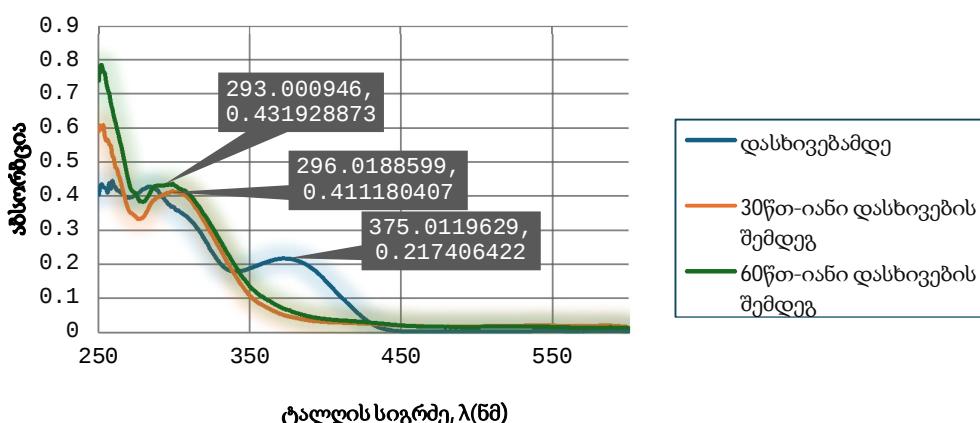
ფორმილნაწარმების (2a-b) ოლეფინირება მოვახდინეთ მაკმურის რეაქციით. ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ რეაქცია მიმდინარეობს ორ ეტაპად, შუალედური პროდუქტის გამოყოფის გარეშე. რეაქციის პირველ ეტაპზე ხდება ტიტანის ქლორიდების, TiCl_4 ან TiCl_3 , აღდგენა Ti^0 -მდე და შუალედური ინტერმედიატის - მეტალოპინაკოლატის წარმოქმნა, ხოლო შემდგომ, ეს უკანასკნელი განიცდის დეოქსიგენიზაციას და მიიღება მიზნობრივი პროდუქტი.

ჩვენს მიერ მაკმურის რეაქცია ჩატარებული იქნა აირადი აზოტის არეში, კატალიზატორად გამოვიყენეთ TiCl_4 . გამხსნელად ტეტრაკიდროფურანი შევარჩიეთ ორი ძირითადი მიზეზის გამო: ის კარგად ხსნის შუალედურ მეტალოპინაკოლატს და ხელს უწყობს ელექტრონის გადაცემის პროცესს. ჭარბი ლუისის მჟვების გასანეიტრალებლად კი სარეაქციო არეში დავამატეთ პირიდინი. რეაქციის კონტროლს ვახორციელებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის საშუალებით. სარეაქციო არეში ახალი პროდუქტი წარმოიქმნა რეაქციის დაწყებიდან 30 წუთის შემდეგ, თუმცა საწყისი ნაერთი 2a-b კვლავ შეინიშნებოდა კვალის სახით. რეაქცია დამთავრდა 2 საათში. სარეაქციო არის დამუშავების შემდეგ, მივიღეთ მყარი მასა რომელიც გავასუფთავეთ ქრომატოგრაფიულ სვეტზე. მიზნობრივი პროდუქტი 3a-b გამოყოფილი იქნა მომწვანო-ყვითელი ფერის კრისტალების სახით 30-50%-იანი გამოსავლიანობით. (სქემა 2).



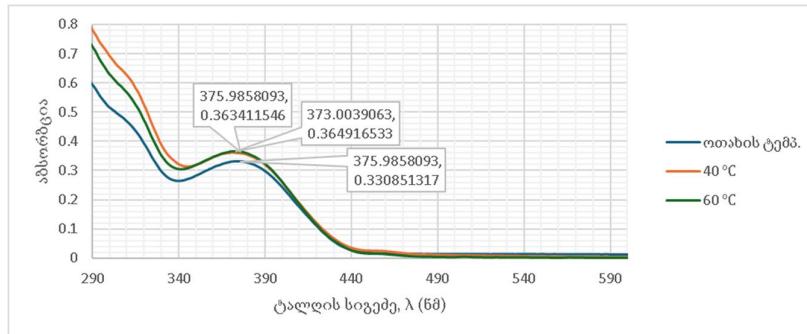
სქემა 2. ფორმილნაწარმების (2a-b) ოლეფინირების ზოგადი სქემა

სინთეზირებული ნაერთების ლუმინოფორული თვისებების შესწავლის მიზნით გამოკვლეული იქნა მათი ელექტრონული სპექტრები. **სქემა 3** მოცემულია უი სპექტრი 3a ნაერთის ახლომზადებული ხსნარისათვის ($c=0.01 \text{ мг/мл}$, ქლოროფორმი) უი სხივებით დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ 30 და 60 წუთიანი ინტერვალით.



სქემა 3. 3a ნაერთის უი სპექტრი დასხივებამდე და დასხივების შემდეგ

დასხივებამდე აღებული ნიმუშის შთანთქმის მაქსიმუმი მუდავნდება სპექტრის 375 ნმ-ზე. დასხივებიდან 30 წუთის შემდეგ შთანთქმის მაქსიმუმმა გადაინაცვლა მოკლეტალღოვან უბანში 296 ნმ-ზე, ხოლო 60 წუთის შემდეგ - 293 ნმ-ზე. ელექტრონულ სპექტრებში დაფიქსირებული ეს ცვლილებები 3a ნაერთის ლუმინოფორული თვისებების დამადასტურებელია.



სქემა 4. ტემპერატურის ცვლილების გავლენა 3a ნაერთის შთანთქმის მაქსიმუმიზე უი სპექტრზე.

რაც შეეხება ტემპერატურის გავლენას 3a ნაერთის ($c=0.015$ მგ/მლ) შთანთქმის მაქსიმუმის წანაცვლებაზე (სქემა 4), ოთახის ტემპერატურაზე შთანთქმის მაქსიმუმი ფიქსირდება 376 ნმ-ზე, ხოლო ტემპერატურის 60°C-მდე გაზრდისას შთანთქმის მაქსიმუმი შეცვალა უმნიშვნელოდ, კერძოდ, წაინაცვლა 373 ნმ-ზე. აქედან შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ტემპერატურის გაზრდა 60°C-მდე მნიშვნელოვან ცვლილებას არ ახდენს 3a ნაერთის შთანთქმის მაქსიმუმის ცვლილებაზე.

ექსპერიმენტული ნაწილი

ნივთიერებათა სისუფთავეს და რეაქციის მსვლელობას ვაკონტროლებდით თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიის მეშვეობით - TLC Silica gel 60 F254 Merk-ის ფირფიტებზე. ი.წ. სპექტრი გადაღებულია SHIMADZU „IRspirit“-ზე. უ.ი სპექტრი გადაღებულია Cary-60. 1H-NMR სპექტრი გადაღებულია Bruker Avance 400-ზე. ლლობის აპარატი: A&E Lab DMP-800.

2-ფენილ-1H-ინდოლ-3-კარბალდეპიდის (2a-b) სინთეზის ზოგადი მეთოდიკა. -5°C-ზე გაციებულ 49.3 მმოლ დიმეთილფორმამიდს წვეთ-წვეთობით უმატებენ 1,2 მლ ფოსფორის ოქსიქლორიდს, მიღებულ ნარევს აყოვნებენ ოთახის ტემპერატურაზე 1 სთ-ის განმავლობაში და შემდგომ კვლავ -5°C-ზე გაციებულ სარეაქციო ნარევში შეაქვთ 3 მმოლი ინდოლური ნაწარმი გახსნილი 3 მლ DMF-ში. ნარევს აყოვნებენ მუდმივი მორევის პირობებში 30-35°C-ზე რეაქციის დამთავრებამდე. რეაქციის მიმდინარეობას ამოწმებენ თხელფენოვანი ქრომატოგრაფიით-ჰექსანი, ეთერი-6:1; შემდგომ სარეაქციო ნარევი გადააქვთ ყინულიან ჭიქაში, ქმნიან ტუტე რეაქციას, აყოვნებენ ნალექის გამოყოფის მიზნით, ფილტრავენ ვაკუუმზე და რეცხავენ წყლით ნეიტრალურ არემდე.

1,2-ბის(2-ფენილ)-1H-ინდოლ-3-ილ)ეთენი (3a-b) სინთეზის ზოგადი მეთოდიკა. ინერტულ არეში ათავსებენ 0,4g (6მმოლი) თუთიის ფხვინლს და 10 მლ ტეტრაპიდროფურანს, აციებენ -5°C-ზე და ამატებენ 0.325 მლ (3მმოლი) TiCl₄-ს. შემდგომ ნარევს ათბობენ ოთახის

ტემპერატურამდე 0.5 სთ-ის განმავლობაში და ადუღებენ 2.5 სთ. ნარევს კვლავ აციებენ -5°C-ზე და ამატებენ 0.125 მლ (1.5მმოლი) პირიდინს, ურევენ 10 წთ და შეაქვთ 0.6 მმოლი კარბონილური ნაერთი (7a-c) გახსნილი 4 მლ THF-ში. ნარევს ადუღებენ რეაქციის დასრულებამდე;

რეაქციის დასრულების შემდეგ ხსნარს ფილტრავენ ბიუხნერის ძაბრზე, ამატებენ 20 მლ K_2CO_3 -ის 10%-იან ხსნას, გადააქვთ ნარევი გამყოფ ძაბრში და წვლილავენ ეთილაცეტატით. ორგანულ ფენას აშრობენ CaO -ზე, ფილტრავენ და ფილტრატს აკონცენტრირებენ როტაციულ ამაორთქლებელზე. დაკონცენტრირებული ხსნარიდან ნივთიერების გამოყოფის მიზნით ხსნარს წვეთ-წვეთობით ამატებენ ჰექსანს და აყოვნებენ 2 სთ-ის განმავლობაში. ძირითადი ნივთიერება გამოიყოფა მომწვანო-მოყვითალო კრისტალების სახით. ასუფთავებენ სვეტური ქრომატოგრაფიის მეშვეობით, ელუენტი ჰექსანი, ეთერი- 15:1. მიიღება ყვითელი შეფერილობის კრისტალები, რომელსაც აქვს ლუმინესცენციის უნარი როგორც მყარ, ისე გახსნილ მდგომარეობაში.

1,2-ბის(2-ფენილ)-1H-ინდოლ-3-ილ)ეთენი (3a). მომწვანო-ყვითელი ფერის კრისტალები. $T_{\text{ლ}} = 167\text{--}168^{\circ}\text{C}$; იშ (KBr, სმ⁻¹): 3372(NH), 3052 (=CH); უი სპექტრი(ნმ) λ_{max} : 248,276, 368, λ_{min} : 232, 264, 332; ^1H ბმრ (400 MHz, დმსო): $\delta = 11.60$ (s, 2H, NH), 7.87 (d, 2H, Ar, $J = 8$ Hz), 7.74–7.78 (m, 4H, Ar), 7.62–7.66 (m, 4H, Ar), 7.45 (dt, $J = 8.0, 2$ Hz) 7.35 (s, 2H), 7.11–7.22 (m, 4H). ^{13}C ბმრ (100 MHz, დმსო): $\delta = 137, 132, 131, 126, 123, 121, 112$.

1,2-ბის(2-(პ-ბრომფენილ)-1H-ინდოლ-3-ილ)ეთენი (3b). ყვითელი ფერის კრისტალები. $T_{\text{ლ}} = 200\text{--}202^{\circ}\text{C}$; იშ (KBr, სმ⁻¹): 3371(NH), 3054 (=CH); უი სპექტრი(ნმ) λ_{max} : 252,284, 376, λ_{min} : 232, 268, 336; ^1H ბმრ (400 MHz, დმსო): $\delta = 11.54$ (s, 2H), 7.86 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.78 – 7.68 (m, 5H), 7.58 (t, $J = 7.7$ Hz, 5H), 7.46 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H), 7.42 (s, 2H), 7.18 (ddd, $J = 8.1, 6.9, 1.1$ Hz, 2H), 7.10 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.2$ Hz, 2H). ^{13}C ბმრ (100 MHz, დმსო): $\delta = 137, 136, 129, 128, 126, 122, 121, 120, 112, 111$.

გამოყენებული ლიტერატურა

- [1] C.W. Lee, J.Y. Lee, Above 30% external quantum efficiency in blue phosphorescent organic light-emitting diodes using pyrido[2,3-b]indole derivatives as host materials, *Adv. Mater.* 25 (2013) 5450–5454, doi:<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201301091>
- [2] National Distillers and Chemical Corp., US Patent No. 3222290 (1962); *J. Soc. Dyers Col.*, 83, 126 (1967);
- [3] M. Tibu, I. Viserian, B. Arvertiev, H. Offenberg, and T. Nicolaescu, *Analele Stiint. Univ. A. I. Cuza, Iasi Sect. I*, 9, 261 (1963); *Chem. Abstr.*, 60, 2434 (1964);
- [4] D.G. Oft, F. N. Hayes, E. Lansbury, and V. N. Kerr, *J. Amer. Chem. Soc.*, 79, 5448 (1957);
- [5] R. H. Wiley, C. H. Jarboe, F. N. Hayes, E. Lansbury, J. T. Nielsen, P. X. Collahan, and M. C. Sellers, *J. Org. Chem.*, 23, 732 (1958);
- [6] N. F. Levchenko, V. M. Solomonov, t. A. Shevchenko, and B. M. Krasovitskii, in: *Single Crystals, Scintillators, and Organic Luminophores [in Russian]*, Kharkov, No. 4 (1968), p. 186.
- [7] G. F. Slezko, Author's Abstract of Master's Dissertation, Kharkov 1971);

პროექტი განხორციელდა შოთა რუსთაველის საქართველოს ეროვნული სამეცნიერო ფონდის ფინანსური მხარდაჭერით (გრანტის ნომერი *NFR-21-1456*).

Synthesis of a some conjugated organic luminophore based of 2-p-biphenylindole

Giorgi Pitiurishvili¹, Maka Popiashvili², Ieqso Tlashadze³, Nino Nikoleishvili⁴, Elene Katsadze⁵

Iv. Javakhishvili Tbilisi state university, Tbilisi, Georgia

¹Master's student, department of chemistry of Organic and Natural compounds,

giorgi.pitiurishvili456@ens.tsu.ge

²PHD student, department of chemistry of Organic and Natural compounds,

maka.popiashvili411@ens.tsu.edu.ge

³PHD student, department of chemistry of Organic and Natural compounds,

alexander.tlashadze@gmail.com

⁴Assistant-professor, department of chemistry of Organic and Natural compounds,

nino.nikoleishvili@tsu.ge

⁵Assistant-professor, department of chemistry of Organic and Natural compounds,

elene.katsadze@tsu.ge, <https://orcid.org/0009-0003-0327-2917>

Annotation

Compounds with fluorescent properties are widely used in many fields of medicine and industry. It is especially important and relevant to use them for marking cells, in high-efficiency diode solar energy lamps and light-emitting diodes (OLED screens), as well as an organic additive in perovskite systems.

The purpose of our work was the synthesis of new conjugated bis-indoles with potential fluorescence capability.

The target conjugated 1,2-bis(2-phenyl-1H-indol-3-yl)ethenes were synthesized by the condensation reaction of 2-phenyl-1H-indole-3-carbaldehydes based on the McMurry reaction. We determined the optimal reaction conditions. We studied the structure of target products by physical research methods. By means of ultraviolet spectroscopy, we determined that our synthesized compounds have the ability to fluoresce.

Key words: 2-Phenylindole, Luminophore, McMurry reaction

ACKNOWLEDGMENTS: This project was supported financially by the Shota Rustaveli National Science Foundation of Georgia (grant № YS-59-2016)