



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011111781/05, 30.03.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
30.03.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 30.03.2011

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2012 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.06.2013 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: JP 2001131140 A, 15.05.2001. JP 1199934 A,
11.08.1989. US 6465688 B2, 15.10.2002. US
7270770 B2, 18.09.2007. EP 0059983 A1,
15.09.1982. WO 0051961 A1, 08.09.2000. JP
10130639 A, 19.05.1998. US 20090061202 A1,
05.03.2009. RU 2305847 C1, 10.09.2007.

Адрес для переписки:

142432, Московская обл., г. Черноголовка,
пр-кт академика Семенова, 1, Учреждение
РАН Институт проблем химической физики
РАН (ИПХФ РАН), директору ИПХФ РАН,
академику С.М. Алдошину

(72) Автор(ы):

Корнев Алексей Борисович (RU),
Трошин Павел Анатольевич (RU),
Разумов Владимир Федорович (RU)

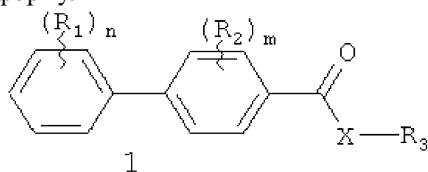
(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской Академии наук
Институт проблем химической физики РАН
(ИПХФ РАН) (RU)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 4-БИФЕНИЛКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ В КАЧЕСТВЕ
ОРГАНИЧЕСКОГО МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО МАТЕРИАЛА И
МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым
органическим материалам, способным
генерировать световое излучение при
механических воздействиях. Предложены
производные 4-бифенилкарбоневой кислоты
формулы



в качестве органического
механолюминесцентного материала.

Предложена также механолюминесцентная
композиция, содержащая эффективное
количество механолюминесцентного вещества
формулы 1 и люминесцентное вещество.
Изобретение обеспечивает создание новых
эффективных механолюминесцентных
материалов на основе недорогих и
нетоксичных органических веществ. 2 н. и 1 з.п.
ф-лы, 2 ил., 1 табл., 2 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 484 117** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

C07C 69/76 (2006.01)

C07C 233/64 (2006.01)

C07C 327/20 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011111781/05**, **30.03.2011**

(24) Effective date for property rights:
30.03.2011

Priority:

(22) Date of filing: **30.03.2011**

(43) Application published: **10.10.2012** Bull. 28

(45) Date of publication: **10.06.2013** Bull. 16

Mail address:

**142432, Moskovskaja obl., g. Chernogolovka, pr-kt
akademika Semenova, 1, Uchrezhdenie RAN
Institut problem khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF
RAN), direktoru IPKhF RAN, akademiku S.M.
Aldoshinu**

(72) Inventor(s):

**Kornev Aleksej Borisovich (RU),
Troshin Pavel Anatol'evich (RU),
Razumov Vladimir Fedorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Uchrezhdenie Rossijskoj Akademii nauk Institut
problem khimicheskoy fiziki RAN (IPKhF RAN)
(RU)**

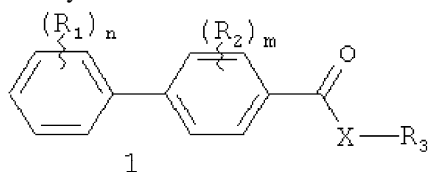
(54) USING 4-BIPHENYL CARBOXYLIC ACID DERIVATIVES AS ORGANIC MECHANOLUMINESCENT MATERIAL AND MECHANOLUMINESCENT COMPOSITION

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: disclosed are novel 4-biphenyl
carboxylic acid derivatives of formula 1

as an



organic mechanoluminescent material. Also disclosed
is a mechanoluminescent composition which contains
an effective amount of the mechanoluminescent
substance of formula 1 and a luminescent substance.

EFFECT: novel efficient mechanoluminescent
materials based on cheap and nontoxic organic
substances.

3 cl, 2 dwg, 1 tbl, 2 ex

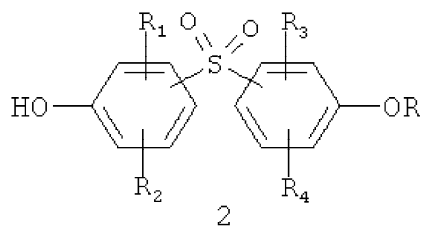
Изобретение относится к новым органическим материалам, способным генерировать световое излучение при механических воздействиях. Также изобретение относится к композициям, принцип работы которых заключается в преобразовании механической энергии в световую.

5 Явление механо- или триболюминесценции широко распространено - согласно литературным оценкам, около 50% кристаллических веществ способны к триболюминесценции [Walton, A.J. Adv. Phys. 1977, 26, 887-948]. На основе механолюминесцентных материалов могут быть созданы различные оптоэлектронные
10 устройства: сенсоры удара, трения, растяжения или давления [Nakayama, K.; Hashimoto, H. Wear 1995, 185, 183-188], детекторы разрушения материалов [I.C. Sage, N.J. Geddes, Triboluminescent damage sensors, патент США №5905260 от 18.05.1999; S.A.Mastro, V.K.Mathur, A.W.Jarett, Fiber optic composite damage sensor, патент США №6710328 от 23.03.2004] и др. Кроме того, триболюминесцентные материалы могут найти
15 применение в производстве товаров народного потребления, например спортивных мячей [J.Lee, H.J.Kim, H.G.Jeon, D.A.Snell, M.Ferris, Triboluminescent materials and golf balls made from such materials, патент США №7772315 от 10.08.2010], детских игрушек и полиграфических изделий [N.J.Geddes, I.C.Sage, C.F.Rozelaar, I.R.Mason, G.H.Bourhill, Triboluminescent materials in adhesive compositions for use in adhesive tape, международный
20 патент WO 02/062915 от 15.08.2002]. Очень низкая эффективность и малая стабильность свечения существующих триболюминесцентных материалов препятствует их широкому использованию.

Наиболее известными триболюминесцентными материалами являются
25 неорганические соединения на основе алюминатов, силикатов и алюмосиликатов, танталатов и ниобатов щелочноземельных и редкоземельных металлов (например, SrAl_2O_4 или $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, допированные европием) [M. Akiyama, Ch.-N. Xu, K. Nonaka, Mechanoluminescent material and process for producing the same, патент США №7258817 от 21.08.2007; J.S.Kim, K.S.Sohn, Mechanoluminescent (ML) paint employing urethane resin,
30 curing agent, and strontium aluminum oxide-base ML ceramic powder, патент KR №20070056850A от 04.06.2007], халькогенидных кристаллов, таких как ZnS , ZnTe , ZnCuS , активированные марганцем [7 - Ch.-N. Xu, M. Akiyama, W. Shi, Highly bright mechanoluminescence material and process for producing the same, патент США №7297295 от 20.11.2007] и другие. Механолюминесценцией, достаточно интенсивной для
35 практических приложений, обладают β -дикетонатные комплексы редкоземельных элементов, особенно европия [8 - V.Hall-Goulle, Triboluminescent lanthanide (III) complexes, патент США №6071632 от 06.06.2000; V.K.Mathur, J.L.Price, Color switchable stress-fracture sensor for damage control, патент США №7307702 от 11.12.2007; I.C.Sage, G.H.Bourhill, I.Oswald, Triboluminescent materials and devices, патент США №7270770 от 18.09.2007]. Однако известные механолюминофоры обладают рядом существенных
40 недостатков. Так, неорганические кристаллы весьма прочны и потому требуют приложения высоких нагрузок для активации механолюминесценции, которая часто сопровождается необратимым разрушением кристаллов и потерей
45 триболюминесцентных свойств. Комплексы редкоземельных металлов отличаются высокой стоимостью; все указанные материалы содержат в своем составе тяжелые металлы, вредные для человека и окружающей среды. Эффективность свечения
50 большинства триболюминесцентных веществ является очень низкой, и их люминесценция с трудом наблюдается невооруженным глазом.

Наиболее близким структурным прототипом защищаемых механолюминесцентных материалов являются описанные ранее соединения на основе

диоксидифенилсульфонов 2, проявляющих триболюминесцентные свойства [R.Kinishi, Triboluminescent molecular compound and method for emitting light thereof, патент Японии JP 2001131140 от 15.05.2001].



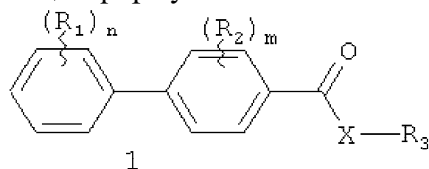
В опубликованных ранее работах отмечено, что эффективной можно считать механолюминесценцию, которая детектируется невооруженным глазом, адаптированным к полной темноте в течение 15 минут [10 - C.R.Hurt, N.McAvov, S.Bjorklund, N.Filipescu, Nature, 1966, 212, 179-180]. Основным преимуществом разработанных нами материалов является необычно высокая эффективность проявляемой ими триболюминесценции. Например, при измельчении или сдавливании этих веществ с помощью шпателя в стеклянной пробирке наблюдаются вспышки света, легко заметные даже при рассеянном солнечном свете. Видимая в темноте механолюминесценция соединений общей формулы 1 наблюдается при аккуратном встряхивании или даже простом пересыпании порошков этих веществ в стеклянной колбе или пробирке.

Сильное встряхивание круглодонной колбы на 250 мл с 15 граммами метилового эфира 4-бифенилкарбоновой кислоты 1a позволяет читать в темном помещении надписи, выполненные крупным шрифтом (60-80 пунктов), и видеть окружающие предметы. Яркость свечения колбы в этих условиях превышает 4 кд/м². Точная оценка затруднительна из-за неоднородностей свечения колбы с порошком, связанных с неравномерным распределением возникающей при встряхивании механической нагрузки. Характерным является также возникновение синих молниеподобных вспышек в объеме колбы при встряхивании порошка 1a.

Задачей заявляемого изобретения является создание новых эффективных механолюминесцентных материалов на основе недорогих и нетоксичных органических веществ.

Также задачей заявляемого изобретения является новая механолюминесцентная композиция, содержащая эффективное количество механолюминесцентного материала.

Поставленная задача решается производными 4-бифенилкарбоновой кислоты общей формулы 1:



45 где в общей формуле 1 X, R₁, R₂, R₃ обозначают, но не ограничиваются следующими определениями:

- X - кислород (O), сера (S) или остаток амина (NR); в последнем случае заместитель R - атом водорода (H), линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; алициклический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; ароматический или гетероароматический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода;

- R₁ и R₂ - независимо атом водорода (H); атом галогена (F, Cl, Br, I);

гидроксильная (ОН) или аминная (NH₂) группа; нитрогруппа (NO₂); линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; алициклический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; ароматический или гетероароматический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; R₁ и R₂ могут быть одинаковыми или разными; n может изменяться от 1 до 5, m может изменяться от 1 до 4;

- R₃ - линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; алициклический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; ароматический или гетероароматический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода, которые могут быть применены в качестве органического механолюминесцентного материала.

Также задача решается механолюминесцентной композицией, содержащей эффективное количество механолюминесцентного материала общей формулы 1 и люминесцентное вещество. Механолюминесцентная композиция может содержать от 0,01 до 99,99 вес.% механолюминесцентного материала и люминесцентное вещество - остальное.

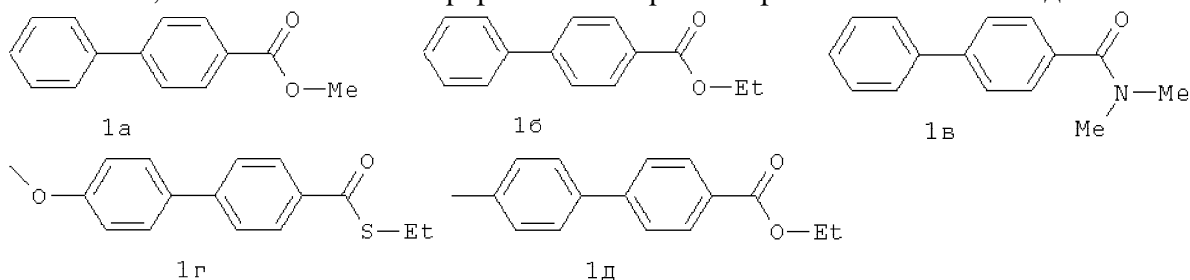
Важным свойством патентуемых материалов общей формулы 1 является стабильность люминесценции при длительном механическом воздействии. Так, периодическое встряхивание колбы с порошками веществ в течение нескольких недель не приводит к какому-либо снижению эффективности механолюминесценции, хотя при этом наблюдается сильное измельчение материала.

В данном изобретении защищается также использование соединений общей формулы 1 в смесях или иного рода комбинациях с одним или несколькими люминесцирующими соединениями. Высокоэффективный перенос энергии в таких системах позволяет контролируемым образом менять цветность и спектральные характеристики возникающего свечения (см. пример 2).

Заявляемое изобретение иллюстрируется, но никак не ограничивается следующими примерами.

Пример 1.

В качестве примеров механолюминесцентных материалов, соответствующих общей формуле 1, могут быть приведены метиловый эфир 4-бифенилкарбоновой кислоты 1а и этиловый эфир 4-бифенилкарбоновой кислоты 1б, N,N-диметиламид 4-бифенилкарбоновой кислоты 1в, этиловый эфир 4-метоксибифенилтиокарбоновой кислоты 1г, а также этиловый эфир 4-метилбифенилкарбоновой кислоты 1д.



Соединения 1а, 1б, 1д были получены из соответствующих бифенилкарбоновых кислот при кипячении с двадцатикратным избытком метилового (в случае соединения 1а) или этилового (в случае соединений 1б и 1д) в присутствии каталитического количества серной кислоты и очищены перекристаллизацией из соответствующего спирта. Состав полученных веществ установлен по данным элементного анализа, строение доказано методом спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³C. Чистота подтверждена хроматографически (высокоэффективная жидкостная хроматография).

на обращенной фазе C_{18} , элюент - метанол) и составила более 99%.

Соединение 1в было получено взаимодействием хлорангидрида 4-бифенилкарбоновой кислоты с диметиламином в присутствии триэтиламина в качестве основания. Продукт реакции очищен перекристаллизацией из метилового спирта.

Соединение 1г было получено из 4-метилбифенилкарбоновой кислоты и этантиола с помощью стандартного карбодиимидного метода (к раствору карбоновой кислоты и тиола в ацетонитриле прибавляли каталитическое количество 4-диметиламинопиридина, а затем небольшой избыток - 1,1 эквивалента - дициклогексилкарбодиимида в качестве реагента для образования тиоэфирной связи).

1а. 1H ЯМР спектр ($CDCl_3$, 300 МГц, δ , м. д.): 8,13 (м, 2H), 7,68-7,61 (м, 4H), 7,50-7,38 (м, 3H), 3,95 (с, 3H). Элементный анализ: С 79,01%, Н 5,73%.

1б. 1H ЯМР спектр ($CDCl_3$, 300 МГц, δ , м. д.): 8,14 (д, 2H), 7,64 (м, 4H), 7,47 (м, 2H), 7,40 (м, 1H), 4,43 (м, 2H), 1,44 (т, 3H). Элементный анализ: С 79,68%, Н 6,23%.

1в. 1H ЯМР спектр ($CDCl_3$, 300 МГц, δ , м. д.): 7,65-7,57 (м, 4H), 7,52-7,43 (м, 4H), 7,39-7,33 (м, 1H), 3,10 (с, 3H), 3,08 (с, 3H). Элементный анализ: С 80,11%, Н 6,59%, N 6,20%.

1г. 1H ЯМР спектр ($CDCl_3$, 300 МГц, δ , м. д.): 8,01-8,03 (м, 2H), 7,61-7,64 (м, 2H), 7,56-7,59 (м, 2H), 7,00-7,01 (м, 2H), 3,87 (с, 3H), 3,11 (м, 2H), 1,38 (т, 3H). Элементный анализ: С 70,31%, Н 6,05%.

1д. 1H ЯМР спектр ($CDCl_3$, 300 МГц, δ , м. д.): 8,10 (д, 2H), 7,62 (д, 2H), 7,52 (д, 2H), 7,26 (д, 2H), 4,40 (м, 2H), 2,39 (с, 3H), 1,41 (т, 3H). Элементный анализ: С 79,87%, Н 6,52%.

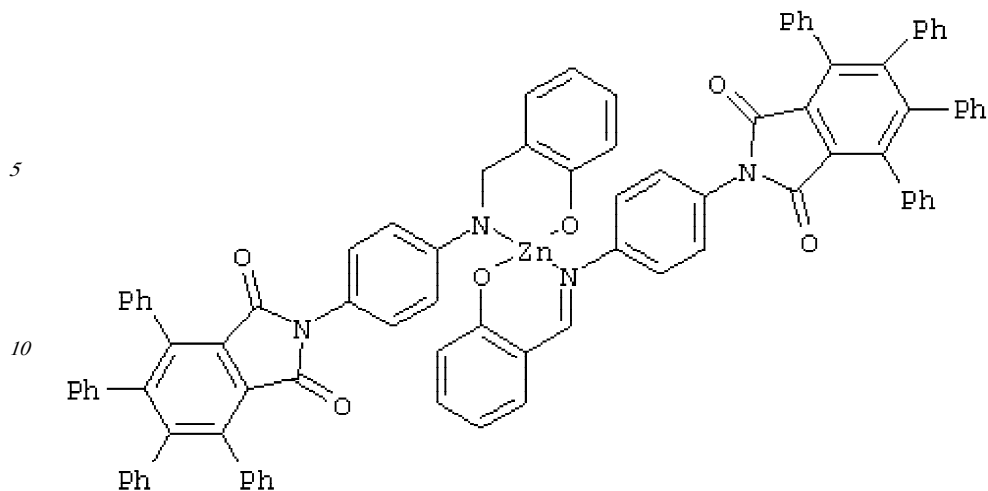
Соединения 1а-д являются триболоминесцентными (механолюминесцентными) веществами. Наиболее интенсивную механолюминесценцию показало соединение 1а, а относительные величины механолюминесценции соединений 1б-д приведены в таблице 1.

Спектры механолюминесценции (ML) и фотолюминесценции (PL, возбуждение на длине волны 290 нм) соединения 1а приведены на Фиг.1.

Соединение	Относительная интенсивность механолюминесценции в максимуме по сравнению с соединением 1а
1а	1
1б	0,6
1в	0,5
1г	1,1
1д	0,7

Пример 2.

К порошку соединения 1а, дающего сине-фиолетовую механолюминесценцию, прибавили 5-10 весовых процентов комплекса цинка 2, обладающего яркой желтовато-зеленой фотолюминесценцией с максимумом в спектре около 500 нм. Полученная смесь при встряхивании стала излучать желтовато-зеленый свет со спектральными характеристиками, идентичными спектру фотолюминесценции комплекса цинка. На Фиг.2 приведены спектры механолюминесценции соединения 1а, смеси соединения 1а и люминесцентного комплекса цинка, а также спектр фотолюминесценции комплекса цинка. В изученной системе происходит перенос энергии механолюминесценции 1а на комплекс цинка, который переизлучает ее в желто-зеленой области спектра.



Примером практического применения механолюминесценции защищаемых нами соединений общей формулы 1 является использование их в конструкции детской игрушки. Данная игрушка (погремушка) представляет собой сосуд из прозрачного стеклянного или полимерного материала, наполненный порошком механолюминесцентного вещества, например, соединения 1а. При встряхивании такой

игрушки наблюдается неравномерное свечение в объеме и на стенках сосуда, имитирующее звездный дождь или бенгальский огонь.

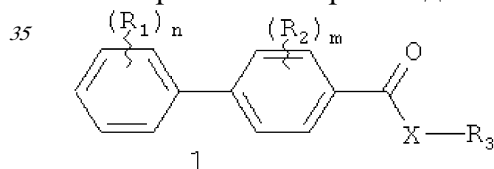
Наполнение игрушки смесью механолюминесцентного вещества с различными твердыми частицами (например, стеклянными, металлическими или пластиковыми

шариками, песком) повышает яркость свечения за счет усиления механических воздействий на светоизлучающий материал.

При использовании в качестве наполнителя в игрушке композиции соединения 1а и люминесцентного комплекса цинка, описанной в примере 2, наблюдалось желто-зеленая механолюминесценция. Возрастала также яркость свечения, что, вероятно,

Формула изобретения

1. Применение производных 4-бифенилкарбоновой кислоты общей формулы 1:



где в общей формуле 1 X, R₁, R₂, R₃ имеют следующие значения:

X - кислород (O), сера (S) или остаток амина (NR); в последнем случае заместитель R - атом водорода (H), линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; алициклический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; ароматический или гетероароматический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода;

R₁ и R₂ - независимо атом водорода (H); атом галогена (F, Cl, Br, I); гидроксильная (OH) или аминная (NH₂) группа; нитрогруппа (NO₂); линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; алициклический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; ароматический или гетероароматический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; R₁ и R₂ могут быть одинаковыми или разными;

n может изменяться от 1 до 5,

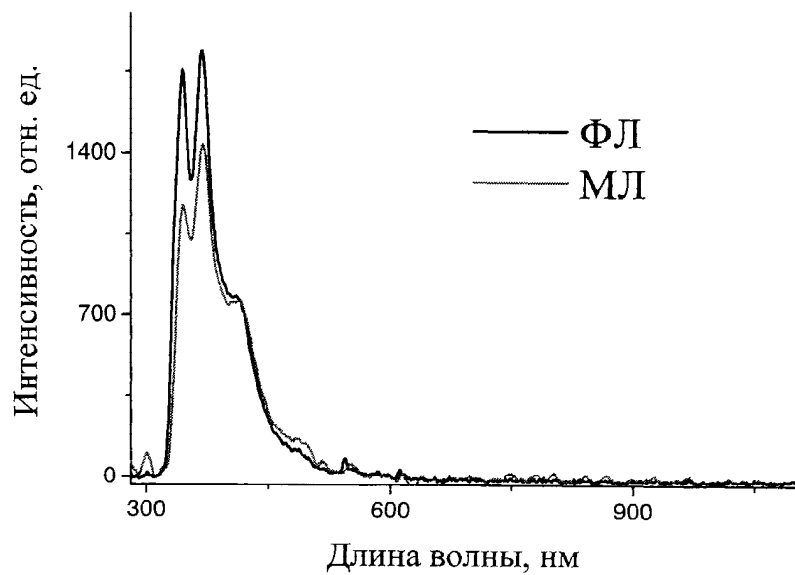
m может изменяться от 1 до 4;

R₃ - линейный или разветвленный алифатический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; алициклический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода; ароматический или гетероароматический радикал, содержащий от 1 до 30 атомов углерода,

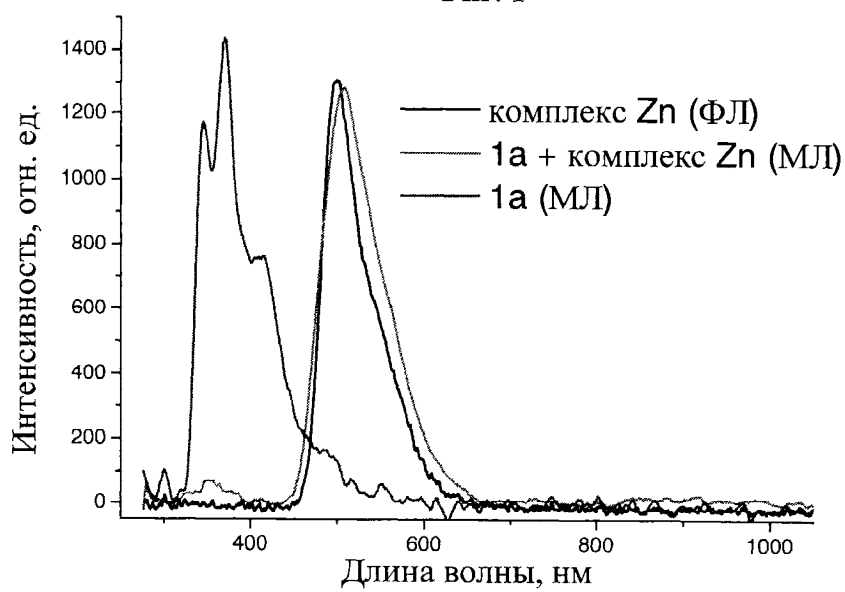
в качестве органического механолюминесцентного материала.

2. Механолюминесцентная композиция, содержащая эффективное количество механолюминесцентного материала общей формулы 1 по п.1 и люминесцентное вещество.

3. Механолюминесцентная композиция по п.2, содержащая от 0,01 до 99,99 вес.% механолюминесцентного материала и люминесцентное вещество - остальное.



Фиг. 1



Фиг. 2