



На правах рукописи

Комлев Игорь Витальевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И
ДРУГИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ
СВЕТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре органической химии химического факультета
ФГБОУ ВО «Московский педагогический государственный университет»

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Зык Николай Васильевич, профессор кафедры
органической химии Химического факультета
Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова

доктор химических наук
Семенов Виктор Владимирович, заведующий
лабораторией медицинской химии № 17 ФГБУН
«Институт органической химии имени
Н.Д. Зелинского» Российской академии наук
(ИОХ РАН)

доктор химических наук
Болотин Борис Маркович, заведующий лабораторией
органических люминофоров ФГУП
«Государственный научно-исследовательский
институт химических реактивов и особо чистых
химических веществ (ИРЕА)»

Ведущая организация: ФГБУН Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук
(ИНЭОС РАН)

Защита диссертации состоится 23 декабря 2016 г. в 11 часов на заседании
диссертационного совета Д 212.204.04 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047,
г. Москва, Миусская пл., д. 9, конференц-зал (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре
РХТУ им. Д.И. Менделеева и на официальном сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева.
Автореферат диссертации размещен на сайте РХТУ им. Д.И. Менделеева и на
официальном сайте ВАК.

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета

Д 212.204.04

Пожарская (Кондратова) Н.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Интенсивное развитие в последние десятилетия получили исследования по созданию новых органических функциональных материалов и соединений различного назначения, обусловленные практическим внедрением современных высоких технологий. Если назначение большинства функциональных соединений предопределено их отнесением к определенной эксплуатационной группе (светостабилизаторы, пеногасители, антикоррозионные присадки, антиоксиданты, теплоносители, флотирующие реагенты и т.д.), то в случае красителей произошло изменение понятия «краситель» как, прежде всего, красящего вещества. В новых высоких технологиях краситель становится одним из ответственных компонентов изделия, устройства или процесса, обеспечивающим его нормальное функционирование, то есть, краситель становится функциональным соединением. Особо важное место в исследованиях по синтезу, изучению свойств и возможностей практического использования занимают функциональные флуоресцирующие органические красители различного строения и предназначения.

Актуальность работы. Наибольшее распространение среди функциональных органических красителей получили люминесцирующие соединения (люминофоры, люминоры), обладающие свечением в различных спектральных диапазонах в результате поглощения энергии возбуждения (например, световой энергии). Молекулы органических люминофоров представляют собой сложноорганизованные структурные образования, содержащие в своем составе электронодонорный и электроноакцепторный участки и, как правило, развитую систему сопряженных связей, и при действии света радиационные переходы происходят с существенным перераспределением электронной плотности внутри молекулы. К функциональным красителям этого типа относятся полифениленовые углеводороды, производные пиранов (например, кумарины, дериваты красителя DCM), аминопроизводные нафталимидов и периинденонов. Интерес к таким структурам обусловлен их применением в качестве компонентов активных сред перестраиваемых лазеров, концентраторов солнечной энергии, ограничителей мощного оптического излучения, люминесцентных наборов для капиллярной дефектоскопии ответственных дета-

лей и материалов новой техники. Одним из основных стимулов развития синтетической химии этих соединений является возможность получения на их основе органических люминофоров с высокой эффективностью для светоизлучающих диодов широкого спектрального интервала, позволяющих решать задачи максимального энергосбережения. Вместе с тем, по-прежнему актуально получение фотостабильных эффективных люминесцирующих соединений, хорошо совместимых с различными органическими средами. Не менее востребованными являются синтез и разработка удобных и эффективных способов получения и других функциональных веществ и материалов – теплоносителей широкого рабочего диапазона для оптоэлектронных и световых приборов, светоустойчивых фильтрующих компонентов для органических сред различного назначения, светочувствительных соединений с малой дефектностью для литографии.

Цель работы. Разработка удобных методов синтеза и исследование спектрально-люминесцентных свойств новых флуоресцирующих веществ видимого спектрального диапазона на основе производных кумарина, 4*H*-пирона, нафталимида, перинафтинденонов различного строения, в том числе флуорофоров с фосфорильными и иминофосфорильными звеньями; исследование возможностей их практического применения. Отбор эффективных люминофоров среди синтезированных соединений с целью выявления перспективных лазерных красителей и компонентов люминесцентных материалов для капиллярного неразрушающего контроля. Выработка критериев отбора и целенаправленный поиск жидкостных соединений - хладагентов для световой, лазерной и электронной техники.

Научная новизна и практическая значимость работы. Синтезирован ряд новых интенсивно люминесцирующих соединений видимого спектрального диапазона (включая фосфорсодержащие) на основе синтетически доступных флуорофоров различного строения. Найдены удобные способы получения новых красителей. Для соединений, перспективных для практического применения, реализовано несколько синтетических схем. Предложенное нами использование при молекулярном дизайне новых флуоресцентных красителей методов и приемов фосфорорганической химии с целью увеличения фотостойкости веществ и улучшения

совместимости с различными средами было, несомненно, новым и нетрадиционным. Для синтеза некоторых известных лазерных красителей использованы новые оригинальные однореакторные технологии. Детально исследованы спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных соединений, выявлены закономерности, связывающие оптические свойства красителей с их структурными особенностями, типом и физико-химическими свойствами среды. Изучены физико-химические процессы, происходящие в органических жидкостях под действием мощных потоков световой энергии. Концептуальные положения этой части работы использованы в лазерных технологиях получения биосовместимых нанокompозитных материалов и лазерной сварки биологических тканей. Создан ассортимент охлаждающих жидкостей для лазерной, световой и электронной техники; разработаны флуоресцентные пенетранты для капиллярного контроля..

Личный вклад соискателя состоит в выборе направления исследований, личном участии в научных экспериментах, обработке и интерпретации полученных данных, обсуждении и написании публикаций по материалам исследований и личном представлении докладов на конференциях различного уровня.

Апробация работы. О результатах работы сообщалось на II Всероссийской конференции «Фотоника и информационная оптика» (Москва, 2013 г.); VII Всесоюзной конференции по химии фосфорорганических соединений (Ленинград, 1982 г.); Международной научной конференции "Chemichromics' 97 - Color Change and Functional Dyes" (Манчестер, Великобритания); Международной конференции "Lasers and Electro-Optics-Europe: CLEO/Europe'98" (Глазго, Великобритания); XI-XXIII Международных научно-технических конференциях "Лазеры в науке, технике, медицине" (Сочи, 2000-2012 г.г.); X Европейской конференции по неразрушающему контролю (Москва, 2010 г.) и др.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии химического факультета МПГУ. Материалы диссертационного исследования изложены в 27 статьях (журналы из списка ВАК), 1 авторском свидетельстве СССР, 5 патентах РФ, 54 публикациях в тезисах и сборниках.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 426 страницах, состоит из введения, десяти разделов, где обсуждаются результаты работы, экспериментальной части и выводов; содержит 96 рисунков и 54 таблицы. Список цитируемых публикаций включает 991 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Фосфорилированные производные оксибензофенонов

Были изучены фосфорилированные производные орто- и пара-оксибензофенонов в плане поиска новых эффективных антиоксидантов для органических материалов и компонентов жидкостных теплоносителей для лазеров, фильтрующих УФ излучение ламп накачки. Так, был синтезирован ряд производных пара-оксибензофенона, содержащих остатки циклических эфиров фосфористой кислоты и некоторых эфиров фосфорной и фосфоновой кислот (схема 1).

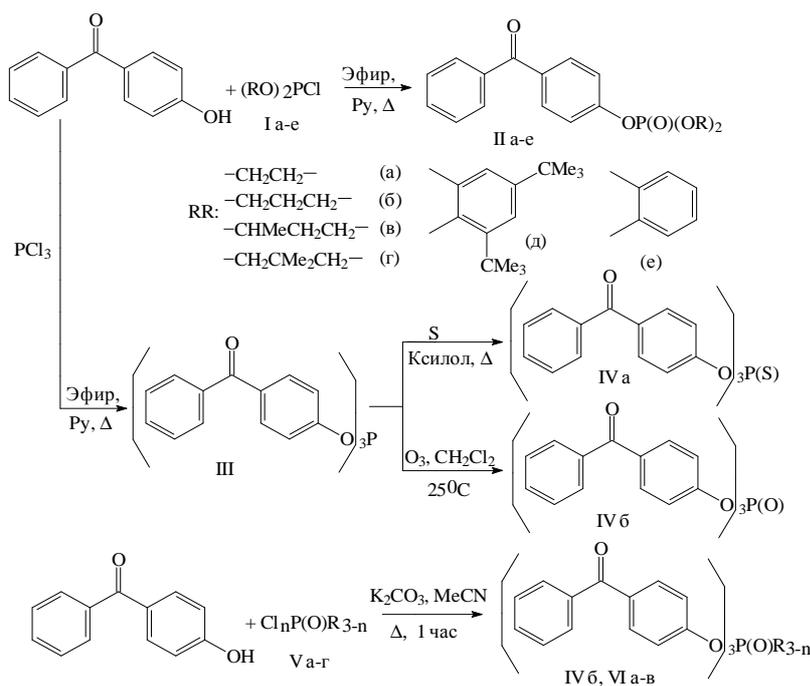


Схема 1

В продолжение исследования были синтезированы фосфаты оксибензофенонов, содержащих одну или две орто-гидроксильные группы. Были опробованы два варианта получения соединений **VIII** - взаимодействием 2,4-диоксибензофенона с хлорфосфатами (**VII**) в ацетонитриле в присутствии безводного поташа (метод А) и реакция соответствующего моноватриевого производного 2,4-диоксибензофенона с (**VII**) в бензоле (метод Б). Методами (А) и (Б) получены так-

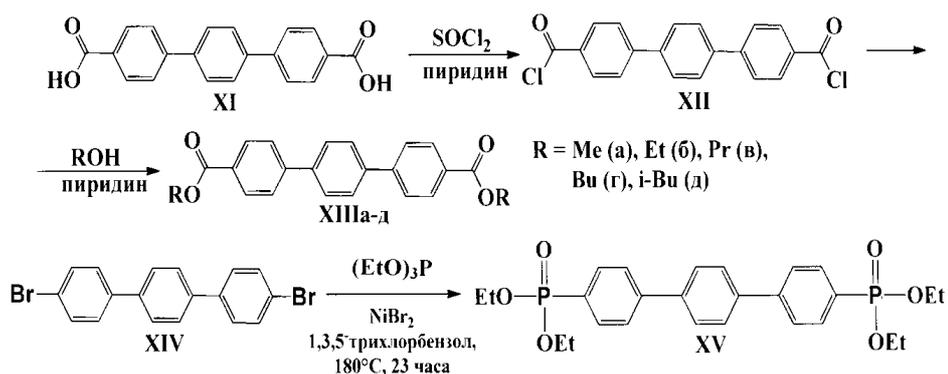
Создан универсальный УФ фильтр на основе растворов смесей ТОБФ и его дериватов с фосфорсодержащими абсорберами УФ излучения типа **IX** в предложенном нами теплоносителе – диметилди(изо-амилокси)силане (ДМДИОС).

2. Новые лазерные красители коротковолнового спектрального диапазона на основе производных пара-терфенила и 8-азабензопиранонов

Среди коротковолновых лазерных красителей спектра наибольшее распространение получили пара-олигофенилены (терфенил, кватерфенил и их производные). Однако, их применение значительно ограничено их низкой растворимостью в растворителях, используемых для лазерной техники.

Нами предложено для повышения растворимости вводить в пара-положения *p*-терфенила полярные карбалкоксильные или фосфонатные группировки. Синтезы новых соединений были осуществлены по схеме 3.

Схема 3



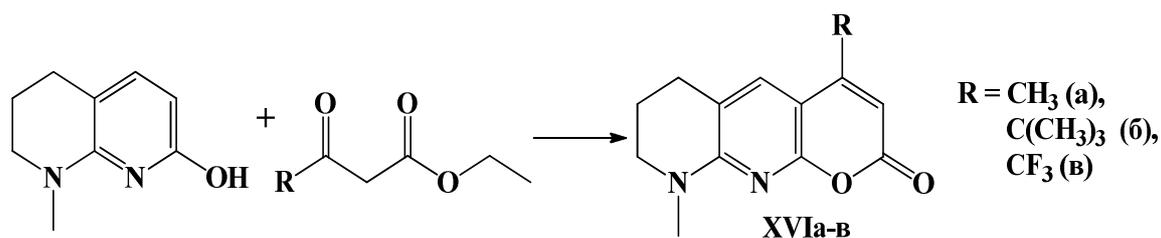
Основные физико-химические свойства новых красителей **XIII** и **XV**, в сравнении с пара-терфенилом (РТР) приведены ниже в таблице 1.

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики *p*-терфенила (РТР) и его производных **XIIIa-d** и **XV** в этаноле.

Краситель	Брутто-формула	Мол. масса	Т.пл., °С (лит.)	$\lambda_{\text{полн. макс.}}^{\text{нм}}$	$\lambda_{\text{фл. макс.}}^{\text{нм}}$	Кв. выход фл. Φ_F
РТР	C ₁₈ H ₁₄	230.31	212-213 (Fluka)	280	343	0.92
XIIIa	C ₂₂ H ₁₈ O ₄	346.38	316.5 (316 [151])	293	360	0.88
XIIIб	C ₂₄ H ₂₂ O ₄	374.43	324-325 (>320 [152])	н/р	н/р	-
XIIIв	C ₂₆ H ₂₆ O ₄	402.49	122-123 (123 [153])	309	372	0.89
XIIIг	C ₂₈ H ₃₀ O ₄	430.54	96-97	310	373	0.92
XIIIд	C ₂₈ H ₃₀ O ₄	430.54	79-80	309	373	0.96
XV	C ₂₆ H ₃₂ O ₆ P ₂	502.48	масло	288	351	<0.1

Достигнута растворимость в этаноле и полимерных материалах (до $5 \cdot 10^{-4}$ М/л); кроме того, максимум длинноволнового поглощения приходится почти на максимум излучения эксиплексного ХеСл-лазера; **XIIIд** обладает и наилучшими генерационными характеристиками (к.п.д. в этаноле достигает 51%).

Новые интенсивно флуоресцирующие красители сине-зеленого свечения **XVIa-в** были получены нами на основе 7-гидрокси-1-метил-1,2,3,4-тетрагидронафтиридина.



Соединения **XVIa-в** имели высокий квантовый выход флуоресценции и значительный к.п.д. генерации не только в различных органических растворителях и полимерных средах, но даже в воде (табл. 2).

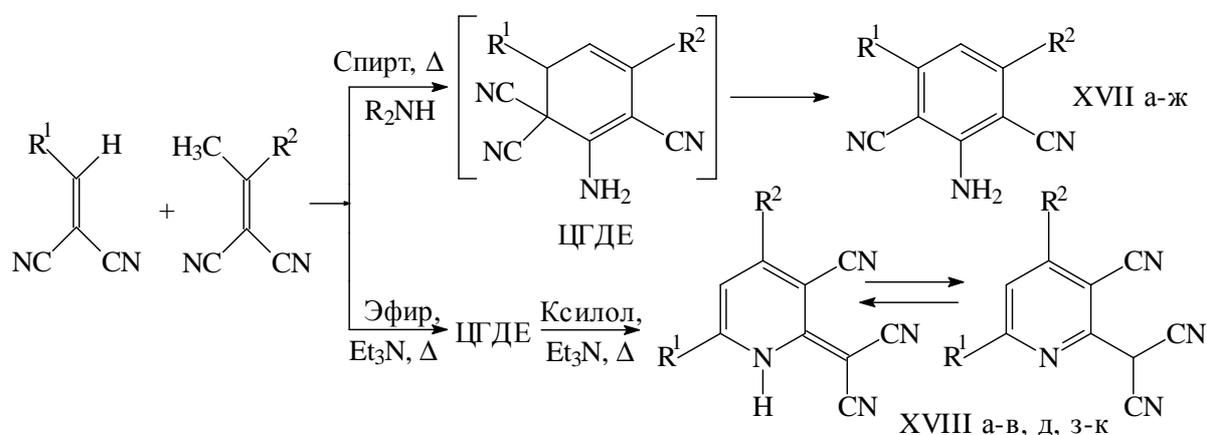
Таблица 2. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики красителей **XVIa-в** (накачка ХеСл-лазером, $\lambda = 308$ нм, $C = 2$ мМ/л)

Краситель	Т.пл., °С	Выход, %	Растворитель	$\lambda_{\text{погл макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Кв. выход фл. Ф _Ф	Ресурс, МДж/л	К.п.д. ген., %
Кумарин 2	168-170		Этанол	365	433	0.84	0.09	20
XVIa	223-224	91	Этанол	370	432	0.85	0.13	30
			Этанол:вода (1:1)	372	434	0.91		
			Вода	381	442	0.91		
XVIб	183-184	72	Этанол	375	438	0.90	0.18	22
			Этанол:вода (1:1)	378	443	0.92		
			Вода	382	456	0.82		
XVIв	176-177	94	Этанол	397	480	0.85	0.82	34
			Этанол:вода (1:1)	401	488	0.68		
			Вода	403	500	0.58		

Введение трифторметильной группы в 4 положение синтезированных **XVIa-в** привело к батофлорному сдвигу максимума флуоресценции до 480 нм (табл. 2) с одновременным увеличением фотостабильности.

3. Синтез, оптофизические характеристики и аспекты практического применения 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов и 3-циано-2-дицианометил-4,6-диарилпиридинов

С целью поиска новых люминесцирующих соединений и исследования их оптофизических свойств нами был изучен ряд продуктов циклизации непредельных производных малондинитрила, замещенных арильными или гетарильными заместителями. Синтез соединений был проведен известным образом (схема 4), несколько веществ типа XVIII получены впервые. Схема 4



Ожидалось, что синтезированные вещества с развернутой системой сопряжения могут обладать флуоресцентными свойствами. Действительно, в сравнении с незамещенными цианоанилинами, излучающими в УФ диапазоне спектра, расширение систем сопряженных связей привело к тому, что красители XVII люминесцируют в сине-фиолетовой спектральной области. В случае соединений XVIII, в сравнении с интенсивно флуоресцирующими 2-оксо-3-циано-4,6-диарилпиридинами, происходила фактическая потеря люминесцентных свойств, в силу этого электронные спектры и люминесцентные характеристики изучались на красителях типа XVII – замещенных дицианоанилинах.

Соединения XVIIa-ж обладают фиолетово – голубой флуоресценцией в растворах при комнатной температуре, а в твердых матрицах при 77⁰ К также и фосфоресценцией (см. ниже табл. 3).

В ходе дальнейшего исследования XVII и XVIII было установлено, что они обладают свойствами светочувствительных компонентов в фотолитографии-

ческих процессах, которые применяются в электронной промышленности для получения защитных рельефов (изготовление микросхем, плат печатного монтажа, селективных покрытий печатных кабелей и т.д.).

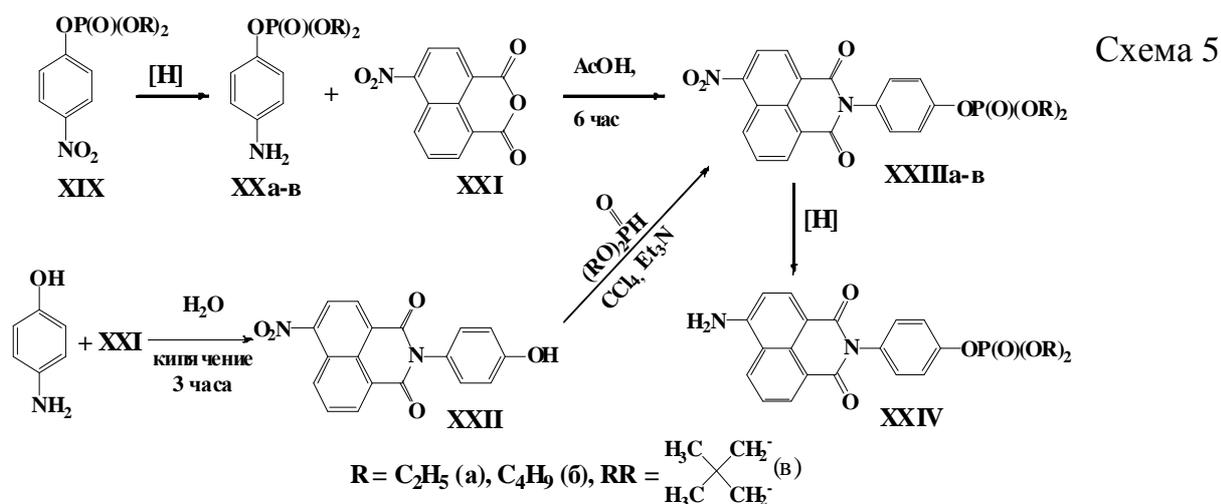
Таблица 3. Спектрально-люминесцентные свойства замещенных дицианоанилинов в растворителях различной полярности

XVII	Поглощение $\lambda_{\text{макс}}$, нм			Флуоресценция $\lambda_{\text{макс}}$, нм			Кв.выход фл. (EtOH)
	этанол	толуол	ДМДИОС	этанол	толуол	ДМДИОС	
а	365	363	360	430	420	400	0.30
б	365	362	360	430	420	400	0.35
в	365	363	360	430	420	400	0.37
г	365	363	360	432	421	401	0.07
д	365	363	360	440	429	405	0.40
е	369	364	362	436	430	410	0.32
ж	370	365	362	437	431	410	0.05

Испытания соединений XVIII, в сравнении с известными фоторезистами, показали, что они более технологичны, характеризуются меньшей дефектностью (1-2 деф/см²), лучшим разрешением и позволяют реализовать полностью «сухой» вакуумный цикл (нанесение, экспонирование, проявление и травление).

4. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства фосфорилированных производных 4-амино-N-фенилнафталимида

С целью изучения влияния различных фосфорсодержащих фрагментов на систему сопряжения в молекулах известного флуорофора 4-амино-N-фенилнафталимида (АФНИ) осуществлен синтез и исследованы спектрально-люминесцентные свойства его новых фосфорсодержащих производных. Известно, что в ряде случаев введение в молекулы красителей фосфорсодержащей группировки приводило к увеличению их термо- и фотостабильности и совместимости с различными органическими средами. Синтезы новых соединений произведены двумя способами по приведенной ниже схеме 5. Строение хроматографически чистых новых красителей подтверждено данными элементного анализа ИК, ЯМР и масс-спектров. В ИК спектрах соответствующих нитро- и аминафталимидов обнаруживаются интенсивные полосы поглощения характеристичных групп NH₂, NO₂, CONPhCO, P=O, P-O-C.



При этом в аминсоединениях **XXIVa-в** по мере удлинения и разветвления радикалов в фосфорной группировке наблюдается смещение $\nu(C=O)$ CONPhCO в низкочастотную область с одновременным увеличением частоты $\nu(P=O)$, что указывает на нарушение копланарности сопряженной системы.

Спектрально-люминесцентные свойства синтезированных красителей приведены в таблице 4 в сравнении с АФНИ и 4-амино-N-(4-гидрокси-фенил)нафталимидом (АОФНИ)

Таблица 4. Оптофизические свойства нафталимидов в этаноле при 25°C

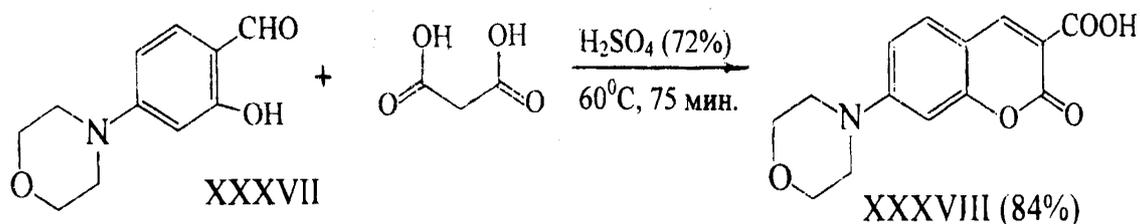
	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$\epsilon / 10^4$, л/М*см	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Φ_F
АФНИ	430	1.46	535	0.44
АОФНИ	428	1.44	530	0.42
XXIVa	430	1.40	535	0.31
XXIVб	430	1.53	535	0.41
XXIVв	436	1.19	535	0.38

Важной особенностью фосфорсодержащих красителей **XXIV** является более высокая фотоустойчивость (в 1,4-1,5 раза, в сравнении с АФНИ), увеличивающая, тем самым, срок эксплуатации световых и лазерных устройств.

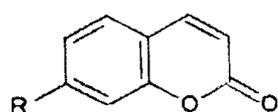
5. Кумариновые красители видимого спектрального диапазона

Среди лазерных красителей важное место занимают кумариновые соединения. К сожалению, практически отсутствуют препаративные методики получения этих

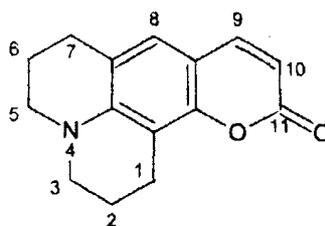
красителей, а имеющиеся данные, в основном, сосредоточены в патентной литературе; описанные синтезы часто малорезультативны и плохо воспроизводимы, соединения не охарактеризованы. На первом этапе исследования кумариновых люминофоров были отработаны условия получения известных красителей с карбоксильной и бензотиазолильной группировками в 3 положении молекулы кумарина; для последней группы соединений после экспериментальной проверки существующих способов был предложен однореакторный вариант трехкомпонентной реакции, обеспечивающий высокий (>85%) выход целевых продуктов и рекордные коэффициенты молярной экстинкции. Карбалкоксипроизводные кумаринов нередко используют для получения путем щелочного гидролиза других флуоресцирующих красителей - 7-замещенных кумарин-3-карбоновых кислот. Нами предложен более эффективный способ синтеза этих флуорофоров из замещенных салициловых альдегидов и малоновой кислоты при нагревании (1-2 часа) в разбавленной H_2SO_4 (72-74%). Предложенный способ синтеза 7-замещенных 3-карбоксихумаринов показан на примере синтеза красителя XXXVIII:



При более жестких условиях проведения реакции (продолжительный нагрев или более высокая температура) интенсивное декарбоксилирование приводило к 3,4-незамещенным кумаринам, среди которых **XLVI** - лазерный краситель LD 490:

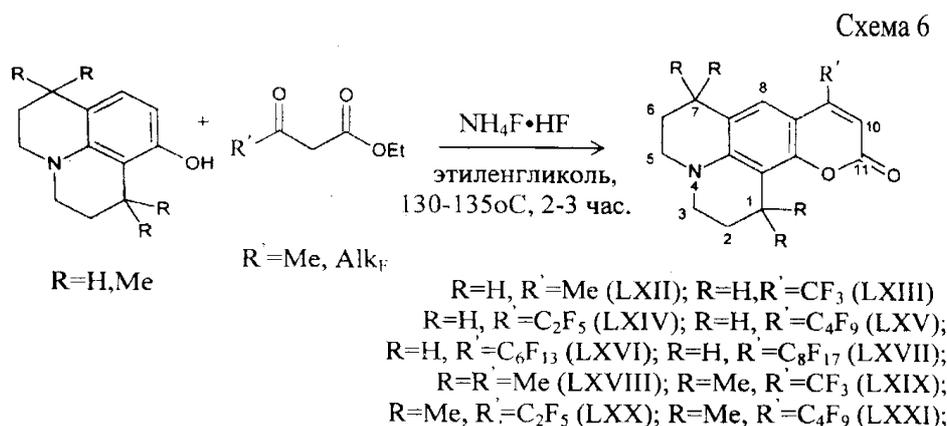


- R = OH (XLII)
- R = OCH₃ (XLIII)
- R = NEt₂ (XLIV)
- R = 4-морфолинил (XLV)



LD490(XLVI),
Кумарин С6Н

Разработаны условия синтеза устойчивых кумариновых красителей с 4-перфторалкильной группировкой и различными вариантами замещения, синтезированы по схеме реакции Пехмана как известные лазерные красители, так и группа неопи- санных флуорофоров подобного типа (см. схему 6):



Большая группа новых кумариновых флуорофоров была синтезирована с использованием новых исходных ключевых соединений-аналогов ацетоуксусного эфира и мета-аминофенола. В качестве одного из вариантов увеличения фотостабильности кумаринов нами было использовано введение в молекулы в 3 или 4 положения вместо метильной более устойчивой к окислению изопропильной группы (см. рис. 2). Один из лучших красителей этого диапазона по фотостойкости и лазерной активности – хинолизинокумарин **CVI**.

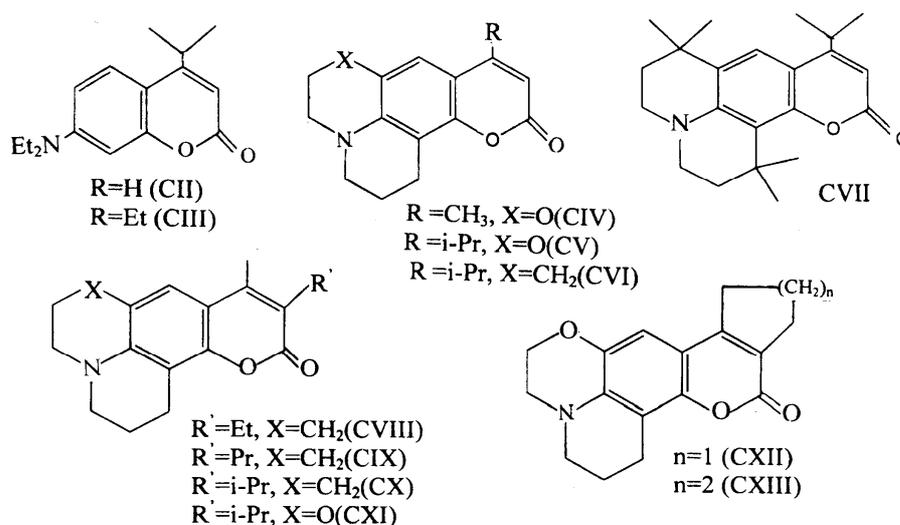


Рисунок 2. Структуры 7-аминокумариновых красителей с 3- или 4-изопропильным заместителем и их метильные аналоги.

Были синтезированы и исследованы также новые функционально замещенные гидразоны 3-формил - и 3-ацетил-7-аминокумаринов (схема 7) и близкие по структуре гидразиды кумарин-3-карбоновых кислот, в том числе фосфорилированные производные различных типов (схемы 8 и 9).

Схема 7

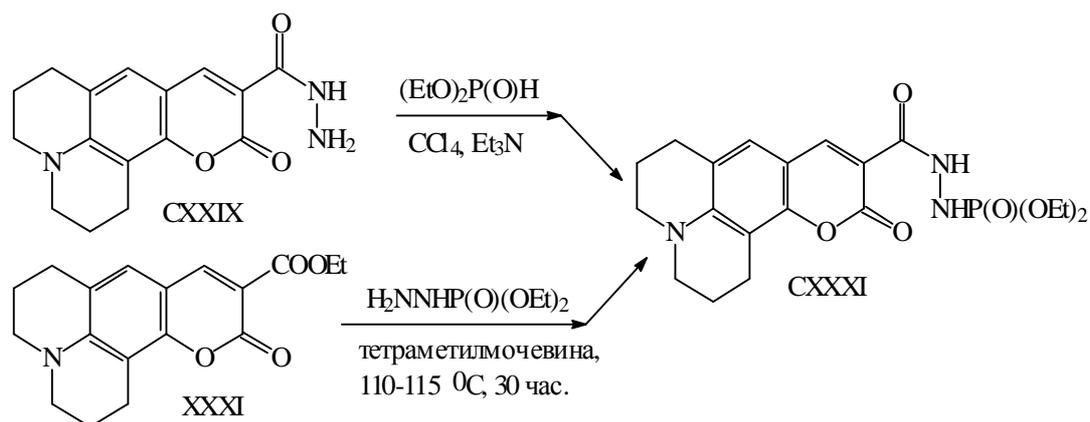
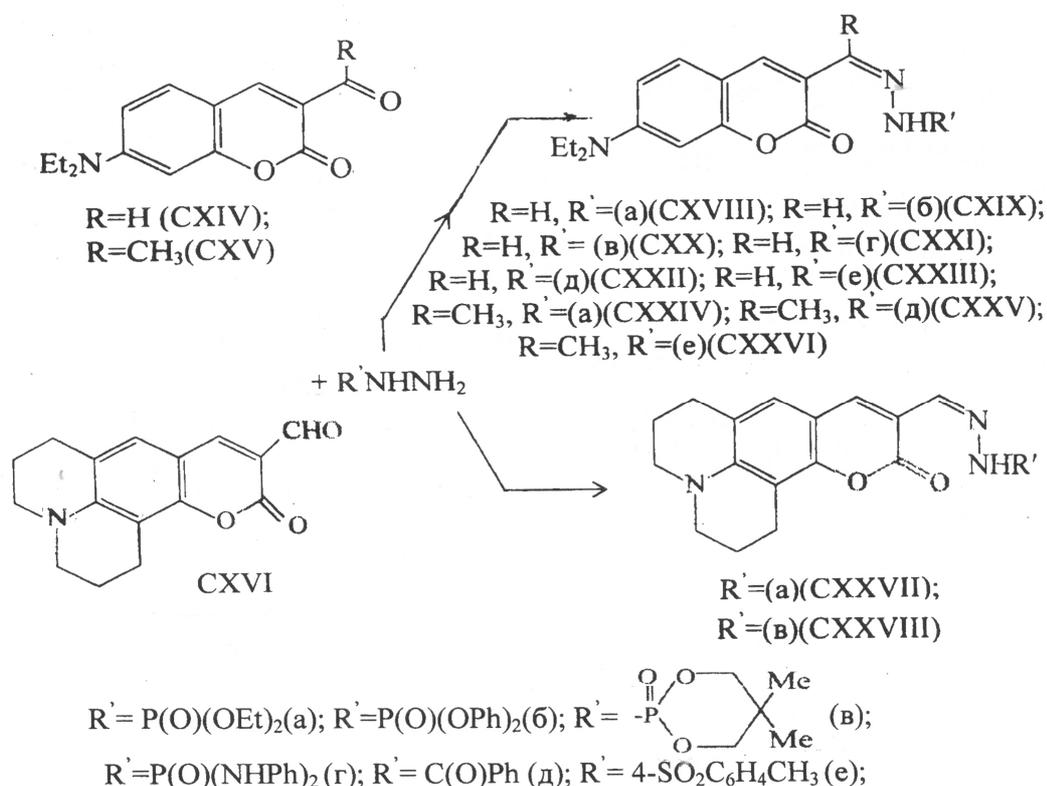


Схема 8

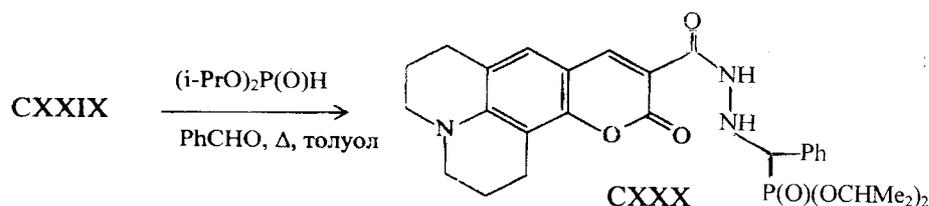
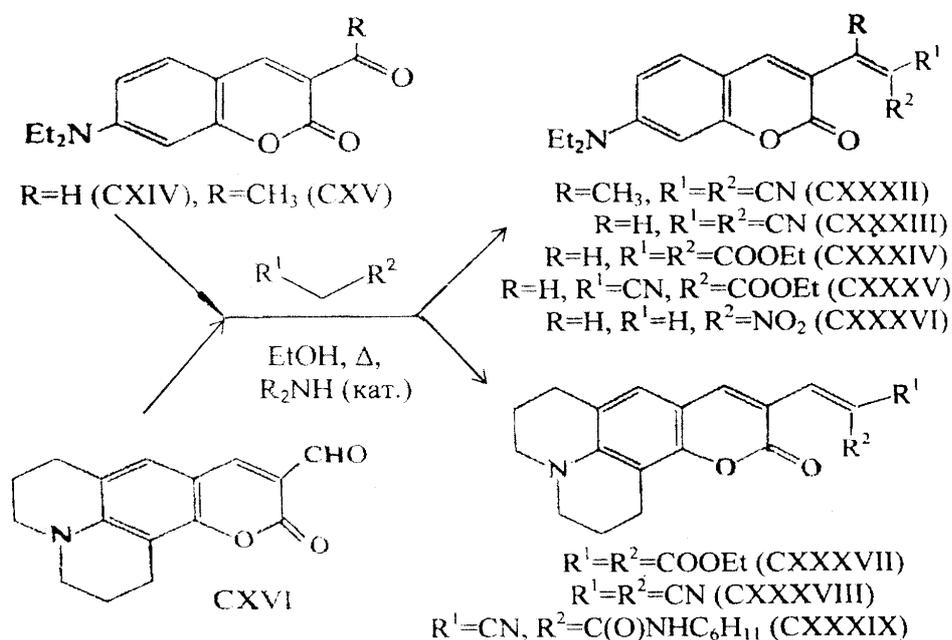


Схема 9

На основе формилкумаринов CXIV и CXVI была получена группа мономети-

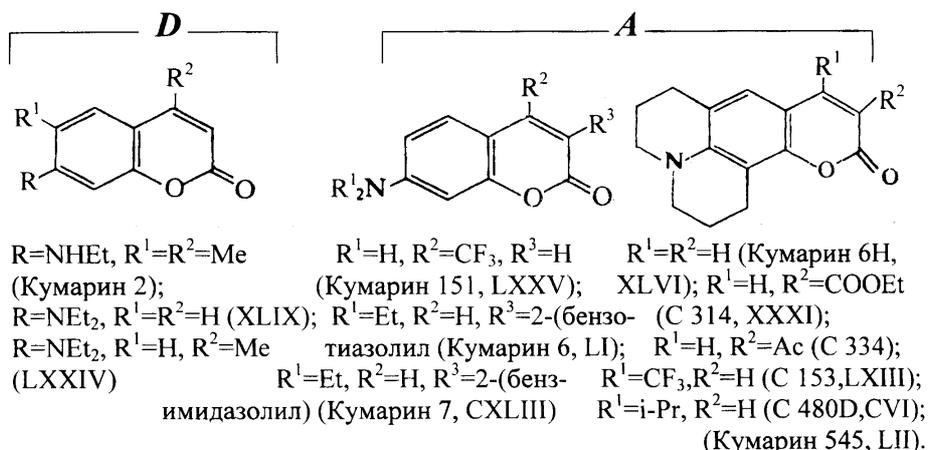
новых соединений, некоторые из которых принадлежат к красителям красного спектрального диапазона с высоким к.п.д. генерации:



Строение всех синтезированных кумариновых красителей подтверждено ИК, ЯМР и масс-спектрами, чистота и индивидуальность соединений доказана данными ТСХ в нескольких элюирующих системах; для хинолизинокумариновых красителей **XLVI** и **LXII** впервые проведено рентгеноструктурное исследование.

Для группы синтезированных кумариновых флуорофоров изучено влияние молекулярной структуры красителей на спектрально-люминесцентные характеристики их кислотно-основных форм. Установлено, что сдвиг протолитического равновесия между основным и возбужденным состояниями красителей увеличивается с усилением электронодонорности заместителей в 3 и 4 положениях; рекомендованы для практического использования в качестве перспективных активных сред с расширенным спектром вынужденного излучения растворы нескольких изученных красителей кумаринового ряда. Индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения в смеси флуоресцирующих красителей, применяемый в лазерной технике для расширения диапазона генерации, был использован нами при составлении смесей флуорофоров для современной световой технологии обнаружения микродефектов важных узлов и деталей - флуоресцентной капиллярной дефектоскопии. Структуры чаще всего используемых на практике

красителей для пар донор-акцептор (**D - A**) приведены ниже:



Исследования в этой области уже сейчас имеют реальный практический выход; поставки на заводы России ближнего зарубежья комплектов дефектоскопических материалов, разработанных нами, превышают 5 т/год.

6. Новые флуоресцирующие производные мероцианиновых красителей, содержащие фосфонатные и иминофосфиновые группировки.

Синтез новых красителей был осуществлен на основе нескольких распространенных флуорофоров, аминопроизводных перинафтинденонов - 4-амино-N-фенилнафталимида (АФНИ), 3-аминобензантрона (АБ), 6-аминофеналенона (АФ).

Для их получения, в основном, были использованы реакции Кабачника-Филдса и Аппеля. Различные способы введения фосфорсодержащей группировки отражены на схеме 11 на примере исходных люминофоров АФНИ, АБ и АФ.

Выявлены синтетические особенности получения отдельных типов красителей по различным вариантам. Так, синтез новых флуорофоров-фосфонатов был осуществлен взаимодействием исходных красителей с кислыми фосфитами различного строения (для синтеза красителя **CLX** использовали кислый дибутилфосфинит), арилальдегидами с различными вариантами замещения, параформом и алициклическими кетонами. Как правило, реакции проводили в избытке (до 45%) диалкилфосфита путем 2-3-часового нагревания до 130-140⁰ С при перемешивании. Некоторые фосфонатные дериваты 3-аминобензантрона получены при кипячении компонентов смеси в диоксане; для производных феналенона чаще использовали ксилол. Для синтеза красителей с иминофосфорильным звеном была задействована

схема Аппеля(А), ранее не применявшаяся для синтеза флуорофоров.

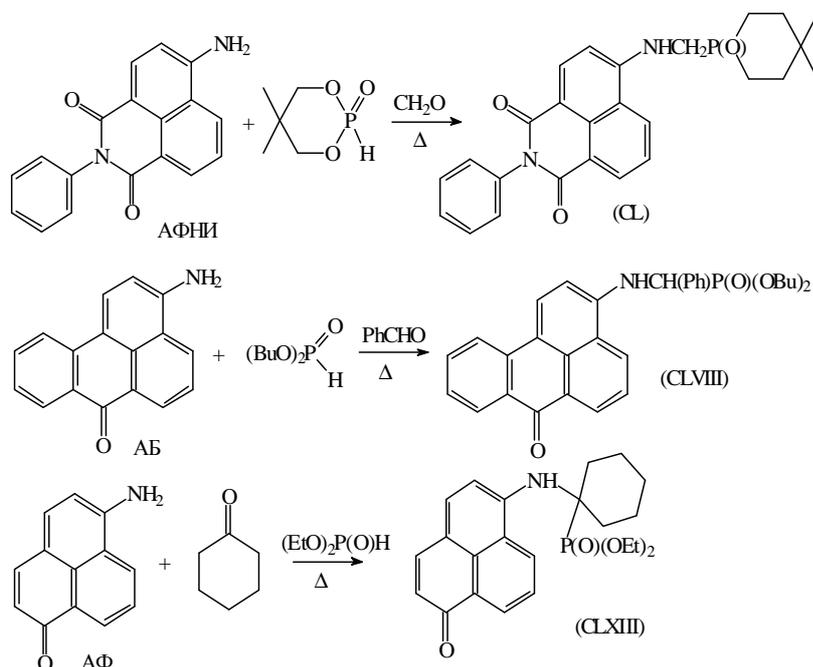


Схема 10

Для подтверждения структуры красителей ряд соединений был синтезирован по известной схеме Хорнера-Одигера (Б), хорошо отработанной на различных аминопроизводных арил - и гетарильных соединений и триарилфосфинах. Для синтеза флуоресцирующих фосфазосоединений по схемам (А) и (Б), ввиду низкой основности аминогрупп в исходных красителях, требовались довольно жесткие режимы (кипячение в хлорированных бензолах); схема Штаудингера (В) позволяет результативно получать эти люминофоры и в более мягких условиях.

В спектрах ЯМР ^{31}P для красителей с трифенилфосфиниминовым звеном наблюдались одиночные сигналы, характерные для фосфазоариллов (7-11 м. д.), а для фосфонатных красителей - синглеты при 19-28 м. д.

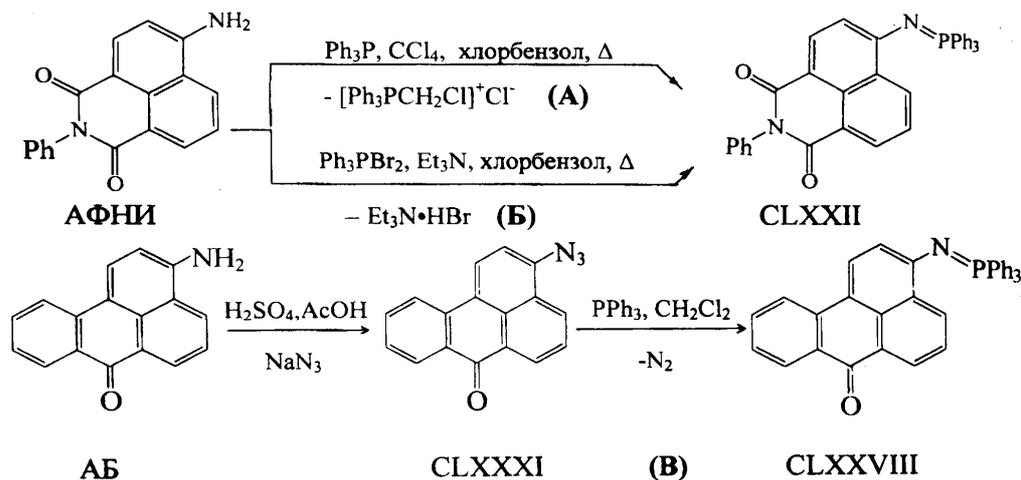


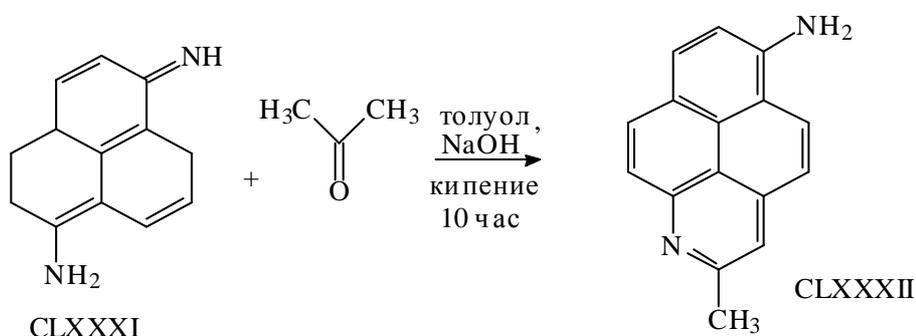
Схема 11

В электронных спектрах синтезированных соединений отмечен длинноволновый сдвиг абсорбционного и эмиссионного максимумов, связанный с электронной природой донорного фрагмента, особенно иминофосфиновой группировки, которая принадлежит к одному из самых сильных донорных заместителей. Длинноволновое смещение полос поглощения и флуоресценции наблюдается и при переходе от малополярного толуола к более полярным средам. Квантовый выход флуоресценции Φ_F для фосфорилированных производных во всех исследованных растворителях выше, чем для исходных люминофоров; вероятно, это связано со стерическим эффектом объемных фосфорсодержащих группировок, снижающих ротационную подвижность аминогруппы, что значительно уменьшает вероятность безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения. Для иминофосфиновых красителей может дополнительно сказываться влияние специфики связи P=N, образованной с участием неподеленной электронной пары атомов азота. Все новые флуорофоры, особенно красители красного спектрального диапазона на основе периинденонов АБ и АФ, имели значительное (до 140 нм) смещение Стокса (особенно в полярных средах)- очень желательное свойство для генерации лазерного излучения. Для производных **CLI**, **CLII**, **CLVIII**, **CLXIII-CLXV**, **CLXVII-CLXIX** наблюдалось увеличение фотостабильности примерно вдвое по отношению к исходным соединениям и другим типам красителей, что может быть связано как с индукционным эффектом арильного заместителя, так и с его стерическим влиянием. Были проведены сравнительные исследования лазерной активности синтезированных флуорофоров с фосфорсодержащими фрагментами при накачке излучением третьей ($\lambda=355$ нм) или второй ($\lambda=532$ нм) гармоник Nd-лазера, в зависимости от расположения абсорбционных полос изучаемого красителя. Результаты исследований показали, что введение фосфорсодержащих группировок в состав молекул люминофоров позволяет получить эффективные по генерационной активности соединения как для зеленого, так и для красного диапазонов спектра. Так, красители **CLI**, **CLII** в 1,7-2 раза превышают по к.п.д. Кумарин 535 и Уранин; **CLVIII**, **CLXII** сравнимы с DCM и активнее Оксазина 9, а флуоро-

форы **CLXI**, **CLXIII-CLXV**, **CLXVIII**, **CLXIX** обладают сходной лазерной активностью с Родамином 101 или даже ее превосходят.

7. Синтез, исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик 1-аза-2-метил-6-аминопирена и его протолитических форм.

В продолжение исследований по химии флуорофоров на основе производных феналена, был осуществлен синтез нового красителя - 1-аза-2-метил-6-аминопирена (**CLXXXII**), который был проведен при многочасовом кипячении основания 6-аминофеналенимина **CLXXXI** в избытке равнодольной смеси ацетон-толуол (схема 12).



Предполагаемый механизм реакции включает, по-видимому, N-алкилирование аминогруппы **CLXXXI**, сопровождающееся нуклеофильным присоединением электронообогащённой енольной формы ацетона по 7^{-му} углеродному атому феналенимина с образованием циклического гемиацетала. Последующая потеря молекулы воды и аэробное окисление, сопровождающееся миграцией протона к фрагменту имина, приводили к целевому соединению.

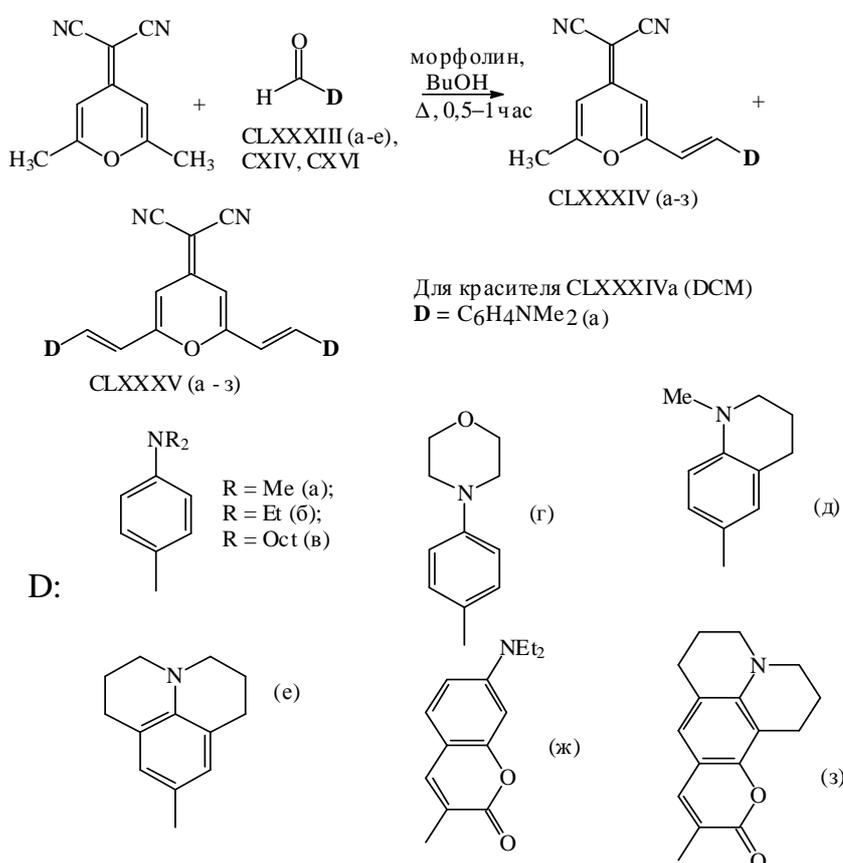
Наличие в молекуле красителя **CLXXXII** двух протоноакцепторных участков (пиридиновый фрагмент и аминогруппа), позволяет говорить о существовании в растворах **CLXXXII** нескольких протолитических форм – нейтральной (**НФ**), моно- и дипротонированной (**МПФ** и **ДПФ**). При протонировании **CLXXXII** в водных растворах наблюдается превалирование монокатионной формы **МПФ** с максимумом поглощения при 483 нм; в этаноле выше содержание нейтральной формы (**НФ**) с максимумом поглощения при 416 нм.

При варьировании соотношения воды и этанола в растворах происходят изменения интенсивности полос поглощения нейтральной и протонированной моле-

кулы; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{Фл}}$ для растворов в воде (525 нм) и в спирте (475 нм) относятся, соответственно, к **МПФ** и нейтральной молекуле. Как монопротонированная, так и нейтральная формы красителя **CLXXXII** обладают интенсивной флуоресценцией. Так, квантовый выход флуоресценции для **НФ** в этаноле $\Phi_F = 0.83$; для **МПФ** - еще выше $\Phi_F = 0.87$, при этом у монокатиона установлены более высокая лазерная активность и большая фотостабильность. Свойство **CLXXXII** реагировать на кислотность среды делает возможным его применение в качестве флуоресцентной метки при мониторинге рН физиологических жидкостей для ранней диагностики некоторых болезней и функциональных патологий организма.

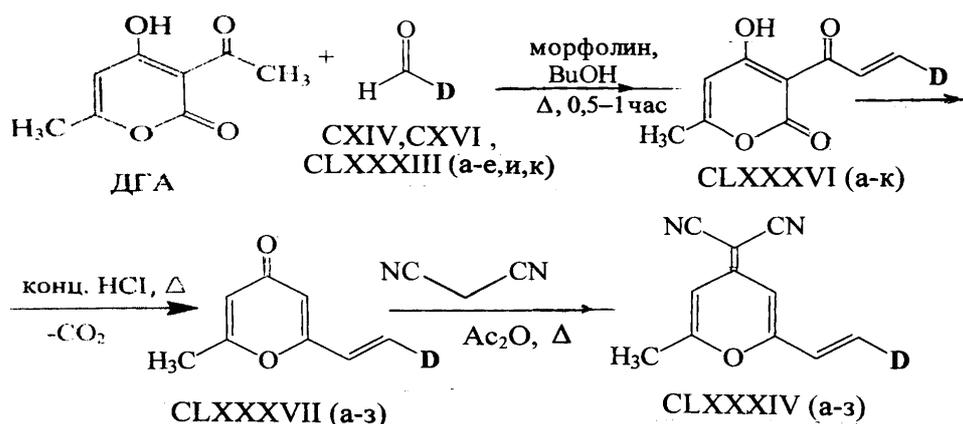
8. Синтез и исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик красителей красного диапазона спектра из группы DCM.

Для синтеза красителей этого типа были экспериментально опробованы несколько синтетических подходов. По классическому пути получена (схема 13) группа дериватов DCM с различным типом донорного звена; отмечено значительное образование соединений **CLXXXV**, снижающее выход целевых красителей.



Указанный недостаток традиционной схемы ликвидирован в способе получения красителей с иной цепочкой синтетических стадий (схема 14).

По схеме 14 синтезированы красители (CLXXXIVa-з), 3-акрилоил-2-пироны CLXXXVI и 6-стирильные дериваты 4-пиранов CLXXXVII. Большинство соединений являются эффективно флуоресцирующими веществами.



Была использована и другая возможность избежать уязвимости второго метила 2,6-диметил-γ-пирона к процессам конденсации - замена CH₃-группы на заместитель без активного метиленового звена (например, арильный). Однако, синтез 2-арил-6-метил-4-пиранов недостаточно синтетически проработан. Нами был предложен способ получения арилсодержащих 4-пиранов, предполагающий конденсацию ацетилированных ароматических соединений с 3-этиленкеталем ацетоуксусного эфира. Объемистая 1,3-диоксолановая группировка исключает его енолизацию, стерически защищая активную метиленовую группу от возможной нуклеофильной реакции (схема 15).

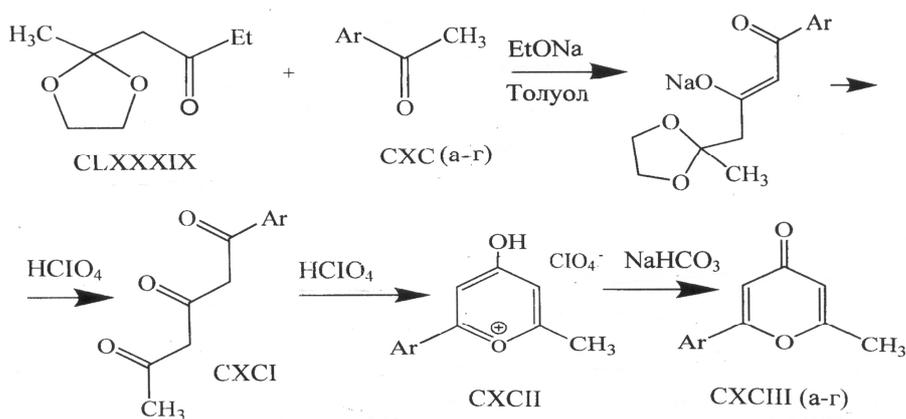


Схема 15

Ar = Ph (а), 4-EtOC₆H₄ (б), 1-C₁₀H₇ (в), 2-C₁₀H₇ (г)

При дальнейшем синтезе красителей по схеме 14 на основе арилпирионов **CXCIII** получена группа новых флуорофоров **CXCV**. Красители **CLXXXIV**, **CLXXXVI**, **CXCIV** принадлежат к соединениям с интенсивным красным свечением, стирильные производные типа **CLXXXVII** - флуорофоры зеленого диапазона спектра в силу уменьшения акцепторной силы соответствующего сегмента молекулы. в сравнении с производными DCM. Испытания лазерной активности красителей типа **CLXXXIV** и **CXCV** (рисунок ниже) показали, что большинство этих веществ - высокоэффективные лазерные красители с к.п.д. более 40% (см. табл. 5).

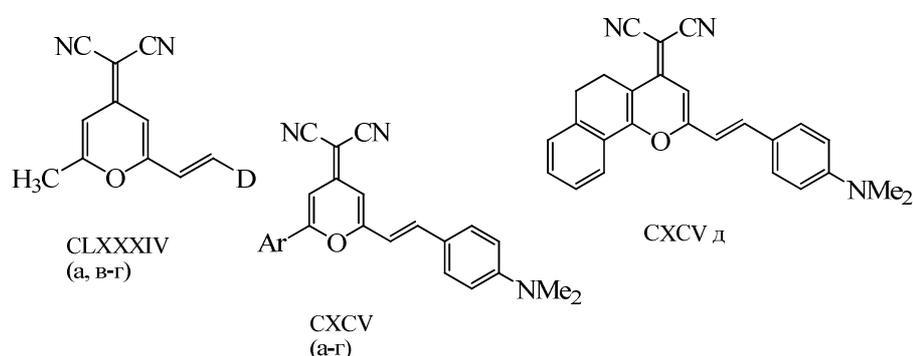
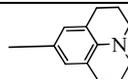


Таблица 5. Данные генерационных испытаний новых красителей красного спектрального диапазона **CLXXXIV (а, в-г)** и **CXLV(а-д)**.

Накачка 2 гармоникой Nd ³⁺ -лазера ($\lambda_p=532$ нм)						
Краситель	D	Этанол		DMCO		
		λ_{las} (нм)	КПД (%)	λ_{las} (нм)	КПД (%)	
CLXXXIV	а	-C ₆ H ₄ -NMe ₂	635	39,5	658	44,2
	в	-C ₆ H ₄ -NOct ₂	637	45,2	656	47,3
	г	-C ₆ H ₄ -N 	639	23,7	654	36,2
	д		645	39,2	670	40,2
	е		975	27,2	695	43,6
Краситель	Ar	Этанол		DMCO		
		λ_{las} (нм)	КПД (%)	λ_{las} (нм)	КПД (%)	
CXCV	а	C ₆ H ₅	672	47,3	742	42,1
	б	4-EtOC ₆ H ₄	643	42,9	712	38,1
	в	1-нафтил	642	44,1	710	39,1
	г	2-нафтил	-	-	708	38,2
	д	Аннелированный дигидронафталин	692	46,2	760	42,3

9. Поиск и исследование свойств новых жидкостных органических теплоносителей для световой, электронной и лазерной техники.

Интенсивное развитие современных наукоемких технологий, связанное, в том числе, со все расширяющейся сферой использования лазеров, других оптоэлектронных и световых приборов, делает актуальным охлаждение активных, чаще всего сильно нагревающихся, конструкционных компонентов этих устройств.

Разработанные к началу исследований жидкостные теплоносители (ЖТ) имели ряд существенных недостатков, в силу которых предложенные ЖТ были непригодны для применения в световых и оптоэлектронных системах. Был сформулирован комплекс параметров, обязательных при отборе перспективных соединений. Так, хладагент должен обладать высокой оптической прозрачностью в области накачки активного элемента, работать в широком интервале температур (от -60°C до $+220^{\circ}\text{C}$) в условиях мощного светового потока, иметь малую зависимость вязкости от температуры, низкую коррозионную активность. Необходимы также пожаро- и взрывобезопасность хладагента, благоприятные токсикологические показатели, не ухудшающиеся при работе. Кроме того, теплоноситель должен быть инертен к материалам прокладок и соединительных муфт изделия. В случае использования в качестве ЖТ синтетического продукта, необходима достаточно простая технологическая схема его получения, возможность длительного (5-10 лет) хранения без ухудшения характеристик. После предварительного отбора по совокупности основных признаков исследования проводили с несколькими типами жидких органических соединений на основе германия, фосфора и кремния. Было отобрано и синтезировано для дальнейшей работы более 500 соединений; экспериментально установлены заданные набором необходимых свойств характеристики веществ, отсутствующие в литературе. После проведенных исследований в качестве перспективных веществ были предложены низшие диалкилалкилфосфонаты $\text{R}^1\text{P}(\text{OR}^2)_2$ (ЖТ типа АМ) и диалкилдиалкоксисиланы $\text{R}^1_2\text{Si}(\text{OR}^2)_2$ (ЖТ типа РМ). Наиболее известны и применяемы среди этих типов хладагентов теплоносители РМ-11 (ДМДИОС) и фосфонатная жидкость АМ-4 с несколько другим набором эксплуатационных характеристик. Чаще всего ЖТ используют в виде подоб-

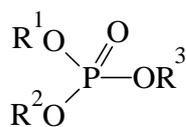
ранных композиций основы с добавками, улучшающими их эксплуатационные параметры. Так фильтр-охлаждающие жидкости (ФХЖ) прозрачны только в видимой и ближней ИК областях спектра, вместе с тем, обеспечивая фильтрацию (поглощение) вредной УФ части излучения. Теплоносители типа ФЛЖ не только фильтруют излучение накачки, но и перенаправляют часть светового потока в соответствующий интервал накачки активной среды. Применение ФЛЖ значительно (на 50-150%) увеличивает к.п.д. и снижает порог генерации неодимовых лазеров, что обуславливает снижение их веса и компактность. В сравнении с иными типами отечественных ОЖ марок АМ-2 и ПМ-1 на базе эфиров фосфорной и угольной кислот и ЖТ на их основе, теплоносители на основе ДМДИОС обладают наивысшей теплоемкостью, наименьшей вязкостью, в том числе и при пониженных температурах, отсутствием заметного газовыделения, свойственного ЖТ на основе ПМ-1 при усилении световых нагрузок и высоких температурах. Все разработанные ЖТ различного предназначения защищены авторскими свидетельствами СССР и патентами РФ; предложены технологические схемы их получения, налажен их промышленный выпуск в соответствии с актуальными нуждами соответствующих областей техники. В ходе основного исследования были решены также некоторые задачи прикладного характера.

10. Исследование некоторых аспектов взаимодействия интенсивного светового излучения с жидкостными и полимерными средами.

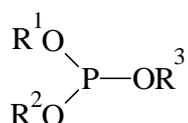
Проблема взаимодействия мощного светового излучения с органическими соединениями различной природы интересна не только с чисто научной точки зрения, но и имеет практическое значение для целенаправленного поиска светостойких органических материалов, выработке как критериев отбора перспективных соединений, так и выявлению новых возможных видов специальных функциональных добавок, улучшающих их эксплуатационные свойства при воздействии мощных световых потоков. При исследовании органических жидкостей различных типов (более чем 150 примеров) показано, что при интенсивных световых нагрузках в них происходит заметное образование микрочастиц свободного углерода, причем наблюдаемое до достижения порога оптического пробоя. Наблюдае-

мое различие величин энергетического порога возникновения углерода в различных органических жидкостях, по-видимому, обусловлено реализацией при их крекинге различных схем пиролитического распада, приводящих в одних случаях преимущественно к соединениям ацетиленового ряда, легко разрушающихся до сажи, в других - к различным алкеновым соединениям, процесс сажеобразования из которых менее эффективен. По нашему мнению, возникновение углеродных частиц обусловлено присутствием в жидкостях инородных микропримесей (не ухудшающих оптическую прозрачность вещества в видимом диапазоне спектра), в окрестностях которых возникают зоны значительного (до ≥ 1000 °C) локального перегрева, в которых происходят реакции глубокого элементарного распада, ведущие к образованию пироуглерода, при этом преобладают свободнорадикальные и молекулярные процессы. Установлено, что добавление к испытуемым жидкостям микроколичеств углерода или ароматических соединений значительно снижает порог сажеобразования и приводит к образованию частиц углерода во всем освещаемом объеме. Экспериментально установленное и подтвержденное теоретически явление высокотемпературного разогрева микрочастиц успешно использовано при разработке нового способа лазерной сварки тканей и органов с применением специального биоприпоя на основе раствора альбумина с добавлением углеродных нанотрубок. Изобретение защищено патентом РФ и включено в список перспективных изобретений РФ; решением жюри Международного салона „Архимед-2010” работе присуждена золотая медаль. При исследовании световых взаимодействий с полимерными материалами изучено влияние низкомолекулярных модифицирующих добавок на их лучевую прочность, эффективное подавление процессов накопления микротрещин и микронапряжений в матрице после многократных световых воздействий и созданы полимерные композиции с высокой лучевой стойкостью. Установлено, что эффект накопления необратимых физико-химических изменений в значительной степени подавлен при внесении в полимер 10-20 % низших эфиров малоновой кислоты $\text{ROC(O)CH}_2\text{C(O)OR}$ ($\text{R}=\text{Me, Et}$), триэтилфосфонацетата $(\text{EtO})_2\text{P(O)CH}_2\text{C(O)OEt}$ и диметиламинотиофосфорилдихлорида $\text{Me}_2\text{NP(S)Cl}_2$. По-видимому, фотостабилизирующее действие

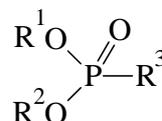
этих функциональных добавок и подавление кумулятивного эффекта, в соответствии с известным механизмом фотостабилизации, происходит за счет колебательной кросс-релаксации между молекулами ПММА и модификатора. Для изготовления элементов силовой полимерной оптики, к которым, кроме лазерной прочности, предъявляются жесткие требования по стабильности геометрических параметров при перепадах температур, были предложены новые функциональные добавки к ПММА (см. ниже)



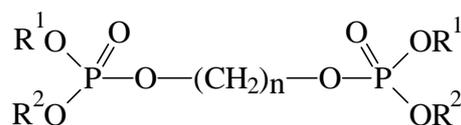
Алкилфосфаты



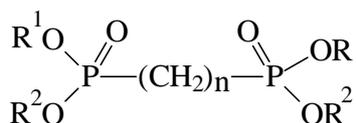
Алкилфосфиты



Алкилфосфонаты



Алкилендифосфаты



Алкилендифосфонаты

на основе алкиловых эфиров различных кислот фосфора ($\text{R}^1=\text{H}$, $\text{CH}_3\div\text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}^2=\text{CH}_3\div\text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}^3=\text{CH}_3\div\text{C}_5\text{H}_{11}$, $n=2\div 6$).

Выводы.

1. Синтезированы и детально исследованы различные типы органических люминофоров и других функциональных соединений для световой, лазерной и электронной техники.
2. Разработаны методы синтеза нескольких типов фосфорилированных производных гидроксibenзофенонов - перспективных функциональных соединений при создании новых композиционных теплоносителей.
3. Синтезированы новые типы флуорофоров коротковолновой спектральной области на основе п-терфенила и 8-азакумаринов, пригодные как эффективные люминофоры и генерирующие красители для жидкостных и полимерных сред.
4. Изучены оптофизические свойства замещенных 2,6-дицианоанилинов и 4,6-диарилпиридинов; выявлена пригодность некоторых красителей в качестве новых вакуумных фоторезистов для микролитографии с малой дефектностью.
5. Впервые предложено использовать для улучшения термо- и фотостабильности и модификации спектральных характеристик флуоресцирующих красителей

введение фосфорсодержащих группировок. Наиболее интересные результаты получены с аминопроизводными *peri*-нафтинденонов при синтезе соответствующих трифенилфосфазосоединений и аминометилфосфонатов. Рекомендован для практики ряд флуорофоров с высокими к. п. д. генерации и фотостойкостью.

6. Разработаны технологически значимые способы синтеза как известных 7-аминокумариновых лазерных красителей, так и новых флуорофоров этого типа с различным замещением. Впервые синтезированы кумариновые флуорофоры с фрагментом гидразина, в том числе фосфорные производные. Установлен ряд перспективных соединений с высокими параметрами лазерной активности.

7. Оработаны методы получения флуоресцирующих красителей группы DCM, предложены новые схемы их синтеза, обеспечивающие высокий выход и спектральную чистоту новых красителей. Выявлены эффективно генерирующие соединения для красной области спектра, пригодные для использования в жидкостных и полимерных средах. На основе кумариновых красителей и флуорофоров типа DCM подобраны композиции для люминесцентной дефектоскопии.

8. Предложен механизм образования свободного углерода под действием мощного светового излучения, с помощью которого разработан и клинически опробован новый способ лазерной сварки биотканей в присутствии углеродных нанотрубок и альбуминового биоприпоя.

9. В результате поиска новых органических теплоносителей для световой, лазерной и электронной техники, найдено несколько перспективных для практического использования типов кремний- и фосфорорганических соединений.

10. Предложены низкомолекулярные добавки на основе эфиров кислот фосфора, снижающие эффект накопления и усиливающие лазерную прочность акрилатных полимеров для силовой оптики лазеров.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

I. Статьи в периодических изданиях, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации:

1. Нифантьев Э.Е., Белов С.П., Комлев И.В., Петухов В.А., Семенов М.А., Мезенцева Г.А., Тавризова М.А., Пономарева О.В. Синтез и исследование новых фосфорорганических красителей зеленого и красного свечения// Журнал общей химии, 2008. Т. 78. Вып. 3. С. 400-407.

2. Пономарева О.В., Луговский А.П., Луговский А.А., Самцов М.П., **Комлев И.В.**, Нифантьев Э.Е. Синтез новых эффективных лазерных красителей красного спектрального диапазона, аналогов DCM, на основе 2-арил-6-метил-4Н-пиранов // Журнал общей химии, 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 1853-1864.
3. Пономарева О.В., **Комлев И.В.**, Петухов В.А., Хролова О.Р., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. Спектрально-люминесцентные свойства красителей семейства DCM в акрилатных мономерах и полимерах и их композициях // Известия вузов, серия химия и хим. технология, 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 75-79.
4. Белов С.П., **Комлев И.В.**, Кузнецов С.В., Нифантьев Э.Е. Синтез трифенилфосфазопериинденонов по реакции Штаудингера // Журнал общей химии, 2009. Т. 79. Вып. 12. С. 2061-2062.
5. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Самсонова Л.Г., Светличная Н.Н., Резниченко А.В., Пономарева О.В., **Комлев И.В.** Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства производных пирана // Квантовая электроника (Москва), 2003. Т. 33. № 9. С. 807-810.
6. Белов С.П., **Комлев И.В.**, Тавризова М.А., Петухов В.А., Нифантьев Э.Е. Азеотропные смеси - подвижная фаза для тонкослойной хроматографии органических флуоресцентных красителей // Журнал общей химии, 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 1256-1261.
7. Подгаецкий В.М., Волинкин В.М., **Комлев И.В.**, Резниченко А.В. Органические теплоносители для лазеров // Прикладная физика, 2003. № 1. С. 123-142.
8. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Васильев А.В., Резниченко А.В., **Комлев И.В.**, Чекмачева О.И. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства 1-аза-2-метил-6-аминопирена и его протолитических форм // Журнал прикладной спектроскопии, 2001. Т. 68. № 3. С. 328-331.
9. **Комлев И.В.**, Тавризова М.А., Хролова О.Р., Мاستрюкова Т.А. Фосфорилирование некоторых органических люминофоров // Журнал общей химии, 1983. Т. 53. Вып. 8. С. 1718-1720.

10. Хролова О.Р., Кунавин Н.И., **Комлев И.В.**, Тавризова М.А., Трофимова С.И., Мадий В.А., Петухов В.А. Спектрально-люминесцентные свойства фосфорилметильных производных 3-аминобензантрона // Журнал прикладной спектроскопии, 1984. Т. 41. Вып. 1. С. 53-57.

11. **Комлев И.В.**, Тавризова М.А., Хролова О.Р., Михайлова Т.А. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства гидразонов 3-формил- и 3-ацетил-7-диэтиламинокумаринов // Журнал общей химии, 1985. Т. 55. Вып. 4. С. 888-892.

12. Мезенцева Г.А., **Комлев И.В.**, Родионова Г.Н. Фосфорилированные производные N-фенилнафталимида // Журнал общей химии, 1986. Т. 56. Вып. 6. С. 1254-1257.

13. Чекмачева О.И., Суербаев Х.А., **Комлев И.В.**, Дахнов П.П., Хролова О.Р., Матрюкова Т.А. Фосфорилированные производные оксибензофенонов. I. Синтез и свойства фосфорилированных производных п-оксибензофенона // Журнал общей химии, 1983. Т. 53. Вып. 2. С. 281-285.

14. Чекмачева О.И., Суербаев Х.А., **Комлев И.В.**, Хролова О.Р., Матрюкова Т.А. Фосфорилированные производные оксибензофенонов. II. Синтез и свойства фосфорилированных производных о-оксибензофенонов // Журнал общей химии, 1983. Т. 53. Вып. 4. С. 749-753.

15. Чекмачева О.И., Хролова О.Р., **Комлев И.В.**, Матрюкова Т.А. Фосфорилированные производные оксибензофенонов. III. Тонкослойная хроматография фосфорсодержащих производных оксибензофенонов // Журнал общей химии, 1983. Т. 53. Вып. 5. С. 1028-1031.

16. **Комлев И.В.**, Дахнов П.П., Троицкая Л.М. Тонкослойная хроматография эфиров кислот фосфора // Вестник МГУ, серия химическая, 1980. Т. 21. № 2. С. 197; Деп. ВИНТИ № 3845 от 19.12.78 г. (8 с.).

17. **Комлев И.В.**, Дахнов П.П., Троицкая Л.М. Азеотропные смеси растворителей-подвижная фаза для тонкослойной хроматографии фосфорорганических соединений // Журнал аналитической химии, 1978. Т. 33. № 10. С. 2046-2052.

18. Галаган Б.И., Дахнов П.П., Дюмаев К.М., **Комлев И.В.**, Матюшин Г.А., Трибельский М.И. О механизме образования свободного углерода в органических

жидкостях под действием оптического излучения умеренной интенсивности // Квантовая электроника (Москва), 1982. Т. 9. № 2. С. 291-298.

19. Аристов А.В., Веселова Т.В., Козловский Д.А., **Комлев И.В.**, Левин М.Б., Резниченко А.В., Тавризова М.А., Черкасов А.С. Генерационные исследования новых производных кумарина при лазерном и ламповом возбуждениях // Оптика и спектроскопия, 1988. Т. 65. Вып. 3. С. 708-710.

20. **Комлев И.В.**, Дахнов П.П. Проявитель для тонкослойной хроматографии германийорганических соединений // Журнал аналитической химии, 1980. Т. 35. № 2. С. 398.

21. Хролова О.Р., Абраменко Ю.Т., Кунавин Н.И., **Комлев И.В.**, Шаранин Ю.А., Калиниченко В.Н. Спектрально-люминесцентные свойства 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов // Журнал прикладной спектроскопии, 1983. Т. 39. Вып. 1. С. 155.; Деп.ВИНИТИ, № 1601-83 Деп. (7с.).

22. Иванова Н.Л., Завалишина А.И., Фурсенко И.В., Насоновский И.С., Коняева И.П., **Комлев И.В.**, Нифантьев Э.Е. Хроматографирование органических соединений трехвалентного фосфора в тонком слое сорбента // Журнал общей химии, 1972. Т. 42. № 1. С. 91-93.

23. Горяева Е.М., Горелик А.М., Дonyaина В.Ф., **Комлев И.В.**, Тавризова М.А., Резниченко А.В., Шабля А.В. Влияние структуры на спектральные характеристики кислотно-основных форм 7-аминокумаринов // Журнал прикладной спектроскопии, 1990. Т. 52. № 2. С. 306-311.

24. Белов С.П., **Комлев И.В.**, Пономарева О.В., Тавризова М.А., Петухов В.А., Нифантьев Э.Е. Тонкослойная хроматография лазерных красителей и полупродуктов с использованием азеотропных смесей растворителей // Известия вузов, серия химия и хим. технология, 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 50-56.

25. Колдунов М.В., Маненков А.А., Хапланова Н.Е., Цаприлов А.С., Долотов С.М., **Комлев И.В.**, Матвеева С.Ю. Подавление эффекта накопления в полимерных материалах, модифицированных низкомолекулярными добавками // Квантовая электроника (Москва), 1989. Т. 16. № 12. С. 2526-2529.

26. Гридунова Г.В., Юфит Д.С., Стручков Ю.Т., Резниченко А.В., Хролова О.Р., **Комлев И.В.** Рентгеноструктурное исследование производных 7-аминокумарина: 2,3,5,6-тетрагидрохинолизино[9,9а,1-gh]кумарина и его 8-метилпроизводного // Кристаллография, 1992. Т. 37. Вып. 2. С. 359-362.

27. Белов С.П., Бурдукова О.А., **Комлев И.В.**, Петухов В.А., Поведайло В.А., Семенов М.А. Новые эффективные лазерные красители для красной области спектра. Ч. 1. Периинденоны // Квантовая электроника (Москва), 2016. Т. 46. Вып. 7. С. 589-593.

II. Статьи , тезисы докладов:

28. Комлев И.В., Пономарева О.В. Тавризова М.А., Петухов В.А., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. Эффективный способ синтеза 3-карбэтокси-7-аминокумаринов с закрепленным атомом азота //Сб. научн. тр. XXII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке,технике,медицине», М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2011. Т. 22. С. 138-141.

29. Dakhnov P.P., **Komlev I.V.**, Podgaetsky V.M., Reznichenko A.V. Liquid cooling agents and optical filters for laser, light and electronic technologies //Сб. научн. тр. XI Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине», М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2000. Т. XI. С. 33-34.

30. Kopylova T.N., Reznichenko A.V., Mayer G.V., **Komlev I.V.**, Tavrizova M.A., Loseva M.V., Dolotov S.M., Ponomarenko E.P., Samsonova L.G., Svetlichny V.A., Kuznetsova R.T. Blue-green radiation of solid-state laser media // Book papers Int. Conf. “Chemichromics’97 – Color Change and Functional Dyes”, Manchester: Spring Innov., 1997. P. 222-226.

31. **Комлев И.В.**, Копылова Т.Н., Резниченко А.В., Тавризова М.А.. Генерационные характеристики азакумариновых красителей //Сб. научн. тр. XIII Межд. научно-техн. конф.“Лазеры в науке, технике, медицине”. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова , 2002. Т. 13. С. 210-211.

32. Kopylova T.N., Mayer G.V., Samsonova L.G., Svetlichny V.A., Reznichenko A.V., **Komlev I.V.**, Loseva M.V., Dolotov S.M. Solid state gain media pumped with XeCl-laser //Techn. digest Int. Conf. Lasers Electro-Optics-Europe“ CLEO/Europe’98”. Glasgow:SECC, 1998. P. 164-165.

33. Khrolova O.R., Tavrizova M.A., Ponomareva O.V, **Komlev I.V.** Penetrants with cascade luminescence in luminescent testing method // Eur. Conf. Non-Destr. Testing, Moscow, 2010, June 7-11. Book of abstracts. Moscow: Spektr, 2010. P. 289-290.

34. **Комлев И.В.**, Пономарева О.В., Тавризова М.А., Петухов В.А., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. (2-Бензотиазолил)кумарины: новый эффективный однореакторный способ получения в трехкомпонентной системе // Сб. науч. тр. XXII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2011. Т. 22. С. 141-145.

35. **Komlev I.V.**, Mezentseva G.A., Reznichenko A.V., Tavrizova M.A., Khrolova O.R., Petukhov V.A., Semenov M.A. New efficient laser dyes for the green and red spectral regions with a broad wavelength tuning range // Proc. SPIE-Int. Soc. Photo-Instr. Eng. (IIth Conf. Photonics Transp.), 2002. Vol. 4761. P. 188-195.

36. Петухов В.А., Семенов М.А., Белов С.П., **Комлев И.В.**, Пономарева О.В. Новые эффективные лазерные красители для красного диапазона спектра //Сб. научн. тр. Межд. конф. «Фундаментальные проблемы оптики - 2012». С.-Пб.: НИУИТМО, 2012. С. 284-286.

37. Петухов В.А., Семенов М.А., Белов С.П., **Комлев И.В.**, Пономарева О.В. Генерационные характеристики новых эффективных лазерных красителей //Сб. научн. тр. II Всероссийской конф. «Фотоника и информационная оптика». М. : НИУ «МИФИ», 2013. С. 46-47.

38. **Комлев И.В.**, Тавризова М.А., Мезенцева Г.А., Хролова О.Р. Синтез и свойства фосфорилированных производных некоторых классов органических люминофоров //Тез. докл. VII Всесоюзн. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1982. С. 223.

39. **Komlev I.V.**, Mezentseva G.A., Ponomareva O.V., Reznichenko A.V., Savvina L.P., Khrolova O.R., Petukhov V.A., Zhukovsky K.V. New efficient laser dyes for the red region: λ -pyrone derivatives and phenalemines //Proc. SPIE - Int. Soc. Photo-Instr. Eng. (Atomic and Mol. Pulsed Lasers), 1984. Vol. 2619. P. 156-160.

40. Dakhnov P.P., **Komlev I.V.**, Podgaetsky V.M., Reznichenko A.V. Liquid coolants for lasers //Int. Conf. «Chemichromics`97-Color Change and Functional Dyes», Book of Conf. Papers. Manchester : Spring Innov.1997. P. 231-236.

41. Dakhnov P.P., **Komlev I.V.**, Podgaetsky V.M. Reznichenko A.V. Liquid coolants and optical filters for laser, light and electronic technologies // Proc.SPIE - Int. Soc. Photo-Instr. Eng., 2002. Vol. 4761 (II Int. Conf. Photonics Transportation). P. 196-205.

42. **Комлев И.В.**, Кувшинова Н.Н. К оценке антихолинэстеразной активности триэтилфосфата *in vitro* // Гигиена труда и проф. заболевания, 1979. №11. С. 54-55.

III. Авторские свидетельства, патенты:

43. Бялко Н.Г., Дахнов П.П., **Комлев И.В.**, Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Николаева Н.Н., Подгаецкий В.М., Сорокин И.Н., Стрункин В.А. Теплоноситель для лазеров // Патент РФ 2 031 499. Кл. H01S 3/04 (1981); Бюлл., 1995. № 8.

44. Бутова Т.Д., Чумаченко Т.К., Манаева Т.И., Тавризова М.А., Резниченко А.В., **Комлев И.В.** Способ получения α -трифторацетил- γ -бутиролактона // Авт. свид. СССР 1 773 912. Кл. C07D 07/32; Бюлл. 1992. № 41.

45. Ужинов Б.М., Дружинин С.И., Доленко Т.А., Резниченко А.В. **Комлев И.В.**, Грецов Ю.В., Мезенцева Г.А., Власов И.И. Активная среда жидкостного лазера // Патент РФ 2 012 118. Кл. H01S 3/213. 4 с.(1994); Бюлл.1994. № 8.

46. Ветчинкин В.М., **Комлев И.В.**, Матюшин Г.И., Михайлов Ю.Н., Подгаецкий В.М., Сливка Л.К., Стрункин В.А., Тавризова М.А., Толстая С.Б., Хролова О.Р. Состав люминесцирующего жидкостного фильтра // Патент РФ 2 068 606. Кл. H01S 3/00. 4с. (1981); Бюлл.1996. № 30.

47. Ичкитидзе Л.П., **Комлев И.В.**, Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Селищев С.В., Хролова О.Р. Способ лазерной сварки биологических тканей // Патент РФ 2 425 700. Кл. A61N 5/067. 8 с. (2010); Бюлл. 2011. № 24.

48. Громов В.А., Дахнов П.П., Добролюбова Е.И., Дюмаев К.М., **Комлев И.В.**, Маслюков А.П., Матюшин Г.А. Полимерная композиция для элементов силовой оптики лазеров //Патент РФ 1 840 105. Кл. C08L 33/12, C08K 5/53. 4 с. (1981); Бюлл. 2006. № 12.