

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
Державна наукова установа «Науково-технологічний комплекс
«Інститут монокристалів» НАН України»

«ЗАТВЕРДЖУЮ»

Генеральний директор
академік НАН України


В. П. Семиноженко

«06» липня 2021 р.



Робоча програма навчальної дисципліни

Хімія барвників та люмінофорів

(назва навчальної дисципліни)

рівень вищої освіти	третій (освітньо-науковий) рівень
галузь знань	10 – природничі науки
напрямок підготовки	102 – хімія

Харків 2022

Програму рекомендовано до затвердження вченою радою НТК ІМК НАНУ

«06» липня 2021 року, протокол № 7

РОЗРОБНИКИ ПРОГРАМИ:

Кривошей Олександр Ігоревич, кандидат хімічних наук, старший дослідник;

Татарець Анатолій Леонідович, кандидат хімічних наук, старший дослідник.

Гарант освітньо-наукової програми «Хімія»  д.х.н., проф. С.М. Десенко

ВСТУП

Програма навчальної дисципліни «Хімія барвників та люмінофорів» складена відповідно до освітньо-наукової програми підготовки третього рівня (назва рівня вищої освіти, освітньо-кваліфікаційного рівня)

1. Опис навчальної дисципліни

1.1. Мета курсу: сформувати у аспірантів фундаментальну базу з сучасного хімічного матеріалознавства, а саме процесів підготовки сировини і вихідних реагентів для одержання органічних люмінофорів, барвників і рідких кристалів; а також особливості процесів одержання матеріалів і вплив умов синтезу/одержання на експлуатаційні характеристики.

1.2. Основним завданням вивчення дисципліни є: ознайомлення аспірантів з сучасними тенденціями у розробці функціональних матеріалів, методів їх одержання і дослідження.

1.3. Кількість кредитів **5**.

1.4. Загальна кількість годин **150**.

1.5. Характеристика навчальної дисципліни: дисципліна за вибором, денна форма навчання, рік підготовки 2-й, семестри 4-й. Структура дисципліни: лекції - 30 год, практичні (семінарські) заняття – 10 год, самостійна робота – 110 год.

Семестр	4-й
Лекції	30 год
Практичні, семінарські заняття	10 год
Самостійна робота	110 год
Форма контролю	екзамен

1.6. Заплановані результати навчання

Після проходження даного курсу слухач повинен:

знати: основи сучасного хімічного матеріалознавства, основні форми застосування і тенденції подальшого розвитку функціональних матеріалів у науці, техніці і промисловості (органічні люмінофори, барвники, рідкі кристали), наукові основи та особливості методів синтезу/одержання матеріалів, основні експлуатаційні параметри функціональних матеріалів, їх зв'язок з властивостями вихідних матеріалів і можливості подальшої оптимізації;

вміти: використовувати фундаментальні знання в галузі органічної та фізичної хімії для проведення процесів синтезу/одержання функціональних матеріалів, оволодіти методиками синтезу і очищення вихідних речовин, знати особливості основних технологічних прийомів одержання функціональних матеріалів.

2. Тематичний план навчальної дисципліни

Розділ 1. Рідкокристалічні матеріали

Лекції:

Тема 1. Мезоморфізм органічних сполук. Мезоморфний (рідкокристалічний) стан речовини. Термотропні і ліотропні рідкі кристали (РК). Особливості молекулярної структури термотропних РК. Мономолекулярні, дендримерні, еластомерні, полімерні РК. Власні та індуквані РК матеріали. Ахіральні і хіральні мезофази. Поліморфізм в термотропних РК. Оптичні властивості орієнтованих РК. Характеристичні оптичні текстури. Мезофази нематичного типу: нематичні, холестеричні, «блакитні» фази. Мезофази смектичного типу: смектичні фази, син- та антиклинні мезофази, фази TGB, «бананові» фази. Дискотичні і колончасті мезофази. Принцип мікросегрегації. «М'яка матерія».

Тема 2. Нематичні і холестеричні рідкокристалічні матеріали. Нематична мезофаза у електричному полі. Переходи Фредерікса у нематичних РК. Твіст-ефект. Нематичні

РК з позитивною та негативною діелектричною анізотропією. Практично значущі властивості холестеричних РК. Власні та індуквані холестеричні РК матеріали. Зв'язок між структурою хіральних органічних сполук та їх здатністю до індукції холестеричної мезофази. Ступінь хіральності. Тензор спіральності. Фотохромні хіральні компоненти індукованих РК. Молекулярні мотори. Електрооптичні властивості «блакитних» фаз.

Тема 3. Сегнетоелектричні рідкокристалічні матеріали. Сегнето- та антисегнетоелектричні властивості смектичних РК. Ефект Кларка-Лагервола. Електрооптичні ефекти у смектичних РК з деформованою гелікоїдальною структурою. Сегнетоелектричні РК недисплейного призначення: електромеханічний ефект, п'єзо- та флексоелектричний ефекти. Ключові практичні параметри сегнетоелектричних РК матеріалів. Власні та індуквані РК сегнетоелектрики. Зв'язок між структурою хіральних органічних сполук та властивостями індукованих ними РК сегнетоелектриків.

Тема 4. Гібридні рідкокристалічні матеріали. Модифікація властивостей РК за рахунок додавання неорганічних речовин. Дисперсії наночастинок у РК: магнітні наночастинок, сегнетоелектричні наночастинок, наночастинок благородних металів, напівпровідникові наночастинок. Стабілізація дисперсій наночастинок у РК. Промезогенні ліганди.

Практичні заняття:

Тема 5. Оптичні властивості мезофаз у різних межових умовах.

Тема 6. Визначення кроку гелікоїда у холестеричній мезофазі методом Гранжана-Кано.

Тема 7. Визначення кроку гелікоїда у похилій смектичній мезофазі на основі температурної залежності довжини хвилі селективного відбиття світла.

Розділ 2. Органічні люмінофори та люмінесцентні матеріали

Лекції:

Тема 8. Люмінесценція та її природа. Світло і колір, сприйняття кольору. Залежність кольору від довжини хвилі. Поглинання, відбиття, розсіювання світла, люмінесценція. Джерела світла. Природа люмінесценції: молекулярна люмінесценція органічних молекул та люмінесценція неорганічних кристалів. Органічні та неорганічні люмінофори. Природні та синтетичні люмінофори.

Тема 9: Збуджений стан та способи його заселення. Діаграма Яблонського. Типи електронних переходів. Основні закони спектроскопії. Основні характеристики органічних люмінофорів. Вплив зовнішніх умов на спектральні властивості. Зв'язок між молекулярною будовою та спектральними властивостями.

Тема 10: Основні характеристики органічних люмінофорів. Ароматичні вуглеводні ланцюгової та конденсованої будови. Сполуки з арилетиленовими та арилацетиленовими групами. Азотетини. П'ятичленні гетероароматичні сполуки. Шестичленні гетероароматичні сполуки. Карбонільні сполуки. Похідні нафталенової кислоти. Ціанінові, стирилові, фталоціанінові барвники та металокомплекси.

Тема 11: Застосування органічних люмінофорів. Флуоресцентні мітчики та зонди для медико-біологічних досліджень та клінічної діагностики. Сенсори для фотодинамічної терапії. Активні середовища лазерів. Органічні сцинтилятори. Електро-, хемі- та електрохемілюмінесцентні композиції. Денні флуоресцентні пігменти та фарби. Люмінесцентні барвники для пластмас та синтетичних волокон. Оптичні відбілювачі. Матеріали для люмінесцентної дефектоскопії.

Практичні заняття:

Тема 12. Спектрофотометри та спектрофлуориметри. Типи приборів. Будова. Принцип роботи, параметри, що вимірюються. (практична робота)

Тема 13. Визначення спектральних характеристик люмінофорів. Визначення оптичної

чистоти флуоресцентної сполуки. (практична робота)

3. Структура навчальної дисципліни

Назви розділів і тем	Кількість годин			
	усього	У тому числі		
		лекції	практичні заняття	самостійна робота
Розділ 1				
Тема 1	14	4	-	10
Тема 2	24	4	-	20
Тема 3	24	4	-	20
Тема 4	12	2	-	10
Тема 5	2	-	2	-
Тема 6	2	-	2	-
Тема 7	2	-	2	-
<i>Разом за розділом</i>	<i>80</i>	<i>14</i>	<i>6</i>	<i>60</i>
Розділ 2				
Тема 8	4	4	-	-
Тема 9	24	4	-	20
Тема 10	24	4	-	20
Тема 11	14	4	-	10
Тема 12	2	-	2	-
Тема 13	2	-	2	-
<i>Разом за розділом</i>	<i>70</i>	<i>16</i>	<i>4</i>	<i>50</i>
Усього годин	150	30	10	110

4. Завдання для самостійної роботи

№ з/п	Вид, зміст самостійної роботи	Кільк. годин
1	Тема 1. Теоретичні уявлення про мезоморфізм. Статистичні теорії нематичного впорядкування: теорія Майєра-Заупе, модель Ландау-де Жена. Континуальна теорія нематичного стану. Статистичні та континуальні теорії смектичних РК.	10
2	Тема 2. Методи синтезу нематичних РК (зокрема реакції ароматичного електрофільного та нуклеофільного заміщення) і хіральних компонентів індукованих холестеричних РК (зокрема енантіо- та диастереоселективні реакції конденсації).	20
3	Тема 3. Розрахунок кроку спіралі надмолекулярного гелікоїда індукованого холестеричного РК матеріалу і закручуючої здатності хірального компонента з даних вимірювань за методом Гранжана-Кано. Розрахунок кроку спіралі надмолекулярного гелікоїда індукованого сегнетоелектричного РК матеріалу і закручуючої здатності хірального компонента з даних температурних залежностей довжини хвилі максимуму селективного відбиття світла.	20
4	Тема 4. Методи синтезу смектичних РК (зокрема естерифікація за карбодіімідним методом, реакція Вільсмайєра-Хаака-Арнольда, синтез Піннера, реакції регіоселективного металювання і крос-сполучення) і хіральних компонентів індукованих похилих смектичних РК (зокрема каталізовані ферментами реакції естерифікації та трансестерифікації, реакція Міцунобу з повним оберненням абсолютної конфігурації, реакція Шарплеса).	10

5	Тема 9. Методи досліджень органічних люмінофорів. Електронна спектроскопія. Загальні методи досліджень органічних сполук: температури фазових переходів, ПМР та ІЧ спектроскопія, мас-спектрометрія, рентгеноструктурний аналіз. Спеціальні дослідження: світлостійкість та фотохімічні реакції, ізобестична точка, колориметрія люмінесцентних барвників, генераційні та сцинтиляційні характеристики, розчинність, характеристики, що пов'язані з вико-ристанням в хемі-, електро- та електрохемілюмінесцентних композиціях.	20
6	Тема 10. П'ятичленні гетероароматичні сполуки. Похідні фурана, тіофена та пірола. Конденсовані системи: бензофуран, бензотіофен та їх 2-арильні похідні. Карбазол, дибензофуран та дибензотіофен. Оксазол, 1,3,4-оксадіазоли, їх сірковмісні аналоги. Конформаційна будова, роль «жорсткості» та планарності систем на їх спектрально-люмінесцентні властивості. 1,3-Діарил- та 1,3,5-триарилпіразоліни.	20
7	Тема 11. Напрямки застосування органічних люмінофорів у аналітичній хімії, гідрогеології, картографії, криміналістиці, фотографічних матеріалах, для захисту цінних паперів. Індикатори рН та комплексоли, оборотні та необоротні індикатори температур.	10
Разом		110

6. Індивідуальні завдання: Немає.

7. Методи контролю: поточний контроль, опитування, залік, екзамен.

8. Схема нарахування балів

Семестри	Поточний контроль, самостійна робота, індивідуальні завдання	Підсумковий контроль (іспит)	Сума
4	Тема 5 – 12 балів Тема 6 – 12 балів Тема 7 – 12 балів Тема 12 – 12 балів Тема 13 – 12 балів	60 екзамен 40	100

- Аспірант допускається до складання екзамену за умови виконання усіх практичних занять.
- Екзамен вважається зданим, якщо рейтинг за екзамен не менше, ніж 15 балів.

Шкала оцінювання

Сума балів за всі види навчальної діяльності протягом семестру	Оцінка
90 – 100	відмінно
70-89	добре
50-69	задовільно
1-49	незадовільно

9. Рекомендоване методичне забезпечення

- Робоча програма навчальної дисципліни.
- Навчальні посібники, монографії, наукові статті.
- Описи практичних занять.

Базова література

- Чандрасекар С. Жидкие кристаллы. – М.: Мир, 1980.
- Гребёнкин М.Ф., Иващенко А.В. Жидкокристаллические материалы. – М.: Химия, 1989.
- Лосева М.В., Пожидаев Е.П., Рабинович А.З., Чернова Н.И., Иващенко А.В. Сегнетоэлектрические жидкие кристаллы // М.: Изд-во ВНИИТИ, 1990. 191 с. (Итоги

- науки и техники. Сер. физ. химия; Т.3).
- De Gennes P G , Prost J. The Physics Of Liquid Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1993.
 - Singh S. Phase transitions in liquid crystals // *Physics Reports*, 2000, **324**, 107–269.
 - Tschierske C. Non-conventional soft matter // *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, 2001, **97**, 191–267.
 - Dierking I. Textures of Liquid Crystals, Wiley-VCH, 2003.
 - Optical Applications of Liquid Crystals, Vicari L. (Ed.), IOP Publishing, 2003.
 - Yang D.-K., Wu S.-T. Fundamentals of Liquid Crystal Devices, John Wiley & Sons, 2006.
 - Nanoparticles: From Theory to Application, Schmid G. (Ed.), Wiley-VCH, 2004.
 - Паркер С. Фотолюминесценция растворов. Москва: Мир, 1972.
 - Основы фотоники. Электронная абсорбционная спектроскопия / А. Д. Рошаль. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2019. – 240 с.
 - Lakowicz J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. – 3rd ed., Springer, 2006. – 960 p.
 - Ящук В.М., Кудря В.Ю., Кравченко В.М., Лосицький М.Ю. Вступ до біофотоніки: Навчальний посібник для студентів фізичних факультетів вузів. – Київ: Четверта хвиля, 2018. – 178 с.
 - Demchenko A.P. Introduction to Fluorescence Sensing. 2nd ed. Springer, 2015, – 794 p.
 - Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. Москва: Мир, 1978.
 - Нурмухаметов. Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. Москва: Химия, 1971.
 - Berlman I.B. Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules. New York – London: Academic Press, 1965.
 - Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. Ленинград: Химия, 1985
 - Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Москва: Химия, 1984.
 - Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М. Препаративная химия органических люминофоров. Харьков: Фолио, 1997.
 - Hamblin M.R., Mróz P. Advances in Photodynamic Therapy. Basic, Translational, and Clinical. Boston, London: Artech House, 2008.
 - Шефер Ф.П. Лазеры на красителях. Москва: Мир, 1976.

Допоміжна література

- Matteo A., Todd S.M., Gottareli G. et al. Correlation between Molecular Structure and Helicity of Induced Chiral Nematics in Terms of Short-Range and Electrostatic–Induction Interactions. The Case of Chiral Biphenyls // *J. Am. Chem. Soc.* – 2001. – V. 123. – P. 7842–7851.
- Hird M. Fluorinated liquid crystals – properties and applications // *Chem. Soc. Rev.* – 2007. – V. 36. – P. 2070–2095.
- Hird M. Ferroelectricity in liquid crystals – materials, properties and applications // *Liq. Cryst.* – 2011. – V. 38. – P. 1467.
- Srivastava A.K., Chigrinov V.G., Kwok H. S. Ferroelectric liquid crystals: Excellent tool for modern displays and photonics // *Journal of the Society for Information Display.* – 2015. – V. 23. – P. 253–270.
- Kassem S., van Leeuwen T., Lubbe A.S., Wilson M.R., Feringa B.L., Leigh D.A. Artificial molecular motors // *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2592–2621.
- Haugland R. P. Handbook of fluorescent probes and research products. – Eugene: Molecular Probes Inc., 2002. – 966 p.