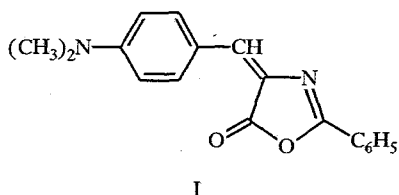


Б. М. Красовицкий, Л. Ш. Афанасиади, И. В. Лысова,
Ю. М. Винецкая

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ОКСАЗОЛ-5-ОНА, СОДЕРЖАЩИЕ ПИРАЗОЛИНОВЫЙ ЦИКЛ

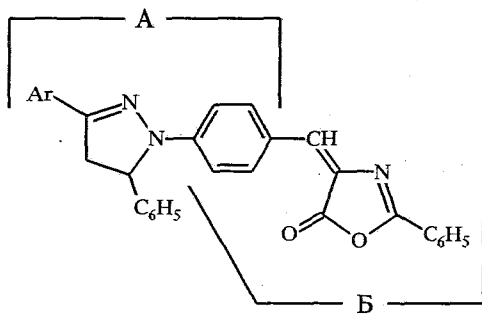
Синтезированы новые бифлуорофоры, содержащие одновременно фрагменты 2-фенил-4-бензилиденоксазол-5-она и 1,3,5-триарил-2-пиразолина. Исследовано влияние их строения на спектрально-люминесцентные свойства в растворителях разной полярности, обнаружена положительная сольватофлуорохромия. Предложено применение синтезированных соединений в качестве люминесцентных красителей для полимеров с учетом их сольватофлуорохромных свойств.

Число известных эффективных органических люминофоров оранжево-красного и красного свечения невелико. В ряду производных оксазол-5-она описан люминофор оранжево-красного свечения — 2-фенил-4-(4-диметиламино)бензилиденоксазол-5-он (I) [1].



Обладая яркой окраской, он имеет сравнительно низкую интенсивность свечения в твердом состоянии и лишь слабое свечение в органических растворителях. Кроме того, этот люминофор неустойчив к действию кислых минеральных реагентов.

С целью поиска в ряду оксазолонов люминофоров оранжево-красного и красного свечения, лишенных указанных недостатков, мы синтезировали бифлуорофорные соединения II.



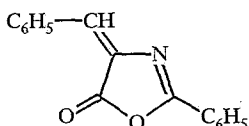
IIa-г а Ar = C₆H₅, б Ar = 4-C₆H₅-C₆H₄, в Ar = 4-C₆H₅-CH=CH, г Ar = 4-NO₂C₆H₄

При этом имелось в виду, что пиразолиновый цикл, обладающий электронодонорными свойствами, лежит в основе молекул люминофоров, интенсивно флуоресцирующих в разных областях спектра как в твердом состоянии, так и в органических растворителях [2—4].

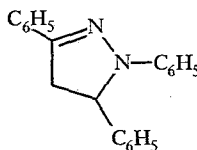
Соединения II получены конденсацией 1-(4-формилфенил)-3-(4-арил-5)фенил-2-пиразолинов с гишпуровой кислотой в уксусном ангидриде в присутствии ацетата натрия. Синтез формилзамещенных 1,3,5-триарил-2-пиразолинов проведен по методике, описанной в работе [5] с использованием реакции Вильсмайера—Хаака.

По классификации бифлуорофоров, предложенной в [6], полученные соединения относятся к группе сопряженных бифлуорофоров несимметричного строения. В их спектрально-люминесцентных свойствах значительно меньше проявляются особенности строения каждой из флуорофорных группировок, чем у соответствующих индивидуальных соединений, и, в то же время, появляются новые свойства, обусловленные структурой образовавшейся π -электронной системы с развитой цепью сопряжения.

В таблице 1 приведены спектрально-люминесцентные характеристики исследованных соединений II. Поскольку молекулы синтезированных бифлуорофоров содержат структурные фрагменты модельных соединений III и IV, в таблице для сравнения приведены также спектральные характеристики последних.



III



IV

В спектрах поглощения соединений II четко проявляется полоса, характеризующаяся высокой интенсивностью, bathochромно смещенная по сравнению с соответствующими полосами в спектрах соединений III и IV.

Для интерпретации природы длинноволновой полосы поглощения исследуемых бифлуорофоров необходимо учесть то обстоятельство, что их хромофорная система включает два взаимодействующих фрагмента А и Б. Для таких молекулярных систем можно ожидать определенной локализации электронного возбуждения на отдельных фрагментах.

Электронодонорный атом азота пиразолинового цикла, общий для обоих структурных фрагментов бифлуорофора, взаимодействует с имеющими электроноакцепторный характер арильными радикалами в фрагменте А, а также с обладающим электроноакцепторными свойствами оксазолоновым циклом в фрагменте Б.

Ранее в работе [7] было показано, что у соединений IV при возбуждении в S_1 -состоянии происходит делокализация $2p_z$ -электронной пары аминного атома азота в двух направлениях: на N-фенильный радикал и на азометиновую группу $-N=C-Ar$, причем относительный вклад электронных смещений в первом фрагменте закономерно возрастает при введении в фенильный радикал электроноакцепторных заместителей различной силы. Аналогичное изменение происходит и при увеличении протяженности π -электронной системы, введенной в положение 1 пиразолинового цикла, как это имеет место в случае соединений IIа—г. Сопоставление спектральных характеристик соединений I и IIа показывает, что они незначительно различаются по энергии перехода ($\Delta\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$). Поэтому можно считать, что соответствующий переход преимущественно локализован в фрагменте Б, хотя и группировка $-N=C-Ar$ оказывает на него существенное возмущающее влияние.

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики соединений I—IV

Соединение	УФ спектр, λ_{max} , нм (lg ϵ)	Флуоресценция, λ_{max} , нм			
		Толуол	Ацетон	Диметил- формамид	В твердом состоянии
I	470 (4,74)	510	510	515	630
Па	495 (4,87)	530	570	595	630
Пб	505 (4,93)	560	595	620	655
Пв	505 (4,78)	545	590	615	640
Пг	495 (4,85)	580	625	640	660
III	360 (4,59)	420	420	420	Не флуор.
IV	360 (4,28)	440	445	450	455

Удлинение цепи сопряжения арильного радикала в положении 3 пирасолинового цикла соединений Пб, в также вызывает некоторое bathochromное смещение максимума поглощения за счет усиления возмущающего влияния π -электронной системы арилазотетиновой группировки.

Длинноволновая полоса поглощения бифлуорофоров Па—г значительно более интенсивна, чем в случае модельного соединения I. Такое увеличение вероятности электронного перехода является следствием возмущающего влияния фрагмента А и увеличения общей протяженности π -электронной системы молекулы, благодаря чему возрастает вероятность ее взаимодействия с полем световой волны.

Все синтезированные соединения флуоресцируют не только в твердом состоянии, но и в растворах при комнатной температуре, хотя интенсивность свечения растворов сравнительно невелика.

Изменения положения максимумов флуоресценции растворов соединений Па—г в зависимости от структурных факторов, также как и для спектров поглощения, согласуются с приведенной интерпретацией $S_0 \rightarrow S_1^*$ -перехода, причем различия в строении фрагмента А в спектрах флуоресценции проявляются сильнее, чем в спектрах поглощения. Положения максимумов флуоресценции соединений II в толуоле колеблются в пределах 530...580 нм. В твердом состоянии максимумы лежат в интервале 630...660 нм, причем интенсивность свечения в 5...10 раз больше, чем у соединения I. Даже соединение Пг, содержащее нитрогруппу, обладает интенсивным свечением. Здесь проявляется закономерность, согласно которой тушащее действие нитрогруппы наиболее заметно в тех случаях, когда максимум флуоресценции лежит в области более коротковолновой, чем 500 нм [8].

Дальнейшие исследования показали, что цвет свечения растворов соединений II существенно зависит от полярности растворителя (см. табл. 1). Варьируя полярность растворителя, можно изменять цвет свечения растворов в широком спектральном диапазоне — от желто-зеленого до

Таблица 2

Характеристики синтезированных соединений Па—г

Соединение	Брутто-формула	$T_{\text{пл.}}$, °C	ИК спектр $\nu_{\text{C=O}}$, см ⁻¹	Выход, %
Па	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₂	251...252	1780	50
Пб	C ₃₇ H ₂₇ N ₃ O ₂	216...217	1786	42
Пв	C ₃₃ H ₂₅ N ₃ O ₂	265...266	1785	35

красного. Это дает возможность предложить соединения II для люминесцентного крашения полимерных материалов с учетом полярности полимеров. Так, соединение IIa окрашивает полистирол и полиметилметакрилат в оранжево-красный цвет с интенсивной желто-оранжевой флуоресценцией у первого из них и оранжево-красной у второго. Еще более длинноволновым свечением обладают эти полимеры при использовании люминофоров IIб—г, имеющих в полярных средах красную флуоресценцию.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры измерены на приборе Specord IR-75 в таблетках KBr. Электронные спектры поглощения получены на спектрофотометре Specord M-40 в толуольных растворах концентрацией $(2...4) \cdot 10^{-5}$ моль/л. Спектры флуоресценции получены на установке, состоящей из зеркального монохроматора ЗМР-3, ФЭУ-22, микроамперметра М-95. Фотолюминесценция возбуждалась лампой ДРШ-500, из спектра которой монохроматором ДМР-4 выделялся свет с длиной волны 365 нм.

Индивидуальность соединений подтверждена хроматографированием в тонком слое на пластинках Silufof UV-254 в системе бензол—этанол, 9 : 1. Хроматограммы проявлены в УФ свете. Характеристики синтезированных соединений приведены в таблице 2.

По результатам элементного анализа содержание азота в синтезированных веществах соответствует вычисленному.

2-Фенил-4-[(3-арил-5-фенил-2-пиразолин-1)бензиден]оксазол-5-оны (IIа—г). Смесь, состоящую из 3,6 г (20 ммоль) гиппуровой кислоты, 30 ммоль соответствующего формилзамещенного 1,5-дифенил-3-арил-2-пиразолина, 0,8 г (10 ммоль) безводного уксуснокислого натрия, выдерживают в 20 мл уксусного ангидрида при 100 °С в течение 15 мин. Выпавший при охлаждении осадок отфильтровывают, промывают этанолом, очищают перекристаллизацией из бензола в присутствии оксида алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 112670 СССР / Матвеев В. К. // Б. И. — 1958. — № 5. — С. 37.
2. Красовицкий Б. М., Шевченко Э. А. // ХГС. — 1968. — № 4. — С. 756.
3. Кутуля Л. А., Морина В. Ф., Шевченко А. Е., Красовицкий Б. М. // ЖПС. — 1979. — Т. 31, № 6. — С. 991.
4. Шевченко Э. А., Бондаренко В. Е., Прошкина В. В. // ХГС. — 1983. — № 2. — С. 262.
5. Кутуля Л. А., Шевченко А. Е., Пчелинова Л. Д., Переяслова Д. Г. // ХГС. — 1982. — № 6. — С. 807.
6. Красовицкий Б. М. // ХГС. — 1985. — № 5. — С. 579.
7. Кутуля Л. А., Морина В. Ф., Шевченко А. Е., Суров Ю. Н. // ЖПС. — 1977. — Т. 27, № 1. — С. 76.
8. Lippert E. // Z. phys. Chem. — 1954. — Bd 2. — S. 328.