

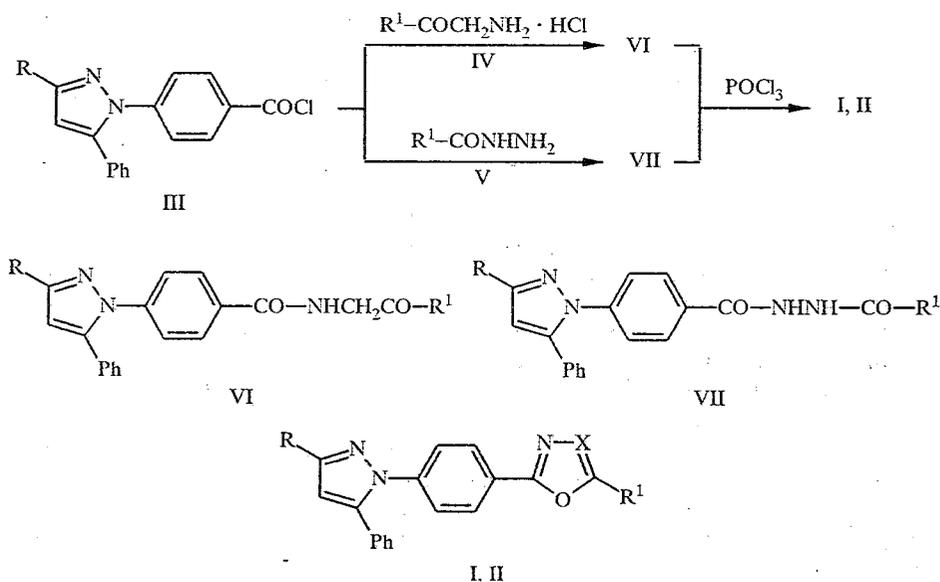
И. А. Федюняева, Э. Г. Юшко, В. Е. Бондаренко

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЯ В РЯДУ
АЗОЛИЛПРОИЗВОДНЫХ 1,3,5-ТРИАРИЛПИРАЗОЛА

Конденсацией хлорангирида 4-(3,5-дифенилпиразолил-1)бензойной кислоты с хлоридратами ω -аминометиларилкетонов или ароилгидразинами и последующей циклизацией продуктов конденсации в хлорокиси фосфора получены новые эффективные люминофоры. Строение их подтверждено данными ИК и ПМР спектроскопии. Исследовано влияние строения молекул на спектрально-люминесцентные характеристики. Высокий квантовый выход фотолюминесценции, люминесценции в области чувствительности ФЭУ, повышенная фотоустойчивость и хорошая растворимость в ароматических углеводородах позволили применить полученные вещества в жидких сцинтилляторах.

Многочисленные исследования [1—3] показали, что перспективными люминофорами для использования в сцинтилляционной и лазерной технике являются соединения, в состав молекул которых входят различные флуорофорные группировки, разобщенные или сопряженные друг с другом. В связи с этим нами синтезированы соединения I, II, содержащие группировки 1,3,5-триарилпиразола и 1,3-оксазола или 1,3,4-оксадиазола, связанные общим феноленовым ядром.

Для их получения использован метод, обычно применяемый при синтезе диарилкоксазолов и диарилкоксадиазолов, заключающийся в конденсации хлорангирида 4-(3,5-дифенилпиразолил-1)бензойной кислоты (III) с хлоридратами ω -аминометиларилкетонов (IV) или моноароилгидразинами (V) с последующей циклодегидратацией образующихся продуктов (VI, VII) нагреванием в хлорокиси фосфора.



I а—в X = CH, R = C₆H₅; а R¹ = C₆H₅, б R¹ = 4-C₆H₄-C₆H₅, в R¹ = 4-C₆H₄-OCH₃;
 II а—ж X = N, R = C₆H₅, II г X = N, R¹ = 4-C₆H₄-OCH₃, з R¹ = 4-C₆H₄-C₆H₅;
 II а R = C₆H₅, б R = 4-C₆H₄-C₆H₅, в R = 1-C₁₀H₇, г R = 4-C₆H₄-OCH₃, д R = 4-C₆H₄-N(CH₃)₂,
 е R = 4-C₆H₄-COOCH₃, ж R = 4-C₆H₄-NO₂

Соединения I, II очищали кристаллизацией из подходящего растворителя и последующей хроматографией на силихроме С-120 или окиси алюминия (элюент — бензол, гексан, гептан, толуол).

Для идентификации были измерены ИК и ПМР спектры люминофоров I, II и промежуточных продуктов синтеза VI, VII. Из сопоставления ИК спектров видно, что характеристическая частота —NH—CO-группы, которая у исходных соединений VI, VII проявляется в области 3400...3500 см⁻¹, отсутствует в спектрах люминофоров I, II, что свидетельствует об образовании второго ядра гетероцикла.

При исследовании спектров ПМР наблюдается аналогичная картина. Сигналы в области 4,97 и 9,55 м. д., соответствующие химическому сдвигу протонов —CH₂—NH— и —NH—NH-группировок у соединений VI, VII, отсутствуют у люминофоров I, II.

В спектрах ПМР проявляются сигналы протона метиновой группы пиразольного цикла ($\delta_{\text{CH}} = 6,86$ м. д.), мультиплет фенильных протонов в области 7,37...8,15 м. д., синглет протонов метоксильной группы для соединений Iв, IIг,е лежит в области 3,90, 3,86, 3,97 м. д. соответственно. Синглет протона метиновой группы оксазольного цикла перекрывается поглощением ароматических протонов.

Наличие объемных фрагментов в молекулах соединений I, II вызывает значительные пространственные затруднения. Как показали структурно-химические расчеты методом молекулярной механики [4], минимизация пространственных затруднений осуществляется путем разворота 1-фениленового радикала относительно пиразольного цикла на угол ~25°, а 5-фенильного радикала — на угол ~43°.

Спектры поглощения соединений I, II, измеренные в толуоле, представляют собой бесструктурную полосу. Она имеет общемолекулярный характер и обусловлена $\pi-\pi^*$ -электронным переходом вдоль всей молекулы, что следует из сравнения спектральных характеристик синтезированных

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики и сцинтилляционная эффективность соединений I, II

Соединение	Поглощение		Люминесценция		Сцинтилляционная эффективность, %	
	λ_{max} , нм	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	λ_{max} , нм	η	в необескислороженном α -метилнафталине	в обескислороженном α -метилнафталине
Ia	338	38,1	395	0,76	115	140
Iб	348	49,5	410	0,93	120	144
Iв	343	45,6	405	0,84	108	122
IIa	320	36,9	375	0,79	92	110
IIб	328	53,5	385	0,99	108	125
IIв	334	32,2	390	0,72	—	—
IIг	325	35,7	375	0,78	76	90
IIд	350	46,0	410	0,77	80	94
IIе	330	36,1	390	0,91	126	132
IIж	340	31,2	Не люминесцирует		—	—
IIз	335	46,8	395	0,69	—	—
1,3,5-Трифенилпиразол	285	19,0	370	0,18	—	—
РРО	307	35,8	365	0,50	110	—
РРД	282*	26,0	345	0,36	48	—

* В циклогексане.

веществ и соединений, представляющих собой структурные фрагменты исследуемых молекул — 1,3,5-трифенилпиразола, 2,5-дифенилоксазола или 2,5-дифенилоксадиазола. Так, максимумы поглощения простейших соединений (Ia, IIa) смещены в длинноволновую область по сравнению с таковыми для каждого флуорофора, а коэффициент экстинкции возрастает (табл. 1).

Нами проведен квантово-химический расчет распределения электронной плотности в основном состоянии для молекулы IIб методом ППДП/2 с оптимизацией геометрии. Из данных расчетов видно, что длинноволновый переход в спектре поглощения локализован в значительной степени на центральном фрагменте, включающем пиразольный и оксадиазольный циклы и фениленовое кольцо. Вклад концевых фенильных радикалов незначителен. Основное направление перераспределения электронной плотности происходит с оксадиазольного цикла на пиразольный.

Удлинение цепи сопряжения в диарилазолильных фрагментах путем замены фенильного радикала в положениях 5 гетероцикла *n*-бифенильным (соединения IIб, IIб) или 1-нафтильным (соединение IIв), как и следовало ожидать, приводит к батохромному смещению полосы поглощения. Аналогичный эффект вызывает введение акцепторных или слабодонорных заместителей. Значительный батохромный сдвиг наблюдается при введении сильной электронодонорной диметиламиногруппы.

Соединения I, II интенсивно флуоресцируют в синей области спектра с квантовым выходом 0,7...0,9. Полосы флуоресценции приобретают колебательную структуру, особенно ярко выраженную у соединений, содержащих оксазольный цикл. При рассмотрении спектров флуоресценции отмечаются те же закономерности, что и в спектрах поглощения (табл. 1).

Переход от соединений I к соединениям II приводит к увеличению энергии $S_0 \dots S_1 \pi-\pi^*$ -перехода на 1665 см^{-1} , обусловленному тем, что замещение СН-группы более электроотрицательным атомом азота снижает энергию связывающей π -орбитали, в то же время энергии несвязывающих π -орбиталей обоих гетероциклов близки. Соединения I поглощают и люминесцируют в более длинноволновой области спектра по сравнению с соединениями II [5].

Введение пиразольного цикла в молекулы 2,5-диарилоксазолов или 2,5-диарилоксадиазолов стабилизирует их относительно воздействия УФ лучей. Фотоустойчивость полученных соединений оценивалась по падению интенсивности люминесценции в максимуме (в толуольных растворах) после их облучения нефилтрованным светом лампы ПРК-2 на расстоянии 12 см от источника света. Для сравнения в тех же условиях облучали толуольный раствор 2-(4-бифенилил)-5-фенил-1,3-оксазола (ВРО) — известного люминофора, который широко применяется в жидких сцинтилляторах. Через 4 ч облучения интенсивность люминесценции ВРО упала до 50%, в то время как падение интенсивности люминесценции соединений I, II составило 0...10%.

Синтезированные люминофоры довольно хорошо растворимы в ароматических углеводородах, в частности в толуоле, α -метилнафталине.

Учитывая все сказанное выше, нами исследованы сцинтилляционные свойства люминофоров I, II. Световыход их растворов в α -метилнафталине ($C = 4 \text{ г/л}$) при γ -облучении близок к эталону.

В связи с тем, что одной из существенных причин снижения световыхода жидких сцинтилляторов является кислородное тушение, нами исследована их сцинтилляционная эффективность после обескислороживания путем продувки растворов азотом в течение 15 мин. При этом имело место повышение сцинтилляционной эффективности на 15...20%. Несколько ниже сцинтилляционная эффективность в толуоле; световыход составляет 94% относительно эталона.

Так как люминофоры I, II излучают свет в той же области спектра, что и ВРО, но превосходят его по квантовому выходу люминесценции и фотоустойчивости, нами исследована возможность их применения в качестве

Результаты элементного анализа, температуры плавления, выход соединений I, II

Соединение	Название	Вычислено, %			Брутто-формула	Найдено, %			T _{пл} , °С	Выход, %
		N	C	H		N	C	H		
Іа	1-[4-(2-Фенилоксазолил-5)фенил]-3,5-дифенил-пиразол	9,57	82,00	4,78	C ₃₀ H ₂₁ N ₃ O	9,72	82,29	4,95	166...167	70
Іб	1-{4-[2-(4-Бифенилил)оксазолил-5]фенил}-3,5-дифенил-пиразол	8,16	83,88	4,85	C ₃₆ H ₂₅ N ₃ O	8,20	83,90	5,03	198...199	60
Ів	1-{4-[2-(4-Метоксифенил)оксазолил-5]фенил}-3,5-дифенил-пиразол	8,96	79,32	4,90	C ₃₁ H ₂₃ N ₃ O ₂	9,01	80,00	4,97	182...183	49
Іа	1-[4-(2-Фенилоксадиазолил-2)фенил]-3,5-дифенилпиразол	12,72	79,09	4,55	C ₂₉ H ₂₀ N ₄ O	12,72	78,99	4,45	201...202	75
Іб	1-{4-[2-(4-Бифенилил)оксадиазолил-5]фенил}-3,5-дифенил-пиразол	10,85	81,39	4,65	C ₃₅ H ₂₄ N ₄ O	10,92	81,69	4,39	233...234	65
Ів	1-{4-[2-(1-Нафтоил)оксадиазолил-5]фенил}-3,5-дифенил-пиразол	11,42	80,82	4,49	C ₃₃ H ₂₂ N ₄ O	11,51	80,59	4,63	182...183	52
Іг	1-{4-[2-(4-Метоксифенил)оксадиазолил-5]фенил}-3,5-дифенил-пиразол	11,91	76,59	4,68	C ₃₀ H ₂₂ N ₄ O ₂	12,09	76,85	4,69	199...200	50
Ід	1-{4-[2-(4-Диметиламинофенил)оксадиазолил-5]фенил}-3,5-дифенилпиразол	12,42	77,02	5,18	C ₃₁ H ₂₅ N ₅ O	12,62	77,12	5,23	209...210	42
Іе	1-{4-[2-(4-Карбметоксифенил)оксадиазолил-5]фенил}-3,5-дифенилпиразол	11,24	74,69	4,42	C ₃₁ H ₂₂ N ₄ O ₃	11,41	74,71	4,50	207...208	65
Іж	1-{4-[2-(4-Нитрофенил)оксадиазолил-5]фенил}-3,5-дифенил-пиразол	14,43	71,75	3,92	C ₂₉ H ₁₉ N ₅ O ₃	14,52	71,83	4,05	224...225	58
Із	1-{4-[2-(4-Бифенилил)оксадиазолил-5]фенил}-3-(4-метоксифенил)-5-фенилпиразол	10,26	79,12	4,76	C ₃₆ H ₂₆ N ₄ O ₂	10,44	79,30	4,70	219...220	48

смещителей спектра. На основе толуола был приготовлен жидкий сцинтиллятор, содержащий *n*-терфенил (4 г/л) и соединение Ia (0,4 г/л), сцинтилляционная эффективность которого составила 122% к принятому эталону.

Таким образом, сочетание в одной молекуле группировок пиразола и оксазола или оксадиазола позволяет получать новые люминофоры, обладающие достаточной растворимостью в ароматических углеводородах, высоким квантовым выходом и повышенной фотоустойчивостью к УФ лучам, что позволяет успешно использовать их в сцинтилляционной технике.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на приборе Specord 75-IR в таблетках KBr. Спектры ПМР регистрировались на спектрометре Tesla BS-487A с рабочей частотой 80 МГц при температуре 20 °С для 0,2 моль/л растворов вещества в CDCl₃, внутренний стандарт ТМС. Спектры поглощения получены на приборе Specord M-40, спектры флуоресценции — на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi-850.

Абсолютные квантовые выходы люминесценции определяли методом равного поглощения [6]. В качестве растворителя для спектральных измерений применяют толуол.

Сцинтилляционная эффективность растворов измерялась по изменению фототока ФЭУ-13; источником γ -возбуждения служил Cs¹³⁷. В качестве эталонного сцинтиллятора использован раствор смеси *n*-терфенила (4 г/л) с РОРОР (0,1 г/л) в толуоле.

Общая методика синтеза соединений I, II. К смеси растворов эквимолекулярных количеств хлоргидрата ω -аминометиларилкетона или ароилгидразина в воде и хлоргидрида 4-(3,5-дифенилпиразолил-1)бензойной кислоты в бензоле прибавляют при интенсивном перемешивании насыщенный раствор углекислого натрия до щелочной реакции и продолжают перемешивать в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат и кипятят в течение 2 ч с 10-кратным количеством хлорокиси фосфора. Раствор охлаждают до комнатной температуры, выливают на лед, отфильтровывают выпавший осадок, промывают водой до нейтральной реакции промывных вод, сушат и подвергают очистке. Данные элементных анализов на С, Н и N, температуры плавления и выход приведены в табл. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Красовицкий Б. М. // ХГС. — 1985. — № 5. — С. 579.
2. Грузинский В. В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. — 1989. — № 6. — С. 1148.
3. Грузинский В. В., Данилова В. И., Копылова Т. Н., Свинарев Н. В., Баркова Л. А., Кухто А. В., Шевченко Э. А., Мазыкина Н. И. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1988. — Т. 49, № 6. — С. 915.
4. Allinger N. L., Sprague J. T. // J. Amer. Chem. Soc. — 1973. — Vol. 95, N 12. — P. 3893.
5. Галева А. И., Майер Г. В., Самсонова Л. Г., Красовицкий Б. М., Попова Н. А., Юшко Э. Г. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1986. — Т. 44, № 1. — С. 72.
6. Черкасов А. С. // ЖФХ. — 1955. — Т. 29. — С. 2209.