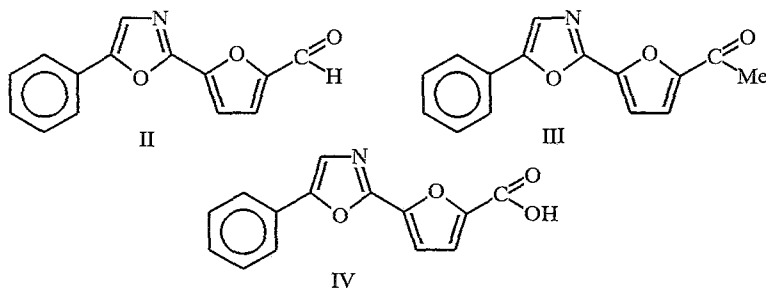


Л. Д. Паценкер, А. И. Локшин

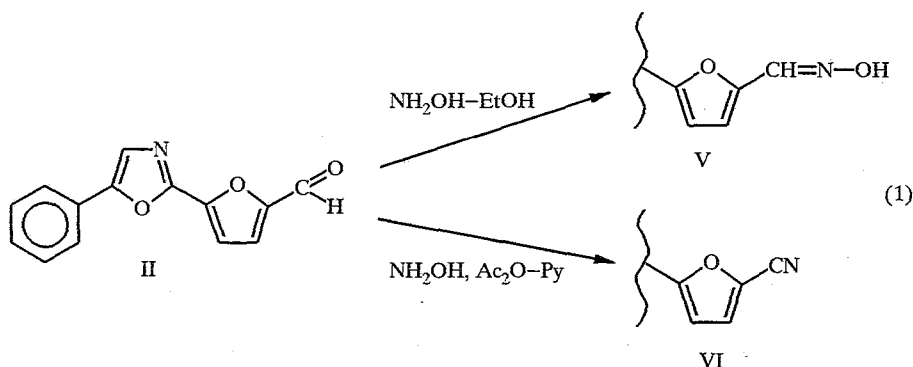
СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЛСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ФЕНИЛ-2-(ФУР-2-ИЛ)ОКСАЗОЛА

Синтезирован систематический ряд производных 5-фенил-2-(фур-2-ил)оксазола с различными заместителями в положении 5 фуранового кольца, а также фурансодержащие аналоги 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензола. Исследованы их спектрально-люминесцентные свойства.

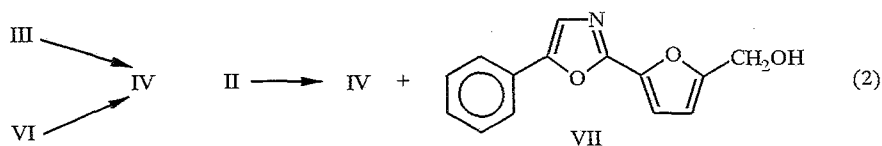
Ранее [1] нами исследованы реакции ацилирования 5-фенил-2-(фур-2-ил)оксазола (I) и синтезированы производные II—IV с карбонилсодержащими заместителями в положении 5 фуранового кольца. Наличие этих групп представляется удобным для дальнейшей модификации строения молекул с целью получения новых эффективных люминофоров. В настоящей работе расширен систематический ряд функционально замещенных 5-фенил-2-(фур-2-ил)оксазола, а также синтезированы некоторые фурансодержащие аналоги 1,4-бис(5-фенилоксазол-2-ил)бензола, широко используемого в качестве сместителя спектра жидких и пластмассовых сцинтилляторов [2] и красителя для жидкостных лазеров [3]; исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений.



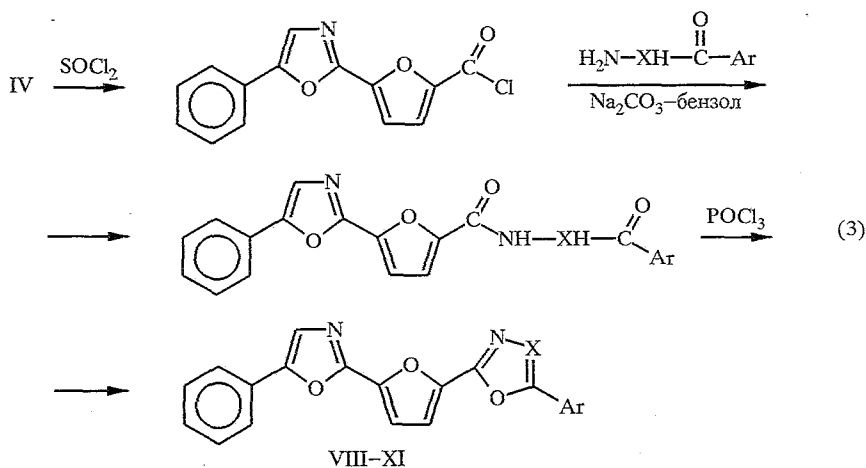
Взаимодействием 2-(5-фенилоксазол-2-ил)фуран-5-карбальдегида (II) с гидроксиламином в этаноле получен оксим V, а при нагревании в пиридине с уксусным ангидридом — нитрил VI (1):



Карбоновая кислота IV получена нами ранее [1] окислением кетона III гипобромитом натрия, а также действием спиртовой щелочи на альдегид II (2). В последнем случае в качестве второго продукта диспропорционирования выделено гидроксиметильное производное VII. Выходы целевого продукта IV по обоим методам невелики (соответственно 50 и 40%), поэтому в данной работе карбоновая кислота синтезирована гидролизом нитрила VI водно-спиртовым раствором гидроксида натрия. Выход кислоты IV по этому способу выше (80% в расчете на исходный альдегид II), и продукт легче поддается очистке.



Карбоновая кислота IV использована нами для синтеза фурансодержащих аналогов 1,4-бис(5-фенилоксазолил-2)бензола VIII—XI. Хлорангидрид, полученный кипячением кислоты IV в избытке хлористого тионила, вводили в реакцию с α -аминоацетофеноном или гидразидами карбоновых кислот, а образующиеся продукты конденсации подвергали циклодегидратации хлорсидом фосфора (3).



VIII X = CH, Ar = Ph; IX X = N, Ar = Ph;
X X = N, Ar = 2-фурил; XI X = N, Ar = 4-пиридил

ИК спектры всех полученных продуктов не противоречат предложенному для них строению.

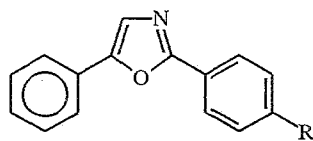
Нами исследованы спектрально-люминесцентные свойства синтезированных соединений. Характеристики спектров поглощения и флуоресценции соединений I—VII и некоторых изученных ранее соединений, содержащих вместо фуранового цикла бензольный (XII—XV) или тиофеновый (XVI—XIX), приведены в табл. 1.

Из представленных в таблице данных видно, что соединения с фурановым циклом, как правило, поглощают и испускают свет в более длинноволновой области спектра, чем сходные по строению замещенные 2,5-дифенилоксазола [4, 5], но в более коротковолновой по сравнению с тиофеновыми аналогами [6]. 2-Фурил является более сильным электронодонором, чем 2-тиенил [7],

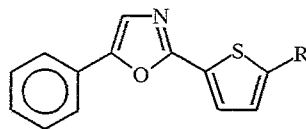
Спектрально-люминесцентные характеристики соединений I—VII и XII—XIX

Соедине- ние	В толуоле				В этаноле			
	поглощение		флуоресценция		поглощение		флуоресценция	
	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{max} , нм	η	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{max} , нм	η
I	314	30,0	368	0,40	312	30,0		
II	355	36,5	Не флуор.		345	26,9	465	0,31
III	348	31,6	Не флуор.		345	38,0	455	0,44
IV	335	28,9	400	0,52	323	37,0	380	0,73
V	345	47,7	395	0,62	343	36,9	400	0,70
VI	335	24,4	390	0,53	330	30,2	395	0,60
VII	323	30,3	370	0,38	310	35,2	370	0,58
XII	307	28,0	365	0,51	300	27,2	363	0,62
XIII	346	25,0	Не флуор.		337	25,7	480	0,40
XIV	335	47,5	400	0,58				
XV	337	35,0	395	0,62				
XVI	324	24,0	389	0,31	319	32,4	385	0,33
XVII	370	25,0	Сл. флуор.		365	21,3	485	0,53
XVIII	365	22,8	Сл. флуор.		363	24,2	470	0,53
XIX	355	21,5	425	0,19	335	33,9	427	0,20

поэтому наблюдаемая закономерность связана, скорее всего, с большей поляризуемостью тиофенового кольца.



XII—XV



XVI—XIX

XII, XVI R = H; XIII, XVII R = CHO; XVIII R = COMe;
XIV, XIX R = COOH; XV R = CN

Введение карбонилсодержащих групп (соединения II—IV) в молекулу 5-фенил-2-(фур-2-ил)оксазола (I) приводит к примерно такому же длинноволновому смещению спектров поглощения, как и в случае 2,5-дифенилоксазольных и 5-фенил-2-(тиен-2-ил)оксазольных аналогов. Судя по величине батохромного эффекта (~20...40 нм), он связан не только с удлинением цепи сопряжения, но и с электроакцепторным влиянием заместителя: наибольшее смещение наблюдается для формильного замещенного, а наименьшее — для карбоксильного.

Альдегид II и кетон III, как и альдегид XIII, в толуоле не флуоресцируют. В работе [6] такое тушение свечения связывалось с эффективным заселением триплетных nl^* -уровней карбонильной группы. Появление слабой флуоресценции у тиофенсодержащих соединений XVII и XVIII (несмотря на тушащее действие тяжелого атома серы) объясняется значительным уменьшением энергии $S^1_{nl^*}$ -состояния, которое становится ниже T_{nl^*} . В случае соединений II и III электронодонорного влияния 2-фурила, очевидно, недостаточно для инверсии $S^1_{nl^*}$ - и T_{nl^*} -уровней, и эти соединения не флуоресцируют.

Переход от толуола к полярному этанолу приводит к небольшому коротковолновому смещению полос поглощения карбонилсодержащих соединений. Это свидетельствует о слабой полярности молекул в основном состоянии и их лучшей сольватации в толуоле. При возбуждении молекулы значительно поляризуются за счет смещения электронной плотности на карбонильную группу, в результате чего возбужденное состояние лучше сольватируется в полярной среде. Вызванная перераспределением заряда релаксация молекул растворителя приводит к увеличенным значениям стока сдвига в этаноле (7480 для II и 7010 см^{-1} для III). Образование водородных связей по атому кислорода карбонильной группы снижает энергию $S^1_{\pi\pi^*}$ -состояния, которое становится ниже $T_{\pi\pi^*}$, и появляется интенсивная флуоресценция. Решающая роль именно специфического взаимодействия в «разгорании» флуоресценции подтверждается тем, что в таких полярных апротонных растворителях, как ацетон, диоксан и ДМФА, сколько-нибудь заметного свечения не обнаруживается; в то же время, в уксусной кислоте наблюдается интенсивная голубая флуоресценция. Эффект «разгорания» флуоресценции имеет место и при добавлении небольших (эквивалентных) количеств протонодонорных растворителей к нефлуоресцирующим растворам карбонилсодержащих соединений в апротонных средах.

Что касается карбоновой кислоты IV, то $T_{\pi\pi^*}$ уровень карбоксильной группы лежит выше, чем альдегидной и ацетильной [8, 9] и, по-видимому, выше $S^1_{\pi\pi^*}$ -состояния, о чем свидетельствует наличие флуоресценции в толуольных растворах. Слабая электроноакцепторность карбоксила обуславливает и меньшие по сравнению с соединениями II и III сольватационные эффекты. Так, стока сдвиги для кислоты IV составляют всего 4210 см^{-1} в толуоле и 3930 см^{-1} в этаноле.

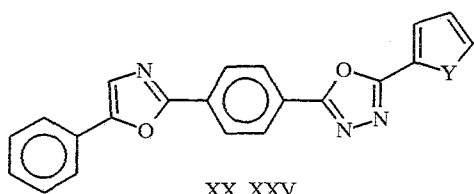
Нитрильная группа (соединение VI) вызывает такое же смещение полосы поглощения, как и карбоксильная (соединение IV). Несколько больший эффект наблюдается в случае оксима V. Слабый электронодонор — гидроксиметильная группа (соединение VII) — приводит к незначительному длинноволновому сдвигу максимумов.

Т а б л и ц а 2

Спектрально-люминесцентные характеристики соединений VIII—XI и XX—XXVI в толуоле

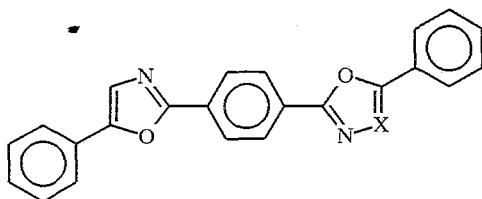
Соединение	Поглощение		Флуоресценция	
	λ_{max} , нм	$\epsilon \times 10^{-3}$	λ_{max} , нм	η
VIII	375	43,9	430	0,55
IX	360	34,8	415	0,50
X	355	50,0	420	0,50
XI	360	45,3	425	0,52
XX	354	45,1	410	0,71
XXI	365	52,0	415	0,41
XXII	350	44,5	405	0,57
XXIII	390	44,5	457	0,29
XXIV	375	34,4	443	0,26
XXV	380	39,9	445	0,29
XXVI	356	46,4	412	0,63

Спектрально-люминесцентные характеристики фураносодержащих аналогов 1,4-бис(5-фенилазолил-2)бензолов представлены в табл. 2. Там же для сравнения приведены заимствованные из работы [10] данные для соединения XX и родственных соединений, содержащих вместо фурановых циклов бензольные или тиофеновые. Замена в соединениях XXI и XXII бензольных колец фурановыми (соединения VIII—XI, XX) приводит к длинноволновому смещению максимумов поглощения и испускания, однако это смещение меньше, чем в ряду тиофеносодержащих аналогов XXIII—XXVI. При этом эффект от замены центрального кольца выражен сильнее, чем для концевых циклов. В работе [10] такой эффект связывался с тем, что электронный переход $S_0 \rightarrow S_1$, ответственный за длинноволновую полосу поглощения и флуоресценцию полициклических соединений «цепочечного» строения, почти полностью (около 95%) локализован на трех центральных циклах. Квантовые выходы флуоресценции соединений, включающих фурановый цикл, имеют примерно такие же значения, как и соединений XXI и XXII, и только для XX он заметно возрастает.



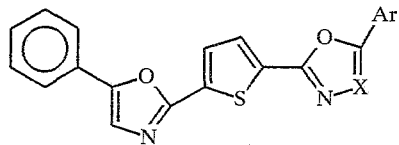
XX, XXV

XX Y = O; XXV Y = S



XXI, XXII

XXI X = CH; XXII X = N



XXIII, XXIV, XXVI

XXIII X = CH, Ar = Ph; XXIV X = N, Ar = Ph;

XXVI X = N, Ar = тиен-2-ил

Представляло интерес исследовать фурановые аналоги 1,4-бис(5-фенил-оксазолил-2)бензола в качестве сместителей спектра пластмассовых сцинтилляторов на основе полистирола. Первичной добавкой служил *n*-терфенил (2%), сместитель брали в количестве 0,02%. В табл. 3 приведены полученные сцинтилляционные характеристики: $I_{сц}$ — световой выход относительно монокристаллов антрацена (100%); $\lambda_{\text{max.сц}}$ — положение полосы излучения сцинтиллятора. Использование упомянутых добавок в качестве сместителей спектра не позволило увеличить световой выход сцинтилляции, однако применение сместителя VIII сдвигает полосу свечения в длинноволновую область и, благодаря этому, повышает прозрачность сцинтиллятора к собственному излучению, что весьма важно в крупноразмерных сцинтилляторах.

Характеристики сцинтилляторов на основе полистирола с *n*-терфенилом (2%) в качестве первичной добавки

Сместитель спектра (0,02%)	$I_{\text{сц}}, \%$	$\lambda_{\text{max. сц}}, \text{нм}$
VIII	42,4	435
XI	45,2	415
X	28,0	420
XI	43,8	425
XXI	53,6	420

Таблица 4

Характеристики синтезированных соединений

Соединение	Брутто-формула	Найдено, %	Вычислено, %	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	Выход, %
		N	N		
IV	$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_4$	*		220,5...222,5	93
V	$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$	11,14	11,02	235,5...236,5	95
VI	$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$	12,04	11,86	148,5...150,5	86
VIII	$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$	* ²		172...174	56
IX	$\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$ *	12,12	11,83	220...220,5	61
X	$\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$	12,18	12,17	217...218	62
XI	$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_3$	15,95	15,73	244,5...245,5	26

* Соединение IV описано в работе [1].

*² Соединение VIII описано в патенте [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры поглощения измерены на приборе СФ-26, спектры флуоресценции — на установке, состоящей из зеркального монохроматора ЗМР-3, приемника оптического излучения ФЭУ-18 и микроамперметра М-95. Фотолуминесценцию возбуждали лампой СВДШ-500, из спектра которой кварцевым монохроматором ДМР-4 выделяли свет с длиной волны 365 нм. Спектры исправлены с учетом коэффициентов спектральной чувствительности установки. Квантовые выходы флуоресценции определены методом равного поглощения [11]. Инфракрасные спектры получены на спектрометре Spesord IR-75 в таблетках КВг.

5-Фенил-2-[5-циано(фур-2-ил)]оксазол (VI). К раствору 23,9 г (0,1 моль) альдегида II и 13,1 г (0,19 моль) гидрохлорида гидросиламина в 145 мл сухого пиридина при перемешивании и охлаждении добавляют 42 мл (0,39 моль) уксусного ангидрида. Смесь перемешивают 3 ч при 100 °С и выливают в 3 л воды. Продукт очищают на хроматографической колонке непрерывного действия (адсорбент—силохром марки С-120, элюент—гексан). ИК спектр (КВг): 2225 см^{-1} ($\text{C}\equiv\text{N}$).

5-Фенил-2-[5-карбоксо(фур-2-ил)]оксазол (IV). Смесь 11,8 г (0,05 моль) нитрила VI и 16,5 г NaOH кипятят в 50 мл воды и 18 мл EtOH 1,5 ч. Спирт отгоняют, к остатку добавляют 450 мл воды, кипятят с небольшим количеством активированного угля 30 мин, фильтруют и фильтрат подкисляют соляной кислотой до pH 2...3. Продукт отфильтровывают и очищают, как описано в работе [1]. ИК спектр (КВг): 1625, 1675 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).

Оксим 2-(5-фенилоксазол-2-ил)фуран-5-карбальдегида (V). К раствору 1,2 г (5 ммоль) альдегида II в 40 мл EtOH при комнатной температуре добавляют раствор 0,36 г (5 ммоль) гидро-

хлорида гидроксилamina и 8,3 г (7,8 ммоль) Na_2CO_3 в 20 мл воды. Смесь перемешивают 10 мин, образовавшийся осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из хлорбензола. ИК спектр (KBr): 3135 см^{-1} ($\text{OH}_{\text{связ}}$), 3240 см^{-1} ($\text{OH}_{\text{свободн}}$).

2-(5-Фенилоксазол-2-ил)-5-(5-арилазол-2-ил)фураны (VIII—XI). Хлорангидрид, полученный кипячением 2,55 г (0,01 моль) карбоновой кислоты IV в 25 мл хлористого тионила, растворяют в 70 мл сухого бензола, добавляют к раствору 0,01 моль α -аминоацетофенона гидрохлорида или ароилгидразина в 25 мл 3% соляной кислоты и при интенсивном перемешивании приливают насыщенный раствор Na_2CO_3 до слабощелочной реакции. Полученный продукт конденсации кипятят 5 ч с 10-кратным по массе количеством POCl_3 и при перемешивании переносят на лед. Образовавшийся осадок отфильтровывают и сушат. Продукты очищают хроматографированием на колонке с Al_2O_3 (элюент—бензол) и кристаллизацией из этанола.

Характеристики синтезированных соединений приведены в табл. 4. Ход реакций и чистоту продуктов контролировали ТСХ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паценкер Л. Д., Локишин А. И., Друшляк Т. Г., Баумер В. Н. // ХГС. — 1997. — № 11. — С. 1466.
2. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. — М.: Химия, 1984. — 336 с.
3. Лазеры на красителях / Под ред. Ф. П. Шефера. — М.: Мир, 1976. — 330 с.
4. Волков В. Л., Красовицкий Б. М., Шершуков В. М. // Физика и химия оптических и синцитиляционных материалов. — Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1985. — Вып. 14. — С. 131.
5. Красовицкий Б. М., Шершуков В. М., Волков В. Л. // ХГС. — 1986. — № 9. — С. 1265.
6. Шершуков В. М., Паценкер Л. Д., Пивненко Н. С. // ХГС. — 1989. — № 6. — С. 839.
7. Пожарский А. Ф. Основы химии гетероциклов. — М.: Химия, 1985. — 280 с.
8. Нурмухаметов Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. — М.: Химия, 1971. — 216 с. ■
9. Мак-Глин С., Адзума Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. — М.: Мир, 1972. — 448 с.
10. Паценкер Л. Д., Афанасиади Л. Ш., Шершуков В. М. // ХГС. — 1991. — № 6. — С. 817.
11. Черкасов А. С. // Ж. физ. химии. — 1965. — Т. 29. — С. 2209.
12. Пат. 619755 Бельгия / Ciba Ltd. // С. А. — 1963. — Vol. 58. — P. 12713.

Институт монокристаллов НАН Украины,
Харьков 310001
e-mail: patsenker@isc.kharkov.com

Поступило в редакцию 30.03.98