УДК 547.787.2.07:535.37:542.953

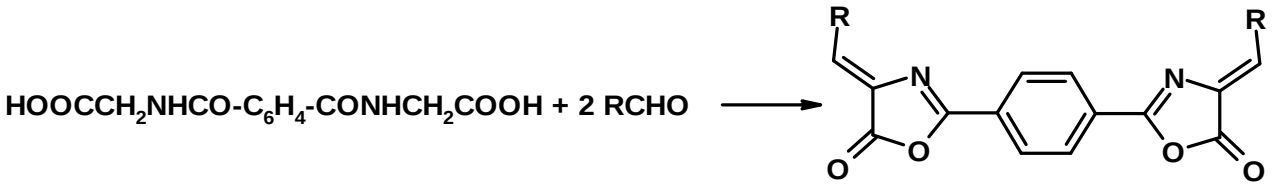
Л. Ш. АФАНАСИАДИ, канд. хим. наук, НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, г. Харьков, ***И. В. ЛЫСОВА,*** канд. хим. наук, ***В. Б. ДИСТАНОВ,*** канд. хим. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков

СИММЕТРИЧНЫЕ БИФЛУОРОФОРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОКСАЗОЛОНОВОГО РЯДА

Синтезовані ефективні органічні люмінофори – симетричні біфлуорофорні сполуки оксазолонового ряду. Проведені порівняльні дослідження спектрально-люмінесцентних властивостей синтезованих речовин з аналогічними моно похідними.

Symmetric bifluorophoric substances oxazolones derivatives as effective organic luminophores were obtained. Comparative investigation of spectral-luminescent properties of obtained substances with analogous mono derivatives were made.

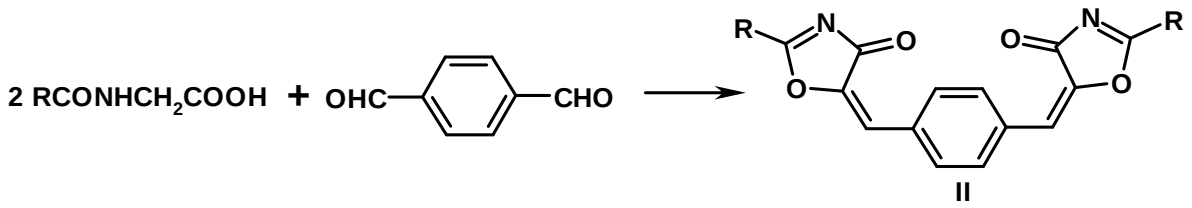
При исследовании люминесцентных свойств соединений, содержащих один оксазолоновый цикл, отмечалось, что удлиняя цепь сопряжения в молекулах оксазолонов, можно сдвинуть их люминесценцию в длинноволно-вую область и получить соединения, светящиеся не только в замороженных растворах, но и при комнатной температуре [1]. Учитывая возможность получения интенсивно флуоресцирующих соединений бисоксазолонового ряда, мы конденсацией диглицила терефталевой кислоты с различными ароматическими и гетероароматическими альдегидами по реакции Плехля-Эрленмейера синтезировали ряд симметричных бисоксазолонов I.



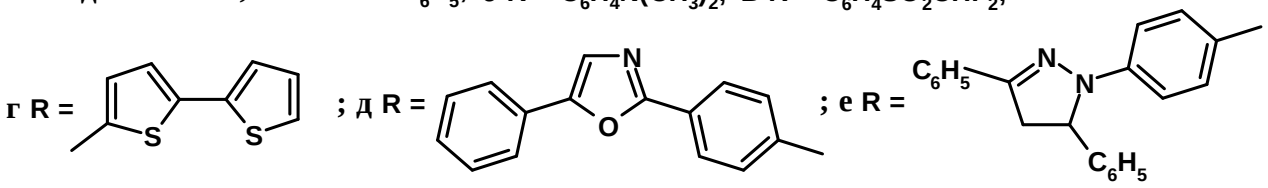
I

В аналогичных условиях конденсацией терефталевого альдегида с гиппуровой кислотой или ее замещенными получены изомерные с ними бисоксазолоны II, у которых общее ароматическое ядро принадлежит бензилиденовым остаткам обеих флуорофорных групп.

В работе проведено сравнительное исследование спектрально- люминесцентных свойств соединений I и II и соответствующих моноазлактонов, описанных в [1, 2].



В соединениях I, II **а** $R = C_6H_5$; **б** $R = C_6H_4N(CH_3)_2$; **в** $R = C_6H_4SO_2CHF_2$;



Наличие двойных связей в арилиденовых фрагментах бифлуорофоров предполагает возможность образования цис- и транс-конформаций. Нагревание бисазлактонов в ацетоне с йодом, обычно применяемое для цис-транс-изомеризации, не приводит к изменению их температур плавления, что говорит в пользу транс-соединений I, II.

При исследовании ИК-спектров синтезированных веществ на спектрограммах в области 1580 – 1850 см $^{-1}$ отчетливо проявляется ряд характеристичных полос поглощения, самая высокочастотная из которых (1790 – 1800 см $^{-1}$) отнесена к валентным колебаниям карбонильной группы. Интенсивное поглощение в области 1770 см $^{-1}$ обусловлено валентными колебаниями связи C=C, а поглощение в области 1650 – 1660 см $^{-1}$ – колебаниями связи C=N.

Природа длинноволновой полосы, ответственной за флуоресценцию, может быть интерпретирована на основе представлений о локализации электронного возбуждения в арилиденоксазолоновом фрагменте. Этот вывод сделан на основании квантовомеханических расчетов для ряда моно-флуорофорных оксазолонов и экспериментально подтвержден исследованием спектров поглощения этих веществ [2]. Анализ спектральных особенностей синтезированных соединений I, II подтверждает правомочность такого подхода и к интерпретации спектрально-люминесцентных свойств этих люминофоров, содержащих различные ароматические и гетероароматические радикалы, сопряженные с двумя оксазолоновыми циклами.

Сравнение спектральных характеристик 2-фенил-4-бензилиденоксазол-5-она (IIIа) и соединения IIа показывает, что увеличение цепи сопряжения при включении в нее двух оксазолоновых циклов приводит к значительному батохромному сдвигу (70 нм) и батофлорному (95 нм) эффектам. У соедине-ний I и

II длинноволновая полоса поглощения обусловлена изменениями электронной плотности в арилиден- и гетарилиденоксазолоновом фрагменте. Интересно было проследить влияние электронной природы этих радикалов на спектрально-люминесцентные свойства бифлуорофоров I и II.

В таблице 1 представлены спектрально-люминесцентные свойства бисазлактонов I, II и для сравнения в таблице 2 приведены аналогичные характеристики монозамещенных оксазолонов III с теми же заместителями.

При введении электронодонорных заместителей в соединениях Iа, в усиливается взаимодействие арилиденовой или гетарилиденовой группировки с карбонильной группой в каждом из оксазолоновых циклов и, соответст-венно, ослабляется взаимодействие с азометиновой группировкой. Следствии-ем этих конкурирующих влияний является совершенно незначительная раз-ница в положениях максимумов длинноволновых полос моно- и бисоксазо-лонов (см. табл. 1). Длинноволновый электронный переход у соединений Iб, в может быть рассмотрен как переход, локализованный в монооксазолоновом фрагменте. Наблюдаемое, все же незначительное батохромное смещение спектра у этих соединений по сравнению с соответствующими моносоеди-нениями (соед. Iб, в и IIб, в) является следствием возмущающего влияния π-электронной системой второго арилиденоксазолонового фрагмента. Следует, однако, отметить, что длинноволновая полоса поглощения у соединений Iб, в более интенсивна, чем в случае монооксазолонов. Такое увеличение вероят-ности электронного перехода обусловлено увеличением общей протяжен-ности π-электронной системы молекулы.

У соединения IIб, у которого оксазолоновые циклы сопряжены с фенильной группой в положении 4, при введении в 2-фенильный радикал диметиламиногруппы прослеживается значительное взаимодействие этого заместителя с арилазометиновой группировкой. В его спектре наблюдается гипсохромное смещение максимума поглощения по сравнению с соединением Iб, как и в спектре соответствующего монозамещенного азлактона (соед. IIIб и IIIд). При этом происходит перераспределение интенсивностей электронных переходов: резко возрастает интенсивность коротковолновой полосы, а интенсивность длинноволновой падает.

Гиперхромный эффект, наблюдаемый в этом случае для коротковолновой полосы у соединения IIIб, как и у моносоединения IIIд, при сравнении их спектров со спектрами изомерных с ними соединений Iб и IIIб, обусловлен, по-видимому, возможностью переноса заряда от диметиламиногруппы к азо-

Таблица 1

Спектрально-люминесцентные характеристики
симметричных бифлуорофоров оксазолонового ряда в диоксане

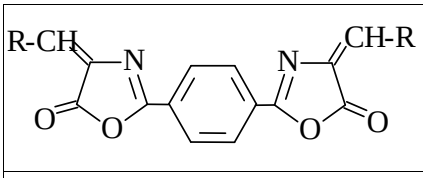
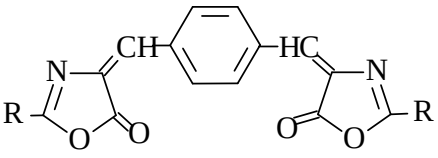
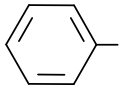
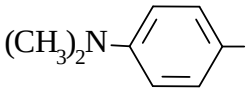
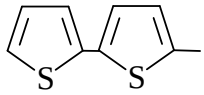
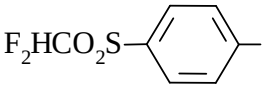
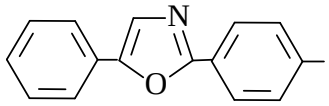
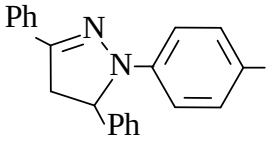
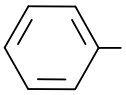
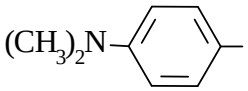
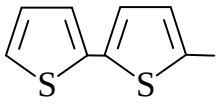
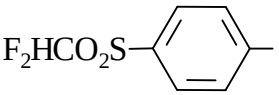
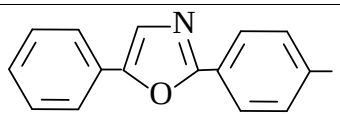
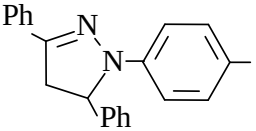
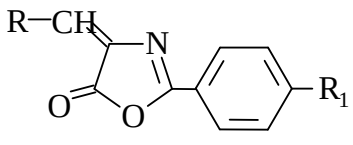
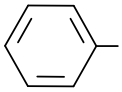
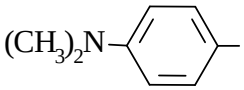
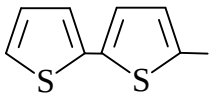
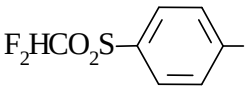
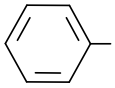
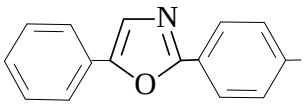
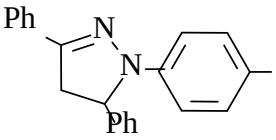
	Поглощение	Люминес-ценция	
R	$\lambda_{макс.погл.}$, нм (ε)	$\lambda_{макс. люм.}$, нм (η)	R
Ia 	350 (3.20) 405 (4.83)	480 (0.10)	
Iб 	320 (2.00) 475 (7.38)	480 (0.10)	
Iв 	305 (1.12) 460 (6.73)	480 (0.20)	
Iг 	350 (3.30) 405 (5.66)	485 (0.15)	
Iд 	310 (1.80) 405 (5.90)	590 (0.50)	
Ie 	350 (2.90) 510 (7.12)	610 (0.28)	
	340 (2.00) 430 (7.25)	515 (0.20)	IIa 
	305 (8.89) 420 (0.90)	585 (0.15)	IIб 
	330 (2.18) 485 (7.15)	580 (0.30)	IIв 
	360 (2.93) 440 (5.87)	520 (0.27)	IIг 
	340 (2.90) 445 (6.32)	540 (0.43)	IIд 
	365 (2.50) 515 (7.55)	630 (0.30)	IIe 

Таблица 2

Спектрально-люминесцентные характеристики
монозамещенных оксазолонов в диоксане

		Поглощение	Люминесценция
R	R_1	$\lambda_{макс.погл.}$, нм (ε)	$\lambda_{макс. люм.}$, нм (η)
IIIа 	H	360 (3.90)	420 (0.01)
IIIб 	H	305 (1.20) 470 (5.50)	510 (0.01)
IIIв 	H	300 (1.54) 455 (4.88)	515 (0.01)
IIIг 	H	270 (0.58) 370 (5.05)	450 (0.23)
IIIд 	- $N(CH_3)_2$	310 (4.98) 380 (1.30)	не флуоресцирует
IIIе 	H	305 (1.40) 415 (5.05)	480 (0.20)
IIIж 	H	495 (7.40)	530

метиновой группе в оксазолоновом цикле, в спектре поглощения проявляется полоса диметиламинозамещенного азометина. Аналогичное влияние оказывает диметиламиногруппа, введенная в молекулы азометинов и гидразонов бензальдегида [4].

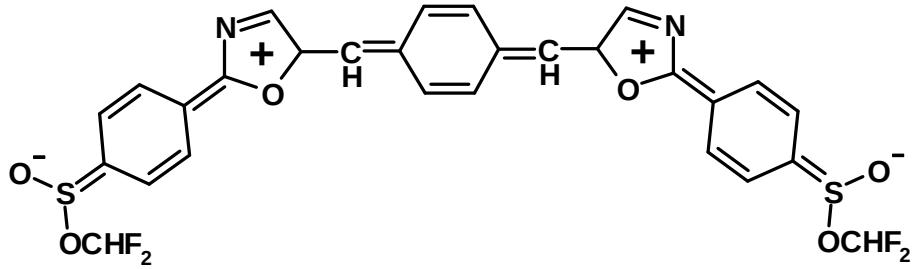
При сравнении спектров поглощения незамещенных соединений Iа, IIа со спектрами аналогичных соединений Iв, IIв, содержащих битиенильный заместитель, видно, что замещение фенильных радикалов бисоксазолонов битиенильными приводит к батохромному эффекту, но соединение IIв, у которого $S_o \rightarrow S_1$*-переход является общемолекулярным переходом, поглощает свет в более длинноволновой области.

При введении электроноакцепторных заместителей, способствующих смещению электронной плотности от центрального фенильного радикала по

длинной цепи сопряженных связей в сторону заместителя (соед. Iг, Iд и IIг, IIд) повышается роль $S_o \rightarrow S_1$*-перехода арилазометиновой группировки, а влияние карбонильной группы снижается. При этом наблюдается значительный батохромный сдвиг полос поглощения соединений IIг, IIд по сравнению с Iг, Iд (35 и 40нм, соответственно) и соответствующими монооксазолонами IIIг и IIIе.

Исходя из вывода о локализации электронного возбуждения в арилиденоксазолоновом фрагменте (II), $S_o \rightarrow S_1$*-переход связан с перераспределением электронной плотности преимущественно в этом фрагменте, причем смещение электронной плотности направлено в сторону арилиденового радикала. Казалось бы, введение в 2-фенильный радикал сильного электроноакцепторного заместителя - дифторметилсульфонильной группы (соединение IIг) – должно в определенной мере препятствовать этому смещению и повлечь за собой гипсохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с соединением Iг, у которого этот заместитель находится в арилиденовом фрагменте. Однако, вопреки ожиданию, максимум поглощения соединения IIг значительно смещен в сторону длинных волн по сравнению с Iг. Аналогичная картина наблюдается и при сравнении спектров поглощения монооксазолонов, содержащих дифторметилсульфонильную группу во втором и четвертом положениях оксазолонового цикла.

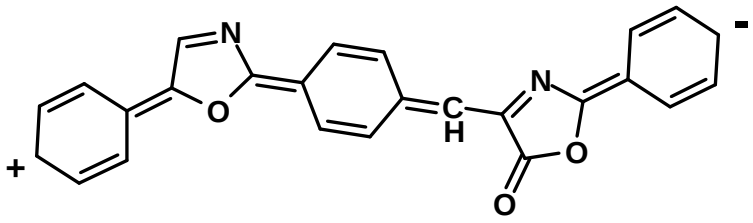
По-видимому, при введении SO_2CHF_2-группы в 2-фенильный радикал увеличивается вклад в мезомерию молекул хиноидной структуры, у которой $S_o \rightarrow S_1$*-переход определяется длинной цепью сопряжения между трансформированными бензилиденовой и арилзамещенной группировками.



Результатом этого является батохромный сдвиг полос поглощения у соединения IIг по сравнению с соединением Iг.

Замещение фенильной группы в соединениях Iа, IIа остатком 2,5-дифенилоксазола, удлиняющим цепь сопряженных связей и имеющим сильный электроноакцепторный характер, приводит к значительному батохромному смещению максимумов поглощения длинноволновой полосы у соединения IIд. У соединения Iд этот эффект не наблюдается.

Квантовомеханические расчеты, проведенные для монооксазолона IIIе, показывают, что при переходе молекулы в первое синглетное возбужденное состояние происходит смещение электронной плотности с оксазолонового цикла на CH=C-группу и, в значительно меньшей степени, на 2-фенильный радикал [6]. Согласно расчетам порядка связей, в состоянии S_1* повышается вклад резонансной структуры:



У соединения IIд $S_o \rightarrow S_1$* переход, как и в случае соединения IIг с сильным электроноакцепторным заместителем, определяется длинной цепью сопряжения между арилазометиновой и бензилиденовой группировками.

Положение длинноволновых полос поглощения у соединений Iг и Iд практически одинаково; аналогичная закономерность наблюдается в спектрах поглощения у пары соединений IIг и IIд.

Увеличение цепи сопряжения в остатке 2,5-дифенилоксазола у соединения IIд по сравнению с соединением IIг не влияет на положение максимума длинноволновой полосы. 2-Фенилоксазольный фрагмент оказывает лишь незначительное возмущающее влияние на максимум поглощения (+ 5нм).

Молекулы соединений Iе, IIе можно рассматривать как бисоксазолоны, в фенильные группы которых во 2- и в 4-положениях введен 3,5-дифенил-2-пиразолиновый радикал, обладающий сильными электронодонорными свойствами и вызывающий больший по величине батохромный эффект, чем диметиламиногруппа [7]. Длинноволновая полоса поглощения у бифлуоро-форов Iе, IIе значительно интенсивнее, чем у незамещенных соединений Iа, IIа, и смещена в сторону длинных волн.

Синтезированные соединения при облучении УФ светом флуоресцируют не только в твердом состоянии, но и в органических растворителях при комнатной температуре. Спектры флуресценции характеризуются широкой кривой с одним максимумом, лишь в некоторых случаях (соединения Iа, Iв, IIв) проявляется колебательная структура. Стоксово смещение находится в пределах 3020 – 7740 см $^{-1}$.

В молекулах оксазолонов, как и у других карбонилсодержащих гетероциклических соединений, имеет место $n\pi^*$-переход, локализованный в области

25000-35000 $см^{-1}$ [8]. Однако у бифлуорофов с длинной цепью сопряженных связей этот переход полностью перекрывается ππ*-полосой с коэффициентом молярного поглощения 55000 – 75000 $моль^{-1}см^{-1}$.

Очень слабая флуоресценция толуольных растворов монооксазолонов ранее [9] была объяснена с использованием диаграммы nπ*- и ππ*-уровней, согласно которой, по классификации Эль-Сайеда, происходит сильная безызлучательная дезактивация возбужденного состояния.

У соединений IIIа-в вследствие расположения T(nπ*)-состояния по энергии ниже S_1(ππ*)-состояния доминирующим фотофизическим процессом является $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T(n\pi^*)$-конверсия. Это и обусловливает малую величину квантового выхода, несмотря на эффективное поглощение [11].

При переходе к соединениям IIIе, ж с более длинной цепью сопряжен-ных связей происходит понижение энергии S_1(ππ*)-состояния, тогда как T(nπ*)-состояние практически не изменяет своей энергии. Это приводит к инверсии S_1(ππ*)- и T(nπ*)-состояний, но T(nπ*)-продолжает оказывать значительное влияние на процесс интеркомбинационной конверсии. При дальнейшем увеличении цепи сопряжения у бисоксазолонов I, II происходит уменьшение энергии S_1(ππ*)-состояния, сопровождающееся увеличением $S_1(\pi\pi^*) \rightarrow T(n\pi^*)$-расщепления. При этом T(nπ*)-состояние продолжает оказывать некоторое влияние на интеркомбинационную конверсию, но теперь этот процесс преимущественно осуществляется между S- и T-состояниями ππ*-типа. В этом случае мы наблюдаем изменение природы длинноволновых переходов, уменьшение констант интеркомбинационной конверсии при четко прослеживающемся увеличении квантового выхода флуоресценции соединений с двумя оксазолоновыми циклами (от 0.2 до 0.5).

Дифторметилсульфонильная группа, благодаря сильному электроноакцепторному действию, усиливает поляризацию молекул бисоксазолонов в первом возбужденном состоянии, вследствие чего они приобретают более жесткую структуру. Вероятность безызлучательной деградации энергии электронного возбуждения уменьшается и, соответственно, у этих соединений появляется люминесценция, более интенсивная, чем у незамещенных соединений. В спектрах флуоресценции диоксановых растворов соединений I, II наблюдается, в основном, те же закономерности, что и в спектрах поглощения.

Таким образом, найденные закономерности могут быть использованы при направленном синтезе люминофоров в рядах бисоксазолонов.

Экспериментальная часть. Производные бисазлактонов I получены по реакции Эрленмеййера-Плехля путем конденсации диглицила терефталевой кислоты с различными ароматическими или гетероциклическими альдегидами [11]. Изомерные бисоксазолоны II синтезированы конденсацией терефталевого ангидрида с гиппуровой кислотой или ее замещенными в аналогичных условиях [12]. ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20 в таблетках KBr и в растворах CCl_4 и $CHCl_3$ в области 700 – 1900 см $^{-1}$ при С = 0.01 моль/л в кюветах с окошками из NaCl и толщиной слоя 0.1 см. Спектры поглощения растворов бисоксазолонов в диоксане измерены на спектрофотометре СФ-4 (С = $3 \cdot 10^{-3}$ моль/л), спектры флуоресценции – на установке, состоящей из монохроматора ЗМР-3, ФЭУ-18 и микроамперметра М-95. Фотолюминесценция возбуждалась лампой СВДШ-500, из спектра которой монохроматором ДМР-4 выделялся свет с длиной волны 365 нм.

Список литературы: 1. *Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Афанасиади Л.М*. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 2-арилоксазол-5-онов. // Химия гетероцикл. соед. 1978. № 2. С. 158-160. **2.** *Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Афанасиади Л.М*. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 2-арил-4-бензилиденоксазол-5-онов. // Химия гетероцикл. соед. 1980. № 7. С. 909-911. **3.** *Bassi D., Deulofeu V., Ortega F.* Spectra of azlactones. 1. Azlactones derived from substituted benzaldehydes and hippyric acids. // J. Amer. Chem. Soc. 1953. Vol. 75. P. 171-178. **4**. *Княжанский М.И., Стрюков М.Б., Щипакина О.А., Брень В.А.* Спектрально-люминесцентное исследование фотоизомеризации п-диметиламинобензальанилидов. // Ж. прикл. спектр. 1974. Т. 20. Вып. 4. С. 733. Деп. ВИНИТИ. Рег. № 45-74 деп. **5.** *Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Афанасиади Л.М., Суров Ю.Н*. Люминофоры азлактонового ряда с дифторметилсульфонильной группой. // Химия гетероцикл. соед. 1981. № 12. С. 1600-1603. **6.** *Красовицкий Б.М., Афанасиади Л.М., Лысова И. В., Стрюков М.Б., Любарская А.Е.* Спектрально-люминесцентные свойства и электронное строение некоторых замещенных азлактонов и азлактамов. // Ж. физ. Химии. 1982. Т. 61. Вып. 10. С. 2481-2485. **7.** *Кутуля Л.А., Шевченко А.Е., Зубанова Т.П., Переяслова Д.Г.* В сб.: Сцинтилляторы и органические люминофоры, Харьков: ВНИИ монокристаллов. 1974. Вып. 3. С. 8-14. **8.** *Нурмухаметов Р.Н.* Поглощение и люминесценция ароматических соединений. // М.: Химия. 1971. 216 с. **9.** *Базыль О.К., Лысова И.В., Майер Г.В.* Теоретическое исследование спектрально-люминес-центных свойств производных оксазол-5-она. // Изв. Вузов. 1983. Т. 26. № 1. С. 108-109. **10**. *Красовицкий Б.М., Лысова И.В., Афанасиади Л.М., Любарская А.Е., Стрюков М.Б.* Электронная структура и спектрально-люминесцентные свойства некоторых замещенных азлактонов. // Ж. прикл. спектр. 1984. Т. 41. Вып. 6. С. 916-921. **11.** *Красовицкий Б.М., Лысова И.В. , Афанасиади Л.М., Колмогорова С.Н., Шилова Г.И., Суров Ю.Н.* Люминесцентные азлактоновые красители для полиэфирных волокон. // Перспективы развития химии и технологии крашения и синтеза красителей. Иваново. 1989. С.5-8. **12**. *Афанасіаді Л.М., Десенко С.М., Красовицький Б.М., Лисова І.В. //* Пат. України № 67547 від 22.12.2005. 1,4-Біс[2-арил(гетерил)оксазол-4-іден-5он]бензоли, які проявляють властивості органічних люмінофорів зеленого світіння.

Поступила в редколлегию 21.10.06