

С.О. ПЕТРОВ, аспірант, НТУ «ХПИ»,

В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, доцент, НТУ «ХПИ»,

А.Г. БЄЛОБРОВ, канд. техн. наук, професор, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНОФОРІВ, ПОХІДНИХ 2-ФЕНІЛ-4-ЦИННАМОЇЛІДЕНОКСАЗОЛ-5-ОНУ

В статті наведені дані про синтез ряду похідних оксазол-5-ону. Приведені результати елементного аналізу на азот, ПМР- і УФ-спектроскопії. Проаналізована залежність між структурою та спектрально-люмінесцентними властивостями. Проведений розрахунок геометричної будови отриманих сполук. Наведені методики синтезу кінцевих і проміжних продуктів.

В статье предоставлены данные о синтезе ряда производных оксазол-5-она. Приведены результаты элементарного анализа на азот, ПМР- и УФ-спектроскопии. Проанализирована зависимость между структурой и спектрально-люминесцентными свойствами. Проведен расчет геометрического строения молекул полученных соединений. Приведены методики синтеза конечных и промежуточных соединений.

In the article given the data concerning the synthesis of oxazol-5-one derivative range has been represented. The results of elementary analysis for nitrogen content, PMR -, UV – spectroscopy have been reported. The dependence between the structure and spectra – luminescence properties has been analyzed. The calculation of geometrical structure for the molecules of the compounds obtained has been done. The techniques to synthesize the finish and intermediate products have been reported.

Органічні люмінофори вже тривалий час широко використовуються в різних галузях науки і техніки.

Слід звернути увагу на те, що саме люмінофори в умовах швидкого розвитку науки і техніки стали більш ефективно застосовуватися в ядерній фізиці, в розробці сучасних електронних систем і контролюючих приладів, нелінійній оптиці, у виробництві пластмас, в аналітичній хімії, як флуоресцентні зонди при діагностиці різних захворювань тощо [1].

Одним з класів органічних люмінофорів, які знайшли застосування у ряді областей науки і техніки, є похідні оксазол-5-ону.

Спектральні характеристики даного класу речовин ще порівняно мало досліджені і, тому, синтез і вивчення спектрально-люмінесцентних властивостей сполук в цьому ряді представляє істотний інтерес. Крім того, відмінність хромофорної системи молекули, будь-якого класу органічних люмінофорів,

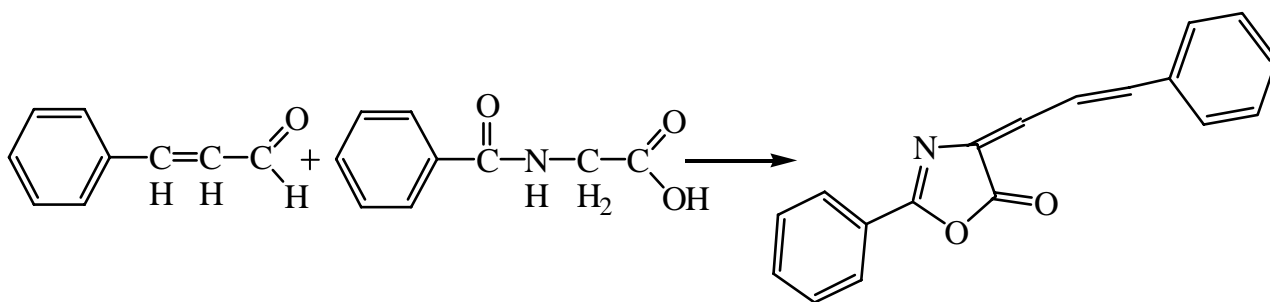
приводить до зміни як спектрально-люмінесцентних характеристик сполук, так і фізико-хімічних властивостей [2].

В роботах Десенко С. М., Орлова В.Д. із співробітниками було показано, що взаємодія α , β -ненасичених кетонів з ароматичними о-діаминами приводить до утворення бензодіазепінового циклу [3].

В той же час з літературних джерел відомо, що оксазолони використовуються в якості вихідних і проміжних продуктів у синтезі амінокислот і пептидів. Вони часто служать вихідними речовинами для одержання арилоцтових кислот, які у свою чергу, застосовуються у синтезі різних анальгетиків та інших лікарських речовин. У свою чергу нами були виконані попередні дослідження та отримані результати комп'ютерного прогнозу біологічної активності похідних оксазол-5-ону. Було визначено, що деякі синтезовані сполуки можуть проявляти протипухлинні, антиастматичні і антиалергенні властивості.

У зв'язку з вище висловленим, метою даної роботи було отримання нових похідних оксазолону, за рахунок утворення нових циклічних структур з використанням похідних оксазол-5-ону, що містять в своїй структурі фрагмент α,β -ненасиченого кетону, а саме 2-феніл-4-цинна-моліденоксазол-5-ону, який може вступати у взаємодію з о-діаминами.

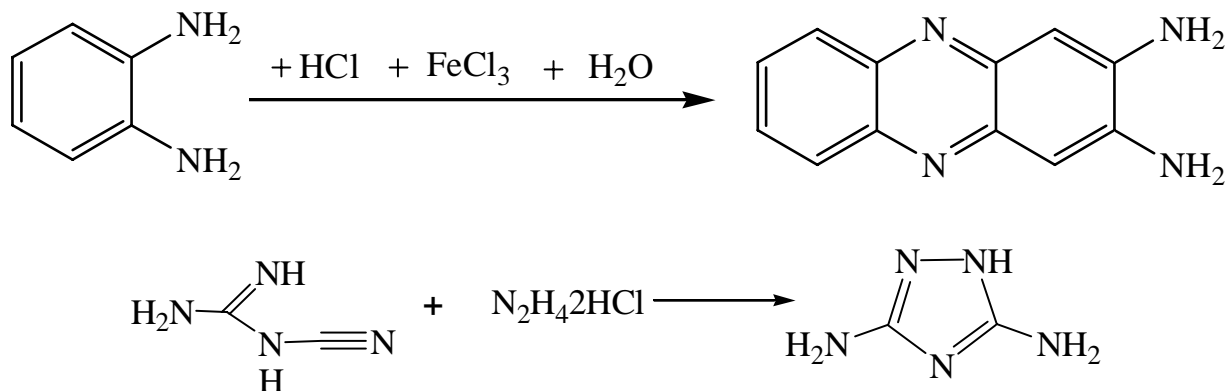
Для вирішення поставленої задачі нами спочатку був отриманий 2-феніл-4-циннамоліденоксазол-5-он за реакцією Плехля-Ерленмейра:



В якості діамінів нами були використані о-фенілендіамін, 2,3- і 3,4-діамінопіридин. З метою вивчення впливу будови ароматичного або гетероциклічного ядра на зміну спектрально-люмінесцентних властивостей отриманих сполук додатково отримані два продукти: 2,3-діамінофеназін і 3,5-діаміно-1,2,4-тріазол, схеми одержання яких наведені нижче.

Синтез похідних оксазолону здійснювався за реакцією ароматичних ненасичених кетонів з о-діаминами, що характеризується різноманіттям напря-

мків формування нового гетероциклу, що призводить до різних, часом несподіваних, структур.



Це пов'язано з тим, що, по-перше, дегідровані діазепінові системи досить хімічно лабільні і здатні до подальших перетворень. По-друге, при наявності альтернативи, процес утворення семичленних гетероциклів помітно менше термодинамічно вигідний, ніж шести- і п'ятичленних структур (особливо гетероароматичних).

Крім того на механізм реакції значний вплив чинить температурний режим і рН середовища. Як наслідок – накладення на процес конденсації вторинних хімічних перетворень або протікання реакції по альтернативних напрямках.

Проте, наявні в літературі достовірні дані про синтез похідних діазепінів, анельованих різними гетероциклами, дозволяють зробити висновок про механізм реакції. У реакціях гетероциклічних діамінів першою стадією не обов'язково є бетаамінування, процес може протікати і через конденсацію кето-та аміногруп [3, 4].

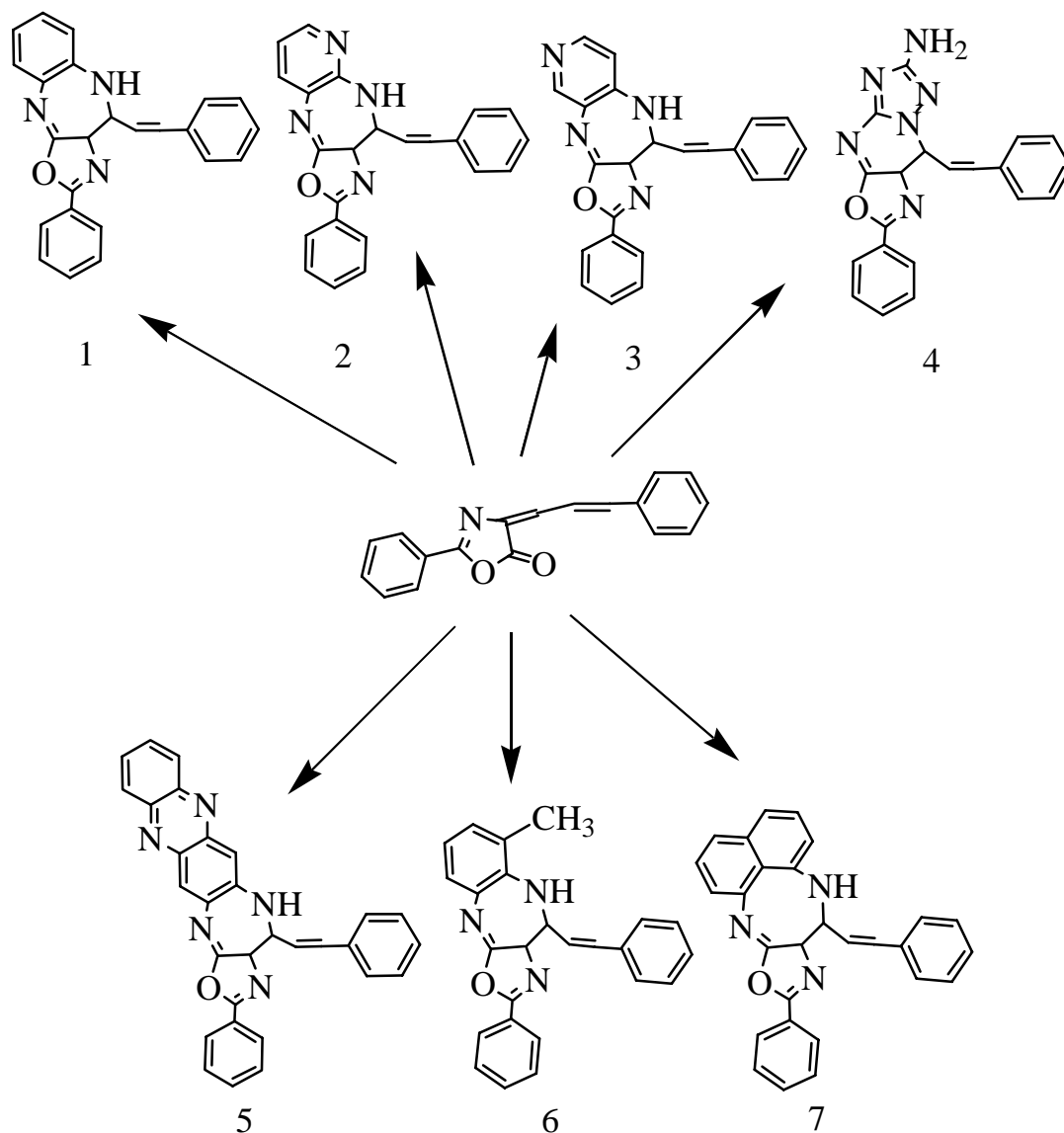
Синтез кінцевих продуктів проводився за нижче наведеною схемою.

Структура отриманих сполук підтверджена даними елементного аналізу (табл. 1), результатами ПМР- і УФ-спектроскопії (табл. 3).

За рахунок спряжених акцепторних зв'язків σ -зв'язок азот-водень стає слабшим, що полегшує відщеплювання водню і його заміщення в реакціях алкілювання та ацилювання.

В цьому ряді слід звернути увагу на аномально високий зсув протону в сполуці № 4, що містить азілопіримідиновий фрагмент.

В цьому випадку присутній ланцюг, що містить азометиновий фрагмент, володіє більш високими акцепторними властивостями. Також і сполука № 5, що містить феназиновий фрагмент, має високі кислотні властивості.



Таблиця 1

Вихід, температури плавлення і дані елементного аналізу

| Сполука | Вихід, % | T _{пл} , °C | Елементний аналіз | | |
|---------|-------------|-------------------------|-------------------|--|------------------|
| | | | Знайдено, N % | Брутто-формула | Розраховано, N % |
| 1 | 75 | 270-272 | 11.55, 11.45 | C ₂₄ H ₂₀ N ₃ O | 11.48 |
| 2 | 70 | 281-283 | 15.17, 15.30 | C ₂₃ H ₁₉ N ₄ O | 15.26 |
| 3 | 71 | 284-286 | 15.30, 15.37 | C ₂₃ H ₁₉ N ₄ O | 15.26 |
| 4 | 67 | 293-295 | 23.41, 23.57 | C ₂₀ H ₁₇ N ₆ O | 23.53 |
| 5 | 61 | 315-317 | 14.92, 15.01 | C ₃₀ H ₂₂ N ₅ O | 14.96 |

В таблиці 2 приведені результати ПМР-спектроскопії для ряду похідних 2-феніл-4-циннамоїліденоксазол-5-ону.

Слід звернути увагу на сполуки № 2 і № 3, які містять піридинові фрагменти. Кислотні властивості цих сполук відрізняються, що говорить про різ-

ний характер π -спряження.

Таблиця 2

Хімічні зсуви протонів синтезованих сполук

| № п/п | Ароматичні протони анельованого циклу δ (м. д.) | Ароматичні протони замісників δ (м. д.) | Вінільні протони δ (м. д.) | Протони діазепінового та азолопіримідинового циклів δ (м. д.) |
|-------|--|--|-----------------------------------|--|
| 1 | 7,00; 7,03; 7, 27;7,77 | 7,47; 7,31; 7,75; 8,42; 7,60; 7,63 | 6,86; 6,81 | 9,21 (NH) |
| 2 | 7,26; 7,06; 7,05 | 7,31; 7,75; 8,42; 7,63; 7,60 | 6,86; 6,81 | 10,42 (NH) |
| 3 | 8,01; 7,10; 8,93 | 7,47; 7,31; 7,75; 8,42; 7,60; 7,63 | 6,86; 6,81 | 10,00 (NH) |
| 4 | - | 7,45; 7,46; 7,34; 7,74; 7,26; 7,34 | 6,66; 6,45 | 4,28(NH ₂) |
| 5 | 8,05; 7,80; 8,22; 7,45; 7,58 | 7,47; 7,31; 7,75; 8,42; 7,60; 7,63 | 6,86; 6,81 | 10,39 (NH) |

Вінільні протони в сполуках № 1, 2, 3, 5 мають однакові хімічні зсуви протонів. Проте в сполуці № 4 протони трохи зміщено в область слабких полів, що говорить про менш сильний характер π -спряження. Також характер сигналів говорить про те, що вінільний фрагмент знаходиться в стані транс ізомеру.

Ароматичні протони замісників мають приблизно однаковий хімічний зсув, оскільки π -супряження родоначальної структури не впливає на них. Замінники, також, не впливають на хімічні зсуви протонів анельованого циклу, що виходить з сигналів ароматичних протонів феназинового, піридинового і арильного циклів.

Були вивчені спектрально-люмінесцентні властивості синтезованих сполук в толуолі. Результати вимірювань приведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Спектральні характеристики синтезованих сполук у толуолі

| Сполука | Поглинання | | Люмінесценція | |
|---------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|--------|
| | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | $\varepsilon \cdot 10^{-4}$ | $\lambda_{\text{макс}}$, нм | η |
| 1 | 400 | 3.40 | 480 | 0.1 |
| 2 | 385 | 3.75 | 455 | 0.2 |
| 3 | 400 | 3.68 | 450 | 0.3 |
| 4 | 495 | 3.80 | 480 | 0.2 |
| 5 | 495 | 4.20 | 565 | 0.3 |

Як видно з таблиці, отримані сполуки володіють люмінесцентними властивостями в толуолі. В той же час початковий продукт люмінесцює тільки в кристалах або заморожених розчинах при 77 К.

Продукти конденсації з о-фенілендіаміном і о-діамінопіридинами люмінесцюють з невеликим квантовим виходом (близько 0.1) в області 470 – 480 нм. При цьому слід зазначити, що продукт конденсації з 3,4-діамінопіридином люмінесцює дещо в більш короткій області спектру ніж аналогічні сполуки і при цьому його квантовий вихід підвищується до 0.3. Спостерігається істотний батохромний і батофлорний ефекти при використуванні в цій реакції 2,3-діамінофеназину. Це пов'язано із значним збільшенням хромофорної системи молекули. При цьому істотно збільшується і інтенсивність світіння. Цей люмінофор люмінесцює в оранжево-червоній області спектру з абсолютним квантовим виходом близько 0,3

Геометрична і просторова будова досліджуваних сполук моделювалася всевалентним напівемпіричним методом AM1, а також методом молекулярної механіки з поправкою на ефекти спряження в рамках π -електронного наближення VESCF (силове поле MMX-M, реалізоване в пакеті PCModel).

Електронні спектри розраховувалися методом INDO/S в параметризації Ridley-Zerner (ZINDO/S) обліком однократного КВ 12x12; для константи $K_{\pi-\pi}$ було прийнято раніше знайдене значення 0.615, яке дозволяє правильно відтворити послідовність синглетних електронних термів різної орбітальної природи.

Як показують результати мінімізації повної енергії, конформаційна будова молекул різна, залежно від природи фрагментів, що вводяться.

На рисунках 1 – 3 приведено геометричну будову деяких отриманих похідних 2-феніл-4-цинамоїліденоксазол-5-ону.

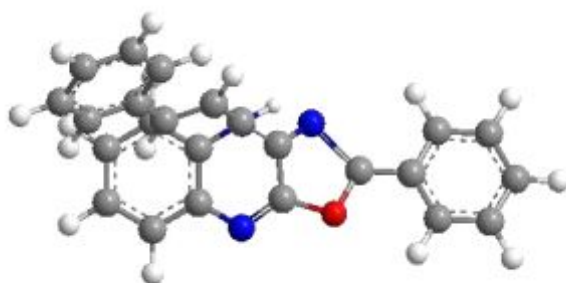


Рис. 1. Геометрична будова 2-феніл-10-[(Е)-2-фенілетенил]-9Н-оксазоло[5,4-б][1,5]-бензодіазепіну

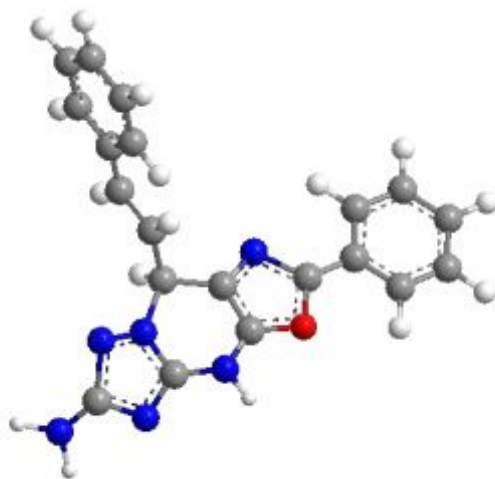


Рис. 2. Геометрична будова 6-аміно-4,9-дигідро-2-феніл-9-[(E)-2-фенілетеніл]-оксазоло[5,4-d] [1,2,4]тріазоло[1,5-a]піримідину

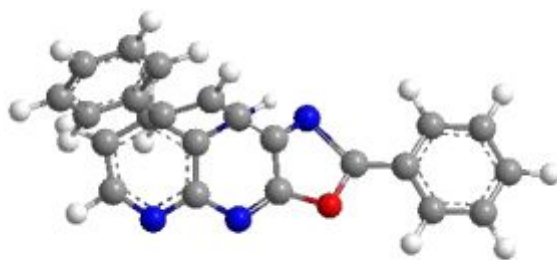


Рис. 3. Геометрична будова 2-феніл-10-[(E)-2-фенілетеніл]-9H-оксазоло-[5,4-e]піридо[3,2-b][1,4]діазепіну

З наведених рисунків можна побачити, що фенільне кільце оксазольного циклу практично під кутом в 90° розгорнене по відношенню до оксазольного циклу. Також істотно виведена з площини фенілетенільна група. Ймовірно, що збільшення планарності молекули, крім подовження ланцюга сполучення, служить додатковим поясненням батофлорного зсуву максимуму люмінесценції і збільшення квантового виходу фотоліумінесценції. Як видно з вищесказаного, у результаті проведення даної науково-дослідної роботи синтезовані нові органічні люмінофори похідні оксазол-5-ону, що люмінесцюють в області 450 – 565 нм, а також не проявляють канцерогенних та токсичних властивостей. Проте слід зазначити, що для більш детального вивчення залежності спектрально-люмінесцентних властивостей сполук такого типу, необхідні додаткові дослідження по підтвердженню як їх структури, так і більш ретельний розгляд впливу природи розчинника на люмінесценцію.

Експериментальна частина:

Синтез 2-феніл-4-циннамоїліденоксазол-5-он. В круглodonній тригорлій колбі місткістю 500 см³, що устаткована перемішувачем, термометром і зворотним холодильником, змішували оцтовий ангідрид об'ємом 0.25 дм³ та натрій оцтовокислий масою 13 г (0.16 моль). Включали мішалку і до суміші, що перемішується, додавали гіпурову кислоту масою 66 г (0.37 моль) і коричневий альдегід масою 44 г (0.33 моль). Отриману суміш нагрівали на киплячій водяній бані при температурі 95 °С 15 – 20 хвилин. Після цього реакційну масу залишили охолоджуватись до кімнатної температури. Осад, що випав, відфільтровували на воронці Бюхнера, промивали водою (0.5 дм³), сушили в сушильній шафі при температурі 90 – 100 °С. Вихід неочищеного продукту 94 г. Далі в тригорлу круглodonну колбу забезпечену зворотним холодильником місткістю 0.5 дм³ завантажували технічний продукт масою 94 г і 0.4 дм³ оцтової кислоти. Суміш нагрівали до повного розчинення осаду, фільтрували на воронці Бюхнера для вилучення будь яких домішок, охолоджували на повітрі до кімнатної температури. Осад що випав фільтрували на воронці Бюхнера і сушили в сушильній шафі при температурі 90 – 100 °С.

Вихід 87 г (81 %).

Синтез 2,3-діамінофеназину [5]. В круглodonній тригорлій колбі місткістю 500 см³, що устаткована перемішувачем, ділільною воронкою при кімнатній температурі загрузали 2.2 г (0.02 моль) о-фенілендіаміну, 3.58 см³ 36 %-ої соляної кислоти (0.04 моль), 3.6 г (0.02 моль) солянокислого о-фенілендіаміну, 100 см³ води і невеликими порціями поступово при інтенсивному перемішуванні і охолодженні водою додавали в реакційну масу 40 см³ 40 %-го розчину трихлористого заліза. Розчин забарвлювався в буро-червоний колір, злегка нагрівався, і виділялися темно-коричневі кристали, причому сама рідина стала майже безбарвною. Аналогічно додавався залишок розчину трихлористого заліза. Після 3 – 4 годин відстоювання відфільтровували темно-коричневі кристали, промивали соляною кислотою (10 %) і сушили на водяній бані. Вихід сирого неочищеного продукту 2.5 г. Кристали розчиняли в 150 см³ води і розбавляли охолодженим розчином їдкою натру до сильно лужної реакції (рН = 11), при цьому буро-червоний колір розчину переходив в жовто-гарячий колір і виділявся жовтий кристалічний осад. Кристали діамінофеназину відфільтровували, промивали водою і червоно-жовтий лужний розчин при нагріванні нейтралізували крижаною оцтовою кисло-

тою, при цьому амінооксифеназин виділявся у вигляді невеликих жовтогврячих кристалів, а розчин повністю знебарвлювався.

Вихід 1,2-ді-амінофеназину – 1.37 г (65.2 %), $T_{пл} = 264\text{ }^{\circ}\text{C}$ (розчинник – етанол).

Синтез 3,5діаміно-1,2,4-тріазолу (гуанозолу) [6]. В круглодонній тригорлій колбі місткістю 500 см^3 , що устаткована перемішувачем, термометром і зворотним холодильником, змішували один моль нітриліміномочевини та один моль солянокислого гідразину в 250 см^3 води нагрівали до $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ на водяній бані, повільно підіймаючи температуру до $45\text{ }^{\circ}\text{C}$, після чого на протязі 2-х годин реакційну суміш витримували при цій температурі. Охолодивши суміш на бані з льодом, сіллю і водою до $(-5 - 0\text{ }^{\circ}\text{C})$ при перемішуванні додавали порціями 2 моль NaOH (твердого). Випавший в осад продукт (суміш гуанозолу і NaCl) просушили і кип'ятили в ДМФА. Гуанозол розчиняється, а NaCl залишається. Розчин відфільтрували на складчатому фільтрі і висаджували продукт бензолом. Вихід продукту (білі кристали з $T_{пл} = 195 - 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) складає (97 %).

Синтез кінцевих продуктів. В круглодонній тригорлій колбі місткістю 100 см^3 , що устаткована перемішувачем, термометром і зворотним холодильником, змішували 2-феніл-4-циннамоїліденоксазол-5-он 0.005 моль і відповідний о-діамін 0.0055 моль додавали ДМФА (30 см^3) і кип'ятили 17 годин. Суміш охолоджували та виливали в 200 см^3 води, залишали на одну годину і фільтрували осад що випав на воронці Бюхнера, промивали осад водою. Речовину сушили добу на повітрі. Отриманий продукт піддавався очищенню на хроматографічній колонці безперервної дії (адсорбент – Al_2O_3 , елюент – діоксан). Від очищеної таким чином речовини відганяли діоксан прямою перегонкою і висушували отриманий продукт.

Висновки.

Структура синтезованих сполук підтверджена даними елементного аналізу на азот, ПМР- та УФ-спектроскопії; вивчені їх люмінесцентні властивості.

Було проведено розрахунок геометричної будови молекул синтезованих сполук.

Розрахована біологічна активність молекул синтезованих сполук.

Було визначено, що деякі синтезовані сполуки можуть проявляти протипухлинні, антиастматичні і антиалергенні властивості.

Завдяки цим даним відкривається перспектива подальшого дослідження отриманих речовин.

Список літератури: 1. *Красовицкий Б.М.* Органические люминофоры / *Б.М. Красовицкий, Б.М. Болотин.* – М.: Химия, 1984. – 336 с. 2. *Сухоруков А.А.* К вопросу о природе полос электронного спектра поглощения транс-халкона / *А.А. Сухоруков, Б.А. Задорожный, В.Ф. Лаврушин* // Теор. и эксп. химия. – 1970. – Т. 6, Вып. 5. – С. 602 – 607. 3. *Десенко С.М.* Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов / *С.М. Десенко, В.Д. Орлов.* – Х.: Фолио. – 148 с. 4. *Зубенко В.Г.* Про новий метод одержання ненасичених аз лактонів / *В.Г. Зубенко* // Доповіді АН УССР. – 1968. – Сер. Б, № 6. – С. 547 – 549. 5. *Гитис С.С.* Практикум по органической химии / *С.С. Гитис, А.И. Глаз, А.В. Иванов.* – М.: Высшая школа, 1991. – 398 с. 6. *Голодников Г.В.* Практикум по органическому синтезу / *Г.В. Голодников, Т.В. Мандельштам.* – Л.: Изд-во Ленинградского университета, 1976. – 239 с.

Надійшла до редколегії 20.05.11

УДК: 535.372:657.547

В.Б. ДІСТАНОВ, канд. хім. наук, доц., НТУ «ХПІ»,
Т.В. ФАЛАЛЄЄВА, ст. викладач, НТУ «ХПІ»,
В.В. ДІСТАНОВ, магістрант, НТУ «ХПІ»,
С.В. КАСАТІКОВА, аспірант, НТУ «ХПІ»

ВИКОРИСТАННЯ РЕАКЦІЇ УЛЬМАНА В СИНТЕЗІ ФОРМАЗАНІВ

Дана робота присвячена синтезу формазанів, які знайшли застосування в якості термо- та фотохромних матеріалів. Окрім того, якщо в структуру формазану ввести деякі фрагменти, то вони будуть володіти люмінесцентними властивостями. Враховуючи, що створена хромофорна система дозволяє зсунути максимум люмінесценції в довгохвильову область спектру, за реакцією Ульмана були отримані нові похідні формазанонафталевого ангідриду. Досліджені спектрально-люмінесцентні характеристики синтезованих сполук.

Данная работа посвящена синтезу формазанов, которые нашли применение в качестве термо- и фотохромных материалов. Кроме того, если в структуру формазана ввести некоторые фрагменты, то они будут обладать люминесцентными свойствами. Учитывая, что созданная хромофорная система позволяет сдвинуть максимум люминесценции в длинноволновую область спектра, по реакции Ульмана были получены новые производные формазанонафталевого ангидрида. Исследованы спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных соединений.