

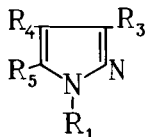
УДК 547.772:535.372

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АРИЛПИРАЗОЛОВ

Ю. М. УДАЧИН, Л. В. ЧУРСИНОВА, Н. М. ПРЖЕВАЛЬСКИЙ,
И. И. ГРАНДБЕРГ, Г. П. ТОКМАКОВ
(Кафедра органической химии)

Производные 1,3,5-триарилпиразолина и 1,3-дифенилпиразолина обладают высокой испускательной способностью и известны как эффективные люминофоры [10, 21, 22]. Люминесцентные свойства соответствующих пиразолов практически не исследовались или исследовались чисто качественно [4, 8].

В настоящей работе изучены спектры электронного поглощения и испускания, оценены квантовые выходы люминесценции ряда моно-, ди- и триарилпиразолов (АП), имеющих строение



Здесь R_1 ; R_3 ; R_4 ; $R_5 = \text{H}$; Ph и замещенные фенильные радикалы, индексы 1, 3, 4, 5 соответствуют положениям заместителя в пиразольном ядре.

Большинство исследованных АП были синтезированы по известным методикам [3]. Ряд соединений получен впервые (методику их синтеза см. в экспериментальной части). Все соединения были хроматографически чистыми, данные элементного анализа ИК-, УФ-, ЯМР- и масс-спектров соответствовали структурам.

Данные по электронным спектрам поглощения и испускания приведены в табл. 1. У монофенилзамещенных пиразолов (ФП) максимум полосы поглощения находится в

области 250—252 нм, испускания — 308—320 нм (для 3-ФП и 4-ФП). Введение заместителя электронодонорного характера, например аминогруппы, в пара-положение бензольного кольца у 1-ФП приводит к резкому bathochromному сдвигу полосы поглощения и флуоресценции. Так, для 1-(*p*-толил)пиразола (I), имеющего близкие спектральные свойства с 1-ФП [3], максимум полосы поглощения в этиловом спирте равен 258 нм, испускания — 325 нм, в то время как для 1-(*p*-аминофенил)-пиразола (II) — соответственно 270 и 378 нм. Квантовые выходы флуоресценции соединений I—III довольно низкие — от 0,12 до 0,17. Лишь 4-ФП имел в этиловом спирте квантовый выход 0,28.

В отличие от монофенилпиразолов дифенилпиразолы (ДФП) имеют максимумы полос поглощения в более широком интервале длин волн в зависимости от расположения фенильных радикалов в пиразольном кольце. Для ДФП, имеющих один из фенильных радикалов в положении I (1,3-, 1,4- и 1,5-ДФП), прослеживается зависимость расположения максимума их полос поглощения от стерических факторов, способных выводить бензольные кольца из плоскости молекулы. Из этих трех соединений только у 1,5-ДФП возможно пространственное взаимодействие орто-атомов водорода двух соседних фенильных радикалов. Кроме того, орто-водород взаимодействует с 4-водородом пиразольного кольца. Эти взаимодействия (особенно сильно первое) выводят фенильные радикалы из плоскости пиразоль-

Спектрально-люминесцентные характеристики арилпиразолов
(нумерацию заместителей см. на схеме)

№ соединения	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	Спектр поглощения		Спектр испускания	
					λ _{max} м, н	lg ε	λ _{max} нм	квантовый выход
I	n-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	H	H	э. 258	4,43 325	0,14	
					д. 260	4,37 318	0,12	
II	n-H ₂ N-C ₆ H ₄	H	H	H	э. 270	4,24 378	0,15	
					д. 276	4,31 360	0,15	
III	H	C ₆ H ₅	H	H	цг. 250	4,20 295	пл., 308, 0,13	
							318 пл.	
IV	H	H	C ₆ H ₅	H	э. 252	4,29 308	0,15	
					д. 252	4,28 311	0,17	
V	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	H	цг. 250	— 295	пл., 308, 0,21	
							316 пл.	
VI	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	э. 250	4,28 320	0,28	
					цг. 281, 286, 292 пл.	— 314, 328, 339 пл.	0,26	
VII	H	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	э. 279	4,42 315	пл., 332, 0,36	
					283	4,41 342	пл.	
VIII	C ₆ H ₅	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	291 пл.	4,37		
					д. 280	4,44 316, 330, 342 пл.	0,36	
IX	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	H	H	287	4,44		
					293 пл.	4,42		
X	C ₆ H ₅	n-НОС ₆ H ₄	H	H	э. 259 пл.	4,26 320	пл., 330, 0,06	
					274	4,40		
XI	n-НОС ₆ H ₄	n-НОС ₆ H ₄	H	H	290 пл.	4,25		
					э. 257	4,58 335	0,13	
XII	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	280 перег.	4,00		
					э. 286	4,51 328	пл., 341, 0,76	
XIII	n-NCC ₆ H ₄	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H	300 пл.	4,38 350	пл.	
					д. 287	4,61 326, 340, 296 пл.	4,52 352 пл.	0,40
XIV	H	C ₆ H ₅	H	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	э. 286	4,39 370	0,38	
					292 пл.	4,37		
XV	H	C ₆ H ₅	H	n-НОС ₆ H ₄	цг. 281 пл.	— 325, 339, 353	0,38	
					286	—		
XVI	H	C ₆ H ₅	H	H	293 пл.	—		
					д. 287	4,43 358	0,37	
XVII	H	C ₆ H ₅	H	H	293 пл.	4,43		
					э. 286	4,47 350	0,31	
XVIII	H	C ₆ H ₅	H	H	298 пл.	—		
					цг. 287, 292 пл.	— 320, 335, 345 пл.	0,21	
XIX	H	C ₆ H ₅	H	H	д. 288	4,45 328, 341, 352 пл.	0,44	
					298 пл.	—		
XX	H	C ₆ H ₅	H	H	э. 286	4,35 365	0,23	
					э. 285	4,50 358	0,47	
XXI	H	C ₆ H ₅	H	H	296 пл.	—		
					цг. 287, 295 пл.	— 327, 342, 355 пл.	0,45	
XXII	H	C ₆ H ₅	H	H	д. 287	4,67 330, 345, 357 пл.	0,47	
					297 пл.	—		
XXIII	H	C ₆ H ₅	H	H	э. 315	4,40 410	0,49	
					цг. 318, 328 пл.	— 340, 357, 373 пл.	0,29	
XXIV	H	C ₆ H ₅	H	n-CH ₃ OC ₆ H ₄	д. 314	4,45 368	0,38	
					а. 263	4,74 340	0,05	
XXV	H	C ₆ H ₅	H	n-НОС ₆ H ₄	э. 262	4,90 336	0,065	
						4,63 340	0,096	

№ соединения	R ₁	R ₂	R ₄	R ₅	Спектр поглощения		Спектр испускания	
					λ _{max} , нм	lg ε	λ _{max} , нм	квантовый выход
XVI Н	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Н	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	д.	263	4,57	342	0,11
					268	4,77	330	0,06
XVII C ₆ H ₅	CH ₃	Н	C ₆ H ₅	цг.	272	4,49	311, 328, 339 пл.	0,34
					282 пл.	—	—	—
XVIII C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Н	C ₆ H ₅	э.	266	4,54	334	0,25
					253	4,53	380	0,09
XIX Н	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	э.	254	4,63	380	—
					240	4,38	388	0,05
XX C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Н	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	д.	239	4,41	—	—
					252	4,38	—	—
XXI C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Н	C ₆ H ₅	д.	260	4,68	376	—
					259	4,72	350	—
XXII C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Н	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	д.	263	4,62	380	0,04
					262	4,62	365	0,17
XXII C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	Н	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	д.	268	4,87	374	0,07
					266	4,67	375	0,12

Примечание. Растворители: э. — этиловый спирт; д. — диоксан; цг. — циклогексан; а. — ацетонитрил.

ного кольца, в результате чего уменьшается степень сопряжения в молекуле 1,5-ДФП. Поэтому 1,5-ДФП поглощает в области наиболее коротковолновой (для 3-метил-1,5-ДФП λ_{max} = 266 нм)¹. У 1,3- и 1,4-ДФП орто-атомы водорода слабее взаимодействуют с атомами водорода пиразола, причем у 1,3-ДФП число таких взаимодействий наименьшее. Поэтому его молекула имеет наиболее плоское строение и поглощает в наиболее длинноволновой области (283 нм). 1,4-ДФП занимает промежуточное положение и поглощает в области 274 нм. Введение групп электронодонорного характера в пара-положении фенильных радикалов в 1,3 и 3,5-ДФП не приводит к существенному изменению спектров поглощения по сравнению с незамещенными ДФП. Лишь одновременное введение электроакцепторной и электронодонорной групп позволило получить соединение [1-(*p*-цианофенил)-3-(*p*-метоксифенил)пиразол (XI)], максимум поглощения которого сдвинут в длинноволновую область на 32 нм по отношению к максимуму поглощения 1,3-ДФП.

Из всех исследованных соединений наиболее интенсивно флуоресцируют 1,3-ДАП. Это также связано с тем, что они имеют, по-видимому, более плоское строение, чем другие ДАП.

Интересным оказалось влияние пара-заместителей в бензольных ядрах на положение максимума испускания в 1,3-ДАП. Как уже говорилось, такие заместители практически не влияют на положение максимума погло-

щения, но в то же время вызывают значительный батофлорный сдвиг. Последний особенно значителен в соединениях с заместителями в пара-положении фенильного ядра, находящегося в 1-м положении пиразольного цикла. Причем *p*-оксифенилпроизводные исследованных пиразолов флуоресцируют в несколько более длинноволновой области, чем соответствующие *p*-метоксифенилпроизводные пиразола.

Для триарилзамещенных пиразолов (ТАП) характерным являются гипсохромный сдвиг полосы поглощения по сравнению с ДАП и практически полное тушение флуоресценции. Максимум длинноволновой полосы поглощения находится в той же области, что и у монофенилпиразолов. Это происходит, как уже отмечалось ранее [5], из-за стерических препятствий, создаваемых соседними фенильными радикалами. Следует отметить, что у 1,3,5-ТАП значительно возрастает значение стоксова сдвига, что указывает на сильное различие геометрии основного и возбужденного состояний молекулы. Это приводит к резкому повышению вероятности безызлучательных переходов, а следовательно, и к снижению испускательной способности.

Высокая интенсивность длинноволновых полос поглощения у всех исследованных АП и их слабая зависимость от природы растворителя позволяют отнести их к переходам π—π*-типа с небольшим вкладом внутримолекулярного переноса заряда. Так как спектры флуоресценции тоже испытывают сравнительно небольшой сдвиг при переходе к полярным растворителям, то можно пред-

¹ λ_{max} 1,5-ДФП = 246 нм [6].

положить, что распределение заряда в основном и возбужденном состояниях АП является более однородным, чем в производных пиразолина, в которых флуорофлорный сдвиг достигает нескольких десятков нанометров [10].

Для более детального понимания природы электронных переходов у наиболее интенсивно флуоресцирующих 1,3-ДАП мы выполнили расчеты основного и возбужденного состояний 1,3-дифенилпиразола (ДФПЗ), а также 1,3-дифенилпиразолина (ДФПН) для сравнения. Расчет проводился полуэмпирическим методом самосогласованного поля в приближении Паризера — Парра — Поппа с учетом вкладов от однократно возбужденных электронных конфигураций по программе, в основу которой был положен алгоритм по [11]. Молекулы считались плоскими. Геометрия пиразольного кольца была выбрана по [16]. Длины межкольцевых связей С—С брались равными 1,47, в бензольных кольцах — 1,40 нм·10⁻¹. Значения потенциалов ионизации в валентном состоянии (I), одноцентровых кулоновских интегралов (γ_{ii}) атомов, входящих в состав рассмотренных молекул, взяты согласно [23] и были равны:

$$I(=C-) = 11,16 \text{ эВ}; \quad I(-\ddot{N}-) = 28,72 \text{ эВ}; \quad I(-\dot{N}=) = 14,12 \text{ эВ}.$$

$$\gamma_{CC} = 11,13 \text{ эВ}; \quad \gamma''_{NN} = -16,76 \text{ эВ}; \quad \gamma'_{NN} = 12,34 \text{ эВ}.$$

Двухцентровые кулоновские интегралы рассчитывали по формуле Матага — Нишимото [25], резонансные интегралы β_{ij} — по формуле

$$\beta_{ij} = S_{ij}(I_i + I_j)/2,$$

где S_{ij} — интегралы перекрывания между Р_π-орбиталями связанных атомов i и j. Они вычислялись по формуле Малликена [14, с. 134]. Некоторые из полученных значений β_{ij} приведены в табл. 3.

При вычислении теоретических длин связей в основном и возбужденном состояниях рассматриваемых молекул (табл. 2 и 3) использовали эмпирические линейные соотношения между длиной r_{ij} и порядком связи R_{ij} типа r_{ij} = r₀ + bR_{ij}. Константы r₀ и b, характеризующие связь i—j, были взяты из [19].

При расчете 1,3-дифенилпиразолина все параметры брали, как и для 1,3-диарилпиразола, только из скелета пиразольного кольца исключали атомы 4 и 5 (см. табл. 2 и 3). Полученные нами распределения π-электронной плотности в основном и первом синглетном возбужденном состояниях молекул ДФПЗ (учитывался вклад от 21 конфигурации) и ДФПН (вклад от 18 конфигураций) приведены в табл. 2. Здесь же для сравнения даются результаты недавно выполненного [12] квантово-химического расчета молекулы 1,3,5-триарилпиразолина в аналогичном приближении. Из табл. 2 следует, что изменения электронной плотности при переходе в возбужденное со-

стояние в обоих расчетах практически совпадают. Некоторые различия (мы их считаем несущественными) связаны, по-видимому, с не совсем совпадающими значениями параметров расчета и неодинаковым количеством учетных конфигураций.

В табл. 3 приведены начальные и получающиеся после расчета значения длин связей в основном и возбужденном состояниях молекулы ДФПЗ.

Как видно из данных табл. 2, первое возбужденное состояние ДФПЗ связано с переносом электронной плотности с N₁, C₃ и фенила в положение 3 на N₂, причем фенил в положении 1 и атомы C₄ и C₅ сравнительно слабо участвуют в этом перераспределении электронной плотности. Таким образом, фенил в положении 3, по данным расчета, проявляет себя при переходе в первое возбужденное синглетное состояние как более сильный донор электронов по сравнению с фенилом в положении 1. Кроме того, обращает на себя внимание увеличенная длина связи между фенилом и атомом углерода в положении 3 пиразольного кольца, которая несколько уменьшается при переходе в возбужденное состояние. Можно сделать вывод, что природа заместителя в фенильном

радикале в положении 1 должна довольно слабо сказываться на флуоресцентных свойствах 1,3-диарилпиразолов.

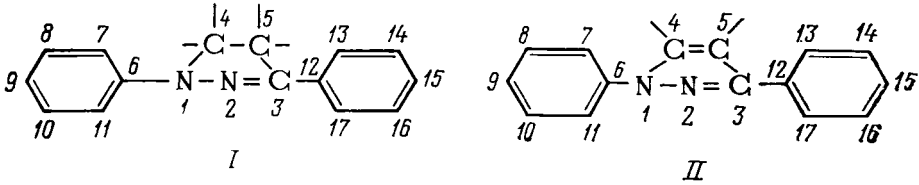
В фенильный радикал, находящийся в положении 3, более предпочтительно вводить заместитель электронодонорного характера, который будет благоприятствовать согласно расчету поляризации π-электронных зарядов, происходящей при переходе в возбужденное состояние. В то же время можно ожидать, что введение донорного заместителя в фенил в положении 3 пиразольного кольца может и не привести к значительному усилению испускательной способности 1,3-диарилпиразолов вследствие большей длины связи C₃—Ph, что должно облегчать вращение вокруг этой связи и повышать потери на безызлучательные переходы.

Эти выводы согласуются с наблюдаемыми значениями квантовых выходов исследованных нами 1,3-диарилпиразолов (табл. 1). Все они мало отличаются по значениям квантовых выходов от 1,3-дифенилпиразола, хотя соединения, содержащие в фенильном радикале в положении 3 электронодонорные заместители, флуоресцируют несколько интенсивней.

Для ряда соединений мы измерили спектры люминесценции при температуре жидкого азота. Полученные результаты приведены в табл. 4. Все соединения при понижении температуры длительно (1—2 с) фосфоресцируют. Это указывает на π-π*-природу фосфоресцентного состояния. Спектры

Таблица 2

л-электронные заряды на атомах в 1,3-ДФПН (I) и 1,3-ДФПЗ (II) в основном S_0 и первом возбужденном синглетном S_1 состояниях



№ атома	I по [12]		I, наш расчет		II, наш расчет	
	S_0	S_1	S_0	S_1	S_0	S_1
1	0,276	0,613	0,244	0,417	0,411	0,459
2	-0,234	-0,396	-0,220	-0,367	-0,329	-0,494
3	0,083	0,005	0,070	-0,026	0,055	0,017
4	0	0	0	0	-0,012	-0,018
5	0	0	0	0	-0,018	-0,001
6	0,002	-0,019	0,023	0,044	0,010	0,006
7	-0,006	-0,011	-0,055	0,019	-0,004	0,012
8	0,005	0,004	0,007	0,004	0,008	0,020
9	-0,035	-0,002	-0,032	0,031	-0,031	-0,045
10	0,007	-0,004	0,006	0,013	0,003	0,041
11	-0,055	0,075	-0,065	-0,014	0,003	-0,025
12	-0,009	-0,068	-0,006	-0,035	-0,003	0,027
13	-0,004	-0,039	0,004	-0,035	0	0,034
14	0	-0,008	0	0	-0,002	-0,013
15	-0,007	-0,063	0,007	-0,033	0	0,058
16	-0,001	-0,007	0,001	-0,004	-0,089	0,036
17	-0,014	-0,020	0,016	-0,014	-0,014	-0,116
ΣQPh_1	-0,082	0,043	-0,016	0,097	-0,011	0,009
ΣQPh_3	-0,035	-0,205	0,022	-0,121	-0,108	0,016

Примечание. Здесь ΣQPh_1 — суммарный л-заряд на фенильном кольце в первом (Ph_1) или третьем (Ph_3) положении гетероцикла.

фосфоресценции имеют четкую колебательную структуру из 3—4 компонент, причем наиболее интенсивный максимум фосфоресценции находится для моноарилзамещенных пиразолов в области 430—456 нм, для 1,3-диарилзамещенных пиразолов — в области 410—470 нм и для 1,3,5-триарилзамещенных пиразолов — в области 475—482 нм.

Интенсивность испускания при понижении температуры несколько увеличивается однако суммарный квантовый выход люминесценции (флуоресценция + фосфоресцирование) почти во всех случаях остается меньше 0,6—0,7.

Таблица 3

Значения резонансных интегралов (эВ) и длины связей (нм· 10^{-1}) в основном и возбужденном состояниях пиразольного кольца в молекуле 1,3-ДФПЗ

№ связанных атомов	Начальная длина связи [25]	Длина связи после расщепления	Резонансный интеграл связи	Длина связи в состоянии S_1
1,2	1,345	1,347	-2,74	1,355
1,5	1,359	1,359	-3,16	1,362
2,3	1,331	1,322	-2,40	1,341
3,4	1,400	1,415	-2,36	1,425
4,5	1,336	1,38	-2,63	1,377
1,6	1,380	1,392	-3,02	1,391
3,12	1,400	1,456	-2,37	1,434

Экспериментальная часть

Спектрально-люминесцентные исследования проводились на спектрофотометре «Хитачи», модель ESP-3T, снабженном фабричной флуоресцентной приставкой G-3. В качестве стандартов при определении квантовых выходов флуоресценции использовали соединения с известными квантовыми выходами: 2-аминопиридин (10^{-5} моль/л) в 0,1 н. H_2SO_4 ($\lambda_{max}^{эм} = 360$ нм, $\phi_f = 0,6$) и бисульфатхинина (10^{-5} моль/л) в 0,1 н. H_2SO_4 ($\lambda_{max}^{эм} = 460$ нм, $\phi_f = 0,55$) [13]. Оптические плотности стандартов были близки к оптическим плотностям исследованных растворов на длине волны возбуждения. Все спектры флуоресценции исправлялись с учетом спектральной чувствительной установкой согласно [13]. Значения квантовых выходов флуоресценции получали по известной формуле [13] с поправкой на значения оптической плотности образца и стандарта на длине

Спектры люминесценции производных пиразола при 77°К
(этиловый спирт — диэтиловый эфир)

Соединение	Флуоресценция		Фосфоресценция		τ , с
	λ_{max} , нм	квантовый выход	λ_{max} , нм	квантовый выход	
I	298, 300 пл., 315, 330 пл.	0,23	388, 404 пл, 430, 442 пл.	0,33	2,53
II	346 перег., 356, 370 пл.	0,24	430 пл., 456, 483 пл.	0,20	2,53
III	302	0,23	406, 422, 452	0,08	—
IV	291, 304 перег.	0,25	397, 414, 423, 443, 454	0,12	—
V	315, 325 пл., 330, 343, 360 пл.	0,56	415, 430—439, 455 пл.	0,10	1,08
IX	329 пл., 345, 357, 376 пл.	0,57	430, 460, 486	0,09	2,16
X	328, 349, 357 пл., 374 пл.	0,78	440, 470, 500	0,12	1,80
XII	329, 345, 358, 376 пл.	0,59	436, 468, 498	0,10	1,80
XIII	364, 376, 381, 397	0,26	413, 430, 435, 443, 460, 477, 515	0,42	—
XVIII	366	0,28	423, 439, 450, 476, 500	0,42	1,08
XX	356	0,36	423, 454 пл., 480, 510 пл.	0,27	1,08

волны возбуждения. Съемка спектров фосфоресценции при температуре жидкого азота проводилась на установке, описанной в [6]. Для определения квантовых выходов низкотемпературной эмиссии использовались стандарты: раствор бензофенона в смеси этанола с диэтиловым эфиром (2:1) при $\Phi_F = 0,71$ [15] и нафталина при $\Phi_F = 0,29$ [7]. Время жизни фосфоресценции определяли по методике [1].

3(5) - Фенилпиразол (III). Получают по методике [2] дегидрированием 3-фенилпиразолина [9] серой, выход 80 %, т. пл. 79° (из смеси бензол — гептан 1:3). $R_f = 0,31$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол — ацетон 7:1, проявитель — йод).

4-Фенилпиразол (IV). В перегонную колбу, снабженную капилляром, термометром и нисходящим холодильником, помещают 7,4 г азина фенилхлоридного альдегида (0,031 M), 0,07 г гидроксида натрия (30 % суспензия в вазелиновом масле). Колбу погружают в металлическую баню со сплавом Вуда, нагретую до 180°, доводят температуру бани до 250° и выдерживают ее в течение 6 ч. После прекращения нагревания реакционную массу перегоняют. Фракцию с т. кип. 180—200°/2 мм растворяют в минимальном количестве бензола, добавляют 50 мл диэтилового эфира и высаживают 1,4 г (33 %) соединения с т. пл. 231—232° (из метанола). По [15]: т. пл. 230—231°. $R_f = 0,27$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол — ацетон 7:1, проявитель — йод).

1,3-Дифенилпиразол (V). Получают аналогично (III) [2] из 1,3-дифенилпиразолина [9], выход 85 %, т. пл. 85° (из этанола) [13]. $R_f = 0,65$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол — петролейный эфир 1:1, проявитель — йод).

1,3,5-Трифенилпиразол (XVIII). Получают по методике [3] из бензальацетофенона и фенилгидразина с последующим дегидрированием серой, выход 65 %, т. пл. 140° (из смеси бензол — гептан 1:4) [3].

$R_f = 0,62$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол, проявитель — йод).

1,5 - Дифенил-3-метилпиразол (XVII). Получают аналогично (XVIII) [3] из бензальацетона и фенилгидразина, выход 63 %, т. пл. 77—78° (из этанола). $R_f = 0,76$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол — хлороформ 1:1, проявитель — йод).

3,4,5-Трифенилпиразол (XIX). Получают аналогично (IV) из азина дезоксибензоина — 11,6 г (0,03 M) и 0,5 г NaN. Выделение продукта проводят следующим образом. После прекращения нагревания реакционную массу экстрагируют горячим бензолом (3×30 мл), вытяжку промывают водой и упаривают бензол в вакууме. Остаток обрабатывают смесью бензол — петролейный эфир 1:1 с отсасыванием фильтрата в вакууме, после чего осадок на фильтре экстрагируют этилацетатом (8×20 мл). Получают 2,4 г (27 %) соединения, т. пл. 266—267° (из этанола). По [26]: т. пл. 263—264°. $R_f = 0,28$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол — ацетон 7:1, проявитель — йод).

1-(п-Толил)пиразол (I). Получают по методике [3] из акролеина и п-толилгидразина с последующим дегидрированием образующегося пиразолина серой. Т. пл. 38—39° (из спирта), т. кип. 135—136°/12 мм. $R_f = 0,55$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол, проявитель — йод).

1-(п-Аминофенил)пиразол (II). В трехгорлую колбу с мешалкой и обратным холодильником помещают 1,87 M (93,6 г) гидразин-гидрата и 3-кратный объем пропилового спирта. К раствору добавляют на кончике шпателя никель Ренея. Реакционную массу нагревают до кипения и медленно прибавляют в течение часа раствор I (п-нитрофенил)пиразола (0,05 M, 9,8 г) в пропиловом спирте. Затем реакционную смесь кипятят несколько часов, раствор отфильтровывают от никеля и упаривают на роторе. Остаток перегоняют, получают 7,7 г (85 %) продукта, т. кип. 180—181°, т. пл.

53—54° (из этанола). Вычислено: С — 67,91 %, Н — 5,69; N — 26,39 %. $C_9H_9N_3$. Найдено: С — 67,9%; Н — 5,8%; N — 26,3%. $R_f=0,61$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол — метанол 2 : 1, проявитель — йод).

3 - Фенил-1-(п-метоксифенил)пиразол (IX). В трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой помещают раствор 2,8 г (0,02 M) п-метоксифенилгидразина в 20 мл метанола и добавляют 2 мл 40 % водного раствора NaOH. Содержимое колбы нагревают до 45—50°, и при этой температуре при перемешивании прибавляют в течение 30 мин раствор 4,3 г (0,02 M) хлоргидрата β-диметиламинопропиофенона [9] в 20 мл метанола. После этого реакционную смесь кипятят в течение 1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из этилацетата. Получают 3,6 г (72 %) 3-фенил-1-(п-метоксифенил)пиразолина, т. пл. 166°. Пиразолин 2 г (0,008 M) нагревают в колбе Кляйзена в токе азота до прекращения выделения сероводорода с 0,3 г (0,008 M) серы. После окончания реакции образовавшийся продукт дважды перекристаллизовывают из метанола. Получают 1,4 г (70 %) пиразола, т. пл. 104—105°. $R_f=0,55$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол, проявитель — йод).

1 - Фенил-3-(п-метоксифенил)пиразол (VIII). Получают аналогично IX из хлоргидрата п-метокси-β-диметиламинопропиофенона [24] и фенилгидразина, выход 68 %, т. пл. 103—104° (из метанола). $R_f=0,65$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол, проявитель — йод). По [18]: т. пл. 103—104°.

1,3-(Ди-п-метоксифенил)пиразол (XI). Получают аналогично IX из хлоргидрата п-метокси-β-диметиламинопропиофенона и п-метоксифенилгидразина, выход 65 %, т. пл. 177—178° (из метанола), $R_f=0,30$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол, проявитель — йод).

1-(п-Цианофенил)-3-(п-метоксифенил)пиразол (XIII). Получают аналогично IX из хлоргидрата п-метокси-β-диметиламинопропиофенона и п-цианофенилгидразина, выход 60 %, т. пл. 120—121° (из метанола), $R_f=0,70$ (Al_2O_3 , II степень активности, система бензол — эфир 1 : 1, проявитель — йод).

3(5)-Фенил-5(3)-(п-метоксифенил)пиразол (XIV). Раствор 2,0 г (7,9 мМ) 1-фенил-3-(п-метоксифенил)пропандиона-1,3 и 0,4 г (8,0 мМ) гидразин-гидрата в 70 мл изопропилового спирта кипятят с обратным холодильником 6 ч. Реакционную смесь охлаждают до комнатной температуры, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Получают 1,5 г (76 %) продукта, т. пл. 168°. Найдено: С — 76,1; Н — 5,6 %. $C_{16}H_{14}N_2O$. Вычислено: С — 76,8; Н — 5,6 %. По [17]: т. пл. 168°.

3,5 - Ди(п-метоксифенил)пиразол (XVI). Получают аналогично XIV из 1,3-ди(п-метоксифенил)пропандиона-1,3 и гидразин-гидрата. Выход 81 %, т. пл. 175—

177° (из изопропилового спирта). Найдено: С — 72,4; Н — 5,8 %. $C_{17}H_{16}N_2O_2$. Вычислено: С — 72,8; Н — 5,8 %.

1 - Фенил-3,5-ди(п-метоксифенил)пиразол (XXII). Получают аналогично XIV из 1,3-ди(п-метоксифенил)пропандиона-1,3 и гидрохлорида фенилгидразина. Выход 73 %, т. пл. 161—163°. Найдено: С — 77,2; Н — 6,2 %. $C_{23}H_{20}N_2O_2$. Вычислено: С — 77,55; Н — 5,7 %.

1,5 - Ди фенил-3-(п-метоксифенил)пиразол (XXI) и 1,3-дифенил-5-(п-метоксифенил)пиразол (XX). Раствор 4 г (15,8 мМ) 1-фенил-3-(п-метоксифенил)пропандиона-1,3 и 1,8 г (16,7 мМ) фенилгидразина в смеси 150 мл изопропилового спирта и 10 мл конц. HCl кипятят 20 ч. Реакционную смесь охлаждают, выпавшие кристаллы отфильтровывают и перекристаллизовывают из изопропилового спирта. Получают 1,55 г (30 %) и 1,5-дифенил-3-(п-метоксифенил)пиразола, т. пл. 139—140°. Найдено: С — 80,9; Н — 5,7 %. $C_{22}H_{18}N_2O$. Вычислено: С — 81,0; Н — 5,6 %. Масс-спектр: молекулярный пик с m/e 326. По [20] т. пл. 134°. Объединенные маточные растворы упаривают досуха, остаток растворяют в 50 мл бензола. Бензольный раствор промывают разбавленной соляной кислотой, затем — водой и пропускают через фильтр с Al_2O_3 . Бензол упаривают, остаток перекристаллизовывают из метилового спирта, получают 1,6 г (31 %) смеси изомеров XXI и XX. 0,2 г смеси изомеров разделяют препаративно в тонком слое Al_2O_3 в системе бензол — гексан 1 : 2. Получают 0,1 г 1,3-дифенил-5-(п-метоксифенил)пиразола, т. пл. 73—74°. Найдено: С — 80,2; Н — 6,2 %. $C_{22}H_{18}N_2O$. Вычислено: С — 81,0; Н — 5,6 %. Масс-спектр: молекулярный пик с m/e 326.

1 - Фенил-3-(п-оксифенил)пиразол (X). В колбе с обратным холодильником смешивают 3 г (0,012 M) 1-фенил-3-(п-метоксифенил)пиразола (VIII) с 8 г (0,06 M, 5-кратный избыток) $AlCl_3$ и нагревают на бане со сплавом Вуда при 120—130° в течение 3 ч. Реакционную массу после охлаждения разлагают водой. Выпавший осадок отделяют и растворяют в 25 % растворе щелочи. Щелочной раствор кипятят с активированным углем, отфильтровывают, экстрагируют дважды эфиром (по 50 мл) и подкисляют разбавленной соляной кислотой до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Получают 2 г продукта (71 %), т. пл. 184—185°. Вычислено: С — 76,25; Н — 5,12; N — 11,85 %. $C_{15}H_{12}N_2O$. Найдено: С — 76,1; Н — 5,3; N — 11,6 %.

1,3 - (Ди-п-оксифенил)пиразол (XI). Получают аналогично X из пиразола XII, выход 70 %, т. пл. 200—201° (из метанола). Вычислено: С — 71,42; Н — 4,80; N — 11,10 %. $C_{15}H_{12}N_2O_2$. Найдено: С — 71,3; Н — 4,7; N — 11,0 %.

3(5) - Фенил-5(3)-(п-оксифенил)пиразол (XV). Получают аналогично X из пиразола XIV, выход 69 %, т. пл. 203—205° (вода — изопропиловый спирт 1 : 1). Найдено: С — 75,3; Н — 5,0 %. $C_{15}H_{12}N_2O$. Вычислено: С — 76,3; Н — 5,1 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барлтроп Дж., Койл Дж. Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978.—2. Грандберг И. И., Кост А. Н.—ЖОХ, 1958, т. 28, с. 11.—3. Грандберг И. И., Кост А. Н.—ЖОХ, 1959, т. 29, с. 658.—4. Грандберг И. И., Табак С. В., Кост А. Н.—ЖОХ, 1963, т. 33, с. 525.—5. Грандберг И. И., Табак С. В., Кост А. Н.—ХГС, 1965, № 6, с. 901.—6. Гурман В. С., Пергушов В. И.—ЖФХ, 1975, т. 49, № 7, с. 1839.—7. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М.: Мир, 1968.—8. Княжанский М. И., Гименовский П. В., Осипов О. А.—ХГС, 1977, № 11, с. 1455.—9. Кост А. Н., Ершов В. В.—ЖОХ, 1957, т. 27, с. 1072.—10. Красовицкий Б. М., Болотин Б. М. Органические люминофоры. М.: Химия, 1976.—11. Кругляк Ю. А., Дядюша Г. Г. и др. Методы расчета электронной структуры и спектров молекул. Киев: Наукова думка, 1969.—12. Натанзон В. И., Переяслова Д. Г., Скрипкина В. Т.—ХГС, 1978, № 5, с. 669.—13. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. М.: Мир, 1972.—14. Пикок Т. Электронные свойства ароматических и гетероциклических молекул. М.: Мир, 1969.—15. Протопопова В., Клишко В., Сколдинов А.—Хим. наука и промышленность, 1959, т. IV, (6), с. 805.—16. Apsems C., Jaspers S., Leroy C., Remoortere F. Van.—Bull. Soc. Chim. Belg., 1966, vol. 78, p. 407.—17. Baddar F. G., Basyouni M. N., Fouli F. A., Awad W. I.—J. Indian Chem. Soc., 1973, vol. 50, N 9, p. 589.—18. Bergeon M. T., Metayer C., Quinion H.—Bull. Soc. chim. Fr., 1971, vol. 3, p. 917.—19. Dewar M., Morita T.—JACS, 1970, vol. 91, p. 796.—20. Garg H. G.—J. Indian Chem. Soc., 1962, vol. 39, p. 563.—21. Güsten H., Heinrich G., Frühbeis H.—Ber. Bunsen-ges. phys. Chem., 1977, vol. 81 (9), p. 810.—22. Güsten H., Schuster P., Scitz W.—J. Phys. Chem., 1977, vol. 82, p. 459.—23. Hinze J., Inffe H. H.—JACS, 1962, vol. 84, p. 540.—24. Mannich C., Lammering D.—Ber., 1922, vol. 55, p. 3510.—25. Mataga N., Nishimoto K.—Z. Phys. Chem., N. F., 1953, vol. 13, p. 140.—26. Parham W., Hasek W.—JACS, 1954, vol. 76, p. 799.

Статья поступила 13 ноября 1979 г.

SUMMARY

The absorption and emission spectra are measured and the quantum yields of luminescence are determined of 4 monoaryl-, 13 diaryl- and 5 triarylpyrazoles. Measures have been performed at the room temperature (solvents-ethanol, dioxane, acetonitrile and cyclohexane) and at temperature of liquid N₂ (solvent—the mixture 1:1 of diethyl ether and ethanol).

The ground and the lowest excited singlet states of 1,3-diarylpyrazoles have been calculated by semi-empirical SCF MO method in approximation of PPP. The treatment of calculation results has given the possibility to connect the observed luminescent properties of diarylpyrazoles with some features in their space structure.