

Н. И. Коротких, О. П. Швайка, Л. А. Горбунов

**СИНТЕЗ
ЛЮМИНОФОРНЫХ ЭПОКСИДНЫХ МОНОМЕРОВ
РЯДА 1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА И КСАНТЕН-2-ОНА**

Описан препаративный синтез эпоксидных производных на основе 2,5-бис-оксифенил-1,3,4-оксадиазолов и флуоресцеина, представляющих люминесцентные эпоксидные мономеры, и изучены их люминесцентные свойства.

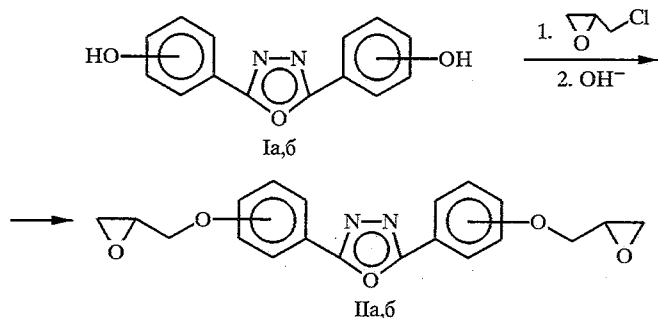
В литературе эпоксидные мономеры с люминесцентными свойствами малоизвестны [1, 2]. Нами предложен эпоксидный мономер 1,3-диглицидил-4,5-дифенилимидазол-2-он (ДГДФИ) в качестве люминофора, на основе которого получают люминесцентные эпоксидные полимеры [3]. К достоинствам мономера относится способность давать высококачественное (без дефектов) бесцветное полимерное литье и покрытия, интенсивно люминесцирующие при УФ облучении.

В эпоксиполимерных люминофорных композициях (например, сцинтилляторах) использовались люминофоры, не содержащие эпоксидных групп, такие, как 2,5-дифенилоксазол, в виде добавок к эпоксидной смоле и жидким отвердителям [4]. Между тем, создание эффективных эпоксисодержащих мономеров представляет важную задачу, так как последние могут улучшить люминесцентные характеристики композиций благодаря встраиванию люминофора в полимерную структуру и образованию жесткой люминофорной системы.

Мы синтезировали новые эпоксисодержащие системы на основе классических люминофоров ряда 1,3,4-оксадиазола и ксантена. В частности, получены глицидиловые эфиры 4,4'- и 3,3'-дигидрокси-2,5-дифенилоксадиазолов и на основе флуоресцеина.

Необходимые для синтеза 2,5-бис(4- и 3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолы Ia,б получали нагреванием смеси гидроксibenзойных кислот и гидразингидрата в ортофосфорной кислоте при ступенчатом подъеме температуры от 100 до 180 °С. Предложенный подход является модификацией известного способа синтеза производных 2,5-диарил-1,3,4-оксадиазолов [5], который состоит в реакции между гидразингидратом и кислотами в ПФК. Образцы соединения Ia идентичны по ИК спектрам соединениям, полученным в работе [6] аналогично методике, описанной в работе [7].

Глицидилирование бисфенолов Ia,б осуществляли в избытке эпихлоргидрина в присутствии едкого натра и четвертичных аммониевых солей. Реакция протекает гладко при ступенчатом подъеме температуры от 20 до



Характеристики глицидильных люминофорных мономеров

Соединение	Брутто-формула	Найдено, % Вычислено, %			$T_{пл}, ^\circ C$	R_f^*	Длина волны		Квантовый выход люминесценции, η	Время жизни люминесценции t, ns^*	Выход, %
		C	H	N			поглощения, λ, nm ($\lg \epsilon$)	люминесценции, λ, nm			
IIa	$C_{20}H_{18}N_2O_5$	<u>65,9</u> 65,5	<u>5,0</u> 4,9	<u>7,6</u> 7,7	192...195	0,80	302 (3,51)	358	0,92	1,43	67
IIб	$C_{20}H_{18}N_2O_5$	<u>65,4</u> 65,5	<u>4,9</u> 4,9	<u>7,9</u> 7,7	120...122	0,85	280 (4,33)	350	0,63	2,29	70
ДГДФИ	—	—	—	—	133...134	—	285 (3,87)	412	0,19	7,56	—
IV	$C_{26}H_{20}O_7$	<u>70,0</u> 70,3	<u>4,7</u> 4,5	—	115...120	0,88	456 (4,47)	530, 552	0,82	3,71	87
V	—	—	—	—	98...100	—	254 (4,00)	376	0,11	3,02	—
VI	—	—	—	—	130...133	—	312 (3,82)	367	0,14	2,16	—

* Спектральные характеристики получены аналогично работе [11]; квантовые выходы люминофоров приведены относительно гидросульфата хинина ($\eta 0,54$) для соединений IIa,б — в ДМФА, остальные — в этаноле.

90 °С. В указанных условиях в значительной мере исключаются процессы гидролиза эпоксидных групп, которые идут особенно интенсивно при нагревании в присутствии больших концентраций щелочи.

Мономеры Па,б выделяются в виде бесцветных кристаллических веществ, флуоресцирующих при УФ облучении, хорошо очищающихся до постоянства спектров поглощения перекристаллизацией из соответствующих растворителей. Состав и строение соединений Па,б подтверждены методами элементного и функционального анализов (табл. 1), данными ПМР и ИК спектров (табл. 2), индивидуальность — методом ТСХ.

Таблица 2

Спектральные характеристики синтезированных соединений

Соединение	ИК спектр, ν , см^{-1}	Спектр ПМР, δ , м. д.
Па	3060 сл. (СН аром., CH_2 эп.), 1607 ср., 1496 ср. (С=С аром.)	2,76 м (CH_2O эп.), 3,31 м (СНО), 3,84 д, 4,06 д, 4,32 д, 4,51 д (CH_2O фено.), 7,16 м, 8,03 м (СН аром.)
Пб	3070 сл. (СН аром., CH_2 эп.), 1550 ср. (С=N), 1600 ср., 1490 пл (С=С аром.), 975 сл., 930 ср., 870 с (С—О эп.)	2,93 м (CH_2O эп.), 3,48 м (СНО), 4,03 д, 4,19 д, 4,56 д, 4,79 д (CH_2O фено.), 7,68 м, 8,06 м (СН аром.)
IV	3060 сл. (СН аром., CH_2 эп.), 1720 с (С=О карб.), 1640 с (С=О хин.), 1596 с, 1513 с, 1500 пл (С=С аром.), 965 сл., 908 ср., 860 с (С—О эп.)	2,77 м, 2,93 м (CH_2O эп.), 3,49 м (СНО), 3,47...4,51 м (CH_2O эф.), 6,46...8,32 м (СН аром.)

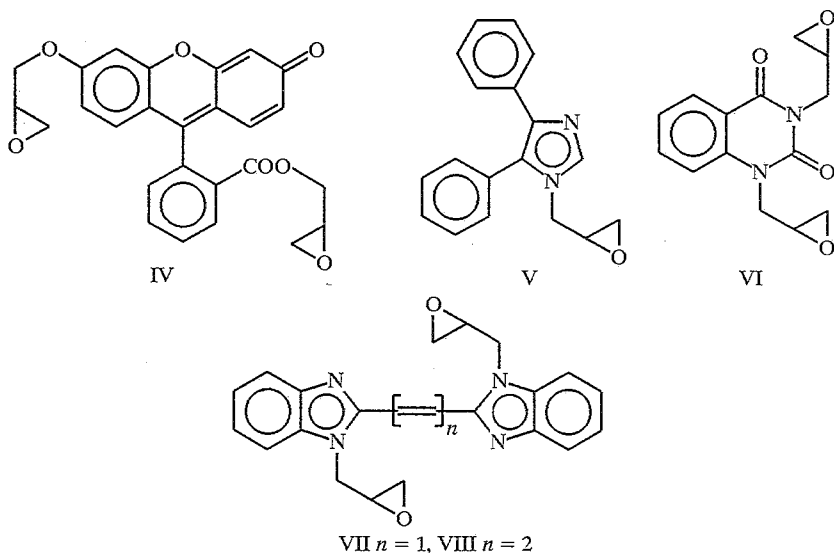
Содержание эпоксидных групп в мономерах Па,б соответственно 23,2 и 23,3% (рассчитано 23,5%).

В спектрах ПМР соединений Па,б отмечаются характерные глицидильным фрагментам сигналы протонов циклических групп CH_2O (2,76...2,93), СНО (3,31...3,46) и нециклических групп CH_2O (3,84...4,79), а также сигналы ароматических протонов (7,16...8,06 м. д.).

В ИК спектрах обнаруживаются полосы валентных колебаний ароматических связей С=С (около 1500 и 1600...1610 см^{-1}) и С...Н (3060 см^{-1}). Последняя, по-видимому, совпадает с полосой поглощения связи CH_2 оксиранового цикла.

Задача получения эпоксидных мономеров на основе флуоресцеина в целом аналогична синтезу эпоксидных смол на основе фенолфталеина и его аналогов. Однако известно, что при взаимодействии фенолфталеина с эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием щелочами образуются олигомеризованные диглицидильные производные *n*-гидроксифенил-*o*-карбоксифенилметиленхинона [8]. Поэтому для получения эпоксидных производных на основе флуоресцеина III мы применили подход, который использован при синтезе соединений Па,б. Глицидильное соединение в присутствии избытка щелочи и четвертичных аммониевых солей приводит к пастообразному соединению, которое легко кристаллизуется при осаждении водой из ацетонового раствора. В результате получается кристаллическое соединение оранжевого цвета с содержанием эпоксидных групп, близким расчетному на диглицидильное производное IV (17,3%, выч. 19,4%). Элементный анализ вещества также соответствует диглицидильному производному. В его ИК спектре присутствуют полосы хиноидной (1640) и карбоксильной (1720 см^{-1}) связей С=О. Метод ТСХ подтверждает индивидуальность эпоксидного красителя IV (R_f 0,85). Некоторое снижение содержания эпоксидных групп по сравнению с расчетным обусловлено частичной олигомеризацией соединения. Указанные данные позволяют

полагать, что соединение IV является 7-глицидилокси-9-(2-глицидилокси-карбонилфенил)-2-ксантоном.



Однако ступенчатое повышение температуры реакции до 100 °С при отмеченных выше условиях синтеза (вариант А), а также длительное (10 ч) кипячение флуоресцеина с эпихлоргидрином с последующим дегидрохлорированием щелочью (вариант Б) все же не приводят к однозначному протеканию реакции, что отмечается уже по изменению окраски раствора от оранжевой до желтой. Вероятно, в этом случае продукты реакции содержат меньше мономера IV и преимущественно образуется 2,7-диглицидилокси-ксантен-9-спиро-3-фталид. Последнее подтверждено выделением в указанных условиях (способ Б) кристаллического почти желтого диоксирана с содержанием эпоксидных групп (16,5%), близким к расчетному. Некоторое снижение содержания эпоксидных групп по сравнению с расчетным обусловлено частичной олигомеризацией соединений.

Сопоставим люминесцентные свойства в ряду глицидильных производных гетероциклических сопряженных систем, описанных в настоящей работе (IIa,б, IV), а также синтезированных ранее (ДГДФИ) [3], 1-глицидил-4,5-дифенилимидазола (V), 1,3-диглицидил-2,4-хиназолиндиона (VI) [9], 1,2-бис(1-глицидилбензимидазол-2-ил)этена (VII), 1,4-бис(1-глицидилбензимидазол-2-ил)бутадиена (VIII) [10].

Мономеры IIa,б, люминесценция которых определяется линейной цепью ароматических (фенильных и оксадиазольного) ядер, обладают в ДМФА (в спирте они труднорастворимы) сравнительно высокими квантовыми выходами люминесценции и малыми временами высвечивания. Поэтому вполне естествен значительно более высокий квантовый выход фотолюминесценции у *para*-замещенного соединения IIa по сравнению с *meta*-изомером IIб. В ряде других эпоксидных люминофоров, исследованных в этаноле, следует отметить интересную особенность, привносимую имидазольной структурой в люминесценцию этиленовых соединений. Так, хотя для *цис*-этиленовых производных не характерна люминесценция [1], в соединениях V, ДГДФИ, которые можно рассматривать как структуры с встроенным в имидазольный цикл *цис*-стильбеновым фрагментом, наблюдается люминесценция, характеризующаяся по сравнению с другими исследованными соединениями особенно высокими Стоксовыми сдвигами (127 и 122 нм соответственно). Уместно отметить при этом, что

1,3-диглицидилбензимидазол-2-он не люминесцирует, хотя близкий по строению 1,3-диглицидил-2,4-хиназолиндион (VI), также содержащий карбамидный фрагмент в конденсированном цикле, проявляет свечение, но квантовый выход люминесценции невысок. В то же время соединения с терминальным расположением имидазольных циклов в этиленовой цепочке, такие как бензимидазольные производные алкенов — 1,2-бис(1-глицидилбенз-имидазол-2-ил)этен (VII) и 1,4-бис(1-глицидилбензимидазол-2-ил)бутадиеп (VIII), имеющие более развитую цепь сопряжения, чем отмеченные выше соединения, флуоресцируют в области, близкой к мономеру ДГДФИ (соединения VII — 438, VIII — 443 нм), и не отличаются большими Стоксовыми сдвигами (для соединений VII — 67 нм, $\lambda_{\text{полг}}$ 371 (lg ϵ 4,47); VIII — 65 нм, $\lambda_{\text{полг}}$ 378 (lg ϵ 4,60). Высокий квантовый выход проявляет глицидильное производное ксантенового строения IV, у которого развита сопряженная система, но Стоксов сдвиг невысок.

Соединения IIa,b—VIII способны структурно встраиваться в эпоксидные полимеры с известными типами отвердителей (аминами, ангидридами кислот), причем полимеры сохраняют люминесцентные свойства. Мономеры IIa,b, VI стабильны при хранении, не окрашиваются при УФ облучении.

Таким образом, синтезированные нами новые люминофорные эпоксидные мономеры IIa,b и IV могут найти применение при создании полимерных люминофоров и сцинтилляторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ПМР записаны на приборе Gemini-200 (Varian) в CDCl_3 (соединение IV) и ДМСО- D_6 (соединения IIa,b), внутренний стандарт ГМДС, ИК спектры — на спектрометре UR-20 в нуйоле, целевая программа 4, скорость регистрации 160 см^{-1} /мин. Растворители для перекристаллизации соединений: IIa, VI — ДМФА, IIб — пропанол-2, IV — ацетон—вода, V — эфир. ТСХ проводили на пластинках Silufol в системе хлороформ—метанол, 10 : 1, проявление парами иода.

Бис(4- или 3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазолы Ia,b. А. Смесь 15,2 г (0,1 моль) *n*-м-гидроксibenзоилгидразина и 13,8 г (0,1 моль) *n*-гидроксibenзойной кислоты в 100 мл 85% ортофосфорной кислоты нагревают последовательно при 100 °C/1 ч, 120 °C/1 ч, 140 °C/1 ч, 160 °C/1 ч, 180 °C/1 ч, постепенно отгоняя выделяющуюся воду. Реакционную смесь выливают на лед. Образовавшийся осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из ДМФА. Выходы чистых оксадиазолов Ia,b 14,0 (55%) и 15,2 г (60%) соответственно. Вещества идентичны ранее описанным в работе [6].

Б. Бис(4- и 3-глицидилоксифенил)-1,3,4-оксадиазолы IIa,b. Смешивают 25,4 г (0,1 моль) бис(4- или 3-гидроксифенил)-1,3,4-оксадиазола Ia,b и 8,8 г гранулированного едкого натра с 157 мл (2 моль) эпихлоргидрина и добавляют 0,33 г (2 ммоль) тетраэтиламмонийхлорида. Смесь перемешивают при 20 °C 30 мин, затем ступенчато повышают температуру в режиме: 40 °C/0,5 ч, 50 °C/0,5 ч, 60 °C/0,5 ч, 70 °C/1 ч, 80 °C/2 ч, 90 °C/1 ч. Выпавший осадок отфильтровывают и тщательно промывают водой от соли. Маточный раствор упаривают и объединяют с первой порцией вещества. В случае 4,4'-изомера основная часть соединения находится в осадке вместе с солью, в случае 3,3'-изомера почти все вещество в маточном растворе. Соединения IIa,b — бесцветные кристаллические вещества, растворимые в апротонных полярных растворителях, IIб — умеренно растворим в этаноле и ацетоне.

7-Глицидилокси-9-(2-глицидилоксикарбонилфенил)-2-ксантон (IV). К смеси 16,6 г (0,05 моль) флуоресцеина, 6,6 г (0,165 моль) гранулированного едкого натра добавляют 78,4 мл (1 моль) эпихлоргидрина и 0,17 г (1 ммоль) тетраэтиламмония хлористого, нагревают смесь при перемешивании до 40 °C и продолжают перемешивание в следующем температурном режиме: 40 °C/1 ч, 50 °C/1 ч, 60 °C/1 ч, 70 °C/2 ч, 80 °C/2 ч, 90 °C/0,5 ч. Осадок отфильтровывают, а маточный раствор пропускают через тонкий (2 см) слой нейтрального оксида алюминия, упаривают в вакууме, промывают гексаном и сушат в вакууме при 30...40 °C. Получают оранжевое пастообразное вещество, которое легко кристаллизуется при осаждении водой из ацетонового раствора, давая оранжевые кристаллы диоксирана IV, содержащие 17,3% эпоксидных групп (расч. 19,4%) и 0,4% хлора. $T_{\text{пл}}$ 115...120 °C (из смеси пропанол-2 — гексан, 1 : 10).

Глицидилимидазол V и бис(1-глицидилбензимидазол-2-ил)алкены VII, VIII получают по методу [10] путем глицидирования соответствующих имидазолов эпихлоргидрином в присутствии щелочных агентов. Мономер VI синтезирован согласно способу [9] последовательными реакциями конденсации 2,4-хиназолиндиона с эпихлоргидрином и дегидрохлорирования продуктов конденсации щелочами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нурмухаметов Р. Н. // Поглощение и люминесценция ароматических соединений. — М.: Химия, 1971. — С. 216.
2. Барашков Н. Н., Гундер О. А. // Флуоресцирующие полимеры. — М.: Химия, 1987. — С. 166.
3. А. с. 938550 СССР /Коротких Н. И., Артемов В. Н., Канская Л. Б., Швайка О. П. // РЖХим. — 1993. — № 3. — ЗН114П.
4. Markley F. // Plastic Scintillators from Cross-Linked Epoxy Resins Organic Scintillators. — N. Y.: Gordon and Breach, 1966. — P. 303.
5. Пат. 896219 Великобритания // Offic. J. (Pat.) — 1962.
6. Красовицкий Б. М., Куцына Л. М., Корниловская Л. Д., Левченко Н. Ф., Мальцева Н. И. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1968. — Т. 9. — С. 485.
7. Греков А. П., Кулакова Л. Н., Швайка О. П. ЖОХ. — 1959. — Т. 39. — С. 3054.
8. Winstra J., Kurkijy R. P., Reinking N. H. // Ind. and Eng. Chem. — 1960. — Vol. 52. — P. 127.
9. А. с. 1547277 СССР /Коротких Н. И., Лосев Г. А., Чернов В. А., Швайка О. П. // — 1989.
10. Коротких Н. И., Швайка О. П. // ЖОрХ. — 1996. — Т. 32. — С. 1076.
11. Барашков Н. Н., Сахно Т. В., Алексеев Н. Н., Муравьева Т. М., Булгакова Л. М., Горбунов Л. А. // Ж. прикл. спектроскопии. — 1990. — Т. 53. — С. 386.

Институт физико-органической химии
и углехимии им. Л. М. Литвиненко
НАН Украины, Донецк 340114
e-mail: korotkikh@infou.donetsk.ua

Поступило в редакцию 02.03.98