

УДК:[667.28; 667.622.32]

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.53465

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ ОКСАЗОЛ-5-ОНОВ НА ОСНОВЕ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ КЕТОНОВ

© С. А. Петров

В статье рассматриваются вопросы получения новых люминесцентных красителей производных оксазол-5-онов на основе α,β -ненасыщенных кетонов, а так же подтверждение структуры полученных соединений с использованием ПМР и ИК-спектроскопии. Красители этого ряда актуальны потому, что одной из актуальных практических задач в органической химии и химической технологии в настоящее время является поиск новых люминесцентных красителей для окраски полиэфирных материалов и полимеров

Ключевые слова: Оксазол-5-он, α,β -ненасыщенные кетоны, люминесцентные красители, диамины, подтверждение структуры, ПМР-спектроскопия, ИК-спектроскопия

The article deals with the production of new fluorescent dyes derived oxazol-5-ones based on α,β -unsaturated ketones, as well as confirmation of the structure of the compounds obtained using NMR and IR spectroscopy. The dyes of this series are relevant because one of the important practical problems in organic chemistry and chemical technology is currently seeking new fluorescent dyes for dyeing polyester materials and polymers

Keywords: oxazol-5-one, α,β -unsaturated ketones, luminescent dyes, diamines, proof structure, NMR spectroscopy, IR spectroscopy

1. Введение

В настоящее время синтезировано множество люминофоров, однако непрерывно ведется поиск новых соединений. Это связано с тем, что для решения различных практических задач с помощью люминофоров требуются такие соединения, которые отличаются не только высоким коэффициентом преобразования энергии возбуждения в видимый свет, но и совокупностью других свойств, таких как: термо- и светостойкостью, определенным спектром свечения, растворимостью в различных растворителях, химической активностью или наоборот – инертностью.

Одной из актуальных практических задач в настоящее время является поиск новых люминесцентных красителей для окраски полиэфирных материалов. Это связано с тем, что ассортимент флуоресцентных красителей для полиэфирных материалов очень ограничен.

Для такого применения может быть использовано ограниченное количество красителей, которые обладают наряду со значительной яркостью также значительной диффундирующей способностью проникновения в полиэфирное волокно и соответствующей термостойкостью, что обусловлено довольно высокой температурой применения.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Среди 2-арил-4-арилденноксазол-5-онов известен люминофор оранжевого свечения 4-(4-диметиламинобензилиден)-2-фенилоксазол-5-он (рис. 1). Максимум люминесценции этого соединения в кристаллическом состоянии составляет 630 нм [1]. В органических растворителях при комнатной температуре люминесценция отсутствует. Ранее долгое время этот люминофор считался лучшим люминофором оранжевого свечения в твердом состоянии, что поз-

воляло использовать его в качестве люминесцентной составляющей дневных флуоресцентных пигментов. Кроме того, он нашел применение в люминесцентной дефектоскопии электровакуумных приборов, при получении люминесцентных меченых песков [2].

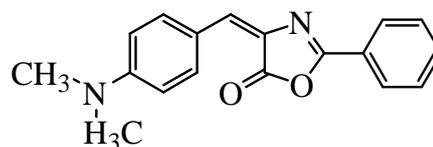


Рис. 1. 4-(4-диметиламинобензилиден)-2-фенилоксазол-5-он

Недостатком этого люминофора является свечение только в твердом состоянии и отсутствие люминесценции при комнатной температуре в органических растворителях, что ограничивает области использования этого соединения как люминофора [3].

В связи с этим целью наших исследований был поиск среди производных оксазол-5-она новых соединений с более высокой интенсивностью свечения в органических растворителях при комнатной температуре и с большей светостойкостью (устойчивостью к ультрафиолетовому свету).

Для решения поставленной задачи нами был получен ряд соединений (рис. 2).

Наличие в структуре соединений общей формулы двух diaзепиновых группировок, благодаря которым структура молекулы становится плоской, способствует появлению интенсивной люминесценции в органических растворителях при комнатной температуре в желто-зеленой области спектра [4].

Эти особенности люминесценции новой химической структуры близкие по структуре к 4-(4-диметиламинобензилиден)-2-фенилоксазол-5-ону, с новыми полезными свойствами, что дает возможность расширить ассортимент эффективных светостойких

люминофоров желто-зеленого свечения, а также области использования люминофоров оксазолонового ряда.

Ассортимент флуоресцентных красителей для полиэфирных материалов очень ограничен. В связи с этим поиск новых люминофоров для окраски лавсана является очень актуальным.

Учитывая вышеизложенное, исследования по разработке органических люминофоров, которые представляют собой производные оксазол-5-онов являются актуальными и перспективными.

3. Цели и задачи исследования

Целью исследования является разработка научных основ синтеза ряда новых люминофоров, производных оксазол-5-онов, методик их получения и подтверждения структуры полученных соединений.

Для достижения этой цели были поставлены такие задачи:

- разработка методики получения производных оксазол-5-она;
- синтез люминофоров, производных оксазол-5-она, на основе 2-фенил-4-циннамоили-денксазол-

5-она, бензол-1,4-бис-2-фенил-4-циннамоилиденксазол-5-она и диаминов, среди которых: о-фенилендиамин, 2,3-диаминопиридин, 3,4-диаминопиридин, 3,5-диамино-1,2,4-триазол, 2,3-диамино-феназин, 2,3-диаминотолуол, 1,8-диаминонафталин;

– подтверждение структуры полученных соединений с помощью ПМР- и ИК- спектроскопии.

Объект исследования – синтез, исследование получения производных оксазол-5-онов.

Предмет исследования – структура, физико-химические, спектрально-люминесцентные, колористические свойства производных 2-фенил-4-циннамоилиденксазол-5-она и бензол-1,4-бис-2-фенил-4-циннамоилиденксазол-5-она.

4. Материалы и методы исследования

4.1. Синтез производных оксазол-5-она

Синтез осуществлялся по реакции ароматических α,β -непредельных кетонов с о-диаминами (рис. 2) характеризующейся многообразием направлений формирования нового гетероцикла, приводящим к различным, подчас неожиданным, структурам.

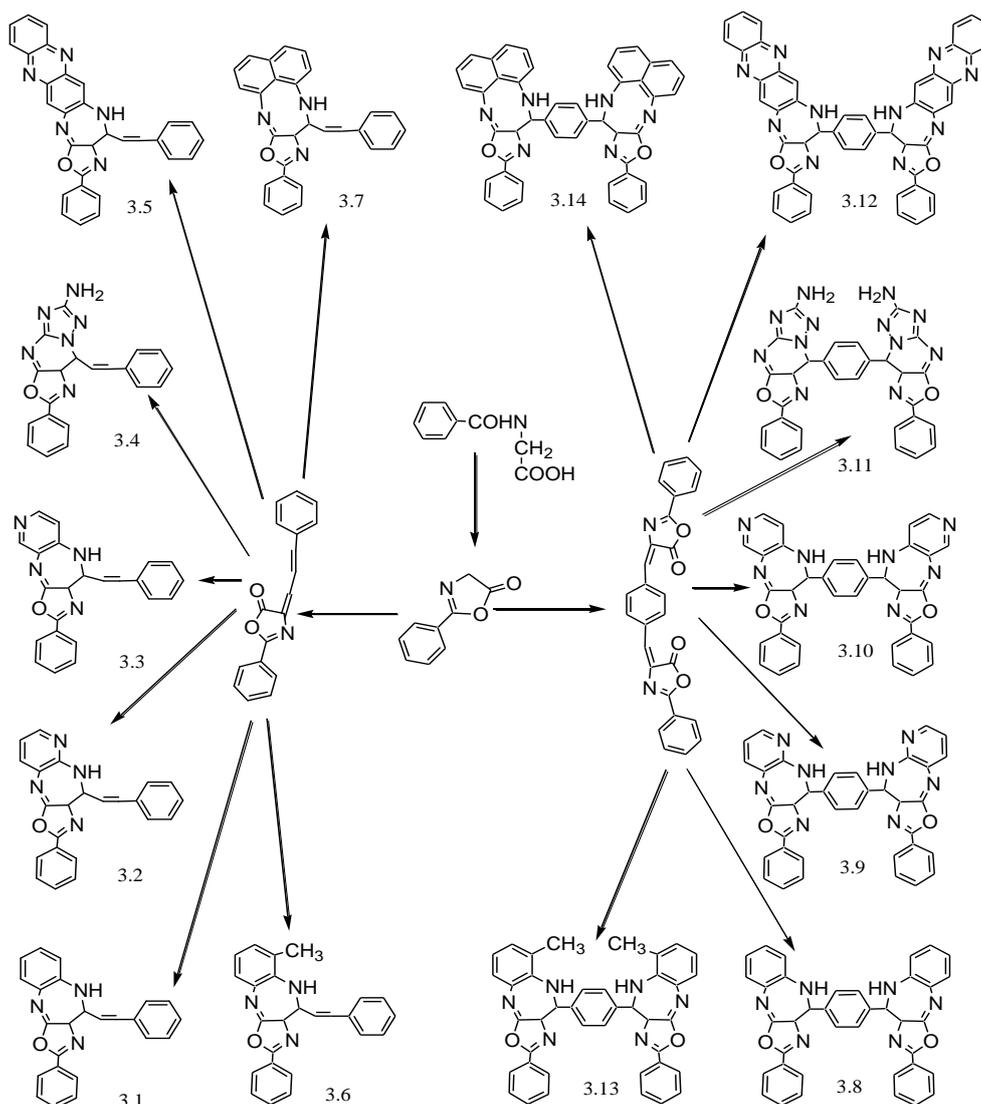


Рис. 2. Схема синтеза производных оксазол-5-она

Это связано с тем, что, во-первых, дигидрированные диазепиновые системы весьма химически лабильны и способны к дальнейшим превращениям. Во-вторых, при наличии альтернативы, процесс образования семичленных гетероциклов заметно менее термодинамически выгоден, чем шести- и пятичленных структур. Кроме того, на механизм реакции значительное влияние оказывает температурный режим и pH среды. Как следствие – наложение на процесс конденсации вторичных химических превращений либо протекание реакции по альтернативному пути.

Однако, имеющиеся в литературе достоверные данные о синтезе производных диазепимов, аннелированных различными гетероциклами, позволяют сделать вывод о механизме реакции [5].

В работе производные оксазол-5-она получали кипячением в диметилформамиде оксазолонов с соот-

ветствующими о-диаминами по схеме приведенной на рис. 2. В качестве о-диаминов для синтеза конечных продуктов нами были выбраны: о-фенилендиамин, 2,3-диаминопиридин, 3,4-диаминопиридин, 2,3-диаминотолуол и 1,8-диаминонафталин. А также для расширения ряда производных оксазол-5-онов дополнительно нами были синтезированы 2,3-диаминофеназин и 3,5-диамино-1,2,4-триазол.

4. 2. ПМР-спектроскопия для изучения структуры соединений

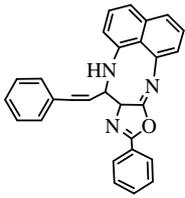
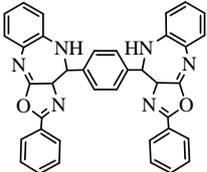
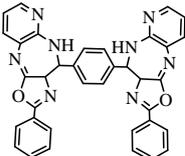
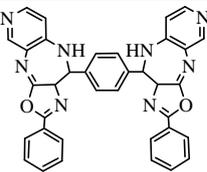
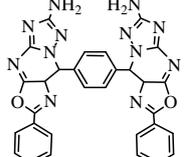
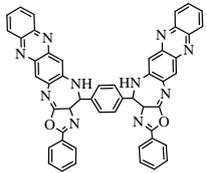
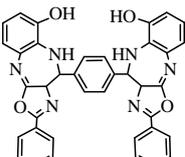
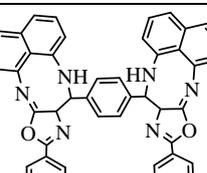
ПМР-спектры снимали на спектрометрах "Varian VXR-300" (300 МГц) и Mercury-400" (400 МГц, Me₄Si в качестве внутреннего стандарта, приведены значения, м. д., КССВ (J), Гц.) [6]. Данные, считываемые с ПМР-спектров, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Химические сдвиги протонов синтезированных соединений

Соединение	Ароматические протоны аннелированного цикла δ (м. д.)	Ароматические протоны заместителей δ (м. д.)	Винильные протоны/протоны центрального бензольного кольца δ (м. д.)	Протоны диазепинового и азолопиримидинового циклов δ (м. д.)
1	2	3	4	5
	6,32; 7,02; 7,18; 7,61	7,45; 7,56; 7,56; 7,57; 7,57; 7,59; 7,62; 7,62; 8,40; 8,40	6,17; 6,50	-0,46 (NH); 4,81; 4,83
	6,92; 7,73; 7,85	7,45; 7,56; 7,56; 7,57; 7,57; 7,59; 7,62; 7,62; 8,40; 8,40;	6,17; 6,50	2,58 (NH); 4,81; 4,83
	6,81; 7,89; 8,77	7,45; 7,56; 7,56; 7,57; 7,57; 7,59; 7,62; 7,62; 8,40; 8,40	6,17; 6,50	0,34 (NH); 4,81; 4,83
	–	7,45; 7,46; 7,46; 7,57; 7,57; 7,59; 7,66; 7,66; 8,24; 8,24	6,40; 6,99	4,31(NH ₂); 5,26; 6,07
	7,17; 7,42; 7,80; 7,80; 8,05; 8,22	7,45; 7,56; 7,56; 7,57; 7,57; 7,59; 7,62; 7,62; 8,40; 8,40	6,17; 6,50	0,72 (NH); 4,81; 4,83
	6,79; 7,02; 7,46	7,45; 7,56; 7,56; 7,57; 7,57; 7,59; 7,62; 7,62; 8,40; 8,40	6,17; 6,50	0,32 (NH); 4,83; 5,06; 8,67 (OH)

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5
	6,66; 6,74; 6,74; 7,06; 7,14; 7,14	7,45; 7,56; 7,56; 7,57; 7,57; 7,59; 7,62; 7,62; 8,40; 8,40	6,17; 6,50	1,28 (NH); 4,44; 4,83
	6,36; 6,36; 7,04; 7,04; 7,14; 7,14; 7,63; 7,63	7,57; 7,57; 7,57; 7,57; 7,59; 7,59; 8,37; 8,37; 8,37; 8,37	7,73; 7,73; 7,73; 7,73	3,72 (NH); 3,72 (NH); 4,78; 4,78; 4,82; 4,82
	6,89; 6,89; 7,75; 7,75; 7,87; 7,87	7,57; 7,57; 7,57; 7,57; 7,59; 7,59; 8,37; 8,37; 8,37; 8,37	7,86; 7,86; 7,86; 7,86	3,75 (NH); 3,75 (NH); 4,78; 4,78; 4,82; 4,82
	6,86; 6,86; 7,91; 7,91; 8,79; 8,79	7,57; 7,57; 7,57; 7,57; 7,59; 7,59; 8,37; 8,37; 8,37; 8,37	7,73; 7,73; 7,73; 7,73	4,52 (NH); 4,52 (NH); 4,78; 4,78; 4,82; 4,82
	–	7,57; 7,57; 7,57; 7,57; 7,59; 7,59; 8,21; 8,21; 8,21; 8,21	8,52; 8,52; 8,52; 8,52	4,31 (NH ₂); 4,31 (NH ₂); 5,26; 5,26; 6,44; 6,44
	7,21; 7,21; 7,44; 7,44; 7,80; 7,80; 7,80; 7,80; 8,05; 8,05; 8,22; 8,22	7,57; 7,57; 7,57; 7,57; 7,59; 7,59; 8,37; 8,37; 8,37; 8,37	7,73; 7,73; 7,73; 7,73	4,78; 4,78; 4,82; 4,82; 4,90; 4,90
	6,81; 6,81; 6,99; 6,99; 7,48; 7,48	7,57; 7,57; 7,57; 7,57; 7,59; 7,59; 8,37; 8,37; 8,37; 8,37	7,75; 7,75; 7,75; 7,75	4,47 (NH); 4,47 (NH); 4,82; 4,82; 5,03; 5,03; 8,67 (OH); 8,67 (OH)
	6,71; 6,71; 6,71; 6,71; 6,76; 6,76; 7,03; 7,03; 7,11; 7,11; 7,14; 7,14	7,57; 7,57; 7,57; 7,57; 7,59; 7,59; 8,37; 8,37; 8,37; 8,37	7,71; 7,71; 7,71; 7,71	4,42; 4,42; 4,82; 4,82; 5,46 (NH); 5,46 (NH)

В качестве примеров приведены химические сдвиги протонов 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9H-оксазоло[5,4-b][1,5]-бензодиазепина и 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9H-оксазоло[5,4-e]пиридо-[4,3-b][1,4]диазепина представлены на рис. 3. и рис. 4. соответственно. На основе результатов ПМР-спектроскопии можно сделать такие выводы. За счет сопряженных акцепторных связей σ -связь азот-водород становится слабее, что облегчает отщепление водорода и его замещения в реакциях алкилирования и

ацилирования. В этом ряду следует обратить внимание на аномально высокую кислотность протона в соединении 6-амино-4,9-дигидро-2-фенил-9-[(E)-2-фенилетенил]-оксазоло[5,4-d]1,2,4-триазола [1,5-a] пиримидин, содержащего азолопиримидиновый фрагмент. В этом случае присутствует цепь, содержащая азометиновый фрагмент, обладающая более высокими акцепторными свойствами. Следует обратить внимание на соединения 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9H-оксазоло[5,4-e]пиридо[3,2-b][1,4]диазепин и

2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9Н-оксазол [5,4-е] пиридо[4,3-б][1,4] диазепин, содержащие пиридиновые фрагменты.

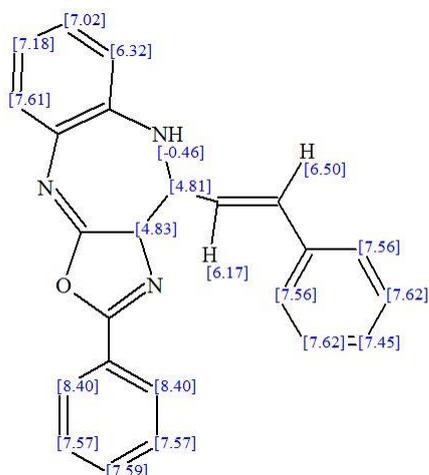


Рис. 3. Химические сдвиги протонов 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9Н-оксазола[5,4-б][1,5]-бензодиазепина

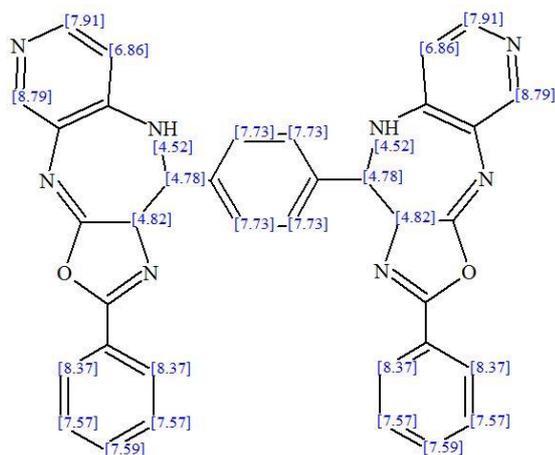


Рис. 4. Химические сдвиги протонов 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9Н-оксазола[5,4-е] пиридо[4,3-б][1,4]дiazепина

Винильные протоны в соединениях 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9Н-оксазола[5,4-б][1,5]-бензодиазепин, 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9Н-оксазол[5,4-е] пиридо[3,2-б][1,4]дiazепина, 2-фенил-10-[(E)-2-фенилетенил]-9Н-оксазола[5,4-е] пиридо [4,3-б][1,4]дiazепин, 2-фенил-14-[(E)-2-фенилетенил]-13Н-оксазол [4', 5': 6,7] [1,4]-дiazепино[2,3-б] феназин имеют примерно одинаковые химические сдвиги протонов. Однако в соединении 6-амино-4,9-дигидро-2-фенил-9-[(E)-2-фенилетенил]-оксазола [5,4-д] [1,2,4]триазола[1,5-а]пиримидин протоны немного смещены в область слабых полей, что свидетельствует о менее сильном характере π -сопряжения. Также характер сигналов говорит о том, что винильные фрагмент находится в состоянии трансизомера.

Ароматические протоны заместителей имеют примерно одинаковый химический сдвиг, поскольку π -сопряжение родоначальной структуры не влияет на них. Заместители также не влияют на химические сдвиги протонов анилированного цикла, что следует

из сигналов ароматических протонов феназинового, пиридинового и арильного циклов.

4. 3. ИК-спектроскопия для изучения структуры соединений

Структуры соединений идентифицированы также по данным ИК-спектроскопии [6]. ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в таблетках КВг в области 700–1900 см^{-1} . Данные, считываемые с ИК-спектров, приведены в табл. 2. Полосу поглощения ($\nu \text{C}=\text{C}=1770 \text{ см}^{-1}$) можно отнести к валентным колебаниям экзоциклической связи $\text{C}=\text{C}$. Достаточно интенсивное поглощение в области 1650...1660 см^{-1} обусловлено валентными поглощениями связи $\text{C}=\text{N}$ ($\nu \text{C}=\text{N}=1650...1660 \text{ см}^{-1}$).

Таблица 2

Диапазоны волнового числа, считываемые с ИК спектров, соответствующих вибрации отдельных связей, присутствующих в молекулах исследуемых соединений

Тип связи	Длина волны [см^{-1}]
C–C	1700–1500
C=C	1800–1500, 1650–1600
C–H	ниже 900, 3600–2800
C–O	1700–1500, 1400–1000
C–N	1700–1500
C=N	1800–1500, 1690–1615
N–H	3500–3300, 1650–1500

6. Выводы

Впервые синтезирован ряд люминофоров, производных оксазол-5-она, в качестве исходных продуктов были выбраны 2-фенил-4-циннамоилиден-оксазол-5-она, бензол-1,4-бис-2-фенил-4-циннамоилиден-оксазол-5-он и ряд диаминов, среди которых: о-фенилендиамин, 2,3-диаминопиридин, 3,4-диамино-пиридин, 3,5-диамино-1,2,4-триазол, 2,3-диаминофеназин, 2,3-диаминотолуол, 1,8-диаминонафталин.

Впервые разработаны методики получения производных 2-фенил-4-циннамоилиден-оксазол-5-она, бензол-1,4-бис-2-фенил-4-циннамоилиден-оксазол-5-она.

Структура полученных соединений подтверждена данными ПМР- и ИК-спектроскопии.

Литература

- Красовицкий, Б. М. Исследование 1,3,3-триметилндолиновые производные оксазол-5-она [Текст] / Б. М. Красовицкий, И. В. Лысова, Л. И. Богданова, Ю. Н. Суров // Украинский химический журнал. – 1995. – Т. 61, № 7. – С. 102–104.
- Красовицкий, Б. М. Спектрально-люминесцентные свойства и электронное строение некоторых замещенных азлактонов и азлактамов [Текст] / Б. М. Красовицкий, Л. М. Афанасиади, И. В. Лысова, М. Б. Стрюков, А. Е. Любарская // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 61, Вып. 10. – С. 2481–2485.
- Красовицкий, Б. М. Органические люминофоры [Текст] / Б. М. Красовицкий, Б. М. Болотин. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
- Красовицкий, Б. М. Препаративная химия органических люминофоров [Текст] / Б. М. Красовицкий, Л. М. Афанасиади. – Х.: Фолио, 1997. – 205 с.

5. Десенко, С. М. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонів [Текст] / С. М. Десенко, В. Д. Орлов, П. Н. Гапоник, В. П. Каравай // Химия ачороцикл. соед. – 1990. – № 11. – С. 1533.

6. Дормидонтов, Ю. П. Методы УФ, ИК и ЯМР спектроскопии и их применение в органической химии [Текст]: учеб. пособ. / Ю. П. Дормидонтов. – Пермь: ПГУ химический факультет, 2001. – 79 с.

References

1. Krasovitsky, B. M., Lisova, I. V., Bogdanova, L. I. (1995). Research 1,3,3-trimethyl indoline derivatives oxazol-5-one. Ukr. chemical. Zh., 61 (7), 102–104.

2. Krasovitsky, B. M., Afanasiadi, L. M., Lisova, I. V., Stryukov, M. B., Lyubarskaya, A. E. (1982). Spectral-

luminescent properties and electronic structure of some substituted azlactone and azlaktamov. Zh. chemistry, 61 (10), 2481–2485.

3. Krasovitsky, B. M., Bolotin, B. M. (1984). Organic luminophores. Moscow: Chemistry, 336.

4. Krasovitsky, B. M., Afanasiadi, L. M. (1997). Preparative Chemistry Organic luminophores. Kharkiv: Folio, 205.

5. Desenka, C. M., Orlov, V. D., Gaponik, P. N., Loaf, V. P. (1990). Azageterocikly na osnove aromaticeskikh nepredel'nyh ketonov. Himija acherocikl. coed., 11, 1533.

6. Dormidontov, Y. P. (2001). By UV, IR and NMR spectroscopy and its application in organic chemistry. Perm: PSU Department of Chemistry, 79.

*Рекомендовано до публікації д-р техн. наук Ведь В. С.
Дата надходження рукопису 23.10.2015*

Петров Сергей Александрович, старший преподаватель, кафедра органического синтеза и нанотехнологий, Национальный технический университет «Харьковский Политехнический Институт», ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002
E-mail: petrowsa@gmail.com

УДК 681.391

DOI: 10.15587/2313-8416.2015.53966

МЕТОДИ ОПТИМІЗАЦІЇ LDPC КОДУ З МЕТОЮ ПОКРАЩЕННЯ ПОРОГУ ВИПРАВЛЕННЯ ПОМИЛОК

© Р. С. Новиков

Досліджено непорожні набори зупинок, які представляють собою головну причину досягнення порогового значення помилок в каналах передачі даних. Запропонований новий алгоритм перерахування найменших наборів зупинки і знаходження відстані зупинки для будь-якого коду LDPC. Запропоновано більш функціональна і гнучка техніка дроблення-і-заповнення. Розрахований час за який буде перераховано найменші набори зупинки і знайдено відстань зупинки коду LDPC

Ключові слова: набір зупинки, завадостійке кодування, граф Таннера, матриця перевірок на парність

Non-empty stopping sets, which are the main reason for achieving a threshold of errors in data transmission channels, are studied. New algorithm of transfer smallest stopping sets and stop distance of any LDPC code is proposed. More functional and flexible technique of splitting-and-filling is proposed. Time for which will be transferred the smallest stopping sets and founded stop distance of any LDPC code is calculated.

Keywords: stopping set, error control coding, Tanner graph, parity check matrix

1. Вступ

Коди кінцевої довжини можуть досягати відмінних характеристик при низькій вартості обчислень при ітеративній передачі декодованих повідомлень. Тим не менш, LDPC код кінцевої довжини, особливо малих розмірів, неминуче досягає «порогу помилок». При використанні LDPC кодів в бінарних каналах були знайдені непорожні набори зупинки, які були головною причиною досягнення «порогу помилок».

Набори зупинки встановлені в матриці контролю парності коду LDPC відрізняються від наборів зупинки існуючих в матриці, що генерує LT код. Множина наборів зупинки спочатку не визначається і задається, якщо жорстке декодування припиняється без відновлення всіх джерельних вузлів. Тим не менш в кодї LDPC, граф Таннера в матриці контролю парності залишається незмінно з ітеративним декодуванням.

Група перевірочних вузлів і складає набори зупинки, якщо жоден з їх сусідніх перевірочних вузлів не має ступінь один. Число цих перевірочних вузлів представляє собою розмір цього набору зупинки рис. 1.

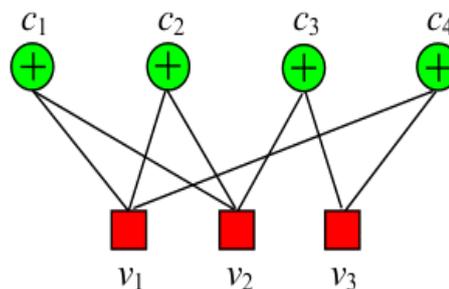


Рис. 1. Набір зупинок розміру 3 в матриці перевірок на парність