

УДК 547.777.2;834.2+541.65

2-ПИРАЗОЛИНЫ С 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОВЫМ ЗАМЕСТИТЕЛЕМ

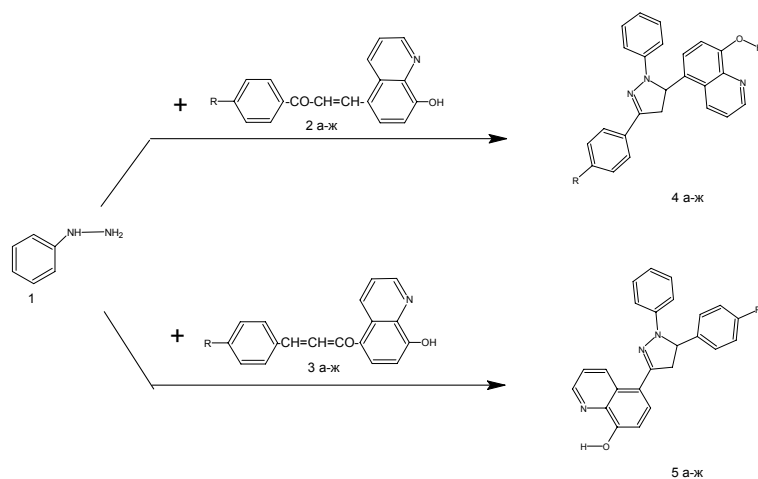
© 2008 А. Х Марруго Гонсалес, В. Д. Орлов, А. Ю. Мацаков

Осуществлен синтез 2-пиразолинов на основе халконов 8-гидроксихинолинового ряда и фенилгидразина, строение пиразолинов подтверждено данными элементного анализа, ИК, ^{1}H ЯМР и электронной спектроскопии. Обсуждено влияние (электроноакцепторное) хинолинового фрагмента на спектры поглощения и люминесценции и возможные причины низких значений квантового выхода флуоресценции.

Среди эффективных органических люминофоров заметную роль играют 1,3-диарил- и 1,3,5-триарил-2-пиразолины [1,2]. Они нашли применение в качестве оптических отбеливателей в бумажной и текстильной промышленности, активаторов и сместителей спектров в сцинтилляционной технике, активных сред для электрооптических систем [1,3,4]. А в последнее время возрос интерес к их физиологической активности [5-7]. Не менее интересны они и в теоретическом плане. Это типичная кросс-конъюгированная система, для которой взаимосвязь между геометрией молекул, электронным распределением в них и спектрально-люминесцентными либо физиологическими свойствами привлекает внимание многих исследователей.

В настоящей работе объектами исследования являются 2-пиразолины, молекулы которых наряду с арильными радикалами содержат в 3- или 5-положении 8-гидроксихинолинил-5. Известно [8], что этот гетероцикл обладает ярко выраженными хелатными свойствами. Поэтому представляло интерес изучить его сочетание с пиразолиновым ядром – потенциальным флуорофором. В работе [9] сообщалось о синтезе трех соединений с таким сочетанием гетероциклов, но никакого исследования свойств полученных соединений не проводилось.

Ранее [10] мы описали синтез халконов **2а-ж** и **3а-ж** на основе 5-ацетил- и 5-формил-8-гидроксихинолина. Эти халконы мы ввели в реакцию циклоконденсации с фенилгидразином в известных условиях: кипячением в метаноле в присутствии пиперидина в течение 5-13 часов (схема).



Схема

Получены целевые 2-пиразолины **4а-ж** и **5а-ж**, однако выходы в ряде случаев оказались очень низкими, возможно, из-за проблем с растворимостью и хелатообразованием. Вещества могут легко образовывать хелаты с ионами металлов, от которых трудно очищаются, что должно отражаться на их температурах плавления и чем можно объяснить расхождения наших данных с литературными [9] (см. Табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства соединений **4а-ж** и **5а-ж**.

№	R	Т. пл., °С ^{*(1)}	Выход, %/час ^{*(2)}	Брутто-формула	Найдено, N% / Вычислено, N%	V _{ОН} , см ⁻¹ ^{*(3)}
4а	H	110	80/5	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O	11,41/11.50	3400
4б	CH ₃	99-100	92/11	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O	11.21/11.07	3410
4в	OCH ₃	169-170	90/11	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	10,52/10.63	3350
4г	N(CH ₃) ₂	111-112	92/10	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O	13,66/13.72	3360
4д	Cl	124-125	85/11	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ OCl	10,40/10.51	3395
4е	Br	122-123	84/13	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ OBr	9,38/9.46	3400
4ж	NO ₂	140-141	95/6	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	13,60/13.65	3365
5а	H	64-65	80/10	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O	11,38/11.50	3410
5б	CH ₃	114-115	85/5	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O	11.16/11.07	3415
5в	OCH ₃	124-125	87/5	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂	10,70/10.63	3405
5г	N(CH ₃) ₂	80	83/10	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O	13,61/13.72	3400
5д	Cl	113-115	81/6	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ OCl	10,59/10.51	3350
5е	Br	147-148	93/5	C ₂₄ H ₁₈ N ₃ OBr	9,53/9.46	3395
5ж	NO ₂	124-125	84/6	C ₂₄ H ₁₈ N ₄ O ₃	13,54/13.65	3400

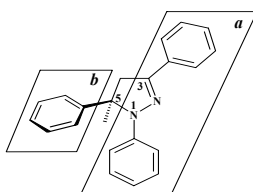
*⁽¹⁾ Литер. Т. пл., °С: : **5а** (218-219) ; **5в** (151-153); **5д** (80-81) [6].

*⁽²⁾ Выход указан после кристаллизации из этанола / Время проведения реакции.

*⁽³⁾ Величина $\nu_{C=N}$ составляет 1600 см⁻¹; измерено в таблетках KBr.

Состав и строение соединений **4а-ж** и **5а-ж** подтверждены данными элементного анализа, ИК, ЯМР ¹H и электронной спектроскопией (см. Табл. 1-3). Так, в ИК спектрах, измеренных в таблетках KBr, отчетливо проявляется полоса средней интенсивности $\nu_{C=N}$ пиразолинового ядра (в области 1600 см⁻¹) и уширенная полоса ассоциированной ОН-группы (в области 3350-3410 см⁻¹). В спектрах ПМР (Табл. 2) идентифицируются практически все протоны пиразолинового ядра (типичная АВХ система), большинство протонов хинолинового бицикла, резонансные сигналы которых хорошо согласуются с его характеристиками в спектрах ЯМР ¹H халконов **2а-ж** и **3а-ж** [10]. Обращает на себя внимание тот факт, что химические сдвиги сигналов протонов 4-Н и Н_х в спектрах изомерных соединений **4а-ж** и **5а-ж** столь сильно различаются (в среднем на +1,15 и -0,60 м.д., соответственно), что могут служить критерием их идентификации. Несомненно на их величинах отражается, прежде всего, взаимное пространственное расположение обоих гетероциклов. В молекулах **4а-ж** протоны 4-Н и Н_х сближены, а в изомерных **5а-ж** – напротив, удалены друг от друга; более того, в этом случае протон 4-Н попадает под анизотропное воздействие электроноакцепторного атома N₂ пиразолинового ядра.

Спектральные свойства люминофоров ряда 1,3,5-трифенил-2-пиразолина определяются, главным образом, их достаточно протяженной π -электронной системой, включающей гидразонный фрагмент >N=N=C< и арильные радикалы в положениях 1 и 3 гетероцикла (фрагмент **a**). Насыщенный мостик из 2 углеродных атомов сообщает системе необходимую жесткость и планарность, благодаря чему создаются условия для появления эффективной флуоресценции у соединений этой группы с квантовыми выходами, достигающими 0.7 [11,12]. Арильный фрагмент в положении 5 не входит в состав основного хромофора молекулы и может рассматриваться лишь в качестве независимого дополнительного хромофора, полосы поглощения которого будут проявляться в коротковолновом спектральном диапазоне.



Синтезированные нами пиразолины **4а-ж** и **5а-ж** отвечают этим требованиям и, как и ожидалось, также обладают люминесцентными свойствами. В таблице 3 представлены характеристики их спектров поглощения и испускания, измеренные в толуоле.

Таблица 2. ПМР спектры соединений **4а-ж** и **5а-ж**.

№	δ , (ppm)**									
	2-Н	3-Н*	4-Н	6-Н	7-Н	H _A	H _B	H _X	C ₆ H ₄ *	CH ₃
4а	8.91	7.63	8.66	7.86	6.72	4.04	4.12	6.04	6.9-7.8	-
4б	8.92	7.51	8.70	7.85	6.70	4.03	4.12	6.01	6.9-7.7	2.31
4в	8.90	7.45	8.70	8.02	6.68	4.00	4.10	5.96	6.9-7.8	3.76
4г	8.90	7.58	8.70	8.07	6.71	3.98	4.06	5.90	6.8-8.0	2.93
4д	8.91	7.50	8.66	7.97	6.73	4.02	4.10	6.07	6.9-7.8	-
4е	8.90	7.43	8.70	7.93	6.73	4.02	4.11	6.06	6.9-7.8	-
4ж	8.90	7.49	8.79	7.98	6.70	4.10	4.23	5.90	6.8-7.9	-
5а	8.82	7.83	9.91	8.02	6.78	4.04	4.13	5.42	7.0-7.7	-
5б	8.94	7.83	9.92	7.91	6.78	4.02	4.13	5.38	7.0-7.6	2.23
5в	8.83	7.78	9.89	8.02	6.78	3.99	4.09	5.37	6.8-7.7	3.68
5г	8.90	7.77	9.94	8.20	6.77	3.97	4.06	5.30	7.0-7.7	2.82
5д	8.94	7.8	9.89	7.99	6.74	4.04	4.13	5.45	7.0-7.7	-
5е	8.87	7.73	9.83	7.52	6.69	3.97	4.06	5.39	7.9-7.5	-
5ж	8.84	7.81	9.94	8.30	6.77	4.10	4.27	5.65	7.0-7.7	-

*Сигналы протонов арильных радикалов и 3Н хинолинового фрагмента соединений **4а-ж**, частично перекрываются.

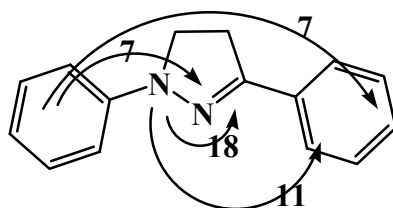
** Константы спин-спинового взаимодействия составляют (в Гц): 2Н 0.9-2.4 и 2.4-4.8; 4Н 1.2-1.8 и 8.2-8.5; 6Н 2.7-8.5; H_A 12.2-14.3; H_B 12.2-14.0; H_X 5.2-7.0 и 11.3-12.7.

Таблица 3. Спектрально-люминесцентные характеристики гидроксхинолиновых производных пиразолина в толуоле

Соединение	Поглощение		Флуоресценция		$\Delta\nu_{St}$ см ⁻¹	ϕ
	λ , нм	ν , см ⁻¹	λ , нм	ν , см ⁻¹		
4а	345	29020	444	22500	6520	0.0039
4б	348	28760	480	20840	7920	0.0037
4в	349	28680	488	20480	8200	0.0019
4г	332	30160	472	21200	8960	0.004
4д	357	28060	455	22000	6060	0.012
4е	359	27880	490	20420	7460	0.0043
4ж	432	23137	567	17640	5497	0.013
5а	407	24600	535	18700	5900	0.0012
5б	408	24521	579	17280	7241	0.03
5в	407	24560	492	20340	4220	0.0018
5г	402	24860	489	20440	4420	0.019
5д	408	24520	489	20460	4060	0.0058
5е	408	24480	578	17280	7200	0.003
5ж	405	24691	552	18100	6591	0.026

Стоксовы сдвиги флуоресценции 1,3,5-триарил-производных пиразолина обычно колеблются в интервале 5000-6000 см⁻¹ (в данном случае 4060-8960 см⁻¹), что является следствием уплотнения хромофорного фрагмента молекулы в возбужденном состоянии [13], главный вклад в которое вносит уменьшение степени пирамидальности атома азота в положении 1, отмечаемое рядом авторов [14].

Основное направление перераспределения электронной плотности в главном хромофорном фрагменте молекулы триарилпиразолина при переходе в возбужденное состояние показано на следующей схеме, полученной расчетным путем с привлечением специальных квантовохимических индексов - чисел переноса заряда [15]:



В ряду соединений **4a-ж** заместители, введенные в бензольное кольцо, находящееся в положении 3, могут либо способствовать, либо препятствовать такому перемещению электронной плотности, приводя, соответственно, к коротковолновому (диметиламиногруппа, **4ж**) или к длинноволновому (нитрогруппа, **4е**) смещению полос поглощения и флуоресценции (табл. 3). Хинолиновый фрагмент не входит в состав главного хромофора и проявляется в спектрах в виде коротковолнового плеча основной полосы поглощения в районе 300-310 нм. Поэтому, в целом же, положение спектров поглощения и испускания в ряду **4a-ж** близко к таковому для незамещенного 1,3,5-трифенилпиразолина [16].

Обращает на себя внимание крайне низкая эффективность флуоресценции исследуемых производных пиразолина, нетипичная для данной группы органических соединений. Рассмотрим возможные причины данного явления, начиная с ряда соединений **4a-ж**.

Считается, что введение заместителей в 5-фенильный радикал (фрагмент **b**), не сопряженный с основной хромофорной системой молекулы, более того, ориентированный в пространстве практически перпендикулярно последнему [14], не оказывает существенного влияния на люминесцентные характеристики. Имеются, однако, и свидетельства противоположного характера [17, 18]. Данные, приведенные в [17], свидетельствуют о значительном ухудшении флуоресцентных характеристик производных пиразолина, содержащих в положении 5 хромофорные фрагменты с протяженной π -электронной системой. В работе [18] отмечалось отсутствие флуоресценции у производных триарилпиразолина, имеющих в 5 бензольном кольце заместители типа SO_2X , где X - полностью или частично фторированная метильная группа.

В работах [19, 20] предпринята попытка объяснения эффекта тушения флуоресценции триарилпиразолинов, содержащих в положении 5 электроноакцепторные группировки или фрагменты с развитой π -системой. Было выдвинуто предположение об увеличении скорости конкурирующего с испусканием флуоресценции процесса интеркомбинационной конверсии, приводящего к переходу молекулы в не излучающее в жидких растворах триплетное состояние через «смешанное» (или «перекрестное») возбужденное состояние [21, 22], сформированное с участием заполненных молекулярных орбиталей одного и вакантных орбиталей другого хромофорного фрагмента бихромофорной молекулы триарилпиразолина.

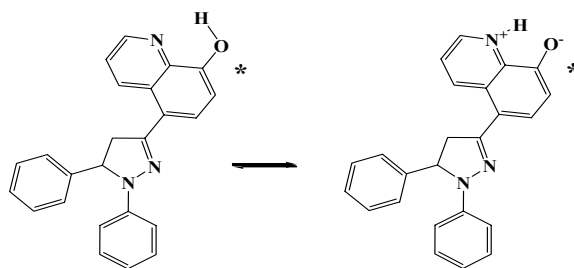
Аналогичная ситуация складывается и в ряду производных **4a-ж**: электроноакцепторный гидроксихинолиновый фрагмент в положении 5 пиразолинового цикла приводит к эффективному внутримолекулярному тушению флуоресценции. Проведенные нами квантовохимические расчеты возбужденных состояний молекулы **4a** показали наличие в его спектре «перекрестного» возбужденного состояния, лежащего по шкале энергий лишь на несколько сотен см^{-1} выше его нижнего синглетного возбужденного состояния. По данным работы [20] разности в энергии подобных состояний в 1000 см^{-1} вполне хватало для почти полного исчезновения флуоресценции. Вероятно, эффективное безызлучательное рассеивание энергии электронного возбуждения в ряду **4a-ж** обусловлено протеканием первичных фотофизических процессов аналогичной природы: быстрого перехода молекулы в триплетное состояние с последующим рассеиванием избытка энергии в окружающую среду в виде тепла.

Вместе с тем, изложенные выше соображения не могут объяснить низких квантовых выходов флуоресценции гидроксихинолиновых производных пиразолина **5a-ж**. В этом ряду соединений хинолиновый фрагмент входит в состав главного хромофора молекулы, что приводит к

заметному смещению спектра поглощения в длинноволновую область вследствие увеличения протяженности цепи сопряжения. Аналогичный длинноволновый сдвиг наблюдается и для спектров флуоресценции.

Заместители различной электронной природы в ряду **5a-ж**, введенные в дополнительный хромофорный фрагмент молекулы, закономерно не изменяют положения спектра поглощения, и лишь в небольшой степени влияют на положение спектра флуоресценции (нитрогруппа). Возможные «перекрестные» возбужденные состояния в этом ряду лежат по энергии значительно выше нижнего синглетного возбужденного состояния, и не могут принимать участие во внутримолекулярном тушении флуоресценции. Несмотря на это, флуоресцентная способность пиразолинов **5a-ж** настолько же низка, что и в рассмотренном ранее ряду **4a-ж**.

Возможной причиной низких квантовых выходов флуоресценции производных **5a-ж** может быть усиление внутримолекулярного донорно-акцепторного взаимодействия в их возбужденных молекулах, вызванное заменой бензольного кольца, на которое происходит смещение электронной плотности в нижнем синглетном возбужденном состоянии, значительно более электрооакцепторным хинолиновым бициклом. И действительно, согласно данным наших квантовохимических расчетов (метод РМ6 [23]), дипольный момент соединения **5a** должен возрастать от ~ 2 D в основном до ~ 7 D в возбужденном состоянии. Структурно нежесткие молекулы с сильным внутримолекулярным донорно-акцепторным взаимодействием часто демонстрируют снижение флуоресцентной способности в растворителях средней и высокой полярности, вызванное внутримолекулярным переносом заряда с формированием нелюминесцентных ПИСТ-состояний [24, 25]. Вместе с тем, полярности таких растворителей как толуол обычно оказывается недостаточно для почти полного тушения флуоресценции, как это имеет место в ряду **5a-ж**.



Другой вероятной причиной низкой флуоресцентной способности соединений данного ряда может выступать процесс внутримолекулярного фотопереноса протона (ESIPT), также часто сопровождающийся тушением флуоресценции [26]. Несмотря на существенное смещение электронной плотности на гидроксихинолиновый фрагмент, его гидроксильная группа по-прежнему увеличивает кислотность в возбужденном состоянии, следовательно в возбужденных молекулах **5a-ж** будут формироваться благоприятные условия для перемещения протона гидроксильной группы на существенно повышающий свою основность хинолиновый атом азота по соединяющей их внутримолекулярной водородной связи. Проведенный нами расчет возможного продукта реакции внутримолекулярного фотопереноса протона показал, что его полосу флуоресценции следует ожидать в ближнем ИК диапазоне в интервале 800-900 нм.

Если скорость реакции внутримолекулярного фотопереноса протона в молекулах **5a-ж** будет достаточно высокой (обычно - 10^{11} - 10^{12} с⁻¹ [27, 28]), квантовый выход исходной формы не будет превышать десятых долей процента, что вполне соответствует данным таблицы 3. В то же время, вероятность высокой интенсивности испускания **5a-ж** в ближнем ИК диапазоне также очень невелика с учетом безызлучательных потерь, сопровождающих реакцию фотопереноса протона [29]. С другой стороны, близость энергий возбужденного и основного состояния продукта реакции фотопереноса протона приведет в соответствии с правилом М.Каши к высокой вероятности процесса внутренней конверсии, скорость которого в подробных условиях должна превышать скорость испускания флуоресценции [30].

Таким образом, можно заключить, что вероятными причинами низкой флуоресцентной способности 8-гидроксихинолиновых аналогов трифенилпиразолина выступают: в ряду **4a-ж** - специфическое внутримолекулярное тушение флуоресценции в бихромофорных молекулах,

характерное для 5-акцепторнозамещенных пиразолиновых систем, в то время как для ряда **5a-ж** тушение флуоресценции может быть связано с реакцией внутримолекулярного фотопереноса протона.

Экспериментальная часть.

Синтез исходных халконов **2a-ж** и **3a-ж** описан в работе [12]. Температуры плавления соединений **4a-ж**, **5a-ж** и **6** определены в капилляре. Контроль прохождения реакций и чистоты продуктов осуществлен методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 с использованием CHCl_3 в качестве элюента, а также с помощью спектров ЯМР ^1H , записанных на приборе Varian Mercury VX-200 (200 МГц) в DMSO-D_6 , внутренний стандарт – ТМС. Элементный анализ на содержание азота проведен по методу Дюма. ИК спектры сняты в таблетках КВг на спектрофотометре IR-75.

Спектры поглощения измерены на спектрофотометре Hitachi U3210, спектры флуоресценции - на спектрофлуориметре Hitachi F4010 при концентрации веществ 10^{-5} - 10^{-4} моль/л в толуоле и толщине поглощающего слоя 10 мм в изотермической ячейке при $t = 20^\circ\text{C}$. В качестве стандарта для измерения квантовых выходов флуоресценции использован раствор флуоресцеина в карбонатном буфере с $\text{pH} = 9.93$ (квантовый выход флуоресценции - 85% [31]), и бисульфата хинина в 0.1 М H_2SO_4 (квантовый выход флуоресценции - 54.6% [32]).

1. Синтез 1,3-дифенил-5-(8-гидроксихинолинил-5)-2-пиразолина **4a**.

Раствор 0,2 г (0,96 ммоль) халкона, 0,33 г (3,06 ммоль) фенилгидразина, 4,0 мл метанола и 0,1 мл пиперидина кипятят с обратным холодильником 5 часов, после чего растворитель отгоняют, полученный маслообразный остаток промывают тёплой водой и фильтруют. Экстрагируют гексаном в аппарате Сокслета, экстракт охлаждают. Получают 0,07 г (19 %) кристаллов соединения **4a** с т. пл. 110°C . По данным ТСХ и ЯМР ^1H вещество индивидуальное. Из остатка в аппарате Сокслета дополнительной экстракцией метанолом с последующей кристаллизацией из него же получена дополнительная порция соединения **4a**. Суммарный выход составил 80 %.

Аналогично получены соединения **4b-d**, **5b-d**; время проведения реакции и выходы представлены в табл. 1.

2. Синтез 1-фенил-3-(4-бромфенил)-5-(8-гидроксихинолинил-5)-2-пиразолина **4e**.

Раствор 0,2 г (0,96 ммоль) халкона, 0,33 г (3,06 ммоль) фенилгидразина, 4,0 мл метанола и 0,1 мл пиперидина кипятят с обратным холодильником 5 часов, после чего растворитель отгоняют, полученный твердый осадок промывают водой и кристаллизуют из метанола, получают 0,36 г (84 %) соединения **4e** с т. пл. $120-123^\circ\text{C}$.

Аналогично получены соединения **4ж**, **5e**, **5ж** (см. табл. 1).

Литература

1. Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические Люминофоры.-Л.: Химия.- 1976.- с. 344.
2. Десенко С.М., Орлов В.Д. Азагетероциклы на основе ароматических непредельных кетонов.- Фолио, Харьков, 1998.-148 с.
3. Chase B.H., Evans J.M. Fluorescent whitening Agents. Part I. 1,3-Diaryl-2-pyrazolines // J. Chem. Soc., 1964, p. 4825-4831
4. Wu F., Tian W., Zhang Z., Ma Y., Li G., Shen J., Zhang L., Zhang B., Cao Y. Organic Electroluminescent Device Based on Balanced Carriers Injection and Transportation // Thin Solid Films.- 2000.- Vol. 363.- P. 214-217.
5. Yar M. S., Ali M. A., Sriram D. and Yogeewari P. Synthesis and Antimicrobial Activity of 3-(4H-Hydroxy-3H-methylphenyl)-5-[(substituted) phenyl]- 4,5-dihydro -1H-1-pyrazolyl-4-pyridylmethanone derivatives // Polish Pharmaceutical Society, Acta Poloniae Pharmaceutica с Drug Research.- 2006.-Vol. 63 No. 6, p. 491- 496.
6. Prasad Y. R., Rao A. L., Prasoon L., Murali K. and Kumar P. R. Synthesis and antidepressant activity of some 1,3,5-triphenyl-2-pyrazolines and 3-(2''-hydroxynaphthalen-1''-yl)-1,5-diphenyl-2-pyrazolines // Bioorg. Med. Chem. Lett. 15 (2005) 5030–5034

7. Shekarchi M., Pirali-Hamedani M., Navidpour L., Adib N. and Shafiee A. Synthesis, Antibacterial and Antifungal Activities of 3-Aryl-5-(pyridin-3-yl)-4,5-dihydropyrazole-1-carbothioamide Derivatives // *J. Iran. Chem. Soc.*- 2008.- Vol. 5, No. 1, p. 150-158.
8. Виноградов А. В., Елинсон С. В. 8-Гидроксихинолин. // *Наука, М.* - 1979, 329 с. 108-112.
9. Khalil Z.H., Yanni A.S., Abdel-Hafez A.A., Khalaf A.A. *J. Indian. Chem. Soc.* 1990. Vol. 67. P. 821-823.
10. Орлов В.Д., Марруго Гонсалес А.Х., Василенко Л.В.. // *Вісник ХНУ(Харків).* - 2007. – Вип. 15(38). - № 770. – С. 239-244.
11. Митина В.Г., Кутуля Л.А., Сухоруков А.А. Проблемы физической органической химии. Строение, спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства ненасыщенных кетонов и 2-пиразолинов. Под ред. В.Ф.Лаврушина. Изд. ХГУ «Выща школа», 1989, 152 с.
12. Нурмухаметов Р.Н., Тищенко В.Г. Электронные спектры 1,3,5-замещенных 2-пиразолина и некоторых его структурных аналогов // *Опт. и спектр.*- 1967.- Т.23, № .- С.83-88.
13. Amadou Razak Yaya, Doroshenko A.O., Gella I.M., Orlov V.D. Spectral and luminescent properties features of 2,3-diphenyl-7-benzylidene-3,3a,4,5,6,7-hexahydro-2H-indazole derivatives // *Functional Materials*, 2000, v.7, № 4(2), p.862-866.
14. Kimura T., Kai Y., Yasuoka N., Kasai N. The crystal and molecular structure of two forms of 1,3-diphenyl-5-(p-chlorophenyl)-2-pyrazoline // *Acta Cryst.*- 1977.-V. B33, № 6.- P.1786-1792.
15. Лузанов А.В. Структура электронного возбуждения молекул в квантово-химических моделях // *Успехи химии.*- 1980.- Т.64, № 11.- С.2086-2095.
16. Doroshenko A.O. 1,3,5-triphenyl-2-pyrazoline derivatives with electron-accepting substituents in 1-phenyl radical: fluorescence quenching in polar media // *Functional Materials*, 1998, V. 5, № 2, p. 263-269.
17. Григорьева В.И., Щербак Л.Д., Красовицкий Б.М. Люминесцентные свойства соединений со слабо взаимодействующими хромофорами // *Сцинтилляторы и органические люминофоры.*- Харьков: ВНИИ монокристаллов, 1972.- С. 100-106.
18. Krasovitskii V.M., Pereyaslova D.G., Skripkina V.T., Yagupolskii L.M., Popov V.I. Organic luminophores with fluorine-containing substituents // *Dyes and Pigments.*- 1988.- V. 9, № 1.- P.21-35.
19. Doroshenko A.O., Skripkina V.T., Shershukov V.M., Ponomarev O.A. Fluorescence quenching of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline derivatives with the acceptor substituents in the 5-phenyl radical // *Optics and Spectroscopy (English edition)*, 1997, V.82, № 3, p.338-343.
20. Doroshenko A.O., Skripkina V.T., Shershukov V.M., Ponomaryov O.A. Fluorescence quenching in bichromophoric systems with non-conjugated chromophores. 5-substituted derivatives of 1,3,5-triaryl-2-pyrazoline // *Journal of Fluorescence*, 1997, V.7, № 2, p.131-138.
21. Свиначев Н.В., Копылова Т.Н., Галеева А.И., Артюхов В.Я., Майер Г.В. Дезактивация энергии электронного возбуждения в бифлуорофорах // *Опт. и спектр.*- 1990.- Т.68, № 2.- С.349-353.
22. Майер Г.В., Копылова Т.Н., Артюхов В.Я., Самсонова Л.Г., Карыпов А.В., Риб Н.Р., Парк Г.Д. Проявление эффектов внутримолекулярного переноса энергии в спектрально-люминесцентных и генерационных свойствах молекул бифлуорофоров // *Опт. и спектр.*- 1993.- Т.75, № 2.- С.337-343.
23. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods V: Modification of NDDO approximations and application to 70 elements // *J. Mol. Model.*- 2007.- V.13.- P.1173–1213
24. Rettig W. Charge Separation in Excited States of Decoupled Systems - TICT Compounds and Implications Regarding the Development of New Laser Dyes and the Primary Processes of Vision and Photosynthesis // *Angew. Chem. Intl. Edit.*- 1986.- V.25.- P.971-988.
25. Lippert E., Rettig W., Bonacic-Koutecky V., Heisel F., Mieke J.A. Photophysics of Internal Twisting // *Adv. in Chem. Phys.*- 1987.- V.68.- P.1-98.

26. Ormson S.M., Brown R.G. Excited state intramolecular proton transfer. Part 1: ESIPT to nitrogen // *Progr. React. Kinet.*- 1994.- V.19.- P.45-91.
27. Douhal A., Lahmani F., Zewail A.H. Proton-transfer reaction dynamics // *Chem. Phys.*- 1996.- V.207.- P.477-498.
28. Herek J.L., Pedersen S., Banares L., Zewail A.H. Femtosecond real-time probing of reactions. IX. Hydrogen-atom transfer // *J. Chem. Phys.*- 1992.- V.97, № 12.- P.9046-9061.
29. Doroshenko A.O., Posokhov E.A., Verezubova A.A., Ptyagina L.M., Skripkina V.T., Shershukov V.M. Radiationless deactivation of the excited phototautomer form and molecular structure of ESIPT-compounds // *Photochemical and Photobiological Sciences*, 2002, V.1, № 2, p.92-99
30. Henry B.R., Kasha M. Radiationless molecular electronic transitions // *Annu. Rev. Phys. Chem.*- 1968.- V.19.- P.161-192.
31. Паркер С. Фотолюминесценция растворов. – М: Мир, 1972. – 510 с.
32. Melhuish W. A. Quantum efficiencies of fluorescence of organic substances: effect of solvent and concentration of the fluorescence solute // *J. Phys. Chem.* - 1961. - Vol. 65. - P. 229-235.

Поступила в редакцию 12 июня 2008 г.

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). A. J. Marrugo Gonzalez, V. D. Orlov, A. Y. Matsakov. 2-pyrazolines with 8-hydroxyquinoline substitute.

2-Pyrazolines were synthesized starting from chalcones of 8-hydroxyquinoline series and phenylhydrazine. The pyrazoline structure was confirmed by elemental analysis, IR, ¹H NMR and electronic spectroscopy. The influence of quinoline fragment (electrophilic) on absorption and luminescence spectra and the possible reasons of low values of a quantum yield of fluorescence were discussed.