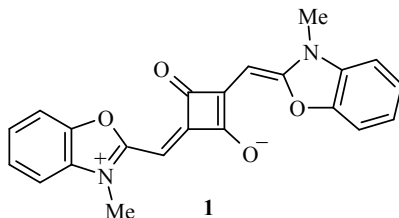


СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СИММЕТРИЧНОГО СКВАРАИНА, ПРОИЗВОДНОГО БЕНЗОКСАЗОЛИЯ

Ключевые слова: бензоксазолий, скварилиевые красители, флуоресценция.

Основным путем получения скварилиевых красителей, играющих важную роль при решении ряда технических задач, связанных с преобразованием световой энергии [1], до настоящего времени продолжает оставаться конденсация квадратной кислоты (3,4-дигидрокси-3-циклобутен-1,2-диона) с метилзамещенными оиевыми гетероциклическими солями [2]. Хотя этим путем, предложенным более 40 лет назад [3], было синтезировано значительное число красителей указанного типа [2, 3], скварилиевые красители симметричного строения на основе ядер 1,3-бензоксазолия до сих пор получить не удавалось [4]. Были синтезированы только скварилины несимметричного строения, содержащие в молекуле один бензоксазолиевый остаток [4]. Поскольку оксапентаметинцианин обладает интенсивной флуоресценцией (квантовый выход флуоресценции составляет 49% в этаноле [5]), представляло интерес синтезировать симметричный скварилиевый краситель, производный бензоксазолия, и изучить его спектрально-люминесцентные свойства. Наши попытки его получения по классической методике, используя для азеотропной отгонки воды смеси 1-бутанол-толуол, а в качестве основания пиридин или хинолин, оказались безуспешными. Напротив, проведение реакции в смеси 1-пентанол-хлорбензол (2 : 1) и, что существенно, использование более сильного и пространственно затрудненного основания – диизопропил-этиламина, позволили провести конденсацию *n*-толуолсульфоната 2,3-диметилбензоксазолия с квадратной кислотой, в результате чего был получен, хотя и с низким выходом (до 6%), симметричный скварилиевый краситель строения **1**.



Приведены следующие характеристики длинноволновых полос поглощения, λ_{\max}^n , нм ($\epsilon \cdot 10^{-4}$), и флуоресценции, λ_{\max}^f , нм (Φ , %), соответственно: в EtOH – 573 (25.68); 584 (11); в ДМФА – 592 (23.39); 604 (13); в CHCl_3 – 586 (23.00); 596 (43).

Согласно приведенным данным, краситель **1** поглощает примерно в той же области и с той же интенсивностью, что и оксадикарбоцианин (DODC) (λ_{\max}^n , ($\epsilon \cdot 10^{-4}$) 582 нм (23.8); λ_{\max}^f , (Φ , %) 610 нм (49) в этаноле) [5]. Стоксов сдвиг флуоресценции красителя **1** ниже, чем DODC. Квантовый выход флуоресценции возрастает с уменьшением полярности растворителя.

Спектры ЯМР ^1H сняты на спектрометре Varian VXR-300 (300 МГц) в дейтерохлороформе, внутренний стандарт ТМС. Электронные спектры измерены на спектрофотометре Shimadzu UV-3100. Спектры флуоресценции измерены на спектрофлуориметре CM 2203 ("СОЛАР", Беларусь). Квантовый выход флуоресценции красителя измерялся по отношению к квантовому выходу флуоресценции индодикарбоцианина в этаноле ($\Phi = 28\%$ [6]). Оптическая плотность растворов на длине волны возбуждения не превышала 0.1. При определении квантового выхода в хлороформе и ДМФА вводилась поправка, учитывающая изменение показателя преломления растворителя. Чистота препарата контролировалась методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254.

(4E)-4-[(3-Метил-1,3-бензоксазол-3-ило-2-ил)метил]-2-[(E)-(3-метил-1,3-бензоксазол-2(3H)-илиден)метил]-3-оксоциклобут-1-ен-1-олат (1). Смесь 3.50 г (11 ммоль) *n*-толуолсульфоната 2,3-диметил-1,3-бензоксазолия, 0.57 г (5 ммоль) квадратной кислоты и 1.42 г (11 ммоль) диизопропилэтиламина в 40 мл 1-пентанола и 20 мл хлорбензола кипятят с азеотропной отгонкой воды в течение 8 ч. Растворители удаляют в вакууме. Остаток хроматографируют на оксиде алюминия.

Элюируют смесью ацетонитрил-этанол, 7 : 1, затем фракцию с красителем упаривают под уменьшенным давлением и хроматографируют еще раз. Элюент смесь ацетонитрил-этанол, 9 : 1. Остаток после удаления растворителей растворяют в хлороформе, фильтруют, хлороформ удаляют в вакууме. Краситель кристаллизуют из смеси ацетонитрил-этанол, 2 : 1. Выход 0.111 г (6%). Т. пл. 248–250 °С. Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 3.58 (6H, с, NCH_3); 5.36 (2H, с, $=\text{CH}$); 7.08 (2H, д, д, $^3J = 8.1$, $^4J = 1.2$, Ar-H); 7.22 (2H, т, д, $^3J = 8.1$, $^4J = 1.2$, Ar-H); 7.29 (2H, т, $J = 8.1$, Ar-H); 7.55 (2H, д, $J = 8.1$, Ar-H). Найдено, %: C 70.66; H 4.25; N 7.47. $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$. Вычислено, %: C 70.96; H 4.33; N 7.52.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S. Yagi, H. Nakazumi, *Top. Heterocycl. Chem.*, **14**, 133 (2008).
2. А. И. Толмачев, А. Я. Ильченко, *Журн. науч. и прикл. фотогр.*, **45**, № 6, 5 (2000).
3. H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.*, **79**, 581 (1967).
4. A. L. Tatars, I. A. Fedyunyaeva, E. Terpetschnig, L. D. Patsenker, *Dyes Pigm.*, **64**, No 2, 125 (2005).
5. V. A. Kuzmin, A. P. Darmanyan, *Chem. Phys. Lett.*, **54**, 159 (1978).
6. А. А. Ищенко, *Строение и спектрально-люминесцентные свойства полиметиновых красителей*, Киев, Наукова думка, 1994, 232 с.

В. В. Курдюков, А. И. Толмачев*

*Институт органической химии
НАН Украины, Киев 02094, Украина
e-mail: tolmachev@ioch.kiev.ua*

Поступило 15.05.2009

ХГС. – 2009. – № 10. – С. 1592
