

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

На правах рукописи

КОМЛЕВ
Игорь Витальевич

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЛЮМИНОФОРОВ И
ДРУГИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ
СВЕТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Специальность 02.00.03 – органическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва – 2016

Содержание

Введение.....	5
1. Фосфорилированные производные оксибензофенонов.....	13
1.1. Синтез и свойства фосфорилированных производных п-оксибензофенонов.....	17
1.2. Синтез и свойства фосфорилированных производных о-оксибензофенонов.....	22
1.3. Тонкослойная хроматография фосфорсодержащих оксибензофенонов.....	26
1.4. Разработка фильтрующих компонентов для лазерных жидкостных теплоносителей	31
1.5. Новые фосфорсодержащие соединения на основе оксибензофенонов.....	35
1.5.1. Синтезы фосфорорганических соединений на основе оксибензофенонов с участием их гидроксильных групп.....	36
1.5.2. Синтезы фосфорорганических соединений на основе оксибензофенонов с участием гидроксильных и карбонильных групп.....	40
2. Новые лазерные красители коротковолнового спектрального диапазона на основе производных пара-терфенила и 8-азабензопиранонов.....	46
3. Синтез, оптофизические характеристики и аспекты практического применения 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов и 3-циано-2-дицианометил-4,6-диарилпиридинов.....	64
4. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства фосфорилированных производных 4-амино-N-фенилнафталимида.....	76
5. Кумариновые красители видимого спектрального диапазона.....	85
5.1. Флуоресцирующие красители на основе кумаринкарбоновых кислот.....	87
5.2. N,N-Дизамещенные 7-аминокумариновые красители с тиазолильным фрагментом: 3-(2'-бензотиазолил)- и 3-(4'-тиазолил)-7-аминокумарины.....	98

5.3. Кумарины с 4-перфторалкильными группировками и структурно близкие нефторированные аналоги.....	106
5.4. Кумариновые красители с 4-изопропильной группировкой и дериваты с 3,4-диалкильным замещением.....	121
5.5. Фосфорсодержащие гидразоны и гидразиды 3-формил-и 3-ацетил-7-аминокумаринов и близкие по структуре флуоресцирующие красители.....	129
5.6. N,N-Дизамещенные 7-аминокумариновые красители с 3-этенильным звеном.....	146
5.7. Рентгеноструктурное исследование хинолизинокумаринов XLVI b LXII.....	151
5.8. Возможности расширения диапазона флуоресценции с помощью смеси красителей. Некоторые аспекты практического использования смесей флуорофоров для лазерной техники и дефектоскопии.....	158
5.9. Исследование оптофизических параметров 7-аминокумариновых красителей в условиях кислотно-основного взаимодействия.....	164
5.10. Генерационные исследования некоторых типов 7-аминокумариновых красителей в лазерах с различными типами электронного возбуждения.....	170
6. Новые флуоресцирующие производные мероцианиновых красителей, содержащие фосфонатные и иминофосфиновые группировки.....	183
6.1. Синтез и оптофизические характеристики фосфонатных производных известных органических люминофоров зеленого и красного свечения, содержащих аминогруппу.....	183
6.2. Фосфорсодержащие органические люминофоры с фосфиниминным фрагментом.....	194

7. Синтез, исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик 1-аза-2-метил-6-аминопирена и его протолитических форм...	201
8. Синтез и исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик флуоресцирующих красителей красного спектрального диапазона из группы DCM.....	210
9. Поиск и исследование свойств новых жидкостных органических теплоносителей для световой, электронной и лазерной техники.....	240
9.1. Поиск органических и элементарноорганических соединений, пригодных в качестве хладагентов для световых и лазерных устройств.....	240
9.2. Изучение физико-химических свойств органических теплоносителей, фильтрующих и люминесцирующих составов на их основе для жидкостного охлаждения оптоэлектронных приборов и установок.....	254
10. Исследование некоторых аспектов взаимодействия интенсивного светового излучения с жидкостными и полимерными средами.....	260
10.1. Изучение механизма образования свободного углерода в органических жидкостях под действием оптического излучения умеренной интенсивности.....	260
10.2. Изучение влияния низкомолекулярных функциональных добавок на подавление эффекта накопления и многократную лазерную прочность акрилатных полимеров.....	274
Экспериментальная часть.....	286
Выводы.....	347
Литература.....	350

Введение

Интенсивное развитие в последнее время получили исследования, связанные с созданием новых органических функциональных материалов, красителей и других функциональных соединений различного назначения, востребованных внедрением в практику современных высоких технологий [1-24].

Функциональными принято считать такие соединения или материалы на их основе, у которых хотя бы одна ярко выраженная характеристика описывается заданной и устойчивой во времени функцией определенных параметров внешнего воздействия в заданном интервале их значений. К функциональным соединениям, например, можно отнести гидроксипроизводные бензофенона и бензотриазола (эффективные стабилизаторы различных полимерных материалов, УФ-абсорбенты) [25], солубилизаторы фотоактивных соединений в полимерных и композиционных материалах [24], светочувствительные соединения для планарных литографических процессов [26], некоторые типы кремнийорганических соединений (гидрофобизаторы поверхностей и аппретирующие средства [27]), гликоли, фторированные углеводороды, эфиры угольной и фосфорной кислот (теплоносители для лазерных приборов и устройств [6-8]) и функциональные красители различного строения и назначения [1,3,5,9-23].

Таким образом, функциональными можно считать соединения, у которых предполагается практическое использование совокупности его физико-химических характеристик (как правило, с учетом токсикологических параметров) с доминированием одного наиболее выраженного требуемого параметра для стабильного функционирования специализированного изделия, прибора, устройства, процесса или материала.

Термин «функциональные красители» был впервые использован японскими специалистами [10], затем сформулирован в наиболее полном виде Дж. Гриффитсом (J.Griffiths) [28]. За это время прошло несколько представительных международных конференций по синтезу, химии и аспектам практического

применения функциональных красителей, появились обзорные публикации, диссертации и книги, посвященные этим соединениям [3,5,9-23] ; специальный номер журнала «Advanced Materials» посвящен химии функциональных соединений [1]. Особо следует отметить интересные и содержательные публикации [29,30], в которых рассмотрены наиболее перспективные разработки и достижения в этой области отечественных ученых.

Если раньше термин «краситель» связывался с соединениями, обладающими определенным цветом (поглощением светового излучения определенной длины волны) и способностью придавать окраску различным материалам, то, в связи с появлением новых областей техники, высокотехнологичных производственных схем, приборов и устройств, оказались востребованными не только собственно цвет, но и другие важные характеристики красителей, связанные, как и цвет, с электронной структурой этих соединений; происходит замена традиционного понятия «краситель» как, прежде всего, красящего вещества. В новых высоких технологиях краситель становится одним из ответственных компонентов изделия, устройства или процесса, обеспечивающим его нормальное функционирование и, в случае его разрушения или отсутствия, происходит частичное, а чаще всего и полное, прекращение функционирования производственной схемы, процесса, изделия.

По-видимому, первым примером изменения традиционной функциональности красителя является ситуация с оранжево-красным азосоединением $2,4\text{-(H}_2\text{N)}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N=NC}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$ (4-(2,4-диаминофенил)азобензолсульфонимидом), предложенным вначале для окраски тканей [31], а затем ставшее широко известным под названием «красный стрептоцид» или «пронтозил» в качестве первого синтетического антибактериального препарата широкого действия [32], положившего начало созданию новых сульфаниламидных лекарственных средств [(Нобелевская премия по физиологии и медицине 1939 г., Г. Домагк (G.J.P.Domagk)].

Успешное развитие высоких технологий обусловило проведение интенсивных исследований функциональных красителей не только видимого спектрального диапазона, но и с электронным поглощением в ближних УФ и ИК областях спектра. Наиболее близко к традиционному использованию красителей является их применение к созданию жидкостных и полимерных фильтров для лазерных и световых приборов [6]; это справедливо и в отношении функциональных соединений, используемых в качестве высокотемпературных теплоносителей для новых областей техники [6-8].

Известно применение функциональных красителей в лазерной технике (компоненты активных лазерных сред, фототропных затворов и лимитеров мощного оптического излучения); они применимы в качестве энергохромов, то есть веществ, изменяющих цвет под действием света (фотохромы), изменения температуры (термохромы), электрического поля (электрохромы) или радиации (радиохромы) [29,30].

Функциональные соединения фталоцианинового ряда могут быть использованы при создании новых активных сред полупроводниковых гетеролазеров, а также устройств оптической записи информации. Ряд функциональных красителей представляет интерес для лазерной томографии, новой области биомедицинской оптики; созданы мощные фотокаталитические системы на основе функциональных красителей для фотодинамической терапии злокачественных новообразований [29,30].

Актуальность работы. Наибольшее распространение среди функциональных органических красителей получили люминесцирующие соединения (люминофоры, люминоры), обладающие свечением в различных спектральных диапазонах в результате поглощения энергии возбуждения (например, световой энергии). Отличительной особенностью органических люминофоров является их способность, в отличие от неорганических, люминесцировать не только в твердом, но и других агрегатных состояниях, поскольку их свечение обусловлено химической структурой молекул красителя.

Молекулы органических люминофоров представляют собой сложноорганизованные структурные образования, содержащие в своем составе электронодонорный и электроноакцепторный фрагменты и, как правило, развитую систему сопряженных связей, и при действии света радиационные переходы происходят с существенным перераспределением электронной плотности внутри молекулы. К функциональным красителям этого типа относятся полифениленовые углеводороды, производные 2Н- и 4Н-пиронов (например, кумариновые флуорофоры, синтетические дериваты красителя DCM), аминопроизводные нафталимидов и периинденонов, новые представители которых синтезированы в настоящей работе. Интерес к подобным структурам обусловлен чрезвычайно широким спектром их практического использования – они применяются в качестве компонентов жидкостных и полимерных активных сред перестраиваемых лазеров, концентраторов солнечной энергии, лимитеров мощного оптического излучения, входят в состав люминесцентных пенетрантов для капиллярного контроля основных узлов и материалов авиационной и космической техники. Кроме того, фрагменты фенолена, бензантрона, 2Н- и 4Н-пиронов являются основными структурными компонентами большого количества природных соединений и их синтетических аналогов, отличающихся широким спектром биологической активности.

Еще одним важным стимулирующим фактором развития синтетической химии этих соединений является появление в последние годы публикаций о возможности создания на их основе высокоэффективных флуоресцирующих красителей для органических светоизлучающих диодов широкого спектрального диапазона, позволяющих на современном уровне решать вопросы энергосберегающих технологий. Однако, в настоящее время остается актуальной задача получения фотостойких высокоэффективных люминесцирующих красителей, совместимых с различными органическими материалами, особенно для малоосвоенного красного спектрального диапазона. Не менее востребованными являются поиск, синтез и разработка удобных и эффективных способов получения и других функциональных соединений и материалов на их основе - теплоносителей широкого диапазона для лазерных, световых и радиационных приборов и

устройств, устойчивых фильтрующих компонент для полимерных и жидкостных сред разнообразного назначения, новых типов легирующих присадок, значительно улучшающих эксплуатационные характеристики материалов, светочувствительных соединений с малой дефектностью для современных литографических технологий.

Цель работы. Разработка удобных методов синтеза и исследование спектрально-люминесцентных свойств новых флуоресцирующих соединений видимого спектрального диапазона на основе производных кумаринов, 4*H*-пиронов, нафталимидов, аминопериинденонов различного строения, в том числе фосфорсодержащих флуорофоров с фосфорильными и иминофосфорильными фрагментами; исследование возможностей их практического применения.

Отбор эффективных люминофоров среди синтезированных красителей с целью выявления перспективных генерирующих лазерных красителей и компонентов люминесцентных дефектоскопических материалов для капиллярного неразрушающего контроля. Выработка критериев отбора и целенаправленный поиск, в соответствии с ними, жидкостных соединений, пригодных в качестве охлаждающих жидкостей для световой, лазерной и электронной техники. Разработка композиционных составов теплоносителей нового поколения в соответствии с конструкционными особенностями и целевым назначением приборов, устройств и аппаратов для новых технологий. Разработка технологии получения базовых охлаждающих жидкостей, композиций на их основе, люминесцентных пенетрантов, пригодных для промышленного производства этих соединений и материалов.

Научная новизна и практическая значимость работы. Получен ряд новых интенсивно флуоресцирующих соединений синего, зеленого и красного диапазонов спектра (в том числе фосфорсодержащих) на основе синтетически доступных пиринов, нафталимидов, феналенонов и бензантронов различного строения. Разработаны удобные способы получения указанных красителей. Для соединений, перспективных с точки зрения их практического использования, предложены несколько синтетических схем. Так, для аналогов известного

лазерного красителя DCM разработаны два альтернативных способа синтеза, исключая образование бис-продуктов и позволяющие получать вещества спектральной чистоты с хорошими эксплуатационными характеристиками; для синтеза фосфазосоединений предложены три схемы; различные синтетические подходы реализованы при получении некоторых кумариновых и феналеноновых красителей.

Предложенное нами использование при молекулярном дизайне новых флуоресцентных красителей и некоторых других функциональных соединений методов и приемов фосфорорганической химии с целью повышения фотостойкости веществ, улучшения совместимости с различными жидкостными и полимерными средами и изучения особенностей влияния введения фосфорсодержащего фрагмента на оптофизические характеристики красителей было, несомненно, новым и нетрадиционным. Наши работы по синтезу и спектрально-люминесцентным характеристикам фосфорсодержащих люминофоров активно цитируются в научно-технической и патентной литературе (см., например, [33-50]).

Разработаны новые эффективные способы получения некоторых известных лазерных красителей, для которых не описан способ получения или он малорезультативен, с использованием новых каскадных одnoreакторных технологий. Детально изучены спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных соединений, выявлены закономерности, связывающие оптофизические свойства красителей с их структурными особенностями, типом и физико-химическими свойствами выбранной среды.

Изучены физико-химические процессы, происходящие в жидкостных органических средах под действием мощных потоков световой энергии; выработаны дополнительные критерии отбора жидкостей, пригодных в качестве теплоносителей для современных типов техники. Некоторые положения и выводы этой части работы, с учетом последних исследований, использованы при создании новой лазерной технологии получения объемных биосовместимых нанокомпозитных материалов и бесшовной лазерной сварки биологических тканей и

органов. В результате проведенных исследований создан ассортимент охлаждающих жидкостей и композиционных теплоносителей на их основе для лазерной, световой и электронной техники; разработаны наборы комплектов для люминесцентного дефектоскопического контроля.

Новые разработанные материалы используются в настоящее время на ряде промышленных предприятий при производстве световых и лазерных приборов различного назначения и, соответственно, при капиллярном люминесцентном контроле важных узлов и деталей для новых видов техники.

Апробация работы. Результаты работы сообщались на Всесоюзной научно-технической конференции "Синтез и промышленное применение красителей и промежуточных продуктов" (Рубежное, 1981 г.); VII Всесоюзной конференции по химии фосфорорганических соединений (Ленинград, 1982 г.); Международной конференции "Molecular and Pulsed Lasers" (Москва, 1984 г.); Всесоюзной научной конференции "Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов" (Ленинград, 1985 г.); II конференции научно-учебного центра физико-химических методов исследования (Москва, 1989 г.); Международной научной конференции "Chemichromics'97 - Color Change and Functional Dyes" (Манчестер, Великобритания, 1997 г.); Международной научной конференции "Lasers and Electro-Optics-Europe: CLEO/ Europe'-98" (Глазго, Великобритания, 1998 г.); Международной конференции по люминесценции, посвященной 110-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова (Москва, 2001 г.); XI-XXII Международных научно-технических конференциях "Лазеры в науке, технике, медицине" (Сочи, 2000-2011 г.г.); X Европейской конференции по неразрушающему контролю (Москва, 2010 г.); II Международной конференции "Photonics for Transportation" (Сочи, 2001 г.) и др.

Диссертация выполнена на кафедре органической химии химического факультета МПГУ.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 426 страницах,

состоит из введения, десяти разделов, где обсуждаются результаты работы, экспериментальной части и выводов; содержит 96 рисунков и 54 таблицы. Список цитируемых публикаций включает 991 наименование.

1. Фосфорилированные производные оксибензофенонов

На первом этапе исследования мы обратились к изучению фосфорилированных производных орто- и пара-оксибензофенонов в плане поиска новых эффективных антиоксидантов для органических материалов, а также компонентов жидкостных теплоносителей для лазеров, фильтрующих УФ часть излучения ламп накачки.

Оксибензофеноны представляют собой достаточно обширный и интересный класс органических соединений. К настоящему времени на основе оксибензофенонов синтезированы эффективные стабилизаторы органических материалов против света, тепла и окисления [51-56], новые светостойкие и устойчивые к мокрой обработке типы красителей [57], амфифильные каталитические системы дендримерного типа, являющиеся сенсбилизаторами синглетного кислорода [58], сенсорные материалы для флуоресцентного детектирования внутриклеточного содержания ионов металлов [59], представители нового поколения биологически активных соединений [60,61], эффективные замедлители горения и компоненты пламягасящих материалов [62-65] и т.д.

К моменту начала нашего исследования в ряде работ было предложено использовать для стабилизации полимерных композиций также и фосфорилированные производные оксибензофенонов, которые в некоторых случаях являются более эффективными и обладают лучшей совместимостью с определенными материалами [66-70]. Однако целевые продукты в этих работах не были идентифицированы, и проверка их стабилизирующей эффективности проводилась на технических продуктах.

По-видимому, вначале следует рассмотреть, как соответствующее изменение структуры бензофенонов влияет на спектры и светостойкость этих соединений [71-74]. В таблице 1 приведены положение и интенсивность полос поглощения бензофенона (БФ) и его производных, а также квантовые выходы фотораспада при облучении импульсным светом.

Для самого бензофенона низшим возбужденным уровнем является $n-\pi^*$ - уровень. Полоса характеризуется слабой экстинкцией (не выше 100 л/моль·см). Для такого типа уровней высока вероятность перехода в долгоживущее триплетное состояние, которое характеризуется локализацией заряда на карбонильной группе и является весьма реакционноспособным как в реакциях фотовосстановления в спиртах, так и в реакциях окисления.

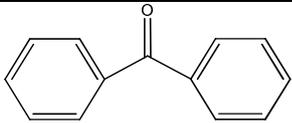
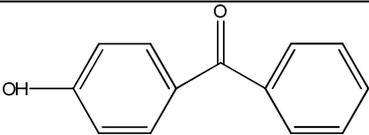
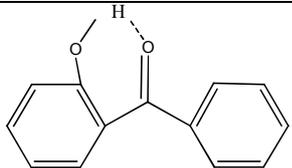
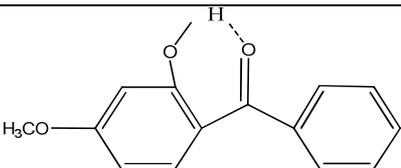
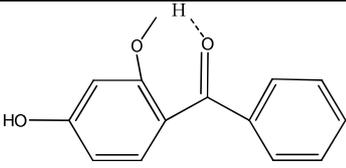
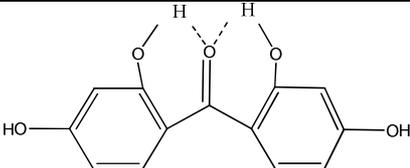
Это соединение слабо поглощает УФ излучение и весьма нестойко к облучению (табл. 1). В *p*-оксибензофеноне наличие сопряжения электронодонорной оксигруппы, находящейся в *p*-положении к акцепторной группе, меняет природу низшего возбужденного состояния : низшим становится $\pi-\pi^*$ - состояние с переносом заряда (СПЗ); абсорбционный максимум сдвигается в длинноволновую область, полоса становится более интенсивной (табл. 1), а возбужденное состояние, в силу своей природы, обладает низкой реакционной способностью. При этом квантовый выход фотораспада, по сравнению с бензофеноном, снижается более, чем на два порядка.

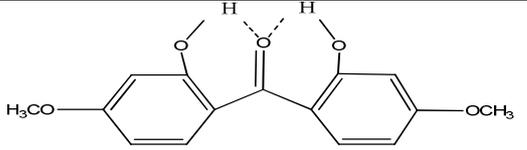
Соединения типа *p*-оксибензофенона используются как УФ фильтры, например, в косметической промышленности, однако, их фотостойкость не является достаточной для практического применения в оптоэлектронных приборах и устройствах в качестве фильтрующих компонентов, поглощающих УФ излучение.

Принципиальным соединением, в котором резко меняются фотофизические и фотохимические свойства, является 2-оксибензофенон. Это обусловлено наличием внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между карбонильной группой и орто-оксигруппой.

Низшим возбужденным состоянием является $\pi-\pi^*$ - состояние с переносом заряда (СПЗ). При этом, за счет наличия внутримолекулярной водородной связи, в возбужденном состоянии происходит перенос протона и образуется биполярная форма.

Таблица 1. Характеристики полос поглощения бензофенонов в этаноле [73]

Соединение	Структурная формула	$\lambda_{\text{погл макс}}$, нм/ε, л/М•см	Полосы погл.	$\phi \times 10^4$
Бензофенон (БФ)		278/100 320/50	$\pi\text{-}\pi^*$ -полоса $n\text{-}\pi^*$ -полоса	480
п-Окси-БФ		300/ 15000	$\pi\text{-}\pi^*$ -полоса (СПЗ)	3,0
о-Окси-БФ		335/ 12000	$\pi\text{-}\pi^*$ -полоса (СПЗ)	0,4
2-Окси-4-метокси-БФ		295/ 15000 360/ 13000	$\pi\text{-}\pi^*$ -полоса n-ПЗ $\pi\text{-}\pi^*$ -полоса o-ПЗ	0,3
о,п(2,4)-Диокси-БФ		295/ 15000 335/ 13500	$\pi\text{-}\pi^*$ -полоса n-ПЗ $\pi\text{-}\pi^*$ -полоса o-ПЗ	0,4
2,2',4,4'-ТетраоксиБФ (ТОБФ)		295/ 15000 355/ 17000	$\pi\text{-}\pi^*$ -полосы (СПЗ)	0,6

2,2'-Ди- окси- 4,4'- димет- окси-БФ		279/ 14000 356/ 17000 Гексан	π - π^* -ПОЛОСЫ (СПЗ)	0,5
---	---	--	----------------------------------	-----

Примечание. ϕ - Квантовый выход фотораспада этанольных растворов при облучении импульсной лампой

Существует и другая точка зрения относительно структуры возбужденного состояния орто-оксибензофенона: некоторые авторы считают, что при возбуждении образуется хиноидная форма [72]. Однако, по-видимому, в данном случае структура возбужденного состояния - это суперпозиция двух указанных форм [71,73,74]. В любом случае, после возбуждения происходит перестройка структуры молекулы с образованием термодинамически более устойчивого состояния, из которого за счет флуоресценции или безызлучательной дезактивации молекула возвращается в исходное состояние с большой степенью обратимости и квантовый выход фотораспада орто-оксибензофенона еще более снижается. Именно этот путь деградации энергии электронного возбуждения, приводящий к возвращению молекулы в исходное невозбужденное состояние, является наиболее вероятным, и молекула обладает повышенной фотостойкостью.

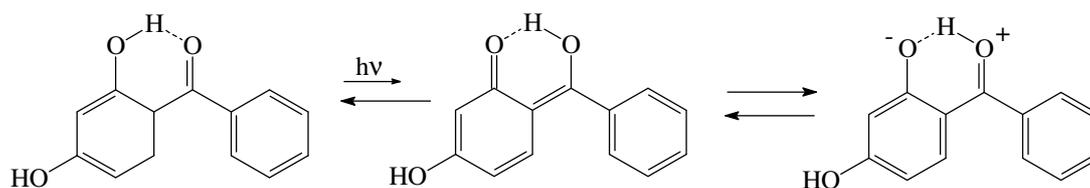
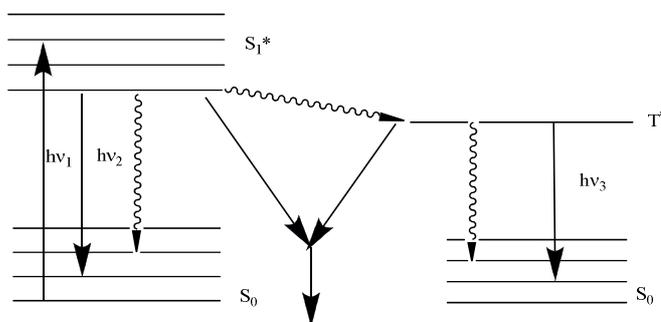


Рис.1. Схема образования возможных форм о-оксибензофенона в возбужденном состоянии

В пользу вышерассмотренного механизма говорят также данные о фотораспаде при облучении монохроматическим светом, где наблюдаются такие же

закономерности: квантовый выход фотораспада 2-метилбензофенона, по сравнению с 2-оксибензофеноном, увеличивается почти на порядок [71).

На рис. 2 показаны возможные пути деградации энергии электронного возбуждения.



Необратимые процессы

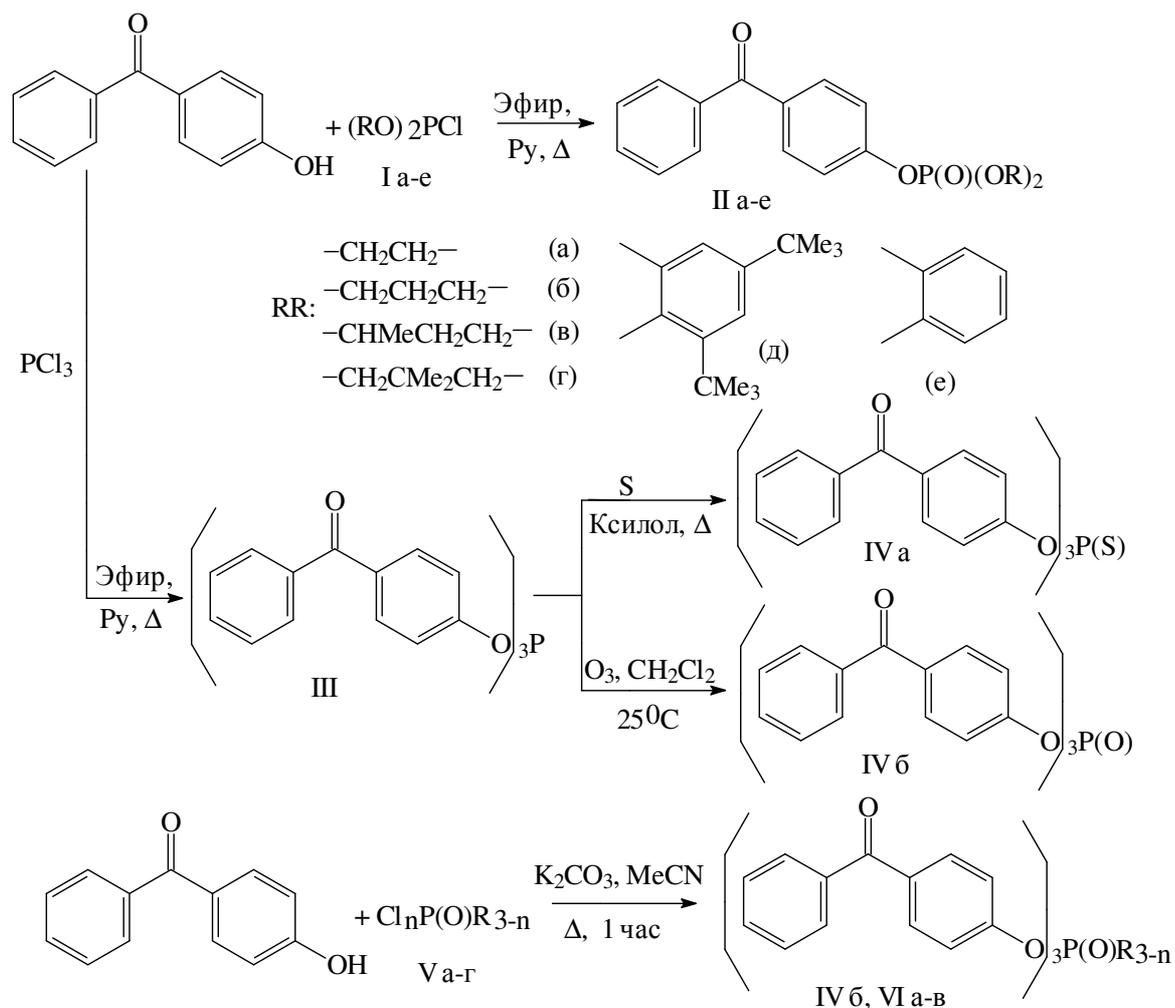
Рис.2. Схема путей деградации энергии электронного возбуждения при возбуждении о-оксибензофенонов.

Комбинация в одной молекуле орто- и пара-оксигрупп приводит к спектру, содержащему обе полосы - о- и п -переноса заряда (табл. 1). Это является весьма удобным для использования 2,4-диоксибензофенона и его производных в качестве фильтрующих добавок. Максимум флуоресценции для 2,4-диоксибензофенона лежит при 435 нм (стоксов сдвиг составляет более 100 нм).

1.1. Синтез и свойства фосфорилированных производных пара-оксибензофенона.

Был синтезирован ряд производных пара-оксибензофенона, содержащих в положении 4 остатки циклических эфиров фосфористой кислоты и некоторых эфиров фосфорной и фосфоновой кислот [75].

Взаимодействием п-оксибензофенона с циклическими хлорфосфитами (I) в эфире в присутствии пиридина были синтезированы фосфиты (II а-д). Полученные фосфорилированные производные пара-оксибензофенона (II а-д), представляющие собой густые вязкие масла, очищались перегонкой в глубоком вакууме ($1 \cdot 10^{-3}$ мм Hg). (см. рис. 3).



RR = $-OCH_2CMe_2CH_2-$, n=1 (VIa); R = $-OEt$, n = 2 (VIб); R = $-OPh$, n =2 (VIв)

Рис.3. Синтетическая схема получения производных пара-оксибензофенонов

Реакцией PCl_3 с 3 молями 4-оксибензофенона синтезирован фосфит (III), содержащий три бензофеноновых остатка; из последнего присоединением серы получен тионфосфат (IVa), а при окислении (III) озон - кислородной смесью в условиях, близких к разработанному нами ранее способу [76], был синтезирован фосфат (IVб), основные физико-химические характеристики которого совпадали с таковыми у соединения, полученного прямым фосфорилированием пара-оксибензофенона хлорокисью фосфора (Vг) (n = 3)

Взаимодействием n-оксибензофенона с хлорангидридами кислот пятивалентного фосфора (V) в ацетонитриле в присутствии пиридина получены фосфаты и фосфонаты (VI a-в).

Соединения (VI) получены также взаимодействием натриевых производных пара-оксибензофенона с хлорангидридами (V) в бензоле. Основные физико-химические характеристики полученных фосфорсодержащих соединений на основе пара-оксибензофенонов представлены в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Циклические фосфиты пара-оксибензофенона $C_6H_5C(O)C_6H_4P(OR)_2$

№	RR	Выход, %	Т.кип., °С	n_D^{30}	Найдено/Вычисл., %			Формула	δ_p , м.д
					С	Н	Р		
Па	CH_2CH_2	54,0	176,5-177	1,6075	62,65/62,50	4,90/4,55	10,28/10,75	$C_{15}H_{13}O_4P$	125,9
Пб	$CH_2CH_2CH_2$	53,5	185-186	1,6085	63,61/63,58	5,02/5,00	10,11/10,25	$C_{16}H_{15}O_4P$	122,8
Пв	$CHMeCH_2CH_2$	52,5	174-176	1,5940	64,42/64,56	5,39/5,42	9,34/9,79	$C_{17}H_{17}O_4P$	118,8
Пг	$CH_2CMe_2CH_2$	56,0	185-187	1,5810	64,66/65,51	5,71/5,76	9,24/9,38	$C_{18}H_{19}O_4P$	114,7
Пд	1,2- C_6H_2 -3,5- $(CMe_3)_2$	40,0	198-200	--	72,52/72,31	6,66/6,52	6,39/6,90	$C_{27}H_{29}O_4P$	122,2

В ИК спектрах (II,III) проявляются полосы в области 1240 и 1060 cm^{-1} , характерные для валентных колебаний P-O-C(арил) и P-O-C(алкил), соответственно. В спектрах фосфатов (VI) валентные колебания P=O связи проявляются в области 1220-1260 cm^{-1} . В спектре тионфосфата (IV) имеется полоса при 620 cm^{-1} в области характеристичных частот связей P=S [77].

В спектре ЯМР ^{31}P для соединений (II-IV) сигналы находятся в области 115-125 м.д., соединений (VI)- в области 15-30 м.д., что характерно, соответственно, для фосфитов и фосфатов. Сигнал тионфосфата (IV) δ_p 50,2 м.д. характеризует тиофосфорильный фрагмент [77].

Таблица 3 Фосфаты и фосфонаты п-оксибензофенона $(C_6H_5C(=O)C_6H_4)_nPR_{3-n}$

№ п/п	n	R	Т. пл., °С	Найдено/Вычисл., о%			Формула	δ _p , м.д.
				С	Н	Р		
VIa	1	OCH ₂ C(Me ₂)- -CH ₂ O	106-107	62,56/ 62,47	5,50/ 5,49	8,73/ 8,95	C ₁₈ H ₉ O ₅ P	14,41
VIб	2	-C ₂ H ₅	Масло	71,69/ 71,52	5,00/ 4,89	6,43/ 6,59	C ₂₈ H ₂₅ O ₅ P	27,59
VIв	2	-OC ₆ H ₅	95-97	71,99/ 71,91	4,32/ 4,34	5,48/ 5,80	C ₃₂ H ₂₃ O ₅ P	18,7
VIг	3	<u>нет</u>	134-135	73,40/ 73,36	4,82/ 4,85	4,63/ 4,23	C ₃₉ H ₂₇ O ₇ P	19,2

В УФ спектрах соединений (II-IV,VI) отчетливо проявляются интенсивные полосы с максимумом в области 260-280 нм (см. рис. 4), которые, по аналогии со спектрами п-оксибензофенона, следует отнести к полосам с переносом заряда (ПЗ) [73]. Положение полосы ПЗ зависит в данном случае от донорных свойств заместителя в пара-положении молекулы бензофенона.

Положение полосы ПЗ зависит в данном случае от донорных свойств заместителя в пара-положении молекулы бензофенона. Замена водорода гидроксильной группы в п-оксибензофеноне на акцепторные фосфорные группировки приводит к ослаблению донорных свойств ОН группы. Различная акцепторная способность фосфитной ($\sigma_n \approx 0.18$) и фосфатной ($\sigma_n \approx 0.52$) группировок [78] находит свое отражение в величине гипсохромного сдвига полос соответствующих соединений по отношению к п-оксибензофенону : для соединений (II) он составляет 15-20 нм, для (VI) 30-35 нм. Полосы в области 250-260 нм в спектрах фосфитов (II) принадлежат менее интенсивным переходам,

локализованным в бензольных кольцах. В случае фосфатов (V) соответствующие полосы перекрываются более интенсивными полосами ПЗ.

В спектрах всех соединений слабоинтенсивные полосы n, π^* перекрываются, по-видимому, интенсивными полосами ПЗ и не проявляются отчетливо в спектрах.

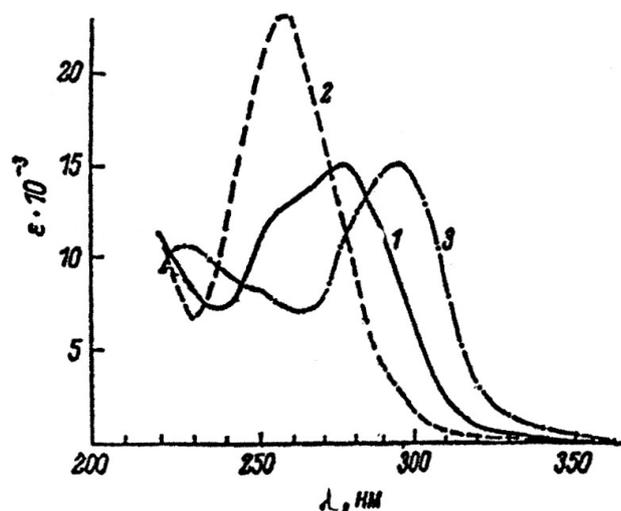


Рис.4. УФ спектры фосфорилированных производных п-оксибензофенона в этаноле при 20°C при концентрации 10^{-4} моль/л.

1- фосфит (IIв), 2- фосфат (VIa), 3 - п-оксибензофенон.

Для соединений (II-IV, VI) измерены квантовые выходы фотораспада в этаноле при облучении импульсными лампами по методике [73]. Средний квантовый выход фотораспада $K_{\text{ср}}$ указанных соединений имеет значение порядка 10^{-2} , что на два порядка больше, чем $K_{\text{ср}}$ п-оксибензофенона [73]. Указанное различие может быть объяснено, с одной стороны, акцепторными свойствами фосфорных группировок [76], которые, как уже было отмечено выше, частично нейтрализуют донорные свойства гидроксильной группы. В результате этого низшим возбужденным состоянием в исследуемых соединениях становится, по-видимому, реакционно-способное n, π^* триплетное состояние, и поэтому они могут легко подвергаться фотохимическому восстановлению по карбонильной группе [73,79].

С другой стороны, довольно невысокая фотохимическая стойкость фосфорилированных производных п-оксибензофенона может быть связана также с первичными фотохимическими процессами, которые могут происходить в фосфорсодержащих фрагментах.

1.2. Синтез и свойства фосфорилированных производных о-оксибензофенонов

В продолжение исследования были синтезированы фосфаты оксибензофенонов, содержащих в своем составе одну или две орто-гидроксильные группы, то есть 2,4-диоксибензофенона (ДОБФ) и 2,2',4,4'-тетраоксибензофенона (ТОБФ). Как известно [52-55,71,72], исходные орто-оксибензофеноны отличаются высокой фотостабильностью и являются эффективными стабилизаторами полимерных материалов. Как уже упоминали выше, уникальные фотофизические и фотохимические свойства этих соединений обусловлены наличием внутримолекулярной водородной связи (ВВС) между карбонильной группой и орто-оксигруппой, причем низшим возбужденным состоянием является $\pi-\pi^*$ -состояние с переносом заряда.

На первом этапе взаимодействия 2,4-диоксибензофенона с хлорфосфатами (VII) в ацетонитриле в присутствии безводного поташа (метод А) были получены фосфаты (VIII) [80]; соединения (VIII) могут быть получены также реакцией соответствующего моносодиевого производного 2,4-диоксибензофенона с хлорангидридами (VII) в бензоле (метод Б) (рис. 5). С помощью вышеуказанных методов (А) и (Б) [80] получены также фосфорилированные производные (IX) 2,2',4,4'-тетраоксибензофенона (ТОБФ)

Для получения соединений (IX) по методу (А) использовали ТОБФ) и соответствующие эквимольные количества неопентилхлорфосфата (табл. 4). При получении (IX) по методу (Б) в реакцию с неопентилхлорфосфатом вводили соответственно моно-, ди-, три- и тетранатриевые производные ТОБФ. Характеристики полученных соединений также приведены в табл. 4.

В ИК спектрах фосфатов (VIII,IX) проявляются полосы в области $1220-1260\text{ см}^{-1}$, характерные для валентных колебаний $\text{P}=\text{O}$ связи [77]. В спектрах ЯМР ^{31}P одиночные сигналы в области 15 м.д. также свидетельствуют о наличии в соединениях VIII и IX фрагмента с фосфатной группировкой, в соответствии с массивом данных в [77].

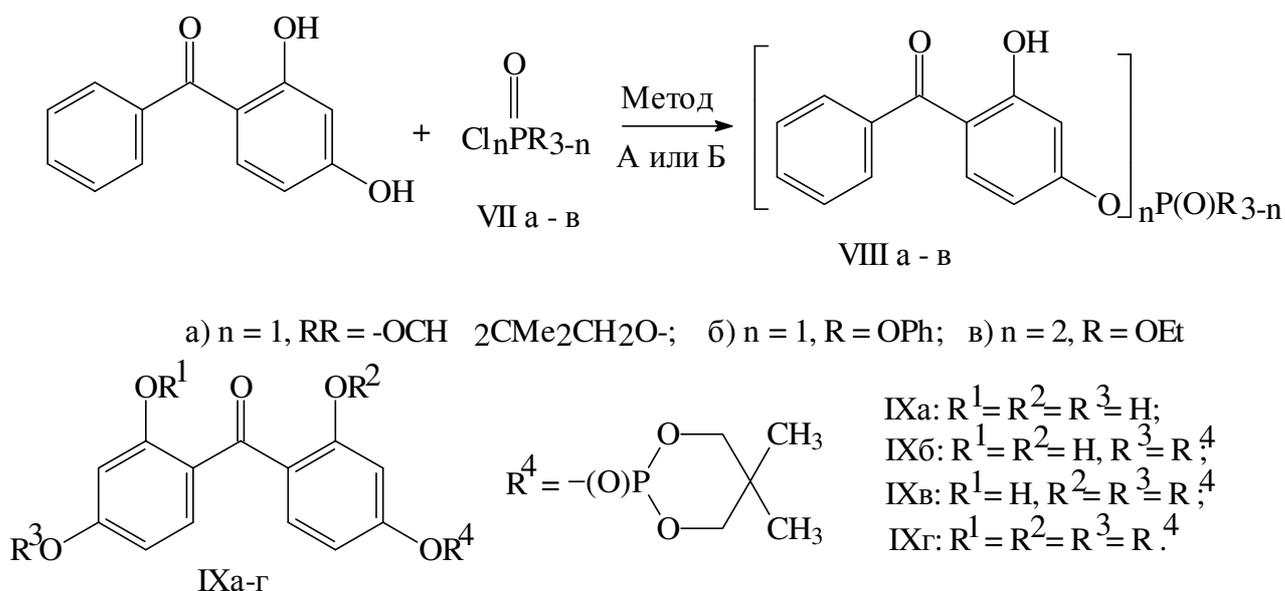
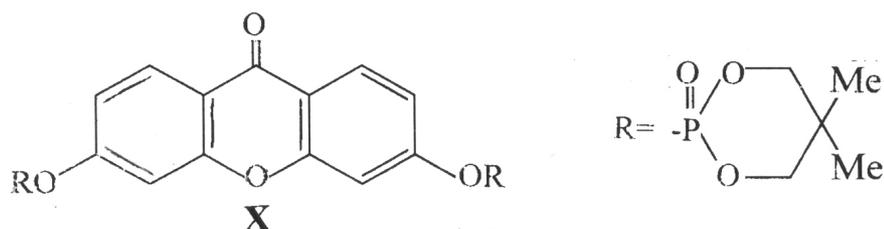


Рис.5 Схема получения фосфорилированных орто-оксибензофенонов

Отметим, что вместо соединения (IX б) по методу (А) был получен ксантон (X):



В данном случае, наряду с фосфорилированием п-окси групп, происходит, по-видимому, также внутримолекулярное замыкание ксантонового кольца. Строение ксантона (X) доказано встречным синтезом, фосфорилированием известного [81] 3,6-диоксиксантона. Проба смешения не дала депрессии точки плавления; УФ спектры соединений, полученных обоими путями, идентичны. Предложенная нами схема образования ксантона (X) подтверждается предложенным в последние годы препаративным способом получения 3,6-диоксиксантона термической циклизацией водного раствора 2,2',4,4'-тетраоксибензофенона (выход 95 %) [82].

В масс-спектре соединения (X) присутствует пик с m/e 524, что соответствует молекулярной массе фосфорилированного 3,6-диоксиксантона. Соединение (X) обладает интенсивной голубой флуоресценцией в органических растворителях ($\lambda_{\text{макс}}$ в EtOH 450 нм).

Таблица 4. Свойства синтезированных фосфорилированных производных орто-оксибензофенонов

№ п/п	Т. пл., °С	Найдено/ Вычислено, %			Формула	δ_P , м.д.
		С	Н	Р		
VIII а	144-145	59,69/ 59,71	5,27/ 5,25	8,57/ 8,55	$C_{18}H_{19}O_6P$	15,5
VIII б	65-67	66,78/ 67,27	4,51/ 4,29	7,02/ 6,94	$C_{25}H_{19}O_6P$	18,7
VIII в	Масло	64,51/ 64,87	4,77/ 4,47	5,77/ 5,97	$C_{28}H_{23}O_8P$	13,9
IX а	208-209	54,49/ 54,83	4,83/ 4,85	7,58/ 7,86	$C_{18}H_{19}O_8P$	15,6
IX б	214-207	51,22/ 50,92	5,34/ 5,22	11,07/ 11,42	$C_{23}H_{28}O_{11}P_2$	15,2
IX в	205-207	48,35/ 48,70	5,70/ 5,22	13,09/ 13,46	$C_{28}H_{37}O_{14}P_3$	14,00, 12,75
IX г	210-212	46,94/ 47,21	5,43/ 5,64	14,44/ 14,76	$C_{33}H_{46}O_{17}P_4$	15,5
X	236-237	52,45/ 52,67	5,02/ 5,00	11,68/ 11,81	$C_{23}H_{26}O_{10}P_2$	15,0

•Соотношение 2:1

В УФ спектрах соединений (VIII) проявляются две интенсивные полосы: $\lambda_{\text{макс}} \approx 320$ и 270 нм (рис. 6), которые, по аналогии со спектром 2,4-диоксибензофенона, следует отнести, соответственно, к полосам о- и п-переноса заряда (ПЗ) [74,83]. Наличие полосы о-ПЗ, положение которой почти не изменяется по отношению к 2,4-диоксибензофенону, свидетельствует также о том, что фосфорильная группировка в соединениях (VIII) находится именно в пара-положении. Полоса пара-ПЗ сдвигается при этом гипсохромно на 25-30 нм по отношению к

соответствующей полосе для диоксибензофенона, что связано с уменьшением донорной силы заместителя в п-положении за счет акцепторных свойств фосфорильных группировок [78].

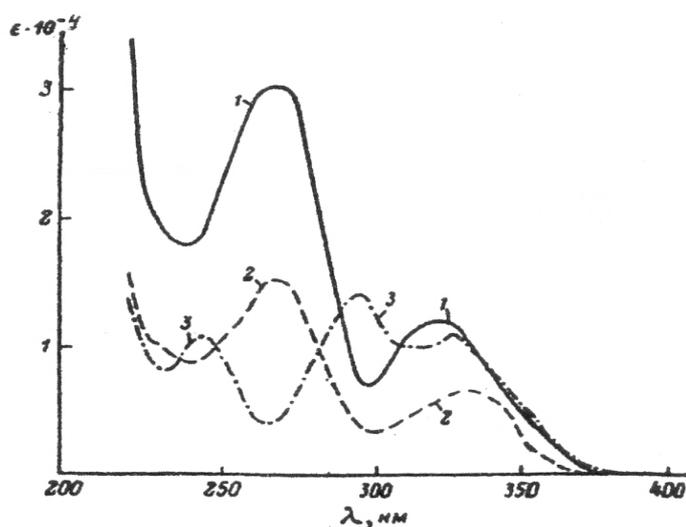


Рис.6. УФ спектры фосфатов диоксибензофенона в этаноле.

1 -соединение (VIII в), 2 -соединение (VIIIа), 3 -2,4-диоксибензофенон.

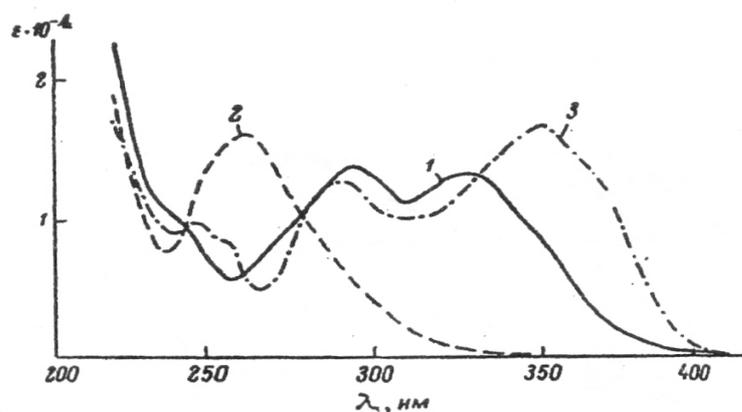


Рис.7. УФ спектры фосфатов тетраоксибензофенона в этаноле.

1- соединение (IXа), 2 - соединение (IXг), 3 - 2,2',4,4'-тетраоксибензофенон

Спектры соединений (IX а-в) аналогичны спектру тетраоксибензофенона (рис. 7) и подчиняются закономерностям, характерным для соединений (VIII). В спектре соединения (IXг) длинноволновая полоса о-ПЗ, связанная с переносом протона, исчезает. Полоса о-ПЗ, характерная для соединений без внутримолекулярных водородных связей, перекрывается, по-видимому, с полосой п-ПЗ и явно в спектрах не выражена.

Измерение квантовых выходов фотораспада в этаноле K_{cp} при облучении импульсными лампами по методике [23] дало для соединений (VIII а-в) величину $K_{cp} \approx 2 \cdot 10^{-5}$, что сравнимо с соответствующим значением для 2,4-диоксибензофенона [73], одного из наиболее стабильных УФ абсорберов.

Для соединений (IX а-в) $K_{cp} \approx 10^{-5}$, то есть они по своей фотостабильности сравнимы с ТОВФ [73]. Для полностью фосфорилированного соединения IXг $K_{cp} \approx 2 \cdot 10^{-3}$, т. е. оно по своей фотостабильности приближается к бензофенонам, не содержащим в о-положении к карбонилу гидроксильных групп [71,73]. Такое резкое снижение фотостабильности объясняется отсутствием в соединении (IXг) внутримолекулярной водородной связи.

В результате этого не может осуществляться эффективный путь деградации энергии электронного возбуждения за счет обратимого переноса протона, и соединение легко подвергается фотохимическим реакциям, в частности, фотохимическому восстановлению по карбонильной группе [79].

1.3. Тонкослойная хроматография фосфорсодержащих оксибензофенонов

Широкое использование производных оксибензофенонов в качестве эффективных светостабилизаторов полимеров [51-55,66-70] модельных соединений при изучении проблем метаболизма [60,61,84] и фотохимии [79], в том числе фосфорсодержащих оксибензофенонов, которые обладают в ряде случаев повышенной термо- и фотостойкостью (см. работы [62-70,75,80] и ссылки в них), предполагает применение индивидуальных соединений, поскольку свойства и стабилизирующая активность указанных веществ в значительной степени зависят от их чистоты.

Это особенно важно при использовании этих типов соединений в оптоэлектронной технике, в частности, в лазерных приборах и устройствах, где обычно должна достигаться очень высокая спектральная чистота веществ (так называемая *laser-grade purity*, лазерная чистота, чистота д.к.э. (для квантовой электроники)).

В течение ряда лет нами, наряду с синтетическими исследованиями, проводилось систематическое исследование условий тонкослойного

хроматографирования (ТСХ) различных типов фосфорорганических соединений [85-90], в том числе и производных трехвалентного фосфора [85-88].

Следует отметить, что до появления наших первых публикаций считалось невозможным использование ТСХ для идентификации и контроля трехвалентных фосфорорганических соединений, вследствие их высокой реакционной способности и возможностей их деструкции или окисления, вероятных реакций с элюентом или кислородом воздуха во время хроматографирования органических производных трехвалентного фосфора на пластинах с высокоразвитой поверхностью сорбента.

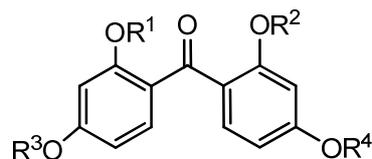
С использованием опыта наших предыдущих [85-89] исследований по ТСХ различных типов органических соединений фосфора, мы изучили возможность применения этого удобного экспрессного метода для аналитической идентификации и контроля чистоты синтезированных нами фосфорсодержащих производных орто- и пара-оксибензофенонов и отобрали несколько элюирующих композиций различной полярности для их детектирования и разделения [90].

К моменту выполнения настоящего исследования были опубликованы две работы по ТСХ некоторых типов оксибензофенонов [84,91] однако, отчетливого разделения и идентификации синтезированных нами соединений и исходных оксибензофенонов в предложенных в этих работах системах не удалось.

К тому же, использование авторами [91] специально приготовленного сорбента, импрегнированного 20% водным раствором H_3BO_3 , и самостоятельное изготовление пластинок для ТСХ делают хроматографирование менее удобным и более трудоемким.

Результаты тонкослойной хроматографии исходных оксибензофенонов, использованных для фосфорилирования, и некоторых модельных соединений (амино- и алкоксипроизводных бензофенонов) в отобранных нами смесевых композициях растворителей различающейся полярности I-VII приведены ниже в табл. 5, при этом наглядно прослеживаются определенные закономерности, связывающие структуру соединений с параметрами композиционного состава элюирующей системы.

Таблица 5. Тонкослойная хроматография amino-, окси- и алкоксибензофенонов



№	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Система, R _f						
					I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H	H	H	H	0.67	0.86	0.70	0.83	0.76	0.83	0.70
2	H	OH	H	H	0.30	0.79	0.71	0.80	0.16	0.69	0.40
3	OH	H	H	H	0.65	0.90	0.71	0.81	0.79	0.83	0.69
4	NH ₂	H	H	H	0.33	0.84	0.69	0.79	0.52	0.76	0.55
5	OH	OH	H	H	0.06	0.82	0.72	0.82	0.25	0.71	0.50
6	OH	OH	OH	OH	0.00	0.67	0.72	0.82	0.03	0.47	0.23
7	H	OCH ₃	H	H	0.45	0.87	0.71	0.82	0.66	0.79	0.61
8	OH	OCH ₃	OH	OCH ₃	0.54	0.82	0.72	0.82	0.73	0.78	0.62

ТСХ проводили на пластинках «Силуфол» производства фирмы «Kavalier» (ЧССР) восходящим способом. В качестве элюента были использованы: хлороформ (I), эфир (II), спирт (III), ацетон (IV), хлороформ-эфир, 15:1 (V), ацетон-хлороформ (азеотропная смесь, 87.5 : 12.5 [37], бензол-эфир, 1:1 (VII).

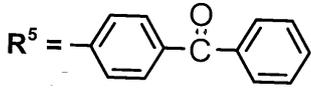
Детектирование бензофенона и его окси- и алкоксипроизводных проводили этанольным раствором 2,4-динитрофенилгидразина [84, 92], фосфорсодержащих оксибензофенонов (см. далее) - с помощью реактива Васьковского (голубые пятна на буровато-коричневом фоне). Пятна всех изученных соединений хорошо видны также после экспозиции в камере с иодом.

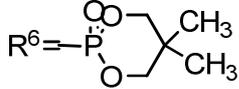
Вещества № 2-8 использовались в виде продажных препаратов с дополнительной кристаллизацией из смеси этанол:вода (1:1). Фосфорилированные производные оксибензофенонов синтезированы согласно нашим методикам [75,80]. Соединения № 25-29 получены известными методами [81, 94, 95].

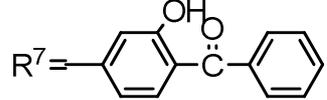
Из табл. 5 видно, что введение гидроксильной группы в орто-положение молекулы бензофенона мало изменяет хроматографическую подвижность

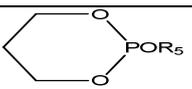
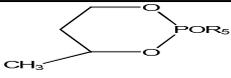
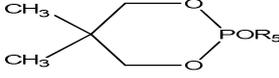
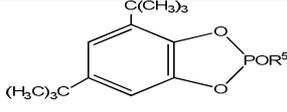
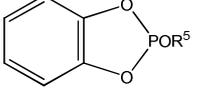
вследствие образования внутримолекулярной водородной связи. Присутствие гидроксильных групп в пара-положении заметно уменьшает величину R_f в некоторых системах; при этом, по-видимому, облегчается образование водородной связи с активными участками сорбента. Замена оксигрупп на метоксильные вновь увеличивает хроматографическую подвижность оксибензофенонов. Результаты хроматографического исследования фосфорилированных оксибензофенонов представлены в табл. 6. Из приведенных данных видно, что все циклические фосфиты пара-оксибензофенона (соединения № 9-13) обладают приблизительно одинаковой хроматографической подвижностью ввиду схожести их строения. Производные трехвалентного фосфора, в свою очередь, отличаются большей подвижностью, чем их аналоги, производные пятивалентного фосфора (ср. соед. № 11 и 14) Для разделения фосфорилированных производных оксибензофенонов (табл. 6) и исходных соединений (табл. 5) наиболее подходящими оказались хлороформ (I) и системы (V-VII).

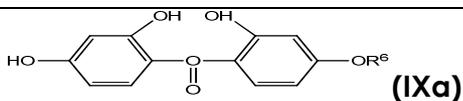
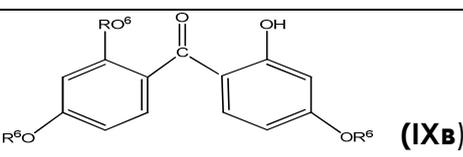
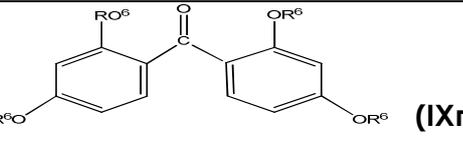
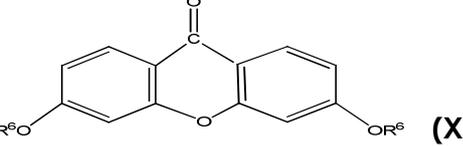
Таблица 6. ТСХ фосфорсодержащих производных оксибензофенонов

$R^5 =$


$R^6 =$


$R^7 =$


№ п.п.	Соединение	Система, R_f						
		I	II	III	IV	V	VI	VII
9	 (IIб)	0.18	0.83	0.71	0.82	0.67	0.76	0.62
10	 (IIв)	0.25	0.92	0.73	0.85	0.71	0.83	0.66
11	 (IIг)	0.34	0.95	0.73	0.86	0.74	0.82	0.68
12	 (IIа)	0.20	0.93	0.66	0.81	0.80	0.68	0.59
13	 (IIе)	0.05	0.90	0.68	0.79	0.76	0.56	0.75
14	R^5OR^6 (VIа)	0.07	0.51	0.67	0.81	0.23	0.75	0.22
15	$EtP(O)(OR^5)_2$ (VIб)	0.11	0.65	0.66	0.79	0.26	0.71	0.25
16	$NaOP(O)(OR^5)_2$	0.00	0.00	0.72	0.85	0.00	0.72	0.00

17	$\text{EtOP(O)(OR}^5)_2$ (VIБ)	0.09	0.84	0.75	0.85	0.46	0.78	0.65
18	R^5OR^7 (VIII a)	0.16	0.57	0.73	0.82	0.31	0.74	0.29
19	$(\text{PhO})_2\text{P(O)OR}^7$ (VIIIб)	0.28	0.83	0.74	0.84	0.60	0.79	0.64
20	$\text{EtOP(O)(OR}^7)_2$ (VIIIБ)	0.17	0.76	0.74	0.81	0.44	0.66	0.54
21	 (IXa)	0.00	0.29	0.74	0.84	0.05	0.50	0.08
22	 (IXБ)	0.00	0.03	0.67	0.85	0.03	0.57	0.00
23	 (IXr)	0.00	0.00	0.64	0.83	0.00	0.42	0.00
24	 (X)	0.00	0.00	0.66	0.85	0.10	0.61	0.00
25	R^6H	0.33	0.25	0.65	0.85	0.25	0.38	0.14
26	$\text{Bu}_2\text{P(O)H}$	0.32	0.12	0.75	0.52	0.07	0.35	0.05
27	$(\text{PhO})_3\text{P}$	0.06	0.93	0.75	0.85	0.70	0.85	0.71
28	$(\text{PhO})_3\text{P=O}$	0.04	0.94	0.75	0.87	0.50	0.85	0.60
29	$(\text{PhO})_3\text{P=S}$	0.16	0.93	0.75	0.88	0.64	0.68	0.71
30	$(\text{R}^5)_3\text{P}$ (III)	0.79	0.93	0.75	0.91	0.98	0.98	0.98
31	$(\text{R}^5)_3\text{P=S}$ (IVa)	0.38	0.90	0.75	0.84	0.98	0.98	0.96
32	$(\text{R}^5)_3\text{P=O}$ (IVб)	0.55	0.93	0.73	0.84	0.98	0.98	0.95

Для разделения бензофенонов № 30-32 и соответствующих фенольных производных № 27-29 вполне пригодным элюентом является хлороформ. Фосфорилированные оксибензофеноны № 22, 23 и структурно близкий ксантон № 24 обладают близкими значениями R_f в спирте и ацетоне; однако удалось достичь их отчетливого разделения в эфире (II) и смешанных элюентах (V) и (VI).

В общем, система (VI) может быть рекомендована в качестве элюента для ТСХ почти всех исследованных соединений; от других изученных систем она, к тому же, выгодно отличается постоянством состава, что позволяет получать воспроизводимые величины R_f .

Полученные данные по хроматографии бензофенона и его amino-,окси-, алкокси- и фосфорилированных производных позволяют надежно контролировать ход фосфорилирования оксибензофенонов, идентифицировать возможные компоненты реакционной смеси, производить анализ чистоты полученных веществ. Так, например, неопентиленфосфит, который может присутствовать в качестве примеси при получении фосфатов оксибензофенонов по схеме Атертона-Тодда, наиболее эффективно отделяется от продуктов реакции с неопентиленфосфорным фрагментом в системах (I, II) и (VI) что позволяет их использовать для хроматографического разделения этих соединений при получении моновалентной соли № 16 щелочным гидролизом вещества № 17.

К настоящему времени метод ТСХ широко применяется при синтезе и аналитическом контроле широкого спектра органических соединений на основе оксибензофенонов и стал неперемным и привычным атрибутом при наблюдении за ходом разнообразных химических превращений оксибензофенонов, идентификации и контроле чистоты полученных веществ (см. например, работы [54,56,57,59,86-101]), в том числе и с использованием элюентов, предложенных нами в представленной работе.

1.4. Разработка фильтрующих компонентов для лазерных жидкостных теплоносителей

Широкое применение лазеров и других мощных световых устройств в различных областях техники увеличивает интерес к их жидкостному охлаждению. Такое охлаждение более эффективно и удобно, чем альтернативные контактные и воздушные (газовые) методы охлаждения. Более того, интенсивный отвод тепла от нагретых частей лазерных приборов позволяет снизить температурные деформации в активных элементах лазеров, а контроль температуры жидкостных теплоносителей (ЖТ) дает возможность выбрать оптимальные характеристики тепловых линз в активных элементах. Такая задача актуальна и в случае отвода тепла от экранов электронно-лучевых трубок и облучаемых частей ИК прожекторов, что помогает стабилизировать параметры их излучения.

Широко распространенная причина выхода из строя твердотельных лазеров с

охлаждающими жидкостями (ОЖ) связана с появлением окрашенных частиц в стенке и сажеподобных фрагментов на поверхности импульсных ламп. На практике срок службы ОЖ может быть увеличен с помощью специальных фильтрующих композиций на основе органических ЖТ, при этом ресурс лазерных устройств, использующих для систем охлаждения теплоносители-светофильтры (ФХЖ), существенно увеличивается [102-104].

Фильтрующие теплоносители-светофильтры сочетают в себе как функции теплоносителей так и функции отсекаания вредной коротковолновой УФ части излучения лампы-накачки. Жесткое коротковолновое излучение ведет к перегреву стержня лампы накачки, значительно снижая, тем самым, ресурс работы лазерного устройства [105].

Ранее нами был предложен и в настоящее время широко используется в качестве теплоносителя для лазеров диметилди(изо-амилокси)силан (ДМДИОС) [106,107]. Этот теплоноситель обладает широким диапазоном рабочих температур, он малотоксичен (IV класс опасности по ГОСТ 12.1.007), ему присуще низкое газовыделение, он имеет высокую фотохимическую стойкость [107].

Однако, собственно ДМДИОС не обеспечивает фильтрацию УФ части излучения накачки (пропускание составляет более 90% уже на длине волны примерно 200 нм и, соответственно, далее). Это приводит к перегреву оболочки лампы накачки и, тем самым, ограничивает ресурс работы лазера.

Для фильтрации УФ излучения лампы накачки ранее использовались растворенные в ДМДИОС светофильтрующие фотостойкие соединения, обычно производные 2,2',4,4'-тетраоксибензофенона (ТОБФ) [102]. Так, известен жидкостный теплоноситель-светофильтр для лазеров, содержащий в качестве светофильтрующих компонентов в ДМДИОС 2,2'-диокси-4,4'-диметоксибензофенон (ДОДМБФ) и 1,8-нафтоилен-1',2'-бензимидазол (НБИ) [108].

Однако, этот состав теплоносителя в выбранных концентрациях светофильтрующих компонентов также не обеспечивает достаточно полную фильтрацию УФ части излучения накачки, что ограничивает ресурс работы лазерного устройства (см. рис. 8, 9); повышение же концентрации светофильтрующего компонента для

обеспечения наиболее полной фильтрации излучения ведет к образованию осадка, а также к поглощению полезной части излучения лампы накачки.

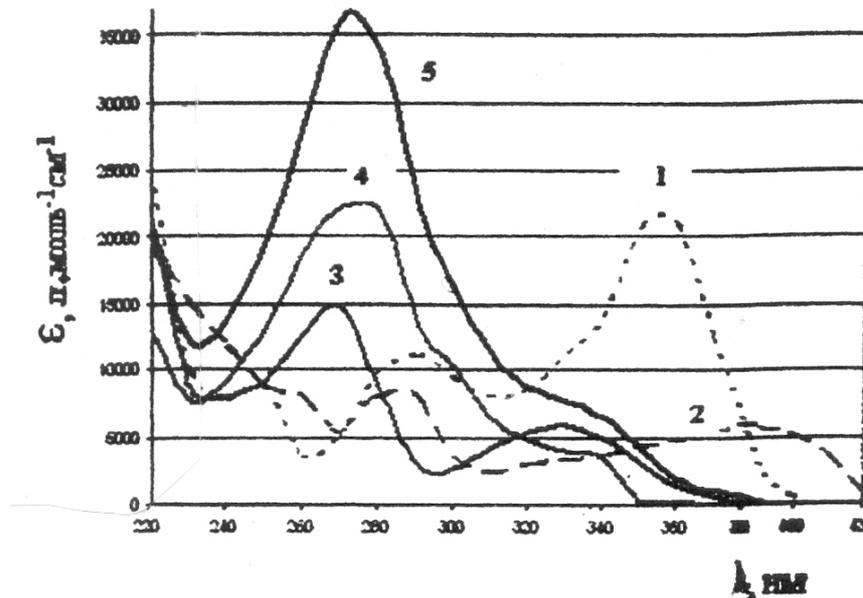


Рис.8. Спектры поглощения ДОДМБФ, НБИ и фосфорилированных производных оксибензофенонов в ДМДИОС: 1-ДОДМБФ; 2-НБИ; 3 – VIIIа; 4- VIIIб; 5 – IXа

Известен также состав теплоносителя-светофильтра на основе ДМДИОС с использованием в качестве УФ абсорбера ДОДМБФ с более высокой концентрацией [109], чем в [108]. Этот состав обладает достаточной фотостойкостью, однако, имеет существенный недостаток – в нем наблюдается значительное пропускание опасной части УФ излучения, особенно от 250 до 270 нм (см. ниже рис. 9).

При увеличении концентрации ДОДМБФ может происходить, с одной стороны, выпадение осадка (превышение предела растворимости), с другой – увеличение поглощения в полезной части спектра (выше 400 нм).

Следует также отметить, что жидкостной теплоноситель ДМДИОС обладает малой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon \approx 2$), что значительно затрудняет поиск растворимых в нем фильтрующих компонентов при создании ЖТ для лазерных приборов и устройств.

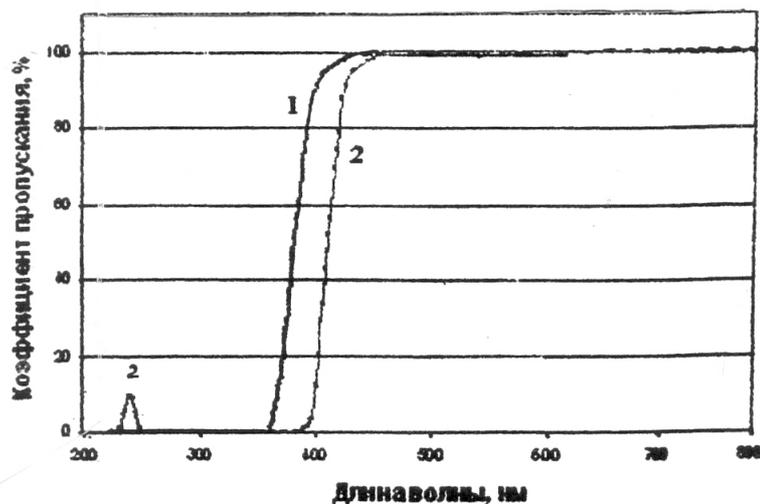


Рис.9. Спектры пропускания растворов светофильтров на основе ДОДМБФ и соединения IXa (1) и светофильтра на основе ДОДМБФ (2) (прототип) в ДМДИОС.

С целью поиска фильтрующих компонентов для ЖТ, отсекающих вредное УФ излучение или позволяющих закрыть абсорбционное «окно» в области ближнего ультрафиолета, было предпринято исследование растворимости и спектральных характеристик в ДМДИОС ряда орто-оксибензофенонов, в том числе синтезированных нами, а также нескольких известных УФ абсорберов [110]. При этом выяснилось, что растворимость большинства изученных соединений в жидком теплоносителе недостаточна для использования их в качестве фильтрующей добавки ($c_{\text{пр}} \approx 1\text{мМ/л}$). Наиболее хорошо растворимы в ДМДИОС оказались фосфорилированные производные бензофенонов VIIIa-в и IXa-в.

К тому же, для этих соединений в неполярном растворителе ДМДИОС наблюдается гипсохромный сдиг полос орто- и пара-переноса заряда, что позволяет, например, при использовании композиции из 2,2'-диокси-4,4'-диметокси-бензофенона и VIIIб создать жидкостной фильтрующий теплоноситель с полностью закрытым абсорбционным «окном» (рис. 10), существовавшим в растворе соединения ДОДМБФ в ДМДИОС (вариант фильтрующего хладагента, предложенный в работе [109]).

Результаты проведенного исследования показали, что оптимальные результаты

по составлению фильтрующей композиции для жидкостного теплоносителя ДМДИОС могут быть получены с использованием 2,2'-диокси-4,4'-диметоксибензофенона (0,030-0,045 масс %) и фосфорилированных оксибензофенонов VIIa-в и/или IXa-в (0,020-0,025 масс %).

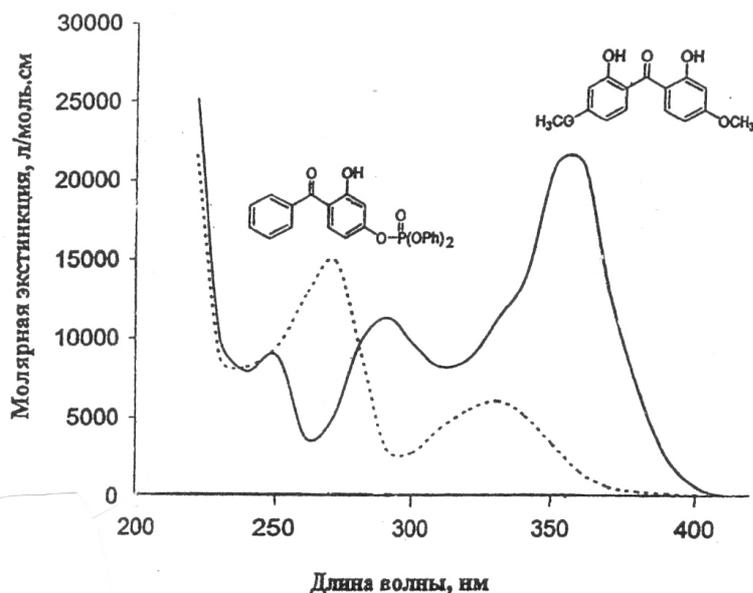


Рис.10. Спектры поглощения производных о-оксибензофенона в ДМДИОС.

Приоритетность разработки подтверждена заявкой на патент РФ, прошедшей экспертизу [111]. Созданный жидкостный теплоноситель-светофильтр позволяет увеличить ресурс работы лазерных устройств на 25-30%. Кроме того, некоторые из синтезированных нами фосфорилированных бензофенонов, наряду с использованием при полимеризации акрилатных композиций с добавлением фосфорсодержащих мономеров (так называемый «модифицированный полиметилметакрилат», МПММА), применялись нами для значительного (в 2-2,5 раза) увеличения лучевой прочности полимерных материалов, пригодных для создания лазерных активных элементов, что являлось предметом специальных разработок, приоритетность которых защищена несколькими авторскими свидетельствами СССР.

1.5. Новые фосфорсодержащие соединения на основе оксибензофенонов.

С момента завершения наших синтетических и спектральных исследований до настоящего времени отмечен несомненный непрекращающийся интерес различных

исследовательских групп к синтезу новых фосфорорганических соединений на основе орто- и пара-оксибензофенонов, к поиску новых нетрадиционных областей их применения. Поэтому нам представлялось вполне логичным и обоснованным при завершении изложения материалов настоящего раздела сделать в подразделах 1.5.1.-1.5.2. краткое обобщение материалов публикаций в научно-технической литературе, появившейся за этот период.

1.5.1. Синтезы фосфорорганических соединений на основе оксибензофенонов с участием их гидроксильных групп.

Новые фосфорилированные производные 2,4-диоксибензофенона (2,4-ДОБФ) были получены в работах [112,113] (рис. 11). При взаимодействии 2,4-ДОБФ с алкиленхлорфосфитом **1**, полученном авторами из 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенола) и PCl_3 , был выделен фосфорилированный по 4 положению бензофенон **2**; при реакции 2,4-ДОБФ с PCl_3 по обычной схеме был синтезирован **3** (трис-(4-бензоил-3-гидроксифенил)фосфит). При изучении термического и фотоокисления полиэтилена и полипропилена с добавкой синтезированных производных бензофенона ($\approx 0,1\%$ вес.) было установлено, что наиболее эффективен как УФ абсорбер и стабилизатор окисления полимерных пленок фосфит **3**

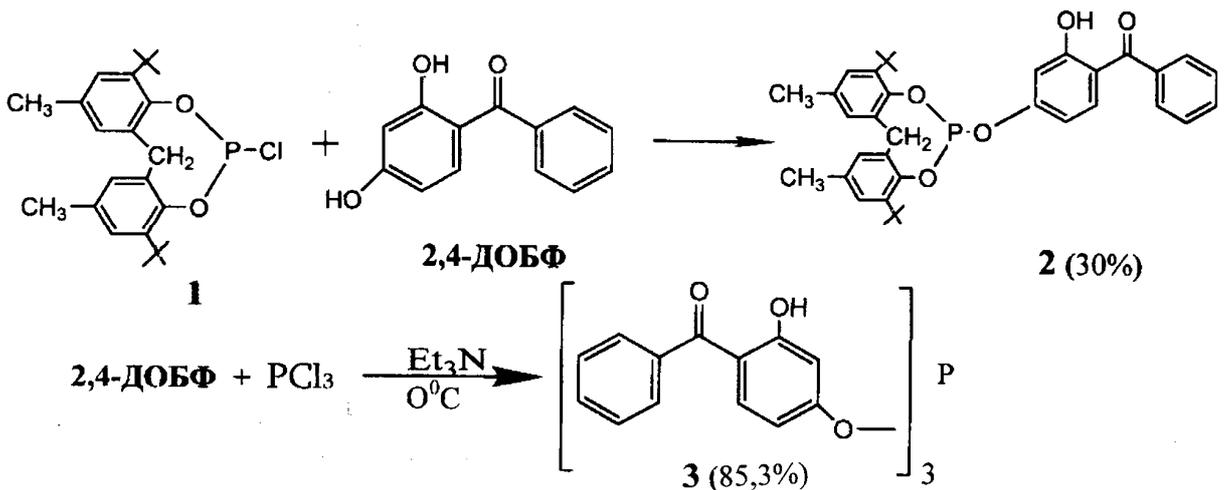


Рис.11. Схема получения фосфитов 2,4-диоксибензофенона

Авторами [113] предложена схема термического деструктивного распада фосфита **3**, обеспечивающая ингибирование цепных реакций термо- и

фоторазрушения полимерного материала, подтвержденная проведенным масс-спектрометрическим исследованием.

В патентной публикации [63] осуществлен синтез новых исчерпывающе фосфорилированных производных 2,4-диоксибензофенона (2,4-ДОБФ), предлагаемых в качестве эффективных замедлителей горения и антитермо-деструкционных присадок для полимерных материалов. Для повышения выхода целевых бис-фосфатов авторы использовали схему, предполагающую кипячение в течение нескольких часов смеси 2,4-ДОБФ и двукратного количества соответствующего хлорфосфата в толуоле в присутствии каталитических количеств хлористого магния (рис. 12).

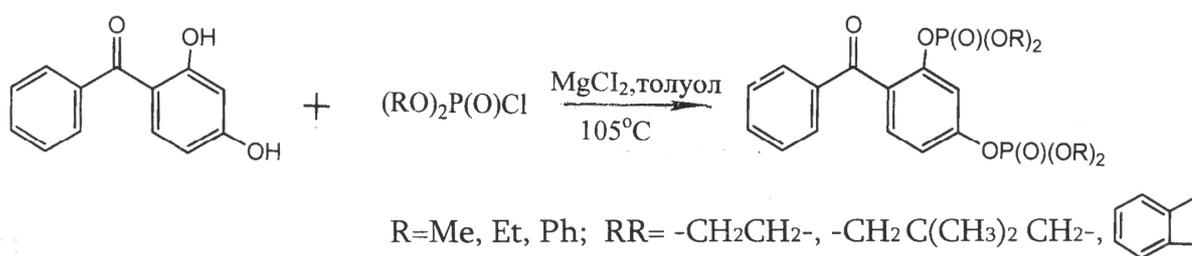


Рис.12. Схема получения бис-фосфатов 2,4-диоксибензофенона

При реакции 2,4-ДОБФ с хлорокисью фосфора в толуоле в присутствии основания авторами [113] были получены с хорошим выходом фосфорилированные по 4 положению производные бензофенонов **6**, наряду с некоторыми количествами фосфорсодержащего деривата **7** (см. ниже рис. 13). По-видимому, его образование можно объяснить фосфорилированием фосфата **6** промежуточно образующимся хлорфосфатом **5** по остающейся свободной орто-оксигруппе. Соотношение **6** к **7** составляло примерно 15:1. Синтезированные соединения, по данным испытаний, могут быть использованы не только в качестве ингибиторов термодеструкции, но и как УФ абсорберов для полимерных материалов.

В последние годы значительное внимание различных исследовательских групп привело к различным органическим производным циклотрифосфазенов, в том числе, и с использованием производных оксибензофенонов (см., например, такие работы, как [62,64,65,114-117] и ссылки в них).

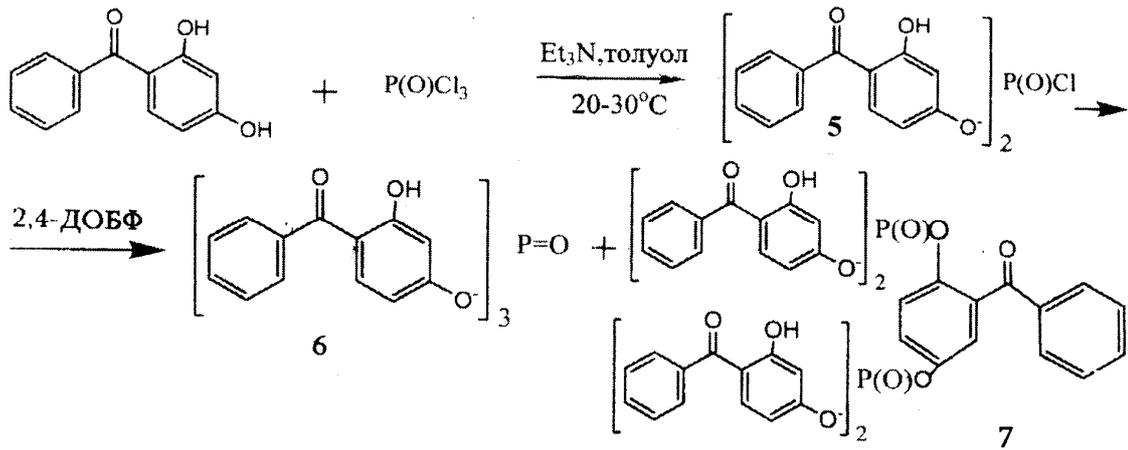


Рис.13. Схема реакции 2,4-ДОБФ с хлорокисью фосфора.

Так, на основе гексахлорциклотрифосфазена при реакции с 4-окси- или 2,4-диоксибензофенонами получены фосфазеновые дериваты **8** и **9**, соответственно [114,115] (рис.14):

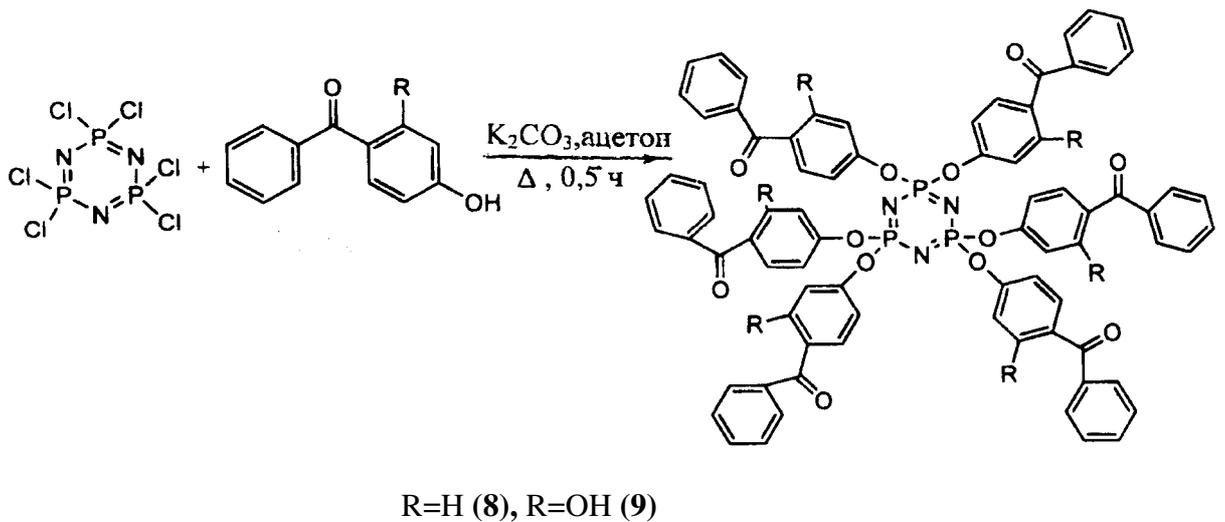


Рис.14. Схема получения фосфазеновых дериватов 4-оксибензофенонов

Соединения **8** и **9** предложено, по результатам испытаний, использовать в качестве эффективных УФ абсорберов полимерных материалов, существенно увеличивающих срок их эксплуатации.

Новые типы биологически активных соединений, в особенности препараты нового поколения для лечения и диагностики онкозаболеваний были синтезированы на основе известного [118] дихлорциклотрифосфазена **10** с использованием 4-оксибензофенона (рис. 15) [116]. Поскольку оксимы карбонильных соединений, их

органические производные, а также комплексы оксимов с переходными металлами очень перспективны как соединения с выраженной противоопухолевой активностью [119,120 и ссылки в них] или в качестве лекарственных средств, предупреждающих развитие онкозаболеваний [121], авторами [116] на основе базового соединения **11** был синтезирован его бис-оксим **12** и несколько его алкилированных (**13,14**) и ацилированных производных **15-19** (рис.15).

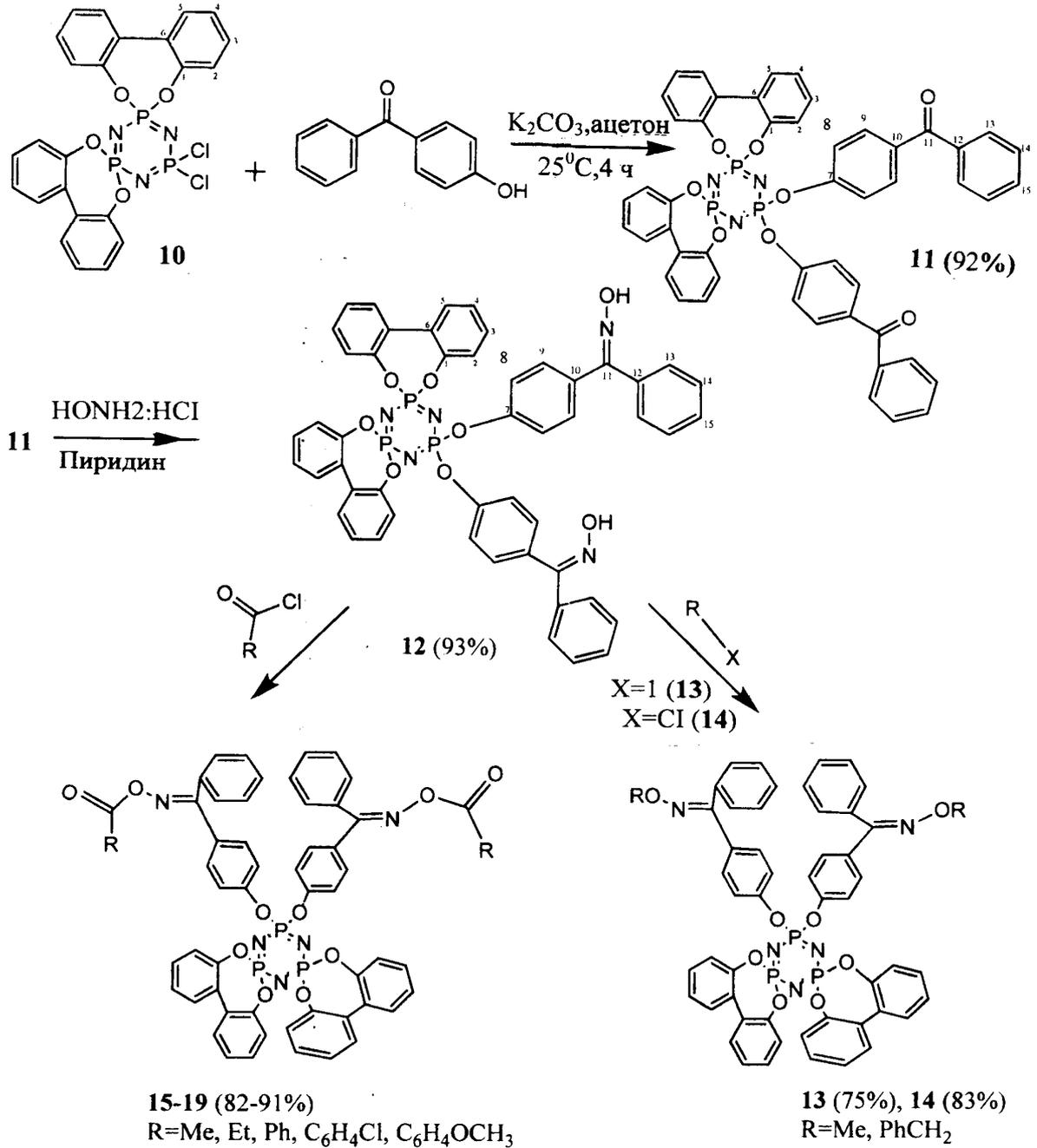


Рис. 15. Синтез новых циклотрифосфазенов с фрагментами 4-оксибензофенонов.

Все продукты были получены с хорошими выходами, структура соединений подтверждена ИК и ЯМР спектроскопией на различных ядрах; данные по обнаруженной биологической активности синтезированных препаратов предполагается поместить в последующих публикациях.

1.5.2. Синтезы фосфорорганических соединений на основе оксибензофенонов с участием гидроксильных и карбонильных групп.

Работы [122,123] посвящены созданию новых типов эпоксидных смол, не содержащих атомов галогенов, с высоким содержанием фосфора на основе пара-оксибензофенонов и 9,10-дигидро-9-окса-10-фосафенантрен-10-оксида (ДОРО). ДОРО - достаточно известное соединение [124], широко используемое при дизайне и синтезе новых типов замедлителей горения и пламягасящих компонентов пластических материалов [112,115]. На первом этапе была осуществлена реакция кислого фосфонита ДОРО с 4,4'-диоксибензофеноном (рис. 16) при сплавлении и перемешивании компонентов.

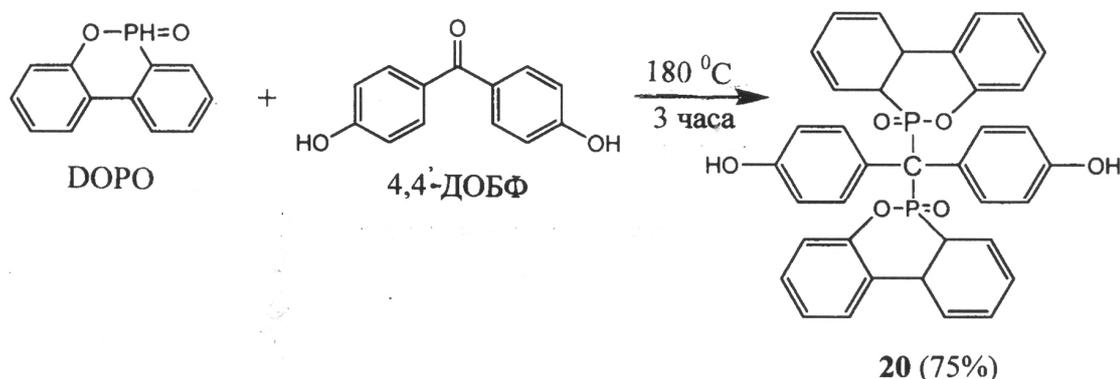


Рис.16. Схема синтеза базового соединения **20** для получения мономеров эпоксидных смол.

При отслеживании реакции с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на термограмме были получены два экзотермических пика, один из которых соответствовал электрофильному присоединению ДОРО по карбонилу бензофенона (по сути, схема Абрамова), а второй - реакции дегидратации образовавшейся -С-ОН группы еще с одной молекулой фосфонита. В ИК спектрах наблюдалось исчезновение абсорбционных пиков при 1640 см⁻¹ (C=O) и 2160 см⁻¹ (P-H), хотя пики от циклического фрагмента ДОРО в спектрах присутствовали:

1213 (P=O), 1583 (P-Ph), 1115, 921 (P-O-Ph) cm^{-1} .

На основе базового соединения **20** были синтезированы два типа новых мономеров для эпоксидных смол **21** и **22** (рис.17).

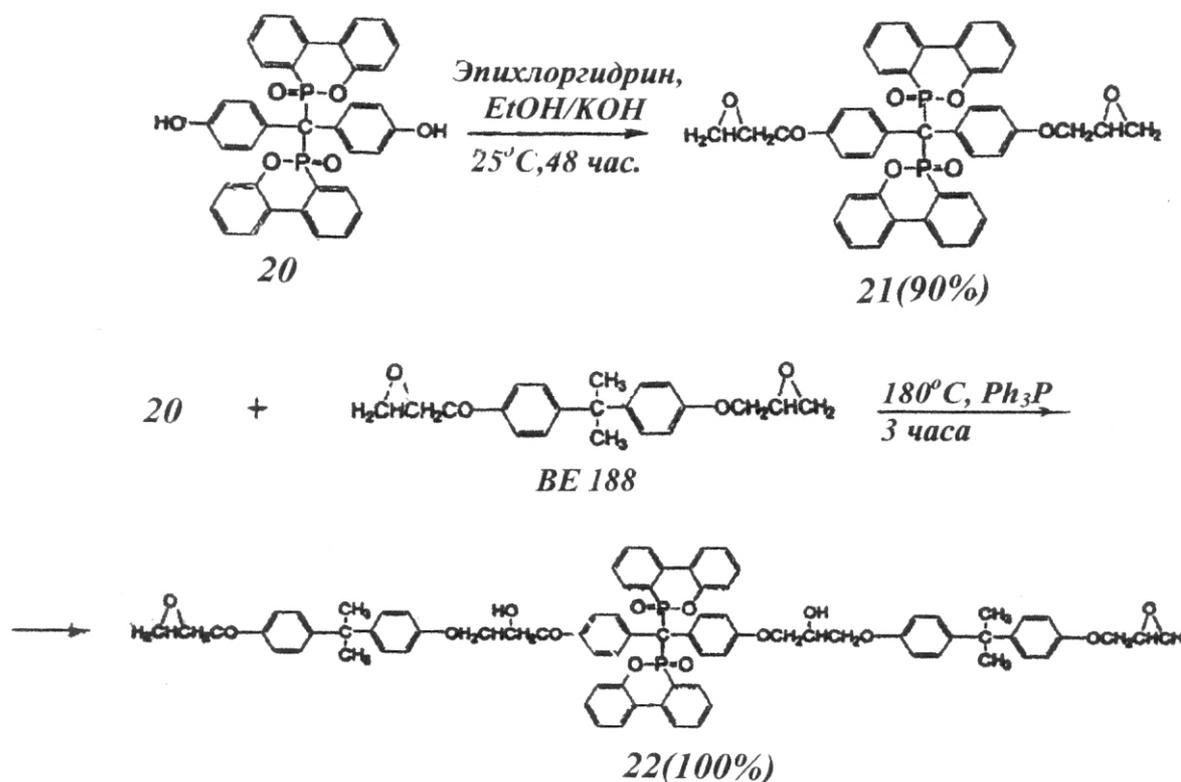


Рис.17. Получение новых фосфорсодержащих мономеров для эпоксидных смол.

Первый тип мономеров **21** был получен при продолжительном перемешивании соединения **20** при комнатной температуре с эпихлоргидрином в спирте с добавлением щелочи, второй (**22**) – при сплавлении **20** с диглицидиловым эфиром бис-фенола А (распространенная аббревиатура торгового названия этого вещества - **BE 188**) в присутствии катализатора - трифенилфосфина.

Эпоксидные смолы на основе синтезированных фосфорсодержащих мономеров **21** и **22** приготавливали термическим отверждением при 140-155°C в течение 1 часа с использованием в качестве отверждающих агентов 4,4'-диаминодифенилметана (4,4'-метиленадианилина, ДДМ) и $\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ (дициандиамида). Полученные таким образом отвержденные эпоксидные смолы обладали высокой температурой стеклования (131-170 °С) и высокой термической устойчивостью (5 % потери веса образцов происходили при температурах >318°C).

Еще один важный показатель полученных образцов - пониженная горючесть.

Следует сказать, что одним из наиболее универсальных показателей горючести полимерных материалов является так называемый предельный кислородный индекс (ПКИ). Согласно этому методу оценки горючести полимеров, образец располагают вертикально в стеклянной трубке, в которую подается смесь кислорода и азота. Соотношение количеств газов при этом можно регулировать. ПКИ численно равен минимальной процентной концентрации кислорода, необходимой для поддержания горения после воспламенения образца. Считается, что этот показатель дает наиболее достоверную информацию о горючести материала и рекомендован ИСО (ISO) (международная организация по стандартизации) для оценки горючести полимерных материалов. Полимеры с ПКИ ≥ 21 % относят к трудно-воспламеняемым, а с ПКИ ≥ 27 % - к группе трудногорючих. Синтезированные авторами [122,123] эпоксидные материалы имели ПКИ 37-46 %, в то время, как эпоксидный материал на основе VE188, отвержденный ДДМ и не содержащий фосфора, характеризуется значением ПКИ 26 % [125].

Еще одна работа немецких исследователей посвящена синтезу и неожиданному практическому использованию фосфорсодержащих бензофенонов, при котором задействованы как фосфорильный фрагмент, так и карбонильные группы бензофенонового участка молекулы [126]. Защитное покрытие поверхности металлов полимерными пленками до настоящего времени остается достаточно актуальной и сложной проблемой, особенно это касается алюминиевых поверхностей, поскольку алюминий чрезвычайно широко используется в различных областях науки, техники, машиностроения. Задача осложняется еще и тем, что на поверхности алюминия всегда присутствует гидрофильный окисный слой, обычно плохо совместимый с гидрофобным полимерным покрытием, что приводит при эксплуатации изделия к отшелушиванию или вымыванию полимера, в зависимости от его температуры стеклования. Из литературы известно (см., например, работы [127,128] и ссылки в них), что фосфоновые кислоты и их производные по отношению к окисной алюминиевой пленке достаточно реактивны и образуют устойчивые и хорошо организованные слои прикрепленной к поверхности нерастворимой соли.

С другой стороны, имеются работы (например, [129-132] и ссылки в них), что производные бензофенонов при УФ облучении могут фотохимически ковалентно прикрепляться к полимерным пленкам при реакции фотореактивной карбоксильной группы бензофенона, захватывающей водородный атом от близлежащей CH_2 группы полимерного слоя. Для надежного скрепления защитного полимерного слоя и алюминиевой подложки авторами [126] было предложено оригинальное решение- синтезировать новое соединение, сочетающее в себе фрагмент оксибензофенона и фосфонатную группировку, связанные полиметиленовой цепочкой, которое, с одной стороны, обеспечивало его присоединение к алюминиевой поверхности, с другой (после УФ облучения)- привязку к полимерному слою (рис. 18):

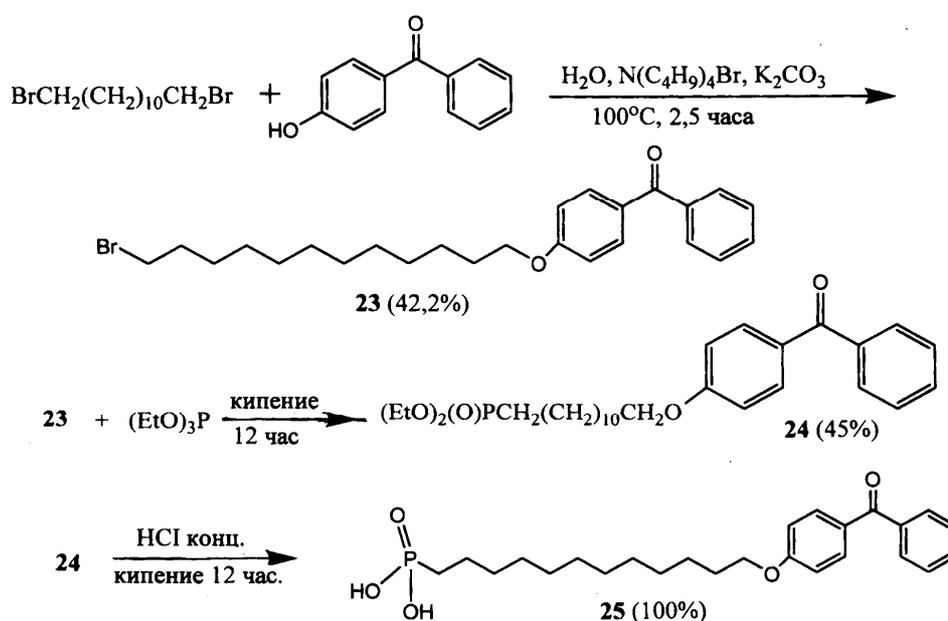


Рис.18. Схема получения фосфоната 4-оксибензофенона **25**

На первом этапе был синтезирован 4-(12-бромдодецилокси)бензофенон **23** при межфазной каталитической реакции 1,12-дибромдодекана с 4-оксибензофеноном (4-ОБ) в присутствии четвертичной аммонийной соли. Далее по классической схеме Арбузова из **23** и избытка триэтилфосфита был получен диэтилфосфонат **24**, который гидролизовали концентрированной соляной кислотой при многочасовом кипячении. Предложенный вариант сшивки слоя полимера с алюминиевой подложкой схематично изображен ниже на рис. 19.

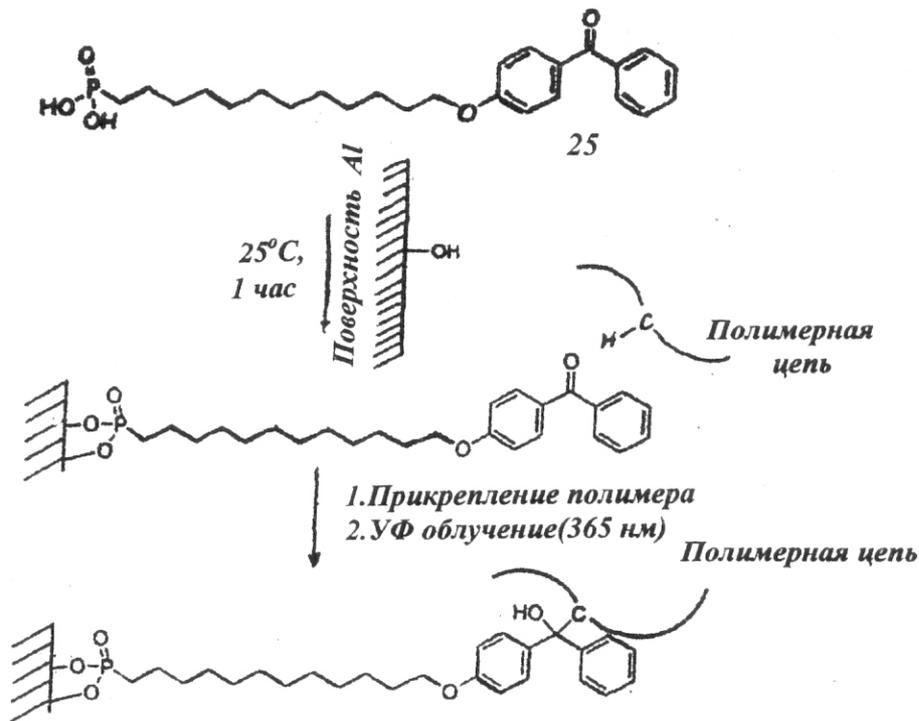


Рис.19. Сшивка фосфоната **25** с поверхностью алюминия и полимером.

При проведении специальных исследований по термическому разрушению полученных смол было установлено, что, начиная с температуры 500°C, происходит ингибирование пиролиза полимеров, сопровождающееся образованием плотного слоя фосфорсодержащего кокса, который изолирует лежащий под ним полимер от дальнейшего разрушительного действия кислорода и теплового излучения, тем самым позволяя снизить горючесть полимеров и изделий из них и создать самозатухающие материалы, применение которых возможно в строительстве, транспорте, электронной технике. Высокая термическая устойчивость синтезированных эпоксидных смол делает их особенно перспективными при производстве изоляционных материалов, инкапсулировании диэлектриков, изготовлении микросхем, сложных и двойных печатных плат, особенно в связи с применением для их производства новых типов бессвинцовых припоев (начиная с 2006 года использование традиционных свинцовых припоев в странах Европы и США при изготовлении электроники запрещено), оптимальная температура пайки для которых 200-270 °С.

В реальных условиях фосфоновую кислоту **25** иммобилизовали на поверхности

Al/Al₂O₃ при комнатной температуре в течение 1 часа с использованием ее этанольного раствора ($c = 1 \cdot 10^{-3} \text{M}$), с последующей обильной промывкой спиртом.

Слои полимера (полистирола, ПС, полиметилметакрилата, ПММА, поли(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-гептадекафтордецилакрилата, ГДФА) наносились последовательным погружением образцов в раствор полимера в ТГФ ($c = 10 \text{ мг/мл}$) и высушиванием на воздухе с дальнейшим облучением ртутной лампой в течение часа и отмывкой непрореагировавшего полимера толуолом.

Образование монослоя бензофенона было подтверждено рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и спектрами ИК (исчезновение характерных колебаний свободной кислоты **25** при 2700 и 2300 см^{-1} (P-OH)). Толщина полимерной пленки, прикрепленной к алюминиевой поверхности, по данным РФЭС, равнялась 16 нм (ПС) и 17 нм (ПММА). Интересно, что при использовании перфторакрилата ГДФА получили водоотталкивающее покрытие с краевым углом смачивания водой $\theta = 119^\circ$. Полученные покрытия достаточно прочны и, даже после 12 часового кипячения образцов в кипящих толуоле или ТГФ, не смываются с алюминиевой подложки.

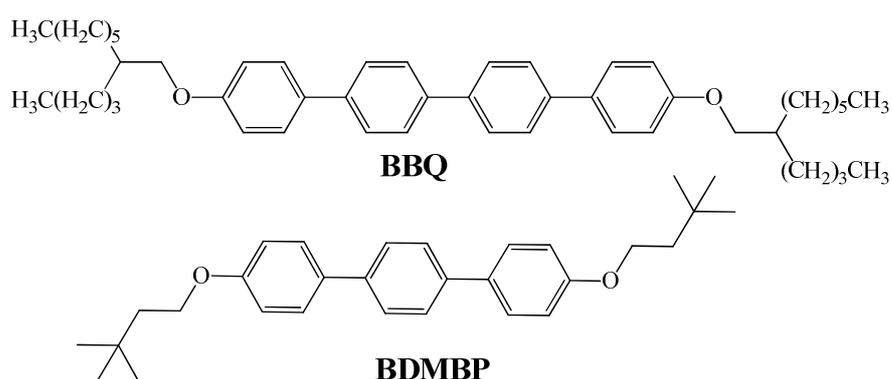
Предложенная авторами [126] комбинация крепления полимерного слоя к алюминиевой поверхности одновременно с помощью реакции анкерной фосфонатной группировки и ковалентного фотохимического склеивания фрагментом бензофенона представляется очень перспективной и может найти разнообразные области применения при создании новых типов материалов. Технология крепления полимерных пленок уже распространена на изделия из титана [133], ее предложено использовать при изготовлении транзисторов и печатных плат [134].

2. Новые лазерные красители коротковолнового спектрального диапазона на основе производных пара-терфенила и 8-азабензопиранонов.

Среди лазерных красителей коротковолнового диапазона спектра наибольшее распространение получили пара-олигофенилены (терфенил, кватерфенил, квинкефенил и их производные) [13, 17, 19, 135].

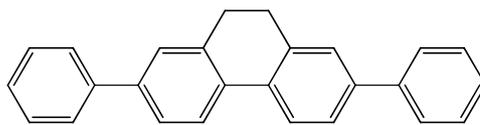
Однако, их широкое использование в значительной степени сдерживается из-за их низкой растворимости в распространенных нетоксичных растворителях, обычно используемых для лазерной техники (например, этаноле). При работе с этими красителями наиболее часто используют циклогексан и диоксан, первый из которых недостаточно фотохимически устойчив, а второй, кроме специфического запаха (порог восприятия запаха 0,01 мг/мл), раздражает слизистые глаз и носоглотки; при хроническом воздействии на человека приводит к поражению печени и почек [136].

К моменту начала наших исследований делались различные попытки увеличить растворимость этих соединений введением длинноцепочечных или объемистых алкильных или алкоксильных заместителей в концевые или боковые положения молекул заместителей [например, в случае **BBQ** (4,4'''-бис(бутилоктилокси)-*n*-кватерфенила) или **BDMBP** (4,4'''-бис(диметил-бутилокси)-*n*-терфенила)]:



Однако, растворимость в этаноле для достижения рабочих концентраций (10^{-2} - 10^{-3} М/л) была недостаточной [136-142]. Дополнительное связывание орто-положений метиленовыми, этиленовыми мостиками или через гетероатом приводило к значительному увеличению фотостабильности красителей, но, вместе с тем, не сказывалось существенно на растворимости в спирте [135, 138]. Так,

например, 2,7-дифенил-9,10-дигидрофенантрен (**DPDHP**) является одним из наиболее фотостабильных генерирующих соединений [135, 138]:



DPDHP

$$\lambda_{\text{ген}} = 371\text{-}385 \text{ нм (диоксан)}$$

Наряду с повышением фотостабильности красителя, происходит, однако, bathochromный сдвиг максимума флуоресценции и, соответственно, генерационного интервала [138]. Введение диалкиламиногруппы в пара-положения терфенила также приводит к сдвигу эмиссионного максимума в красную область спектра; к тому же, такие производные, по данным [143], менее фотоустойчивы, в сравнении с *para*-терфенилом (РТР) или *para*-кватерфенилом.

Более результативным оказалось наше предложение вводить в пара-положения *n*-терфенила для увеличения растворимости в этаноле полярные карбалкоксильные группировки. Оно подкреплялось данными работы [144] о повышении растворимости в органических растворителях дихлорангидрида *n*-терфенил-4,4''-дикарбоновой кислоты и частным сообщением к.х.н. Лосевой М.В. (НИОПиК) о хорошей растворимости в этаноле некоторых бис-карбалкоксипроизводных *n*-терфенила, использованных впоследствии при создании новых типов жидкокристаллических материалов [145-147].

Поскольку хорошо известно, что введение фосфорсодержащих группировок улучшает, как правило, совместимость органических красителей с различными жидкостными и полимерными материалами [17, 33], был синтезирован также дериват РТР **XV** с двумя диэтилфосфонатными фрагментами. Синтезы новых соединений на основе пара-терфенила были нами осуществлены [148-150] по приведенным ниже синтетическим схемам (рис. 20):

Синтез *n*-терфенилдикарбоновой кислоты **XI** и ее дихлорангидрида **XII** был проведен по схеме, предложенной в [144]; получение диэфиров **XIIIa-d** осуществляли в условиях, близких к описанным в [145, 146] с некоторыми модификациями.

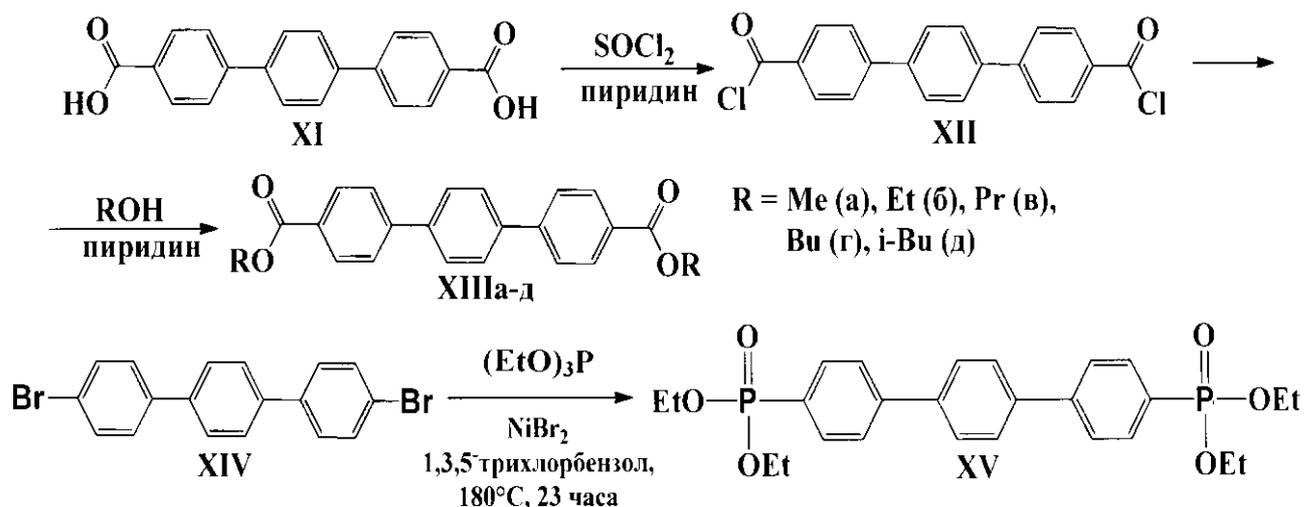


Рис. 20. Схемы получения эфиров *n*-терфенил-4,4''-дикарбоновой кислоты **XIIIa-d** и бис-фосфоната **XV**.

Схема синтеза дифосфоната **XV** (реакция Арбузова А.Е.) впервые реализована в работе [151], однако, соединение **XV** не было охарактеризовано, полностью отсутствовали спектральные и аналитические характеристики. После кислотного гидролиза (кипячение в AcOH с 30% HBr), разделение соответствующих моно – и бис-фосфоновых кислот (образовавшихся вследствие примеси монобромпроизводного в **XIV**) осуществляли дробной кристаллизацией соответствующих солей тория или циркония [151].

По результатам испытаний синтезированных производных *n*-терфенила было установлено, что наиболее хорошо растворимы в этаноле и других растворителях соединения **XIIIг, д** и **XV**, обладающие наименьшей температурой плавления, что согласуется с данными работ [137-140], где подмечена аналогичная закономерность в ряду синтезированных авторами производных *n*-олигофениленов. Упомянутые в работах [137-140] красители хорошо совместимы как с различными органическими средами, так и с полимерными материалами [поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА)].

Основные физико-химические свойства синтезированных производных *n*-терфенила сведены в представленной ниже табл. 7.

Табл. 7. Основные физико-химические характеристики *p*-терфенила (РТР) и его производных **XIIIa-d** и **XV**.

Краситель	Брутто-формула	Мол. масса	Т.пл., °С (лит.данные)	$\lambda_{\text{пол макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Кв.выход фл. Ф _F
				Этанол		
РТР	C ₁₈ H ₁₄	230.31	212-213 (Fluka)	280	343	0.92
XIIIa	C ₂₂ H ₁₈ O ₄	346.38	316.5 (316 [151])	293	360	0.88
XIIIб	C ₂₄ H ₂₂ O ₄	374.43	324-325 (>320 [152])	н/р	н/р	-
XIIIв	C ₂₆ H ₂₆ O ₄	402.49	122-123 (123 [153])	309	372	0.89
XIIIг	C ₂₈ H ₃₀ O ₄	430.54	96-97	310	373	0.92
XIIIд	C ₂₈ H ₃₀ O ₄	430.54	79-80	309	373	0.96
XV	C ₂₆ H ₃₂ O ₆ P ₂	502.48	масло	288	351	<0.1

К сожалению, в случае бис-фосфоната **XV** значительное увеличение его растворимости (до $2 \cdot 10^{-2}$ М/л) сопровождалось фактической потерей флуоресцентных свойств (табл. 7.), что, по-видимому, связано с увеличением вероятности безызлучательной активации энергии электронного возбуждения вследствие увеличенной ротационной подвижности фосфорильных фрагментов (см. данные работы [154]). При замещении пара-положений молекулы красителя полярными карбалкокисильными или фосфонатными группировками, в этанольных растворах новых флуорофоров, в сравнении с *p*-терфенилом, наблюдается длинноволновое смещение абсорбционных и эмиссионных максимумов (см. табл. 7., рис. 21 [148]).

Квантовый выход флуоресценции всех бис-карбалкокисильных производных *p*-терфенила достаточно высок; в случае красителя **XIIIд** он достигает максимального значения. Это соединение оказалось наиболее интересным из синтезированных красителей. У него достигнута довольно большая растворимость в этаноле и полимерных материалах (до $5 \cdot 10^{-4}$ М/л); кроме того, максимум длинноволнового поглощения приходится практически на максимум излучения эксимерного ХеСl - лазера (чаще в литературе его неправильно называют эксимерным лазером).

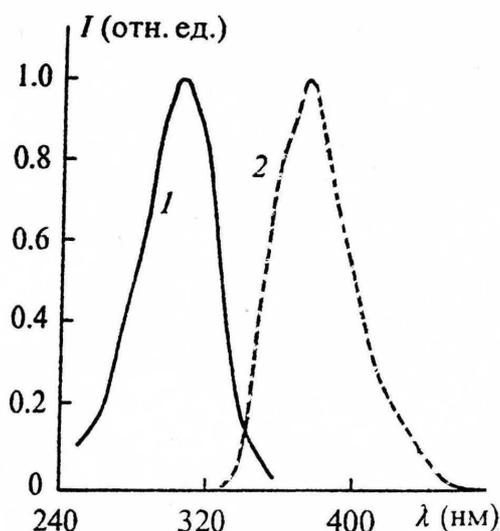


Рис. 21. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) XIII в этаноле.

Оно обладает и наилучшими генерационными характеристиками (к.п.д. генерации в этаноле достигает рекордной для этой области величины 51%), причем его удалось использовать и в лазерах с твердотельным (полимерным) активным элементом, допированным этим флуорофором [148-150].

Новые интенсивно флуоресцирующие красители сине-зеленого свечения были получены нами на основе 7-гидрокси-1-метил-1,2,3,4-тетрагидронафтиридина [155] при его реакции с соответствующими производными ацетоуксусного эфира [148, 149, 156] (рис. 22.):

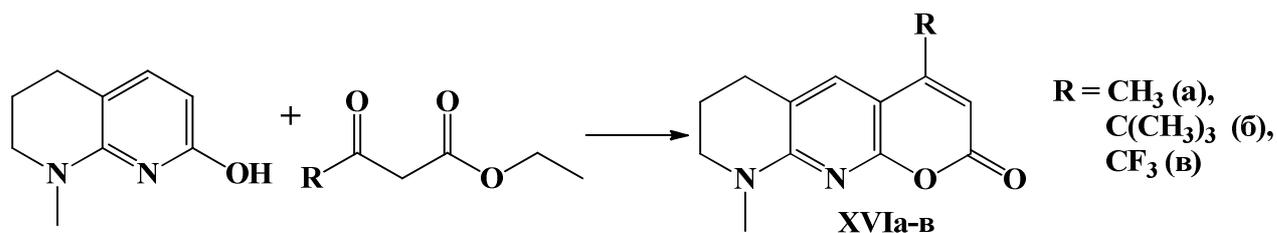


Рис. 22. Схема получения пиранонафтиридинов XVIa-в.

Соединения XVIa-в отличает высокий квантовый выход в органических растворителях и полимерных материалах и значительный к.п.д. генерации, что сделало их весьма перспективными при создании новых типов лазерных активных сред на основе органических красителей [156-166].

Отметим, что соединения XVIa и XVIб излучают в малоосвоенном синем спектральном диапазоне, где известных соединений в этой области спектра,

интересной, например, для зондирования атмосферы на примеси окислов азота, излучает только кумарин 2 (4,6-диметил-7-этиламинокумарин). Введение трифторметильной группы в 4 положение синтезированных тетрагидропирано-нафтиридинов привело к батофлорному сдвигу максимума флуоресценции до 480 нм (рис. 23 и табл. 8) с одновременным увеличением фотостабильности – ресурс работы активных этанольных растворов (допустимая плотность энергии излучения, поглощенного в растворе красителя, W/V) увеличился до 0.82 МДж/л. В многокомпонентной композиции удалось получить значение $W/V \approx 4.4$ МДж/л.

Исследованные красители, помимо того, растворимы и эффективно флуоресцируют не только в этаноле и этанольно-водных смесях, но и даже в чистой воде, что немаловажно при преобразовании мощных световых потоков излучения накачки лазеров. Так, при накачке излучением ХеСl – лазера красители **XVIa-в** имеют эффективность преобразования выше, чем у кумарина 2 (см. табл. 8) ; соответственно выше и ресурс работы, чем у модельного флуорофора. Особенно большое значение к.п.д. генерации у красителя **XVIв** (8-оксо-9-метил-4-трифторметил-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[2,3-b][1,8]-нафтиридина).

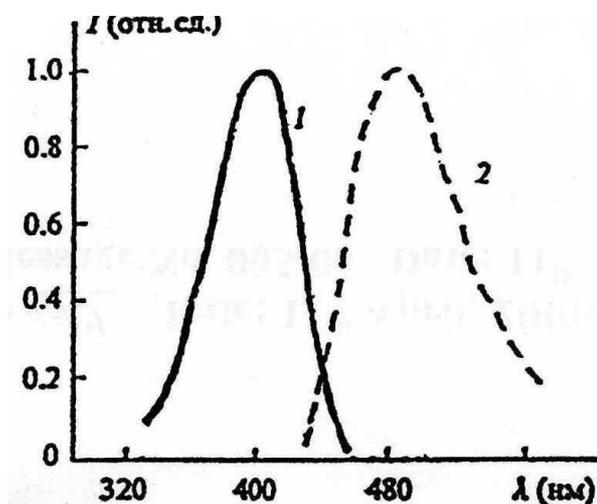


Рис. 23. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя **XVIв** в этаноле.

Следует также факт существенного уменьшения сложности и сокращения многоступенчатости процесса получения исходных соединений для синтеза целевых люминесцирующих красителей - 7-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидронафтиридинов, в сравнении с синтезом структурно близких красителям **XVIa-в**

азакумаринов сине-зеленого спектрального диапазона, предложенных ранее в работах [167, 168].

Таблица 8. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики красителей **XVIa-в** (накачка XeCl – лазером, $\lambda = 308$ нм, концентрация растворов $C = 2$ ммоль/л)

Краситель	Т.пл., °С	Выход, %	Растворитель	$\lambda_{\text{погл макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Кв.выход фл. Φ_F	Ресурс, МДж/л	к.п.д. ген., %
Кумарин 2	168-170		Этанол	365	433	0.84	0.09	20
XVIa	223-224	91	Этанол	370	432	0.85	0.13	30
			Этанол:вода (1:1)	372	434	0.91		
			Вода	381	442	0.91		
XVIб	183-184	72	Этанол	375	438	0.90	0.18	22
			Этанол:вода (1:1)	378	443	0.92		
			Вода	382	456	0.82		
XVIв	176-177	94	Этанол	397	480	0.85	0.82	34
			Этанол:вода (1:1)	401	488	0.68		
			Вода	403	500	0.58		

В последнее время все более широкое распространение вместо лазеров на растворах красителей получают перестраиваемые лазеры с твердотельным активным элементом (пористые стекла, активированные красителями, твердотельные элементы с центрами окраски, полимерные активные элементы, допированные флуорофорами и т.д.). У полимерных активных элементов с активацией лазерными красителями есть целый ряд преимуществ, особенно с использованием в качестве среды полиметилметакрилата (ПММА). Они достаточно эффективны и фотостабильны, оптически однородны, обладают высокой прозрачностью в УФ спектральном диапазоне (пропускание модифицированных образцов ПММА при 308 нм достигает 80%) [169, 170], что выгодно их отличает, например, от пористых стекол, для которых характерны оптическая неоднородность матрицы, значительное рассеяние света и более низкая фотостойкость [74].

К сожалению, до последнего времени отсутствовали исследования по созданию твердотельных полимерных элементов для генерации в коротковолновом спектральном диапазоне. К моменту начала нашей работы наиболее

коротковолновая генерация была получена в матрице, изготовленной по золь-гель технологии с активацией красителем Exalite 377E фирмы Exciton в области 360-380 нм с эффективностью 1% при накачке излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм) [171]. Поэтому задача расширения круга стабильных и эффективно генерирующих в коротковолновом спектральном диапазоне красителей, хорошо совместимых с материалом активного элемента, представлялась весьма актуальной. С этой целью нами были исследованы свойства активных лазерных сред на основе модифицированного [169, 170] ПММА и растворов в этаноле синтезированных нами красителей **XIIIд** и **XVIв** для установления влияния на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики флуорофоров межмолекулярных взаимодействий, типа агрегатного состояния и полярности среды [148-150].

Как уже упоминалось выше, в малополярной матрице ПММА происходит коротковолновый сдвиг абсорбционного и эмиссионного максимумов, излучение накачки попадает для **XIIIд** в максимум длинноволновой полосы поглощения, тем самым обеспечиваются минимальные стоксовы потери. Для полимерного активного элемента это особенно важно, так как исключается возможный локальный перегрев в силу низкой теплопроводности матрицы.

Из табл. 9 (см ниже), в которой приведены результаты по лазерной активности исследованных соединений, следует, что при концентрации **XIIIд** 0.1 мМ/л к.п.д. генерации мало отличаются для этанольного раствора и допированного красителем ПММА элемента (25 % и 17.8 %, соответственно). При этой концентрации коэффициент поглощения излучения достаточно низок ($K_{308} \sim 5$ см⁻¹), поэтому в процессе генерации участвуют, наряду с поверхностными, и более глубокие слои образцов. С увеличением концентрации C до 1 мМ/л коэффициент поглощения излучения накачки тоже увеличивается, достигая величины 50 см⁻¹ и генерация осуществляется практически только в поверхностных слоях. Поэтому самой вероятной причиной падения эффективности генерации при этой концентрации флуорофора **XIIIд** в ПММА является недостаточная оптическая обработка поверхности.

Табл. 9. Результаты испытаний генерационной активности красителей XIIIд и XVIв в ПММА и этаноле при различных концентрациях С (мМ/л) [148, 149].

Краситель	Лазерная среда	С, мМ/л	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{ген}}$, нм	$\Delta\lambda_{\text{ген}}$, нм	к.п.д. ген., %	Ресурс $P_{0.5}$, Дж/см ³
XIIIд	ПММА	0.1	365	365	9	17.8	20±2
		1	367	365	6.6	17.5	84±8
	Этанол	0.1	373	373	6.5	25	26±2
		0.5	-	-	-	50	150±15
		1	-	-	-	38	175* ±17
XVIв	ПММА	1	467	465	23	1.7	20±2
		10	477	475	18	12.5	87±8
	Этанол	1	480	498	15	14	48±5
		2.5	-	-	-	25	250±25
		10	-	-	-	-	500* ±50

* Соответствует $\eta/\eta_0 = 0.8$, где η_0 – максимальный к.п.д.

Для красителя **XVIв** при накачке эксиплексным ХеСl-лазером в этаноле удалось достичь несколько меньшего к.п.д. генерации (25 %). Еще больше эффективность генерации снижалась при уменьшении концентрации до 1 мМ/л, что, по всей вероятности, связано с незначительным поглощением излучения накачки на этой длине волны. Действительно, при возбуждении этого образца лазером на красителе **XIIIд** ($\lambda_{\text{возб}} = 373$ нм) эффективность генерации увеличивалась до 20 % (коэффициент поглощения на этой длине волны в семь раз выше, чем при $\lambda_{\text{возб}} = 308$ нм).

Из данных табл. 9 явствует, что при концентрации 0.1 мМ/л ресурс работы красителя **XIIIд** в ПММА и этаноле примерно одинаков. С увеличением концентрации до 1 мМ/л ресурс работы **XIIIд** в этаноле пропорционально возрастает, в то время, как этот показатель для полимерной матрицы увеличивается в четыре раза. По всей видимости, излучение накачки вызывает фотолиз матрицы ПММА, имеющей заметное поглощение при 308 нм. Образующиеся продукты фотолитического разложения матрицы могут, в свою очередь, приводить к дополнительным разрушениям молекул флуорофора и снижению ресурса работы активной среды.

Примерно аналогичная зависимость наблюдается для ресурса работы при изменении концентрации красителя **XVIв** в активной среде. Напомним, что ресурс

работы активной среды $P_{0.5}$ – это энергия, которую вкачали в единицу объема активной среды до падения к.п.д. генерации в два раза. Величина ресурса характеризует фотостабильность активной среды, наряду с квантовым выходом фотораспада γ , рассчитанным по формуле $\gamma = N_{\Phi}/N^*$, где N_{Φ} – число молекул в единице объема активной среды, претерпевших фотопревращения, N^* – число возбужденных молекул. Число N_{Φ} оценивали по изменению интенсивности длинноволновой полосы поглощения при небольших дозах облучения (~ 0.3 МВт/см²), когда можно пренебречь влиянием поглощения продуктов фотолиза.

По результатам испытаний было показано, что **XIIIд** в этаноле более стабилен, чем в ПММА ($\gamma = 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$, соответственно); для красителя **XVIв** наблюдается обратная картина ($\gamma = 2 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-3} , соответственно). Во всех случаях к.п.д. генерации этанольных активных сред **XIIIд** и **XVIв** выше, чем полимерных.

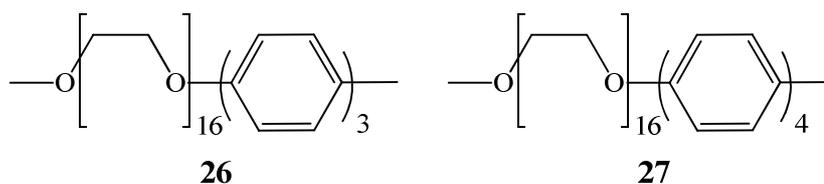
Как уже упоминалось выше, хорошие эксплуатационные характеристики синтезированных соединений **XIIIд** и **XVIв** (высокая эффективность генерации, совместимость с различными типами жидкостных и полимерных сред, достаточно большой ресурс и т.д.) послужили основанием для более глубокого изучения их оптофизических параметров с использованием предоставленных нами образцов.

Были детально исследованы изменения оптических свойств молекул этих соединений в мощных световых полях, влияние особенностей спонтанного излучения этих флуорофоров на развитие их вынужденного излучения; были изучены характеристики фотостабильности красителей с различающимися излучательными и фотохимическими свойствами в условиях нелинейного возбуждения в зависимости от параметров возбуждающего излучения (интенсивности и степени поляризации ХеС1 – лазера) и характера вторичного излучения исследуемых красителей (лазерное излучение, флуоресценция, свурхлюминесценция), обсуждены причины изменения эффективности фотопревращений, оценена средняя за импульс населенность возбужденного состояния и т.д. [156-166].

Кроме этих работ, с момента выполнения настоящего исследования [148-150] можно отметить появление новых публикаций, посвященных структурной

модификации пара-олигофениленов и связи спектрально-люминесцентных характеристик новых красителей с вариантами структурного изменения [172-198]. Работ, посвященных производным собственно *n*-терфенила и изучению их спектральных характеристик, также довольно много [174-180, 183-185, 187, 189-198]. Остановимся на наиболее интересных, на наш взгляд, публикациях.

Китайскими исследователями было предложено синтезировать производные *n*-олигофениленов, содержащие в пара-положении гибкие полиэтиленгликолевые цепочки из 16 звеньев [176].

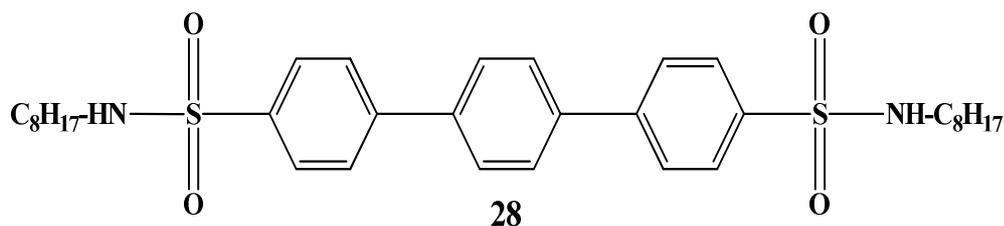


Синтезированные красители обладали хорошей растворимостью не только в органических растворителях (хлороформ, ТГФ, этилацетат), но и в воде ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ М/л). Растворы **26** и **27** интенсивно флуоресцировали в голубом спектральном диапазоне, однако, свечение водных растворов несколько слабее (авторами не приводятся данные о величинах квантовых выходов флуоресценции, экстинкции и т.д.). Коротковолновый сдвиг абсорбционных максимумов и смещение в красную область спектра максимумов флуоресценции, наряду с уменьшением интенсивности люминесценции, для водных растворов, в сравнении с растворами в органических средах, авторы объясняли образованием димеров и более сложных по организации агрегатов молекул синтезированных флуорофоров. Поэтому, по-видимому, и более сложная колебательная структура спектра флуоресценции *n*-кватерфенила **27** (табл. 10).

Табл. 10. Спектральные свойства *n*-олигофениленов **26** и **27** в ТГФ и воде.

Краситель	Растворитель	$\lambda_{\text{полл. макс.}}$, нм	$\lambda_{\text{фл. макс.}}$, нм
26	ТГФ	300	360
	Вода	293	370
27	ТГФ	308	370
	Вода	294	380, 401, 420, 442(пл.)

В работе [181] предложено ввести в состав молекулы *n*-терфенила (РТР) две *N*-*n*-октилсульфамидные группировки:



Синтезированное производное *n*-терфенила **28** имело следующие спектрально-люминесцентные характеристики (табл. 11):

Табл. 11. Оптикофизические характеристики *n*-терфенила (РТР) и соединения **28** в CH_2Cl_2

Краситель	$\lambda_{\text{полл макс}}^{\text{нм}}$	Коэффициент экстинкции, $\text{л}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$	$\lambda_{\text{фл макс}}^{\text{нм}}$	Кв. выход фл. Φ_{F}
РТР	280	38000	338	0.82
28	296	45000	360	0.83

В сравнении с *n*-терфенилом, его дериват **28** отличается длинноволновым смещением эмиссионного и абсорбционного максимумов, при этом несколько увеличивались квантовый выход флуоресценции и коэффициент экстинкции.

Новые производные *n*-терфенила леддерного (мостикового) типа – 6,12-дисилайнденофлуорены были синтезированы и охарактеризованы в работах [184, 185, 192]. Так, красители **29а-в** были получены в достаточно мягких условиях :

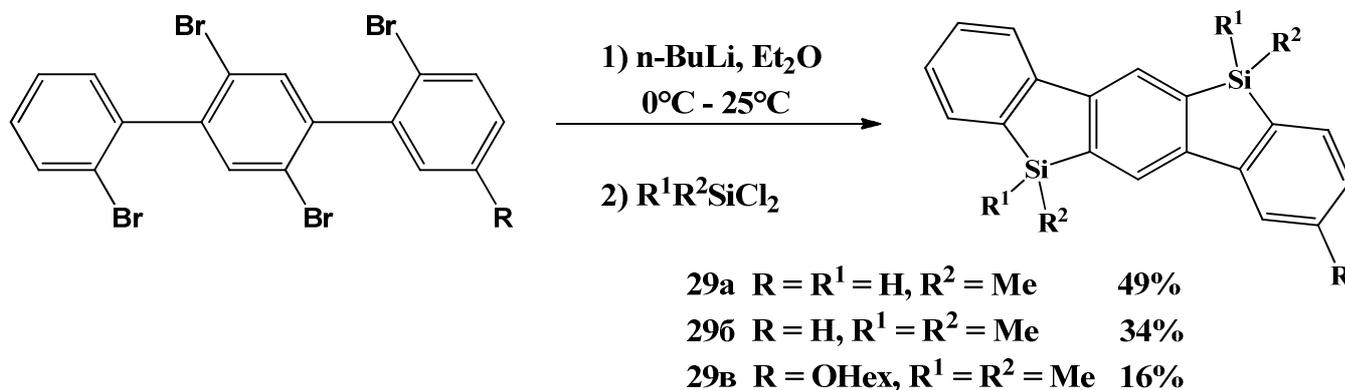
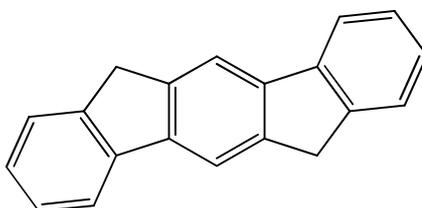


Рис. 24. Схема получения производных *n*-терфенила **29а-в** с двумя силильными мостиками.

Было проведено тетралитирование 2,2',5',2''-тетрабром-*n*-терфенила с последующим добавлением реакционной смеси к эфирному раствору

соответствующего дихлорсилана (рис.24) [185]. Синтезированные соединения **29а-в** обладали интенсивной коротковолновой флуоресценцией, однако, в сравнении с *n*-терфенилом (см. табл. 11), для всех соединений отмечен длинноволновый сдвиг максимумов поглощения и флуоресценции (табл. 12).

Введение кремниевых мостиков, хотя и приводит к образованию более жесткого молекулярного каркаса, что положительно сказывается на фотостойкости красителей, несколько снижает величину квантового выхода флуоресценции. Для сравнения приведены аналогичные свойства деривата *n*-терфенила **30**, синтезированного ранее [175]:



6,12-Дигидроиндено[1,2-*b*]флуорен **30**

Табл. 12. Физико-химические свойства новых инденофлуоренов **29а-в** и **30**

Краситель	Т.пл., °С	$\lambda_{\text{ПОГЛ. МАКС}}$, нм*	Log ϵ	$\lambda_{\text{ФЛ. МАКС}}$, нм	Кв.выход фл. Φ_F
29а	231-233	324	4.30	389	0.50
29б	203-205	322	4.25	370, 384	0.45
29в	146-148	327	4.50	387	0.51
30	300-302	333	4.83	340, 356	0.73

- Спектрально-люминесцентные характеристики приведены для растворов в хлористом метиле.

Другой, более синтетически трудоемкий подход к синтезу леддерных кремнийсодержащих производных *n*-терфенила был реализован в появившейся даже несколько ранее публикации [185] работе японских исследователей [184].

Был получен ряд новых силафлуоренов реакцией циклоприсоединения кремнийсодержащих дифенилацетиленов с алкинами в присутствии иридий-фосфинового катализатора. Так, наиболее интересный с точки зрения оптофизических параметров краситель **32** (2,3,8,9-тетракис(метоксиметил)-6,6,12,12-тетраметил-1,4,7,10-тетрафенил-6,12-дисилайндено[1,2-*b*]флуорен) был получен при длительном нагревании в дибутиловом эфире тетраина **31** с 4

эквивалентами 1,4-диметоксибут-2-ина в присутствии каталитических количеств сложного катализатора (трифенилфосфин с комплексом иридия с циклоокта-1,5-диеном (cod)) (рис. 25).

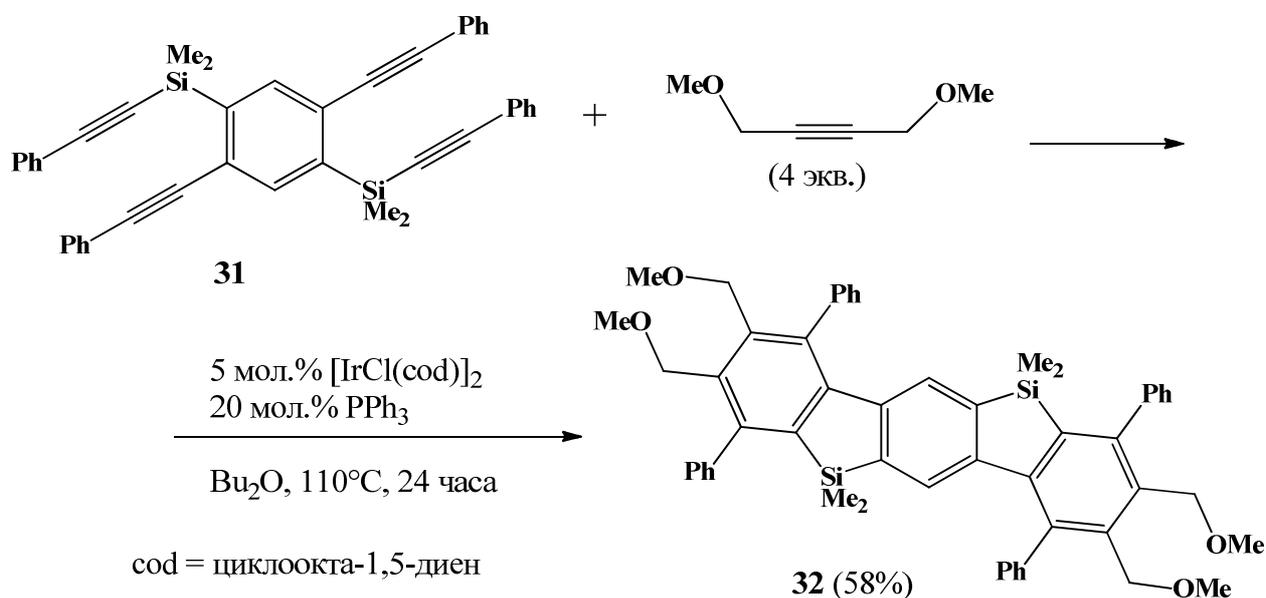
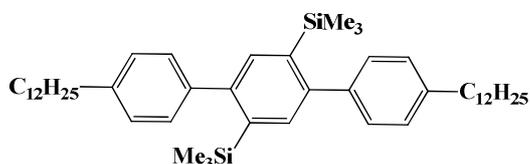


Рис. 25. Схема получения мостикового кремниевого деривата *n*-терфенила.

Для красителя **32**, в сравнении с *p*-терфенилом, наблюдается сдвиг в красную спектральную область как абсорбционного, так и эмиссионного максимумов: $\lambda_{\text{абс}}^{\text{полл}}$ 362 нм, $\log \varepsilon$ 4.77 (в CHCl_3); $\lambda_{\text{эмис}}^{\text{полл}}$ 396 нм (в циклогексане). Примечательно, что новый мостиковый силафлуорен **32** обладает очень высоким квантовым выходом флуоресценции ($\Phi_F = 0.91$) и довольно низкой (64 °C) температурой плавления, что позволяет предполагать его повышенную растворимость и в других органических растворителях, по аналогии с вышеописанными исследованными нами ранее красителями **XIIIa-d** и **XV**.

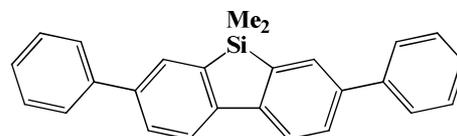
По-видимому, краситель **32** удачно подходит для формирования жидкостных и полимерных активных сред с накачкой 3 гармоникой Nd-YAG – лазера (355 нм), особенно для кремнийсодержащих растворителей типа разработанной нами ДМДИОС [диметилди(изо-амилокси)силана], в которых **XIIIв-d** и **XV** хорошо растворимы и генерируют лазерное излучение с высокой эффективностью, превышающую таковую у незамещенного *n*-терфенила.

При использовании малополярных (особенно кремнийсодержащих) сред активного элемента лазеров на красителях несомненный интерес представляют замещенный *p*-терфенил **33** [183] и мостиковый пара-кватерфенил **34** [186].



1,4-Ди(триметилсилил)-2,5-ди(4'-
-*n*-додецил)фенилбензол **33**

Т. пл. 93-95 °С



2,7-Дифенил-9-силафлуорен **34**

Т. пл. 241.8-242.7 °С

По спектральным характеристикам краситель **34** хорошо подходит в качестве лазерного красителя при накачке эксимерным или эксиплексным лазерами ($\lambda_{\text{погл макс}}$ 316 нм, ϵ 43400 л·М⁻¹·см⁻¹, $\lambda_{\text{фл макс}}$ 379 нм, квантовый выход флуоресценции Φ_F равен 0.72 (измерения в циклогексане) [186].

Кремнийсодержащие производные пара-терфенила и других олигофениленов описаны еще в нескольких работах [187, 190-192], однако, их спектрально-люминесцентные характеристики уступают таковым у *n*-терфенила, либо вообще не указаны. Для фосфорных аналогов кремнийсодержащих *n*-олигофениленов леддерного типа – фосфафлуоренов также отмечена более низкая эффективность люминесценции, в сравнении с *p*-терфенилом [188]. По мнению авторов [188], это объясняется уменьшением копланарности молекул фосфафлуоренов в возбужденном состоянии в силу структурных особенностей их молекулярного каркаса, включающего тетраэдрический атом фосфора. Синтезирован ряд дифосфонатных производных *p*-терфенила с выраженной ингибирующей активностью пролиферации раковых клеток; некоторые из соединений перспективны в качестве лекарственных средств иммунотерапевтического действия [193]. Авторами [195] получена серия фосфорилированных полиариленовых структур, в том числе синтезированный нами ранее дифосфонат терфенила **XV**; по результатам

испытаний эти соединения обладают протонной проводимостью и очень перспективны для создания топливных элементов нового поколения.

Особого внимания, на наш взгляд, заслуживает появившаяся недавно работа китайских исследователей [198], посвященная синтезу и спектрально-люминесцентным свойствам новых дериватов *n*-терфенила **36** и **37а-з**:

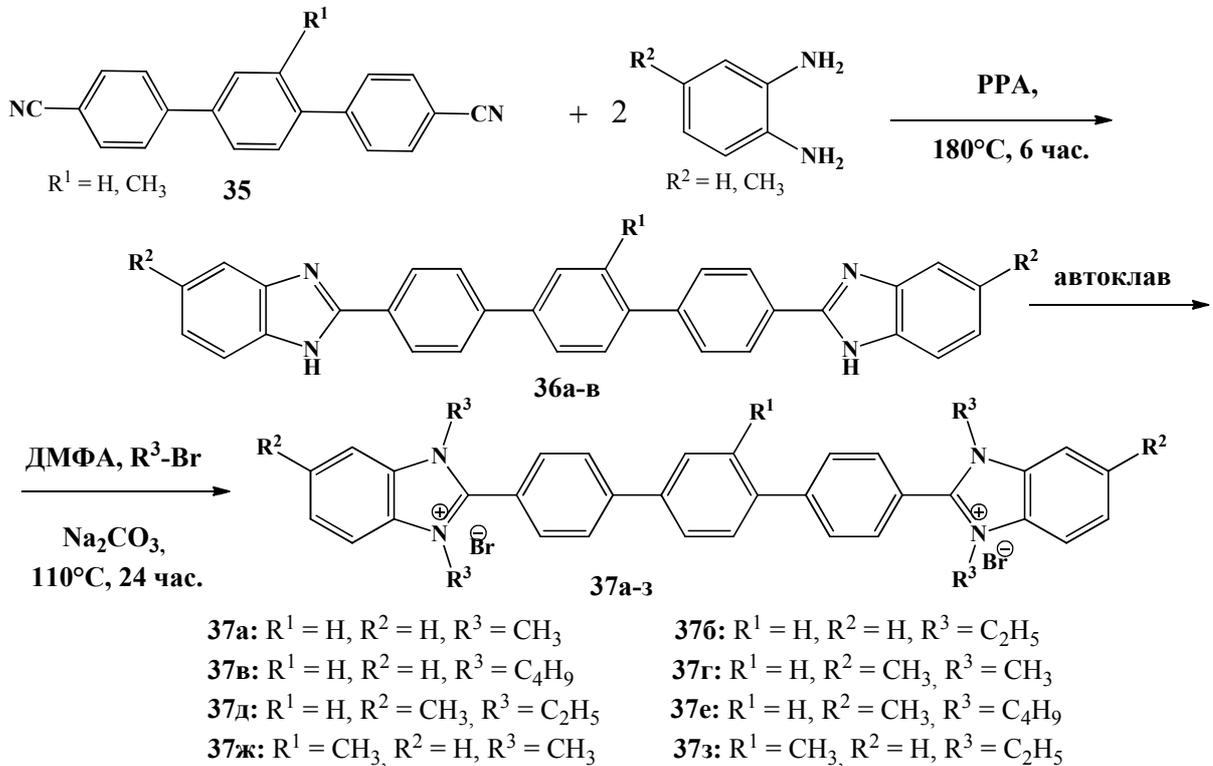


Рис. 26. Схема получения бис-бензимидазольных производных *n*-терфенила **36** и четвертичных солей на их основе **37а-з**.

Появившиеся ранее публикации тех же авторов [196, 197] о синтезе новых производных *n*-терфенила типа **36** вызвали только вежливый интерес, так как синтезированные красители, хотя и обладали оптофизическими характеристиками, сравнимыми с *n*-терфенилом, отличались повышенной термостабильностью (температура разложения $> 346^\circ\text{C}$), однако, заметно растворялись лишь в ДМФА.

Совершенно драматически ситуация изменилась после алкилирования соединений **36** различными алкилбромидами (рис. 26). Кватернизация красителей **36** осуществлялась в автоклаве с использованием избытка бромистого алкила в присутствии соды в растворе ДМФА [198]. Полученные кристаллы четвертичных солей **37а-з** имели максимумы поглощения в области 290-315 нм, высокие

коэффициенты молярного поглощения ($48000-66700 \text{ л}\cdot\text{М}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$) и максимумы флуоресценции в спектральном диапазоне 397-400 нм (.табл. 13).

Таблица 13. Физико-химические свойства производных *n*-терфенила **37а-з**.

Краситель	Растворимость (25°C, мг/мл)			Т.пл., °C	Выход, %	ϵ^* , л/М·см	$\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ нм	$\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$, нм (пленка)	Кв. выход фл. Φ_F^{**}
	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₂ Cl ₂							
37а	19.7	129.5	17.2	371-373	85	62000	312	397	440	0.81
37б	9.2	132.1	98.6	267-269	82	60800	305	397	426	0.75
37в	5.0	141.4	162.3	304-306	64	60500	308	397	421	0.77
37г	16.5	117.9	19.7	352-353	88	66700	315	397	441	0.68
37д	7.6	126.0	112.0	269-271	83	65100	307	397	427	0.72
37е	6.4	118.6	177.8	285-287	67	63200	304	397	420	0.78
37ж	17.3	135.5	22.3	263-265	89	47800	299	399	438	0.65
37з	5.8	148.7	106.1	266-268	81	48000	290	400	423	0.71

* Спектрально-люминесцентные характеристики приведены для водных растворов соединений **37а-з**; ** в качестве стандарта использован раствор 9,10-дифенилантрацена в циклогексане ($\Phi_F = 0.90$)

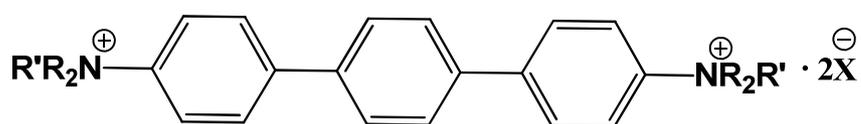
Примечателен значительный сдвиг эмиссионных максимумов в пленках соединений **37**, в сравнении с максимумами флуоресценции их в растворах, что, несомненно, указывает на возрастающую роль межмолекулярных взаимодействий. Все полученные соединения, как специально отмечают авторы, хорошо растворимы в метаноле, достаточно хорошая растворимость этих красителей в CHCl₃, CH₂Cl₂, ТГФ, диоксане, ацетонитриле. Особенно примечательно, что синтезированные флуорофоры заметно растворяются в воде с сохранением высоких оптофизических показателей (табл. 13).

Из данных табл. 13 следует, что размер N-алкильной цепочки практически не сказывается на положении эмиссионного максимума, но квантовый выход флуоресценции растет с увеличением длины алкильного радикала в органических растворителях с одновременным увеличением растворимости. В воде краситель **37**

с длинноцепочечными N-алкильными заместителями растворимы в несколько раз хуже, чем соответствующие флуорофоры с N-метильными заместителями.

Красители **37а-з** представляются весьма перспективными соединениями из-за их потенциального использования в качестве коротковолновых эмиттеров в органических светоизлучающих диодах (OLED), а также как лазерные красители УФ и ближнего видимого диапазонов.

Открытым остается вопрос о токсичности синтезированных веществ, тем более что вопрос этот вполне закономерен, если вспомнить историю структурно близких красителям **37** – 4,4'-бис-четвертичных аммониевых солей на основе бис-диалкиламино-*n*-терфенила **38** [199, 200]

**38**

R = Me, Et, Pr R' = Me, Et, Pr
RR = пирролидинил X = Cl, Br, I, PhSO₃

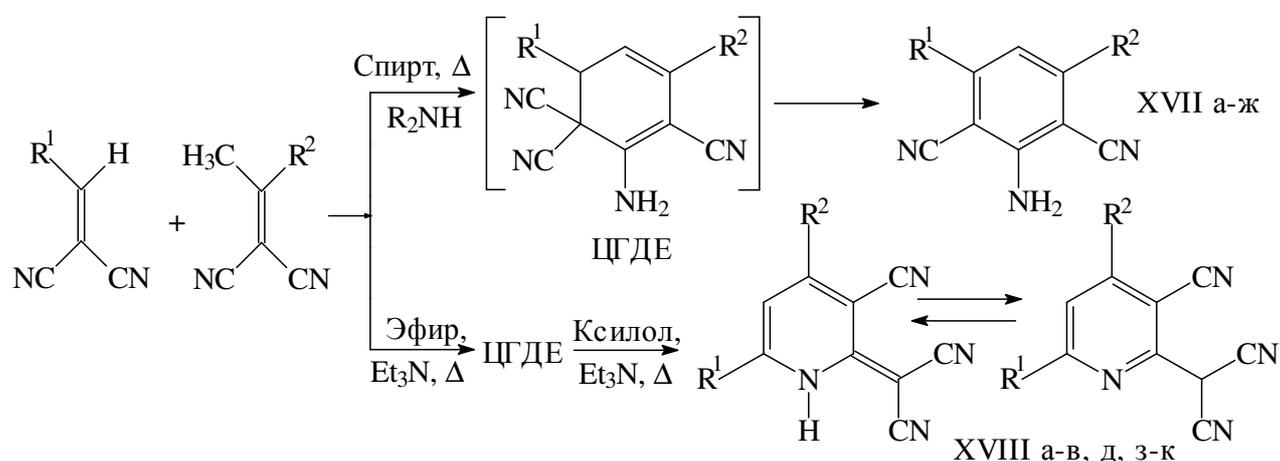
Красители **38** обладали хорошей растворимостью в различных органических растворителях и воде, причем растворы интенсивно флуоресцировали в ближней видимой части спектра. Однако, все исследования фотофизических параметров новых коротковолновых красителей были свернуты, когда обнаружилось, что соединения **38** являются нервнопаралитическими ядами и обладают кураре-подобным действием [200-202].

Но именно такие необычные свойства синтезированных соединений обусловили их широкое применение в качестве миорелаксантов для расслабления мышечных тканей при хирургических операциях и в травматологии (препарат теркуроний) [203, 204]. Хочется надеяться, что для новых красителей **37** будет уготована судьба новых эффективных люминофоров, а не медицинских средств.

Отметим, кстати, что для красителя **XIIIд** установлены параметры острой токсичности, позволяющие отнести его, как и *n*-терфенил, к веществам малотоксичным (LD₅₀ = 10500 ± 300 мг/кг, крысы).

3. Синтез, оптофизические характеристики и аспекты практического применения 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов и 3-циано-2-дицианометил - 4,6 - диарилпиридинов.

С целью поиска новых люминесцирующих соединений и исследования их оптофизических характеристик нами был изучен ряд продуктов циклизации непредельных производных малонодинитрила, замещенных арильными или гетарильными заместителями [205]. Исследования в этом направлении были инициированы в группе канд. хим. наук Абраменко Ю.Т., который принимал участие в разработке удобного способа синтеза подобных соединений [206, 207]. Синтез соединений был осуществлен по схеме на рис. 27.



а) $R^1 = R^2 = Ph$, б) $R^1 = Ph$, $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$, в) $R^1 = Ph$, $R^2 = 4-FC_6H_4$,

г) $R^1 = 4-CH_3C_6H_4$, $R^2 = 4-BrC_6H_4$, д) $R^1 = Ph$, $R^2 = \alpha$ -нафтил,

е) $R^1 = Ph$, $R^2 = \alpha$ -фурил, ж) $R^1 = Ph$, $R^2 = \alpha$ -тиенил.

Рис.27. Схема синтеза дицианоанилинов XVII и цианометилендигидропиридинов XVIII

Как было показано [205,206], на первой стадии образуется продукт присоединения реакционноспособной метиленовой группы 2-арил-1,1-дицианопропена к активированной С-С – связи арилиденмалонодинитрила, затем аддукт Михаэля циклизуется по Торпу с последующей ароматизацией и получением целевых соединений XVII а-ж.

При ароматизации замещенных циклогексадиенов (ЦГДЕ) при изменении условий реакции можно осуществить их рециклизацию в пиридины XVIII, протекающую через несколько электроциклических превращений, сопровождающихся раскрытием цикла по связи $C^5 - C^6$ и образованием гексатриенов, которые при кратковременном кипячении в толуоле в присутствии триэтиламина превращались в соединения типа XVIII [205,206]. Можно было ожидать, что синтезированные вещества с развернутой системой сопряжения могут обладать флуоресцентными свойствами.

Действительно, в отличие от незамещенных цианоанилинов, излучающих в УФ спектральном диапазоне [208,209], расширение систем сопряженных связей привело к тому, что красители XVII люминесцируют в сине-фиолетовой спектральной области. В случае соединений XVIII, в сравнении с интенсивно флуоресцирующими 3-циано-4,6-диарил-2-пиридонами [210], происходила фактическая потеря люминесцентных свойств, что, по-видимому, связано со сдвигом таутомерного равновесия в сторону 2-дицианометил-3-циано-4,6-диарилпиридинов (см. далее). По причине отсутствия флуоресцентных свойств у соединений XVIII, электронные спектры и люминесцентные характеристики изучались на примере красителей типа XVII- замещенных дицианоанилинов. Цианоанилины являются интересными объектами для изучения донорно-акцепторных взаимодействий в молекуле, особенно в орто-изомерах. Нитрильная группа занимает небольшой объем в пространстве, не образует водородных связей с орто-аминогруппой [211] и, таким образом, взаимодействие осуществляется лишь по цепи сопряжения..

Нами были исследованы ИК спектры соединений XVIIa-ж и XVIIIa-в,д в вазелиновом масле в области валентных колебаний нитрильной и аминогрупп. Смещения частоты колебаний нитрильной группы $\Delta\nu_{C\equiv N}$ в замещенных бензонитрилах, как правило, невелики, и влияния заместителей в орто-и пара –положениях на $\Delta\nu_{C\equiv N}$ во многих случаях очень близки [212]. В исследуемых заме-

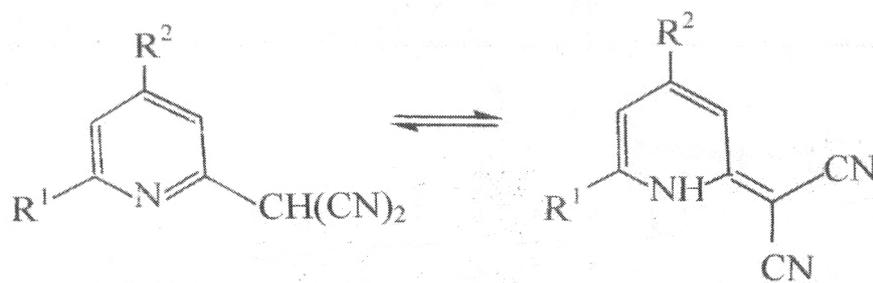
щенных цианоанилинах XVIIб,в,д-ж влияние несимметричного замещения приводит лишь к уширению полосы нитрильной группы в области 2200 см^{-1} . В то же время для XVIIг наблюдаются в этой области две хорошо разрешенные полосы (табл. 14), что свидетельствует о различном влиянии п-бромфенильного заместителя в орто- и пара- положениях.

Таблица 14. Данные ИК спектров 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов XVIIа-ж в вазелиновом масле

Соединение	Колебания нитрильных групп $\nu, \text{см}^{-1}$	Колебания аминогруппы $\nu, \text{см}^{-1}$		
		I полоса	II полоса	III полоса
XVIIа	2215	3473	3370	3237
XVIIб	2217	3476	3367	3240
XVIIв	2217	3470	3365	3242
XVIIг	2210, 2220	3462	3365	3240
XVIIд	2219	3487	3385	3245
XVIIе	2214	3472	3380	3230
XVIIж	2215	3472	3381	3231

В области валентных колебаний аминогруппы для соединений XVIIа-ж наблюдаются две сильные полосы при 3370 см^{-1} и 3470 см^{-1} , которые относятся, соответственно, к симметричным и антисимметричным колебаниям аминогруппы. Наличие третьей слабой полосы в районе 3200 см^{-1} связывают обычно с образованием ассоциатов [212]

Для 2-дицианометил-4,6-диарилпиридинов XVIII возможно существование двух таутомерных форм (см ниже) :



В ИК спектрах только в случае XVIIIб ($R^1 = C_6H_5$, $R^2 = 4-CH_3C_6H_4$) наблюдается полоса поглощения при 3350 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям NH-группы. В ИК спектрах же остальных производных типа XVIII присутствуют лишь широкие полосы поглощения в области $3250-3220\text{ см}^{-1}$, которые трудно однозначно отнести к валентным колебаниям NH-группы.

В спектрах КР соединений XVIII в области валентных колебаний цианогрупп наблюдаются следующие линии (см^{-1}): 2260 ср. (широкая), 2220 ср, 2204 ср, 2175 с (везде с - сильная, ср. - средняя, отражают относительную интенсивность линий). Частота при 2260 см^{-1} находится в области поглощения несопряженных цианогрупп. Число линий сопряженных цианогрупп свидетельствует о том, что соединения XVIII кристаллизуются в виде двух форм: пиридина и дигидропиридина, одна из которых может преобладать. В растворах (диметилформамиде, ацетоне, диметилсульфоксиде) соединения XVIII существуют в таутомерной форме пиридина, о чем свидетельствуют снижение частот валентных колебаний цианогрупп, исчезновение поглощения в области валентных колебаний NH-группы и потеря флуоресцентных свойств.

В электронных спектрах поглощения соединений XVII отмечен ряд интенсивных полос в УФ области спектра (рис. 28, 29). Для XVII г-д максимумы длинноволновых полос лежат в области 360-365 нм; имеется также система плохо разрешенных полос в области 250-300 нм. Для XVIIе-ж соответствующие полосы сдвинуты батохромно (рис. 29).

Для всех соединений при переходе от малополярного ($\epsilon \approx 2$) ДМДИОС к толуолу и еще более полярному этанолу ($\epsilon = 25,7$) положение полос практически не изменяется (батохромный сдвиг 1-5 нм) (табл. 15); интенсивность увеличивается

при этом на 30-35 %. Все указанные полосы принадлежат π - π^* переходам. По аналогии с орто-цианоанилинами длинноволновые полосы следует отнести к переходу с переносом заряда (ПЗ) – ${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ переход, поляризованный вдоль длинной оси молекулы.

Таблица 15. Спектрально-люминесцентные свойства замещенных дицианоанилинов в растворителях различной полярности

XVII	Поглощение λ_{\max} , нм			Флуоресценция λ_{\max} , нм			Кв.выход флуор. (этанол) *
	этанол	толуол	ДМДИОС	этанол	толуол	ДМДИОС	
а	365	363	360	430	420	400	0.30
б	365	362	360	430	420	400	0.35
в	365	363	360	430	420	400	0.37
г	365	363	360	432	421	401	0.07
д	365	363	360	440	429	405	0.40
е	369	364	362	436	430	410	0.32
ж	370	365	362	437	431	410	0.05

* Квантовый выход флуоресценции измерен относительным методом; в качестве стандарта использовался 3-аминофталимид

Соответствующий переход в орто-цианоанилине проявляется при $\lambda_{\max} = 325$ нм [208], в 2,3-дицианоанилине – при $\lambda_{\max} = 345$ нм [210]. Полоса ПЗ, принадлежащая ${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ переходу (поляризация вдоль короткой оси), проявляется, по-видимому, в виде плеча при $\lambda_{\max} = 285$ нм; соответствующая полоса в о-цианоанилине имеет $\lambda_{\max} = 250$ нм [207]. Полосы в области 250-260 нм принадлежат переходам, локализованным в бензольных кольцах. Для XVIIе полосы ПЗ сдвинуты батохромно и отчетливо разрешены: $\lambda_{\max} = 284$ нм (${}^1A \rightarrow {}^1L_a$ переход); $\lambda_{\max} = 330$ нм (${}^1A \rightarrow {}^1L_b$ переход) (рис. 29).

Соединения XVIIа-ж обладают фиолетово-голубой флуоресценцией в растворах при комнатной температуре, а в твердых матрицах при 77^0 К также и фосфоресценцией. Максимумы флуоресценции для XVIIа-д находятся в области 400-405 нм - в ДМДИОС, 420 – 425 нм - в толуоле и при 430-440 нм - в этаноле.

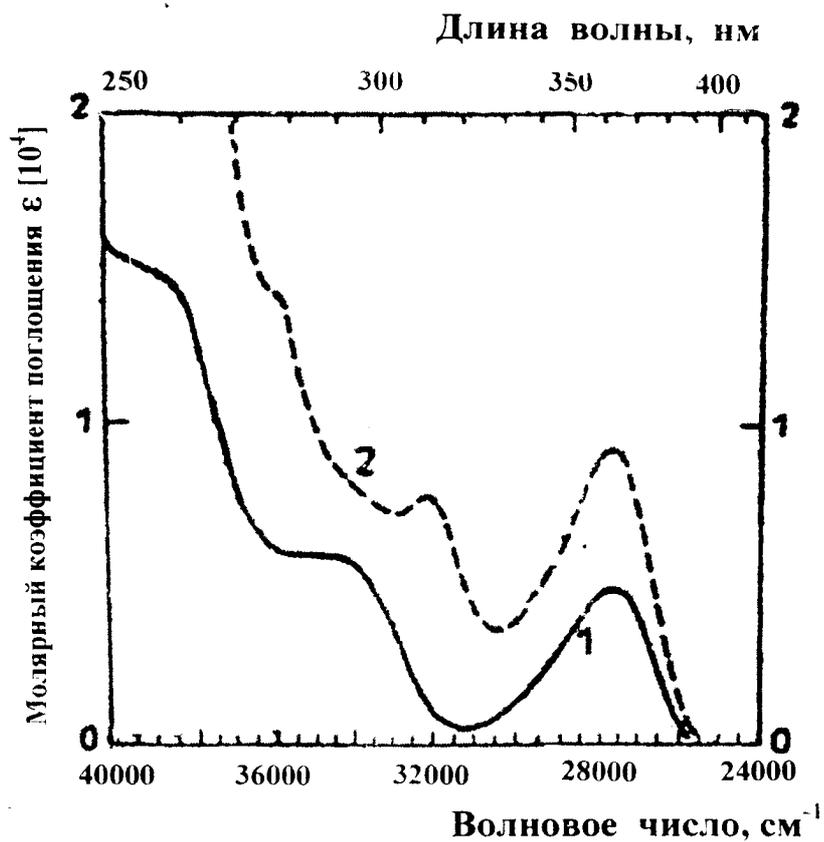


Рис. 28. Спектры поглощения дицианоанилинов XVIIa (1) и XVIId (2) в диметилди(изо-амилокси)силане (ДМДИОС) при 25°C

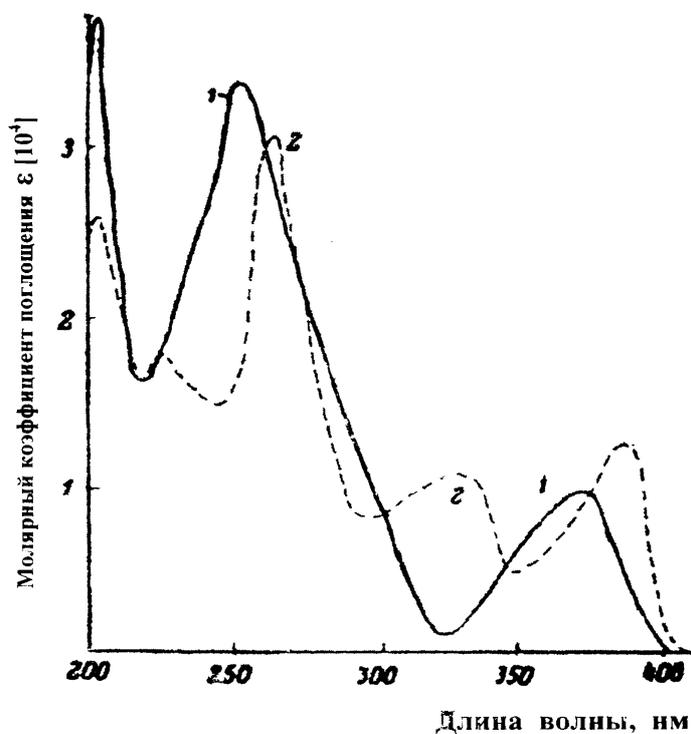


Рис. 29. Спектры поглощения в этаноле при 25° дицианоанилинов XVIIa (1) и XVIIe (2)

Для XVIIe, ж имеет место небольшой батофлорный эффект (~10 нм). Для XVIIa-в, д, е квантовый выход флуоресценции во всех исследованных растворителях при комнатной температуре составлял $\Phi_f = 0,3 - 0,4$. Для XVIIг, ж наблюдается резкое уменьшение интенсивности свечения ($\Phi_f < 0,1$).

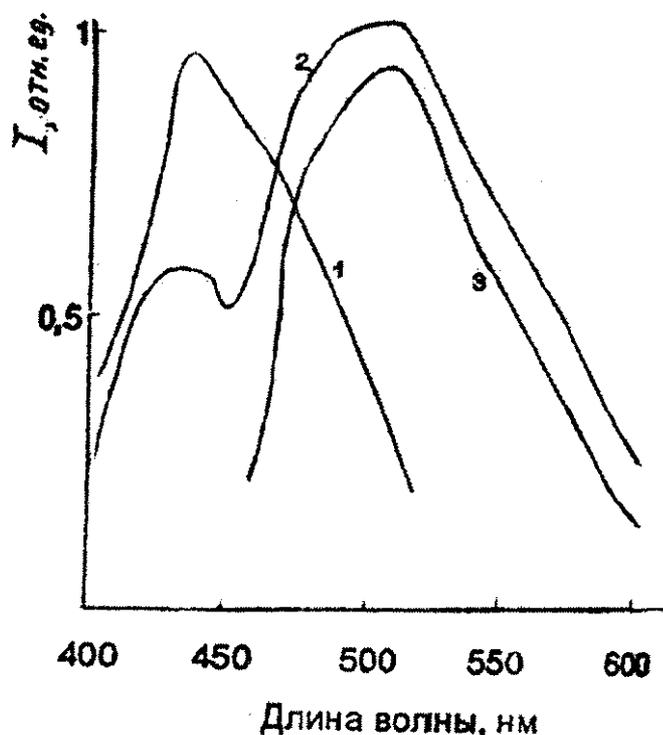


Рис. 30. Спектры люминесценции соединения XVIIa в этаноле. Спектры флуоресценции (2) и фосфоресценции (3) при 298° К (1) и 77°К (2,3).

Этот эффект связан с наличием тяжелых атомов в молекулах, увеличивающих скорость $S^* \rightarrow T$ -конверсии, в результате чего уменьшается квантовый выход флуоресценции [72, 73]. Соотношение $\frac{\Phi(\text{фосф})}{\Phi(\text{фл})}$ для XVIIг увеличивается на порядок в сравнении с XVIIa (табл. 16), что также свидетельствует об увеличении вероятности заселения триплетного фосфоресцентного состояния [79, 212]. Введение тяжелого атома в молекулу соединений XVII приводит не только к увеличению скорости интеркомбинационной конверсии и, тем самым, к увеличению заселенности триплетного состояния, но и к увеличению константы скорости фосфоресценции, о чем свидетельствует резкое уменьшение времени жизни фосфоресценции XVIIг (см. табл. 16) [79, 213].

Таблица 16. Люминесцентные свойства дицианоанилинов в EtOH при 77°K

Соединения	$\lambda_{\text{макс}}$ (фл), нм	$\lambda_{\text{макс}}$ (фосф), нм	τ (фосф), с	$\frac{\phi(\text{фосф})}{\phi(\text{фл})}$
XVIIa	430	510	2.6	2
XVIIг	435	512	0.22	20
Орто-циано-анилин*	362	400	3.65	0.31

*Данные работы [208].

Таким образом, в замещенных цианоанилинах XVIIa-ж π -электронные системы арильных заместителей сопряжены с бензольным кольцом; сопряжение усиливается за счет донорно-акцепторного взаимодействия с двумя нитрильными группами. Об этом свидетельствуют батохромный и батофлорный эффекты в спектрах поглощения и люминесценции, а также данные ИК спектров. С другой стороны, увеличение системы сопряженных связей в XVII не привело к значительному возрастанию квантового выхода флуоресценции (ср. [208]), как это наблюдается для некоторых люминофоров [13], по-видимому, за счет безызлучательной дезактивации, связанной с вращением арильных групп. Для соединений XVII наблюдается, кроме того, увеличение вклада фосфоресценции в общий процесс излучения по отношению к орто-цианоанилину (табл. 16).

Следует отметить перспективность изучения замещенных орто-аминонитрилов как органических люминофоров, учитывая, что некоторые представители этого класса нашли практическое применение [13]. Легкость их получения и возможности варьирования структуры позволяют найти соединения с практически полезными свойствами. Вполне закономерно, что за время, прошедшее после выполнения настоящего исследования, опубликована целая серия работ, посвященных оптическим характеристикам различных типов дицианоанилинов [214-225], среди которых найдены и эффективно люминесцирующие соединения [214, 217, 218, 225].

Наиболее близка по тематике вышедшая спустя три года после нашей публикации работа [214], в которой были изучены спектрально-люминесцентные характеристики 3,5-диариланилинов, 3,5-диарил-2,6-дицианоанилинов (в том числе исследованных нами ранее XVIIа, д) и их 4-метилированных производных в трех растворителях (циклогексане, метаноле и ацетонитриле). Трактовка выявленных авторами [214] закономерностей в изменениях спектральных свойств красителей в зависимости от структуры заместителей и полярности растворителя совпадают, в целом, с предложенной нами в настоящей работе.

В ходе проведения дальнейшего изучения исследованных нами красителей XVII и XVIII и поисков возможностей их практического применения было установлено, что они обладают свойствами светочувствительных компонентов в вакуумных фотолитографических процессах [227], которые в настоящее время находят применение в электронной промышленности для получения защитных рельефов при изготовлении микросхем и плат печатного монтажа, селективных покрытий печатных кабелей и т. д. Светочувствительные материалы, применяемые в фотолитографии для образования рельефного покрытия определенной конфигурации и защиты поверхности подложки от действия травящих веществ, обычно называют фоторезистами.

Светочувствительное вещество при экспонировании претерпевает ряд фотохимических превращений (например, фотополимеризуется или структурируется); при этом чувствительный к свету компонент закрепляется на экспонированном участке и не удаляется при последующем проявлении (визуализации) под действием органических растворителей, растворов щелочей (негативные фоторезисты) [227].

Для получения защитных покрытий определенной конфигурации помимо фоторезистов используют материалы, чувствительные к воздействию пучка электронов с энергией 10-50 кэВ (электронорезисты), рентгеновского излучения с $\lambda=0.2-0.5$ нм (рентгенорезисты) или ионов легких элементов (H^+ , He^+ , Ar^+ , O^+) с энергией более 50 кэВ [228, 229]. В случае положительных фоторезистов при

проявлении (визуализации) скрытого изображения фоторезист переходит в растворимое состояние и легко удаляется с экспонированного участка.

Среди негативных фоторезистов получили широкое распространение гомо- и сополимеры производных акриловой кислоты, бутадиена, стирола [230, 231]. Для негативных фоторезистов с «сухим» способом нанесения (напыление, возгонка) известно использование пара - и мета-диэтилбензолов [232], хлорированных фталоцианинов [233]. Недостатками известных соединений являются их недостаточные технологичность и равномерность покрытия, низкая адгезия светочувствительного слоя и защитного рельефа на его основе к подложке печатной платы, приводящее к браку изделий на стадии фотолитографического процесса, сравнительно высокая плотность дефектов (~ 4 дефекта на 1 см²) и низкая разрешающая способность (на пленках 0.3-5 мкм) [229-232].

Наиболее интересные результаты были получены нами на нафтильном производном XVIIд и галоидированных соединениях XVIIв,г и XVIIIв,г. Для детальной проработки производных XVIII были синтезированы по общему методу [206] несколько не описанных ранее соединений XVIII (табл. 17) :

При проведении экспериментов в вакууме ($1 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт.ст.) методом сублимации при температуре испарителя 155-175°C на соответствующую подложку (см. табл. 18 и экспериментальную часть) наносили зеркальный слой светочувствительного вещества определенной толщины. После засветки полученного слоя ртутной лампой в течение 3-5 минут (доза $S = 0.4-0.7$ Дж/см²) засвеченный образец проявляли, погружая 2-4 раза в толуол или смесь толуола с бензолом, в результате чего незасвеченные участки вымывались, а засвеченные - оставались на подложке.

После высушивания получали на подложке рельеф, соответствующий негативному изображению маски с размером элементов ~2 мкм. После этого рельефное негативное изображение маски подвергали на воздухе воздействию излучения ртутной лампы в течение 10 минут (задубливание светом).

Таблица 17. Физико-химические характеристики новых 2-дицианометил - 3-циано -4,6- диарилпиридинов XVIII д, з-к

Соединение	R ¹	R ²	Брутто-формула	T _{пл.} , °C (AcOH)	Выход, %	Найд., N (%)	Выч., N (%)
XVIII д	C ₆ H ₅	1-нафтил	C ₂₅ H ₁₄ N ₄	240-241	51	14.98	15.12
XVIII з	C ₆ H ₅	3-Br-C ₆ H ₄	C ₂₁ H ₁₁ BrN ₄	214-215	50	13.88	14.02
XVIII и	C ₆ H ₅	3-I-C ₆ H ₄	C ₂₁ H ₁₁ IN ₄	160-161	56	12.03	12.25
XVIII к	C ₆ H ₅	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	C ₂₁ H ₁₁ Cl ₂ N ₄	165-166	56	13.97	14.08

Затем на рельеф воздействовали фреоновой плазмой, при этом относительная скорость его съема V (селективность по отношению к слоям подложки) составляла ≈ 1 (табл. 18). В случае полностью «сухого» вакуумного цикла (нанесение, экспонирование, проявление и травление) экспонированный образец нагревали в вакууме $3 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. до температуры сублимации 155 °C, соответствующей процессу получения исходного слоя. При этом незасвеченные участки пленки испарялись в течение 1-3 минут, а засвеченные участки оставались на подложке, приобретали желто-коричневую окраску и формировали прочное рельефное изображение маски с размером элементов ≈ 1 мкм. Полученный таким способом рельеф подвергали действию фреоновой плазмы. Как видно из примеров конкретного выполнения, исследованные соединения типа XVIII могут быть использованы не только при низких температурах, но и при комнатных, обладают хорошей адгезией к различным подложкам, наносятся в вакууме с образованием зеркальных и однородных по толщине (разброс 1-2 %) слоев. Достигнуто хорошее разрешение 1-2 мкм на образцах различной толщины (0.5 - 1 мкм), показана возможность осуществления полностью «сухого» вакуумного цикла.

Таблица 18. Результаты испытаний соединений XVIII в качестве негативных вакуумных фоторезистов.

№ п.п.*	Соединения	Подложка	Т. подл., °С	T _{субл.} , °С	Слой, мкм	Доза S Дж/см ²	R**	V**
1	XVIII б-д, з-к	Si	-20	165	1	0.7	2	1
2	XVIII б, в, д, з-к	Al на стекле	+20	175	1	0.7	2	1
3	XVIII б, в, д, з-к	стекло	-70	155	0.5	0.4	1	1

*№ 1,2 – вакуумное нанесение, жидкостное проявление;

№ 3 – полностью «сухой» вакуумный цикл

** R - разрешение, не менее (мкм) ; V- скорость съема рельефа (отн. ед.)

Слои соединений XVIII, полученные возгонкой в вакууме, зеркальны по внешнему виду, имеют аморфную структуру и характеризуются дефектностью 2 дефекта на см². Таким образом, светочувствительные соединения XVIII, в сравнении с известными, являются более технологичными, характеризуются меньшей дефектностью, лучшей разрешающей способностью.

Предпринятое нами исследование по поиску новых типов фоторезистов осуществлялось в тесном сотрудничестве с научными сотрудниками Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (Черноголовка). Материалы исследования послужили толчком для дальнейшего, более детального исследования продуктов превращений циклических аминитрилов (в том числе красителей XVIII) в качестве светочувствительных материалов для литографических и голографических процессов и широко используются в настоящее время в электронно-оптических технологиях [234-236].

4. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства фосфорилированных производных 4-амино-N-фенилнафталимида.

На следующем этапе работы мы обратились [237] к изучению синтеза и спектрально-люминесцентных характеристик новых флуоресцирующих фосфорсодержащих производных хорошо известного люминесцентного красителя для зелёного спектрального диапазона – 4-амино-N-фенилнафталимида (АФНИ) [13, 238, 239]. В качестве эффективного флуорофора зеленого свечения описан также 4-амино-N-(*n*-оксифенил)нафталимид (АОФНИ) [240].

Создание стабильных органолюминофоров, излучающих в определённой области спектра, является важной научной и практической задачей [13]. В ряде случаев стабилизация и изменение спектральных свойств достигается введением в молекулу красителя фосфорсодержащей группировки [241-244].

С целью изучения влияния различных фосфорсодержащих фрагментов на систему сопряжения в молекулах указанных выше аминафталимидов и поиска способов их термо- и фотостабилизации были синтезированы фосфорилированные производные этих люминофоров.

Восстановлением *n*-нитрофенолов **XIX**, замещенных по схеме Атертона-Тодда, синтезированы исходные амины **XX**, которые при конденсации с 4-нитронафталевым ангидридом в ледяной уксусной кислоте образуют 4-нитро-N-(*n*-диалкилфосфатофенил)нафталимиды **XXIIIa-в**. Последующим восстановлением продуктов конденсации **XXIII** никелем Ренея в спиртовом растворе гидразингидрата получены целевые продукты – 4-амино-N-(*n*-диалкилфосфатофенил)нафталимиды **XXIVa-в** (рис. 31).

Осуществлён встречный синтез флуоресцирующих красителей **XXIVa-в** фосфорилированием по Атертону –Тодду 4-нитро-N-(*n*-оксифенил)нафталимида **XXII**, полученного [245, 246] кипячением в воде эквимолекулярных количеств ангидрида **XXI** и 4-аминофенола. Далее нитросоединения **XXIII** восстанавливали указанным выше способом до целевых люминофоров **XXIV** (рис. 31).

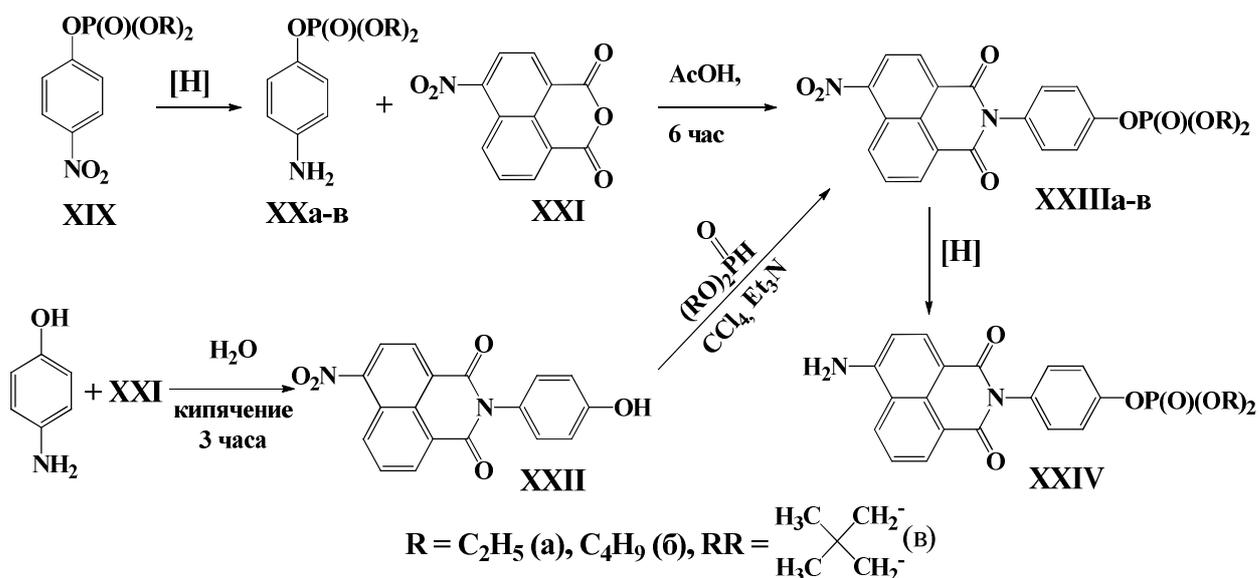


Рис.31. Схема получения фосфорилированных производных N-фенил-нафталимидов **XXIVa-в**.

Очистка соединений **XXIVa-в** проводилась методом колоночной хроматографии; чистота их контролировалась элементным анализом и ТСХ на силикагеле в нескольких элюирующих системах различной полярности. При этом отмечено, что, по мере удлинения алкильного радикала фосфорного фрагмента, происходит увеличение хроматографической подвижности и улучшение растворимости красителей в органических растворителях и полимерных средах.

Важной отличительной особенностью синтезированных фосфорсодержащих красителей **XXIV** является более высокая фотоустойчивость, в сравнении с 4-амино-N-фенилнафталимидом (АФНИ). Были установлены времена фотораспада АФНИ и новых фосфорилированных флуорофоров **XXIVa-в** при облучении ртутной лампой (табл. 19, см. экспериментальную часть):

Таблица 19. Времена фоторазрушения исследованных фосфорилированных флуорофоров.

Краситель	Время распада, час
АФНИ	2.3
XXIVa	2.9
XXIVб	3.2
XXIVв	3.5

Из данных табл. 19 следует, что введение фосфорильного фрагмента усиливает фотостойкость аминифенилнафталимидов, особенно в случае циклической фосфатной группировки (краситель **XXIVB**).

В спектрах ЯМР ^{31}P для соединений **XXIII**, **XXIV** наблюдается одиночный сигнал в области, характерной для диалкиларилфосфатов [77].

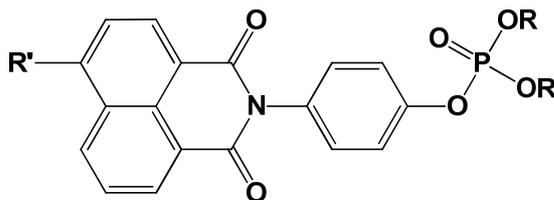
В ИК спектрах соответствующих нитро- и аминафталимидов обнаруживаются интенсивные полосы поглощения характеристичных групп NH_2 , NO_2 , CONPhCO , P=O , P-O-C (табл. 20). Положение этих полос стабильно и только нитросоединения, в отличие от аминопроизводных, имеют более высокочастотное поглощение имидной группы в областях 1670 и 1715 cm^{-1} . В аминосоединениях **XXIVa-в**, по мере удлинения и разветвления радикалов в фосфорной группировке, наблюдается смещение $\nu(\text{C=O})$ CONPhCO в низкочастотную область с одновременным увеличением частоты $\nu(\text{P=O})$, что указывает на нарушение копланарности сопряженной системы. Выведение из плоскости сопряжения фосфатной группы проявляется в электронных спектрах и спектрах люминесценции соединения **XXIVB** и выражается в понижении экстинции, квантового выхода люминесценции и батохромного сдвига длинноволнового максимума поглощения относительно исходного АФНИ.

Физико-химические свойства синтезированных красителей и модельных соединений приведены в табл. 20-22.

Таблица 20. ИК спектры фосфорилированных нафталимидных красителей.

Соединение	$\nu(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{NO}_2)$	$\nu(\text{CONPhCO})$	$\nu(\text{P=O})$	$\nu(\text{P-O})$
АФНИ	3370, 3250	-	1640, 1675	-	-
XXII [247]	-	1522, 1346	1649, 1701	-	-
XXIIIa	-	1525, 1350	1670, 1715	1230, 1275	1025
XXIIIб	-	1525, 1350	1670, 1715	1235, 1280	1025
XXIIIв	-	1525, 1350	1670, 1715	1240	1050
XXIVa	3350, 3250	-	1660, 1705	1225	1060
XXIVб	3365, 3250	-	1650, 1685	1250	1025
XXIVB	3350, 3240	-	1650, 1675	1285	1055
АОФНИ [247]	3355, 3245	-	1654, 1689	-	-

Таблица 21. Фосфорилированные производные N-фенилнафталимидов.



Краситель	R	R'	Т.пл., °С	Выход, %	Найдено, %		
					С	Н	N
XXIIIa	C ₂ H ₅	NO ₂	195-196	42	56.70 56.55	4.31 4.27	6.45 6.50
XXIIIб¹	C ₄ H ₉	NO ₂	195	86	59.06 59.27	5.33 5.25	5.02 5.06
XXIIIв	(CH ₃) ₂ C(CH ₂) ₂	NO ₂	279.5- 280	69	55.98 56.05	4.16 3.99	5.57 5.55
XXIVa	C ₂ H ₅	NH ₂	230-231	70	59.36 59.48	4.41 4.70	6.01 5.87
XXIVб²	C ₄ H ₉	NH ₂	158-159	48	63.08 63.20	5.92 6.22	5.36 5.36
XXIVв	(CH ₃) ₂ C(CH ₂) ₂	NH ₂	295- 295.5	53.5	61.03 60.92	4.82 4.73	5.84 5.64

Таблица 21 (продолжение)

Краситель	Брутто-формула	Вычислено, %			R _F в системах 1-3 ³		
		С	Н	N	1	2	3
XXIIIa	C ₂₂ H ₁₉ N ₂ O ₈ P	56.18	4.07	5.95	-	-	-
XXIIIб	C ₂₆ H ₂₇ N ₂ O ₈ P	59.32	5.17	5.32	0.89	0.43	0.94
XXIIIв	C ₂₃ H ₁₉ N ₂ O ₈ P	57.27	3.97	5.80	0.74	0.0	0.65
XXIVa	C ₂₂ H ₂₁ N ₂ O ₆ P	60.0	4.81	6.36	0.83	0.20	0.22
XXIVб	C ₂₆ H ₂₉ N ₂ O ₆ P	62.90	5.89	5.64	0.91	0.31	9.26
XXIVв	C ₂₃ H ₂₁ N ₂ O ₆ P	61.06	4.68	6.19	0.78	0.23	0.28

¹ ЯМР (м.д.) (CHCl₃) – 6.39² ЯМР (м.д.) (CHCl₃) – 6.16

³ ТСХ синтезированных веществ проводилась на пластинках Silufol 150x150 мм производства фирмы Cavalier (ЧССР) восходящим способом. Элюирующие системы: бензол – этанол, 2:1 (1), гексан – ацетон, 1:1 (2), хлороформ – этанол, 15:1 (3)

Таблица 22. УФ спектры и спектры люминесценции нафталимидов в этаноле .

Краситель	$\lambda_{\text{погл макс}}$, нм	$\epsilon / 10^4$	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	η
АФНИ	430	1.46	535	0.44
АОФНИ [240]	428	1.44	530	0.42
XXIVa	430	1.40	535	0.31
XXIVб	430	1.53	535	0.41
XXIVв	436	1.19	535	0.38

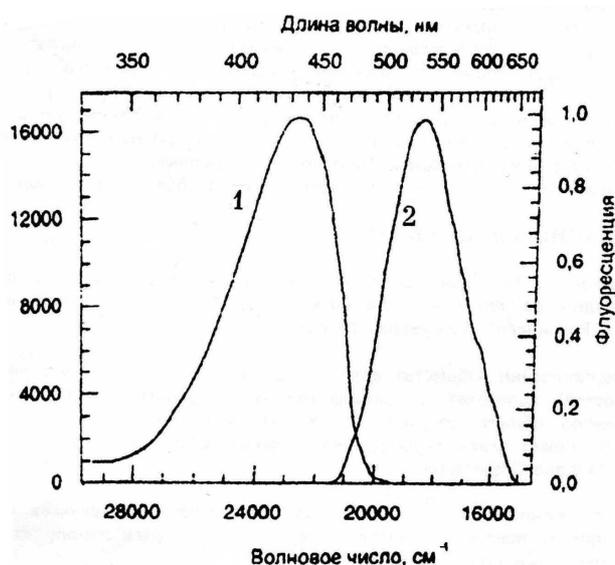


Рис. 32. Спектры поглощения (1) и флуоресценции (2) красителя **XXIVb** в этаноле при 25°C

В завершение этого раздела, далее мы остановимся на кратком изложении современного состояния исследовательских работ, выполненных в области синтеза, спектрально-люминесцентных характеристик и некоторых аспектов практического использования новых соединений на основе нафталимида, особенно фосфор-содержащих дериватов.

В настоящее время все большее распространение получают исследования в области синтеза и практического применения молекулярных систем, образованных на основе нафталимидов. В связи с доступностью последних, эти работы имеют особое значение для решения задач тонкого органического синтеза и развития таких важных междисциплинарных областей, как супрамолекулярная химия, биомиметическая химия, дизайн новых фармакологических препаратов, разработка оптоэлектронных приборов и устройств с использованием флуоресцентных красителей видимого спектрального диапазона. Для иллюстрации сказанного можно отметить исследования последнего времени, связанные с использованием производных нафталимида в качестве жидких кристаллов [248], допирующих флуоресцентных добавок к полимерным материалам [249-251], исходных соединений для синтеза стойких дисперсных красителей [252], люминесцентных соединений с двойной флуоресценцией [253-256], компонентов активного слоя

концентраторов солнечной энергии [257], новых типов хемосенсоров [258], визуализирующих клеточных агентов [259].

Однако, со времени появления нашей статьи [237], в литературе отмечено появление только двух работ, посвященных фосфорсодержащим производным нафталимидных соединений [260, 261] (не считая, разумеется, наших последующих публикаций, рассмотренных в соответствующих разделах).

Авторы [260] посвятили свое исследование изучению молекулярных комплексов включения 4-аминонафталимида и впервые синтезированного красителя **39** с природными олигосахаридами – циклодекстринами, которые, в случае их использования с красителями, ввиду особенностей их строения (наличие внутренней молекулярной полости), легко образуют комплексы включения, что приводит к увеличению квантового выхода флуоресценции флуорофора и увеличению растворимости в водных и буферных средах.

Синтез красителя **39** (тетраэтилового эфира 4-(2-фосфоэтиламино)-N-(2-фосфоэтил)-1,8-нафталимида) был осуществлен двухчасовым нагреванием 4-нитронафталинового ангидрида с диэтиловым эфиром 2-аминоэтилфосфоновой кислоты (2 экв.) в N-метилпирролидоне при 115°C и последующей хроматографической очисткой (рис. 33).

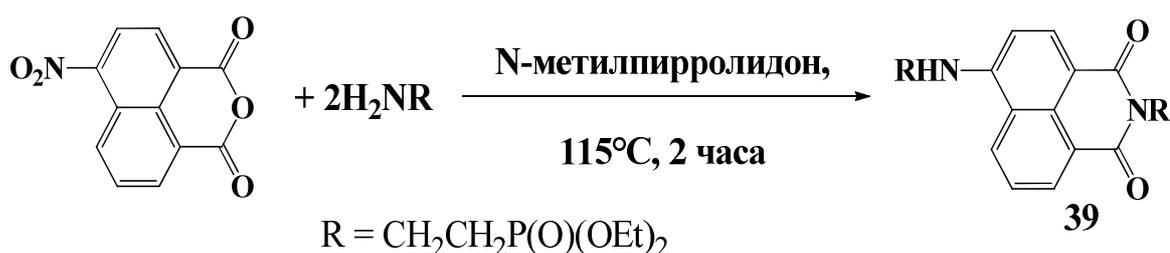


Рис. 33. Схема получения фосфорсодержащего красителя **39**.

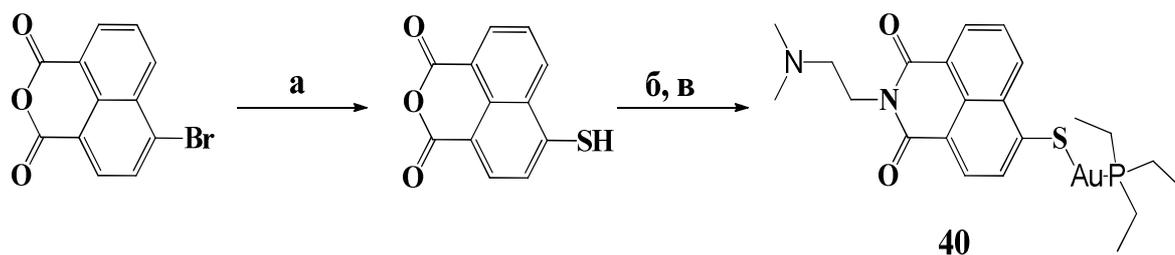
Образование комплексов включения красителя **39** с циклодекстринами (наиболее хорошие результаты были получены с гидроксипропильными дериватами α - и γ -циклодекстринов) сопровождалось увеличением интенсивности флуоресценции **39** в водных растворах (в 1.5-1.7 раза), которая приближалась к

таковой у этанольных растворов красителя и сопровождалась коротковолновым смещением максимума флуоресценции на 8-14 нм.

При изучении спектрально-люминесцентных характеристик красителя **39** в растворителях различной полярности было отмечено, что с уменьшением полярности растворителя наблюдалось смещение максимумов флуоресценции в более короткую область ($\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ 550 нм (H₂O), 535 нм (EtOH), 513 нм (CH₂Cl₂)) и увеличением интенсивности свечения в органических средах (в 1.5-1.83 раза, в сравнении с водой).

Положение абсорбционных максимумов в различных средах, в том числе и при комплексообразовании, оставалось неизменным ($\lambda_{\text{абс}}^{\text{макс}} = 432$ нм).

В работе [261] был синтезирован новый люминесцирующий комплекс золота (I) – [N-(N',N'-диметиламиноэтил)-1,8-нафталиimid-4-сульфид](триэтилфосфин)золото (соединение **40**) и сделана оценка его фармакологической активности. Краситель **40** был получен по следующей схеме (рис. 34):

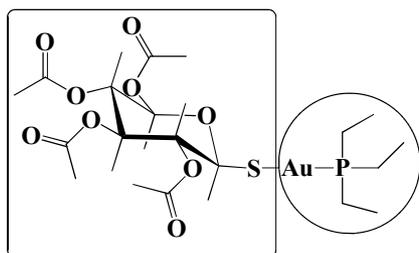


(а) Na₂S, ДМФА, 25°C, 6 час., (б) 2-(диметиламино)этиламин, EtOH, кипение 6 час., (в) Et₃PAuCl, CH₂Cl₂, 25°C, 5 час.

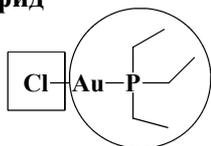
Рис. 34. Схема синтеза нафталиimidного фосфорсодержащего комплекса золота (I) **40**.

При реакции 4-бромнафталевого ангидрида с избытком сульфида натрия был получен 4-меркаптонафталевый ангидрид, который превращали на стадии (б) в соответствующий нафталиimidный интермедиат при кипячении с этанольным раствором 2-(диметиламино)этиламина. Целевое соединение **40** было выделено с выходом 25% в виде красно-оранжевых кристаллов при реакции замещенного 4-меркаптонафталиimида с фосфиновым комплексом золота и последующей хроматографической очисткой.

Комплексы золота (I) с анти-
пролиферативной активностью



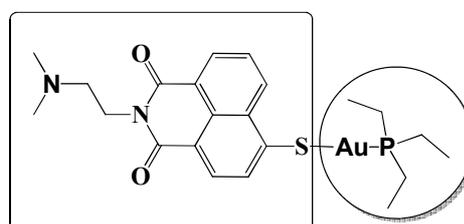
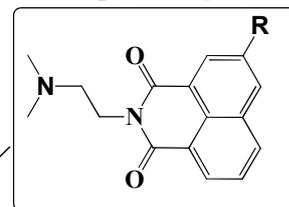
ауранофид



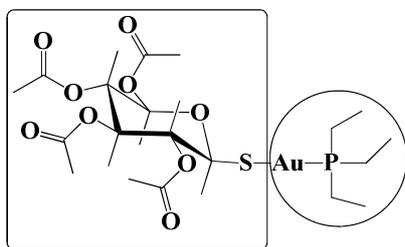
Et₃PAuCl

Онкопрепараты
на основе нафталимида

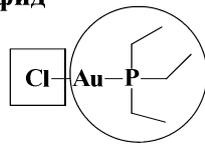
R = -NH₂ (митонафид)
-NO₂ (амонафид)



Комплексы золота (I) с анти-
пролиферативной активностью



ауранофид



Et₃PAuCl

Онкопрепараты
на основе нафталимида

R = -NH₂ (митонафид)
-NO₂ (амонафид)

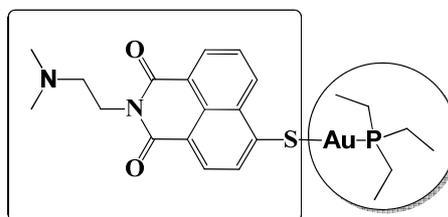
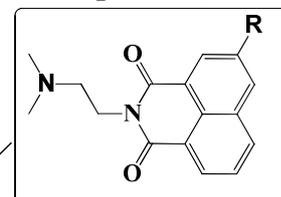


Рис. 35. Сравнительная схема строения известных противораковых препаратов и синтезированного нафталиimidного комплекса золота (I) **40**.

Изучение люминесцентных характеристик **40** показало, что интенсивность свечения его различных средах неодинакова и падает с увеличением полярности растворителя с одновременным длинноволновым смещением максимума флуоресценции ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ 514-518 нм (CHCl_3), 521-528 нм (ДМФА), 530-535 нм (ДМСО), 542-546 нм (CH_3OH). Выявленные закономерности авторы [261] связывают с влиянием полярности среды на фотоиндуцированный перенос электрона (ФПЭ) между азотом боковой цепи и ароматическим нафталимидным фрагментом. В полярных растворителях ФПЭ затруднен из-за взаимодействия молекул растворителя со свободной электронной парой азота боковой цепи.

Проведенное исследование биологической активности соединения **40** выявило сильное антипролиферативное действие (подавление роста) раковых клеток за счет сильного ингибирования фермента тиоредуксинредуктазы TrxR [261]. Поиск авторами [261] новых онкопрепаратов базировался на информации об уже применяющихся на практике комплексах золота (см. рис. 35) – ауранофине, Et_3PAuCl , митонафиде и амонафиде. Их действие основано на ковалентном взаимодействии с дисульфидными редуктазами (такими, как TrxR) [262, 263].

Новый комплекс **40** является своеобразной комбинацией уже известных препаратов; собственно, в этом заключается синтетическая стратегия его получения. Кроме того, было установлено, что соединение **40** является первым онкопрепаратом как среди комплексов золота, так и среди нафталимидов, который обладает свойством ингибировать ангиогенез (останавливать формирование кровеносных сосудов внутри раковых опухолей), что, по мнению авторов [261], связано со спецификой строения нафталимидного фрагмента.

Изучение фармакокинетических и фармакодинамических свойств комплекса **40** в значительной степени облегчались присущими ему флуоресцентными свойствами, что позволило отслеживать пути биораспределения препарата в организме и места его локализации в клетках.

5. Кумариновые красители видимого спектрального диапазона.

Хорошо известно, что многие производные кумарина при фотовозбуждении проявляют интенсивную люминесценцию (чаще всего в сине-зеленой спектральной области), что позволяет их применять при создании полимерных и жидкостных активных сред в оптических квантовых генераторах или в качестве люминесцирующих красителей различного назначения для природных и синтетических материалов (см., например, [13,14,46,264-268]).

Кроме того, фрагменты кумаринов являются определяющими структурными компонентами значительного количества природных соединений и их синтетических структурных аналогов, обладающих широким диапазоном биологической активности, что является еще одной причиной внимания различных исследовательских групп к развитию синтетической химии кумариновых производных [204,269].

Среди лазерных кумариновых красителей в каталогах зарубежных фирм описано большое количество эффективно генерирующих соединений [264-266]. К сожалению, для них приведены только структурные формулы (и то не всегда) изученных красителей и основные характеристики лазерной активности соединений; отсутствуют не только синтетические методики, но даже ссылки на них для исследованных веществ; очень скупы или вообще не обсуждены основные физико-химические свойства красителей.

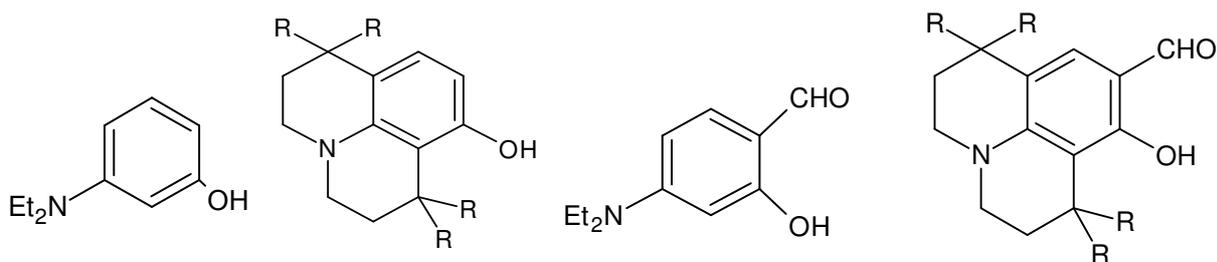
Крайне редко встречающиеся в литературе синтетические методики очень часто малорезультативны, к тому же помещены в публикациях патентного характера, воспроизведение которых затруднено. Нередко в экспериментальной части статей вместо методики синтеза исследованных красителей использовано расхожее выражение - « вещества А,В,С,Д получены традиционными методами ».

В синтетической химии кумаринов, как известно, чаще всего используют реакции Пехмана и Кневенагеля [270]. По этим синтетическим схемам нами синтезировано более 100 кумариновых красителей различной структуры,

большинство из которых являются новыми соединениями. Для некоторых известных красителей предложено несколько альтернативных методик их получения, в ряде случаев разработаны и опробованы на препаративных количествах новые каскадные одnoreакторные способы их синтеза.

Для удобства изложения и обсуждения синтетического материала по кумариновым красителям он представлен в виде нескольких весьма условных разделов, в которых синтезированные флуорофоры сгруппированы по структурным особенностям красителей, методу получения, исходному базовому соединению или другому характерному признаку (но не по времени выполнения синтетического исследования).

Как правило, для синтеза люминофоров кумаринового ряда были использованы базовые 3-диэтиламинофенол XXV или его циклические дериваты XXVI и XXVII, соответствующие формильные производные XXVIII-XXX, а также некоторые другие аналоги мета-аминофенола с иными вариантами закрепления атома азота и соответствующие орто-гидроксibenзальдегиды (см. разделы 5.4 и 5.5, экспериментальную часть).



XXVIII

XXV

XXVI (R=H)

XXIX (R=H)

XXVII (R=Me)

XXX (R=Me)

5.1. Флуоресцирующие красители на основе кумаринкарбоновых кислот.

10-Карбэтоксихинолизинокумарины XXXI (C314) и XXXII (C314T) являются высокоэффективными лазерными красителями зеленого спектрального диапазона [264-266]; для этой цели успешно используется и более коротковолновый краситель XXXIII (7-диэтиламино-3-карбэтоксикумарин [271]). Для флуорофоров XXXI и XXXII имеются сообщения об их применении в качестве рабочих веществ электролюминесцентных устройств [268], детекторов гидроксильных радикалов в облученных водных растворах [272], использовании в двухфотонных технологиях [165]; они пригодны в качестве инициаторов фотополимеризующихся композиций [273], применяются при изготовлении новых типов золь-гельных оптических покрытий [274,275], при разработке новых неинвазивных способов биофотомодуляции при фотодинамической терапии тканей и органов [276]. Как будет показано при дальнейшем изложении, эти красители практически используются в составах высокочувствительных флуоресцентных пенетрантов для капиллярной дефектоскопии, работающих по принципу каскадной люминесценции за счет межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения (метод ЛЮМ33-ОВ, применяемый в ряде промышленных предприятий РФ и ближнего зарубежья) [277,278].

Однако, в литературе отсутствуют сведения об удобных синтетических способах получения таких красителей, имеющиеся данные отрывочны и фрагментарны и носят, в основном, характер патентных сообщений, поэтому разработка и совершенствование методов получения подобных флуорофоров представляются весьма актуальными.

Нами предложен достаточно надежный способ получения кумаринов этого типа, опробованный в течение ряда лет при наработке красителей в препаративных количествах с необходимой для лазерных исследований чистотой (laser-grade purity) [277].

Для получения хинолизинокумаринов XXXI и XXXII проводили конденсацию по Кневенагелю 9-формил-8-гидроксиюлолидина XXIX или его тетраметильного аналога XXX с избытком малонового эфира при 75-80°C в течение 2 часов при катализе пиперидином. Отличительной чертой предложенного метода синтеза является осуществление реакции в диметилсульфоксиде (ДМСО), что позволило получить аналитически чистые красители для лазеров с рекордными выходами и коэффициентами молярной экстинкции.

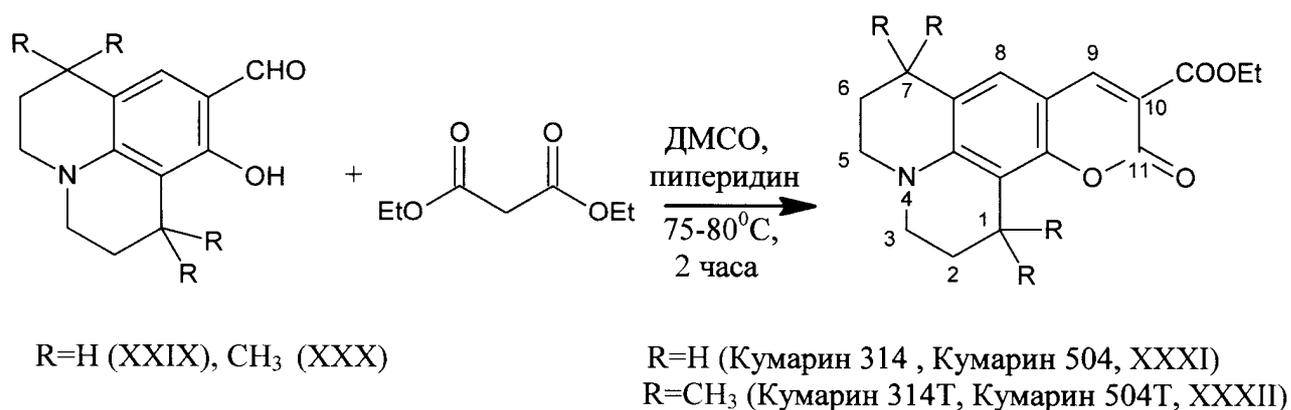


Рис.36. Схема получения хинолизинокумаринов XXXI и XXXII.

Указанным способом можно получить с высоким выходом на основе 4-диэтиламинсалицилового альдегида и лазерный краситель голубого спектрального диапазона – 7-диэтиламино-3-карбэтоксикумарин XXXIII.

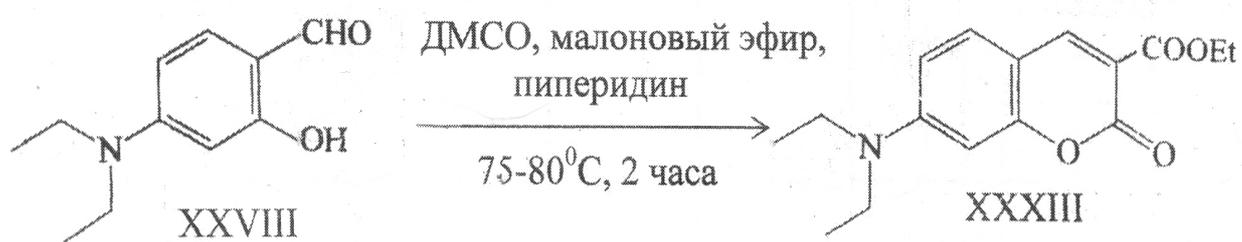


Рис. 37. Схема получения 7-диэтиламино-3-карбэтоксикумарина XXXIII.

Индивидуальность и чистота синтезированных красителей исследовалась методом ТСХ в нескольких элюирующих системах различной полярности [280], строение подтверждено масс – спектрометрически и спектрами ЯМР. Основные

физико-химические характеристики полученных флуоресцирующих красителей приведены ниже в табл. 23.

Карбалкоксипроизводные кумаринов типа XXXI – XXXIII нередко используют для получения путем щелочного гидролиза других флуоресцирующих красителей – 7-замещенных кумарин-3-карбоновых кислот (см., например, работы [281-290]).

Эти соединения интересны с различных точек зрения. Так, некоторые флуорофоры являются эффективными лазерными красителями для сине-зеленого спектрального диапазона [264-266], известно об использовании их дериватов в качестве молекулярных проб и флуоресцентных меток [283,287, 288,291-294].

Таблица 23. Основные физико-химические характеристики 3-карбэтокси-производных 7-N,N-дизамещенных кумаринов XXXI – XXXIII.

Краситель	Брутто-формула (м. масса)	Выход, %	Т.пл., °С	$\lambda_{\text{полл}}$, нм (ϵ , л/М*см)	$\lambda_{\text{фл}}$, нм	Кв. вы- ход фл., Φ_F
XXXI	$C_{18}H_{10}NO_4$ (313.35)	91,4	147- 148	436 (47300)	482	0,79
XXXII	$C_{22}H_{27}NO_4$ (369.46)	79,7	126- 127	435 (47485)	478	0,80
XXXIII	$C_{16}H_{19}NO_4$ (289.34)	89,0	75-76	420 (22800)	468	0,11

На их основе создаются новые флуоресцирующие красители различного назначения [295,296], они используются в качестве хелатирующих агентов для флуориметрического определения ионов металлов [297-300], компонентов фотокатодов нового типа для солнечных батарей [301]. Интенсивно изучаются спектрально-люминесцентные свойства этих соединений в различных жидкостных

и полимерных средах [302-307], в том числе с использованием приемов и методов нанотехнологии [301,303,305]. Многие кумарин-3-карбоновые кислоты и их производные обладают широким диапазоном биологической активности (препараты, угнетающие пролиферацию раковых клеток [308], лекарственные средства антимикробного действия [281,289], новые диагностики и лекарственные соединения при альцгеймеровском склерозе и нейрофибриллярной регрессивной дегенерации тканей и органов [309]).

Кроме гидролиза соответствующих эфиров, для получения кумарин-3-карбоновых кислот в настоящее время достаточно широко используется реакция замещенных орто-гидроксибензальдегидов или их аналогов с циклическим производным малоновой кислоты - так называемой кислотой Мельдрума (2,2-диметил-1,3-диоксан-4,6-дионом) (показано на примере синтеза 7-метоксикумарин-3-карбоновой кислоты XXXVI [294]) :

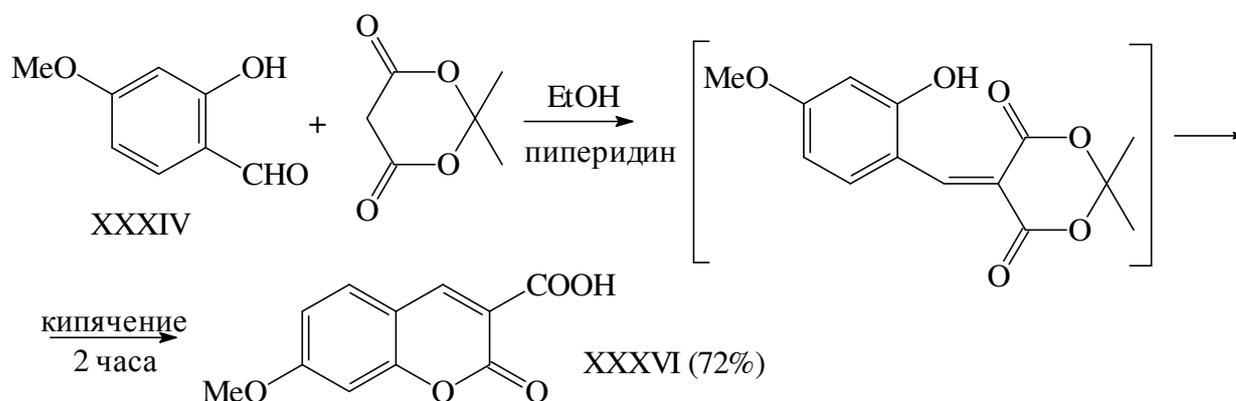


Рис.38. Схема получения 7-метокси-3-карбоксихкумарина с использованием кислоты Мельдрума.

Способ получения 3-карбоксихкумаринов с помощью кислоты Мельдрума постоянно совершенствуется и развивается. Так, реакцию предлагали проводить в присутствии пиперидина и уксусной кислоты [310], ионных жидкостей [311], гидрата двухлористого олова [312], осуществлен способ синтеза в водной среде при микроволновом облучении [313]. С учетом практической и научной востребованности 3-карбоксихильных дериватов кумарина, мы попытались найти

318], то идея применения малоновой кислоты для синтеза этих соединений далеко не нова и встречается уже в работах самого Кневенагеля (см., например, [319]). Однако, эти реакции протекали при достаточно высоких температурах (80-100 °С) и требовали использования значительных количеств органических оснований или их солей [319-322]. К тому же, не все замещенные салициловые альдегиды удается использовать в синтезе; в ряде случаев реакция протекает с незначительным выходом [321,322].

Таблица 24. Оптикофизические и химические характеристики карбоксикумаринов XXXV, XXXVI, XXXVIII-XLI

Краситель	Брутто-формула (мол. масса)	Выход, %	Т. пл., °С	Т. пл., °С [лит.]	$\lambda_{\text{погл. макс.}}$ нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$ л/М* см	$\lambda_{\text{фл. макс.}}$ нм
XXXV	$C_{10}H_6O_5$ (206.15)	80,5	262-263	261-263[310] 259-260[312]	354	2,18	404
XXXVI	$C_{11}H_8O_5$ (220.18)	79,3	194-195	192-194 [281,310] 175-177[313]	352	2,21	402
XXXVIII	$C_{14}H_{13}NO_5$ (275.26)	72,8	269-270	—	396	2,31	440
XXXIX	$C_{14}H_{15}NO_4$ (226.28)	73,5	232-233	224-225,5 [297], 227-229 [314]	424	2,78	468
XL	$C_{16}H_{15}NO_4$ (285.30)	71,9	253-254	240[266], 253[315]	441	3,52	478
XLI	$C_{20}H_{28}NO_4$ (341.41)	70,5	228-229	227-229 [316]	442	3,85	478

Далее, при испытании различных вариантов проведения технологического процесса получения кумарин-3-карбоновых кислот было установлено, что при ужесточении режимов синтеза (более продолжительное нагревание реакционной смеси, повышение температуры, увеличение концентрации кислоты) в значительных количествах образуются соответствующие декарбоксилированные кумарины. Удалось подобрать условия (совместно с сотрудниками лаб. проф. Лукьянца Е.А.), при которых, в основном, получают незамещенные в 3 и 4 положениях кумарины (показано на примере кумарина XLIV, рис. 40):

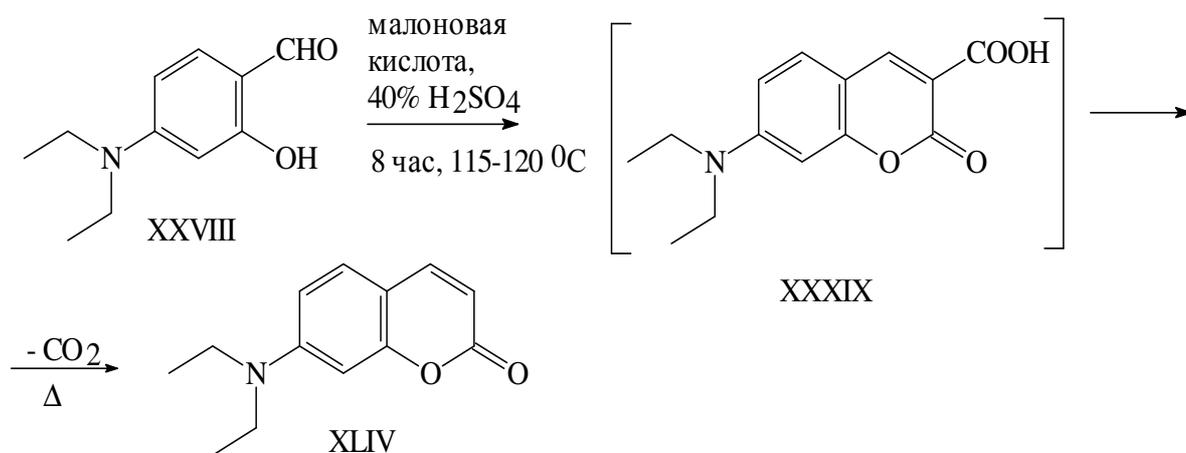
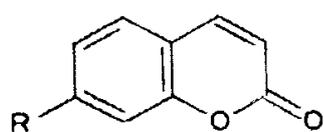


Рис.40. Одностадийная реакционная схема получения кумарина XLIV

По схеме на рис. 40 были также получены следующие кумариновые соединения:

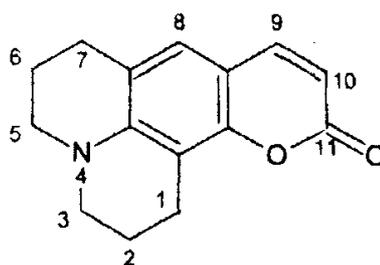


R = OH (XLII)

R = OCH₃ (XLIII)

R = NEt₂ (XLIV)

R = 4-морфолинил (XLV)



LD490 (XLVI),

Кумарин С6Н

Основные физико-химические характеристики полученных в аналогичных условиях 7-замещенных кумаринов XLIII-XLVI представлены в табл. 25 (режимы проведения синтезов приведены в экспериментальной части).

Таблица 25. Физико-химические свойства изученных кумаринов XLIII-XLVI.

Краситель	Брутто-формула (м. масса)	Выход, %	T _{пл.} , °C	T _{пл.} , C [лит.]	$\lambda_{\text{ПОГЛ}}$ $\lambda_{\text{МАКС}}$ нм	$\varepsilon * 10^{-4}$, л/М*см	$\lambda_{\text{ФЛ}}$ $\lambda_{\text{МАКС}}$ нм	Φ_F	Растворитель
XLIII	C ₁₀ H ₈ O ₃ (176.17)	83	120-121	118-119 [318,331], 120-121 [332]	326 324	1,51 1,45	393 400	0,12 <0,1	EtOH ДМФА
XLIV	C ₁₃ H ₁₅ NO ₂ (217.27)	84	90-91	90-90,5 [314], 90 [333]	380 379 353	2,38 1,87 2,19	454 440 391	0,40 0,54 0,82	EtOH ДМФА ДМДИОС *
XLV	C ₁₃ H ₁₃ NO ₃ (231.25)	72	151-152	150 [334]	360	1,78	445	0,27	EtOH
XLVI	C ₁₅ H ₁₅ NO ₂ (241.29)	76	130-131	130-132 [266]	326 324 370	2,51 2,46 2,17	476 468 420	0,79 0,78 0,62	EtOH ДМФА ДМДИОС

* ДМДИОС – разработанный нами жидкостной лазерный теплоноситель диметил(диизо-амилокси)силан

Известно, что некоторые из синтезированных соединений являются эффективными лазерными красителями сине-зеленого спектрального диапазона [264-266]. Кроме того, на их основе получены новые типы флуорофоров с интенсивной люминесценцией [323-325], их используют как препараты для фотодинамической терапии и онкозаболеваний [326,327], изучения проблем метаболизма [328], флуоресцентного определения ферментативной активности [329], визуализации пораженных клеток в форме конъюгатов с гуанидиновыми основаниями [330]. На основе нековалентного взаимодействия некоторых красителей этой группы с

макроциклическими лигандами типа кукурбит[7]урилы получены комплексные структуры, перспективные для создания водных лазерных сред сине-зеленого спектрального диапазона [335].

Отметим, что обычно для получения кумаринов, незамещенных по 3 и 4 положениям, используют трехстадийную схему – синтез по Кневенагелю 3-карбалкоксикумаринов, щелочной гидролиз с выделением соответствующих карбоксильных производных и последующее декарбоксилирование. Например, мы использовали такой путь для синтеза кумаринового красителя XLIV в работе [336]. Этот способ применяется и до сих пор (см., например, [335,337]). Для некоторых соединений описаны и другие способы синтеза. Так, в работе [318] вместо ожидаемого 3-карбокси-7-метоксикумарина при проведении реакции соответствующего салицилового альдегида с кислотой Мельдрума в апротонной среде в присутствии триэтиламина был получен с выходом 71% 7-метоксикумарин. 7-Диэтиламинокумарин XLIV авторы публикации [333] синтезировали с выходом 21% по варианту реакции Пехмана из 3-диэтиламинофенола и яблочной кислоты при нагревании в течение 3 часов при 160⁰С в концентрированной H₂SO₄ (яблочная кислота в этих условиях распадается с образованием формилуксусной кислоты, реагирующей далее с замещенным фенолом).

Описано также получение 7-диэтиламинокумарина XLIV в упомянутой уже работе [314] гидролизом в разбавленной серной кислоте 3-нитрила и 3-карбамида соответствующего кумарина. Чрезвычайно интересным нам представляется синтез XLIV с использованием фосфониевой соли - бромид (карбометоксиметил)-трифенилфосфония [340]. В своей работе для встречного синтеза кумаринов XLV и XLVI мы также применили реактив Виттига - (карбэтоксиметил)трифенилфосфоран, использовавшийся ранее для синтеза некоторых кумаринов [338,339], но не употреблявшийся для получения именно этих флуорофоров.

Все синтезированные соединения XLIII-XLVI имели хорошие данные элементного анализа, охарактеризованы спектрами ЯМР и ИК, масс-спектрами и проверены на индивидуальность и чистоту методом ТСХ в нескольких элюентах

различной полярности [280]. Соединения были использованы для исследования лазерной активности и изготовления наборов для люминесцентного капиллярного контроля (см.соответствующие разделы).

К материалам этого раздела можно отнести и синтез производных хинолизинокумаринов XLVIII- L, которые были получены взаимодействием хлорангирида XLVII с циклогексанолом или соответствующими аминами. Циклогексиловый эфир XLVIII был также синтезирован катализируемой (TosOH) переэтерификацией кумарина XXXI циклогексанолом:

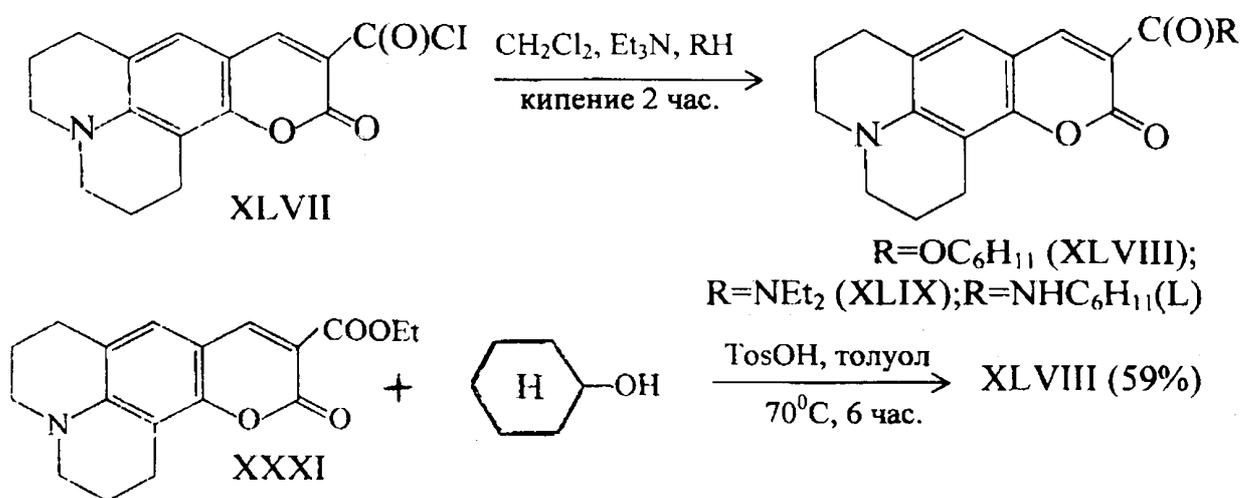


Рис. 41. Схема получения эфиров и амидов хинолизинокумарин-9-карбоновой кислоты XLVIII- L

Отметим, что в недавней литературе появилось сообщение о синтезе амида XLIX взаимодействием кислоты XLI (С343) с диэтиламином в присутствии фосфониевой соли Р_уВОР (гексафторфосфата бензотриазол-1-илокситрипирролидинофосфония) [298]. Основные характеристики синтезированных нами красителей XLVIII- L приведены ниже в табл. 26.

Исследования в области синтеза новых эфиров [341,342,345] и амидов [343, 344, 346-349] 7-аминокумарин-3-карбоновых кислот до сих пор востребованы и интенсивно продолжаются. Так, разрабатываются новые лекарственные средства от

артрита, лёгочной эмфиземы, острых респираторных инфекций [341], от болезни Чагаса-Круза (передаваемой мухой цеце) [342].

Таблица 26. Основные физико-химические характеристики хинолизинокумаринов XLVIII- L.

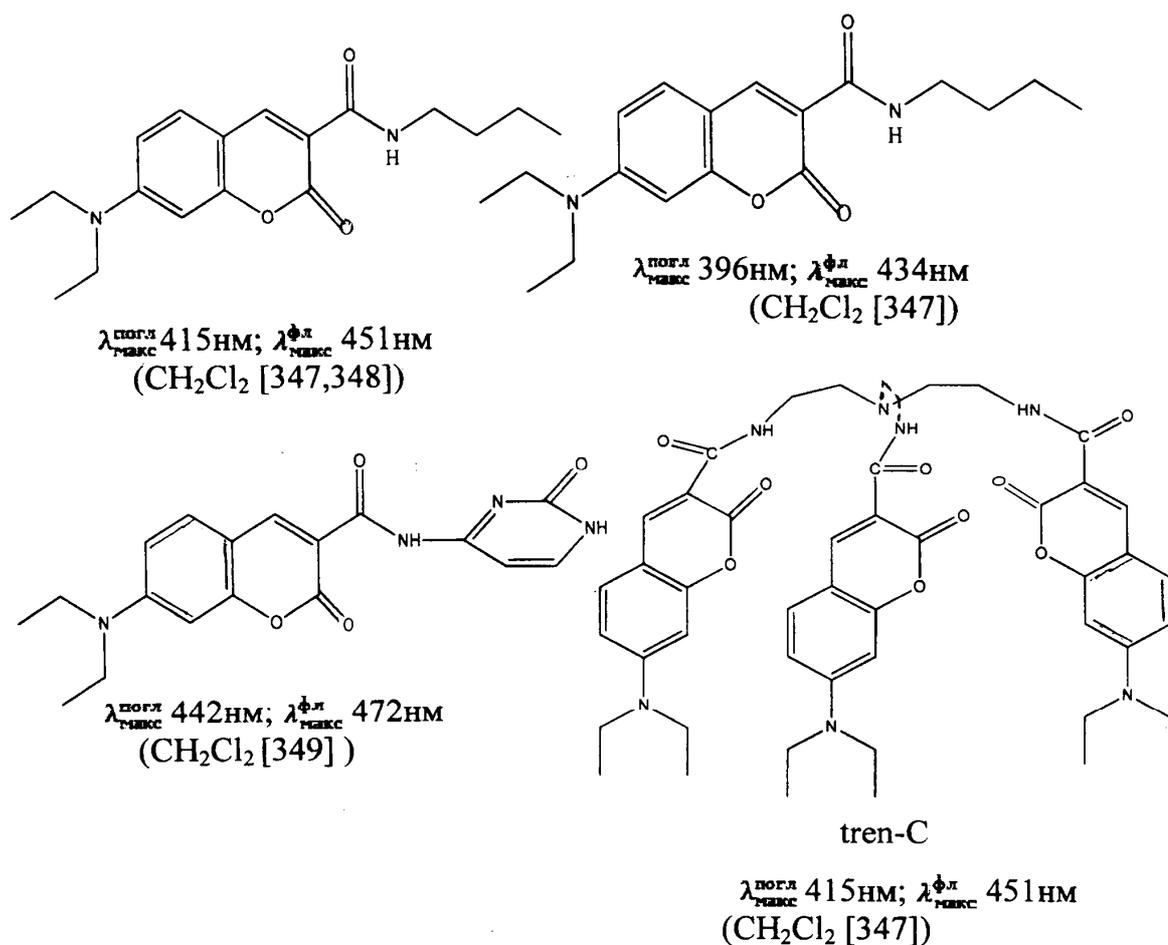
Краситель	Брутто-формула (мол. масса)	Выход, %	T _{пл.} , °C, [лит.]	$\lambda_{\text{полн. макс.}}$ нм	$\lambda_{\text{фл. макс.}}$ нм	Квант. выход фл. Φ_F
XLIII	C ₂₂ H ₂₅ NO ₄ (367.45)	87	175,5- 176,5	435	484	0.79
XLIX	C ₂₀ H ₂₄ N ₂ O ₃ (340.42)	84	148-149 148 [298]	432 411* 407,5**	481 461* 472**	0.65 - 0,56**
L	C ₂₂ H ₂₆ N ₂ O ₃ (366.46)	77	168-169	433	481	0.67

*В хлористом метиле, по данным [299]

**В ацетонитриле, [298]

Создаются новые органические кристаллы с необычными свойствами [343, 344], проводится дизайн дендримерных флуоресцентных структур [345]. После появления первой, по нашим сведениям, работы [346], посвящённой флуорофорам на основе амидов 7-диметиламино-3-карбоновой кислоты, осуществлен ещё целый ряд публикаций по этому вопросу.

Ниже приведены наиболее интересные, на наш взгляд, синтезированные в последние годы структуры замещенных 3-амидов 7-аминокумаринов с интенсивной флуоресценцией, с различными вариантами практического использования.



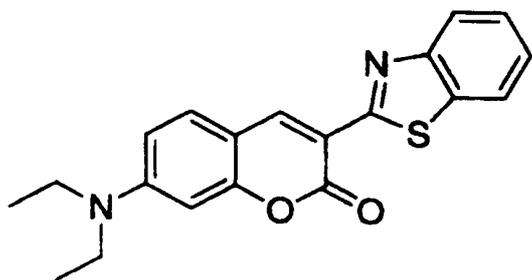
Синтезированные амиды 7-диэтиламинокумаринов авторы предлагают использовать в активном слое светоизлучающих диодов (OLED) [347, 342], флуоресцентных конъюгатов с белками [348], лазерных красителей сине-зелёного спектрального диапазона [349].

5.2. *N,N*-Дизамещённые 7-аминокумариновые красители с тиазолильным фрагментом: 3-(2'-бензотиазолил)- и 3-(4'-тиазолил)-7-аминокумарины.

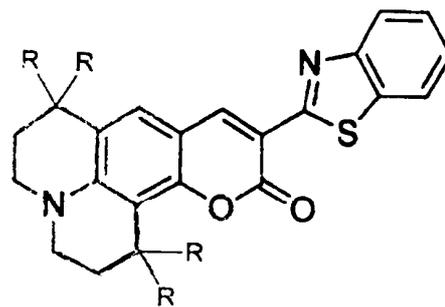
Среди высокоэффективных фотостойких генерирующих красителей с широким диапазоном перестройки особое место занимают соединения с фрагментом бенз-тиазола в 3 (или 10 для хинолизинокумаринов) положении молекулы кумарина (красители LI, LII, LIII).

Как и другие 7-аминокумарины, они применяются в качестве компонентов жидкостных [262-264, 350, 351] и полимерных [352] лазерных сред; известно об их использовании как эффективных допирующих составляющих активного слоя

органических светоизлучающих диодов (OLED) [353, 354], в том числе с использованием приёмов и рецептур нанотехнологий [355].



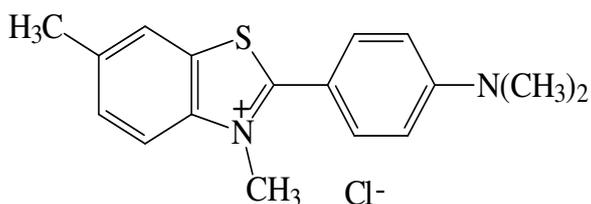
Кумарин 6, С6 (LI)



R=H, Кумарин 545 (LII) ;
R=Me, Кумарин 545T (LIII)

Бензтиазолилкумарины традиционно применяются в биохимических исследованиях в качестве флуоресцентных меток и молекулярных проб [291, 356, 357], сообщается об их использовании в качестве усилителей яркости люминесцентных сенсоров [358].

В самое последнее время появилось сообщение [359] о возможности применения С6 (LI) для мониторинга упорядоченной агрегации белков с возникновением аморфных образований и амилоидных фибрилл, приводящей к ряду тяжёлых заболеваний (известные нейродегенеративные болезни Альцгеймера и Паркинсона, злокачественные миеломы, диабет второго рода, катаракта и др.), причем по ряду показателей он существенно превосходил распространённый гистохимический бензтиазолильный краситель Тиофлавин Т (ThT).



2-[4-(диметиламино)фенил]-3,6-диметил-
-1,3-бензотиазолий хлорид
(Тиофлавин Т, ТНТ)

Примечателен факт появления в этом году публикации [360] об использовании ThT не только для детектирования амилоидных фибрилл, но и для замедления процессов старения за счет уменьшения роста амилоидных агрегатов, активизации механизмов стрессоустойчивости и стабилизации неправильно свернутых белков, что делает бензтиазолильные производные кумаринов весьма перспективными для разработки новых типов геропротекторов.

Все расширяющееся применение кумаринов с бензотиазолильным акцепторным участком делает актуальной задачу разработки надежного, простого и достаточно эффективного способа их синтеза. К сожалению, данные по методам их получения достаточно немногочисленны и носят, в основном, характер патентных сообщений.

Все существующие методы получения подобных соединений можно разделить на три основные группы, предполагающие проведение не менее, чем двухстадийного процесса (показано на примере Кумарина 6, LI, рис. 42).

- 1) Взаимодействие производного циануксусной кислоты (этилцианацетата 41а, цианацетамида 41б или малондинитрила 41в) с 2-аминотиофенолом 42 с образованием бензотиазолильных дериватов 43а-в с активной метиленовой группой с последующей конденсацией по Кневенагелю с 4-диэтил-аминосалициловым альдегидом или его аналогами [352,354, 361, 362].
- 2) Получение монометиновых производных салицилового альдегида с последующей реакцией с орто-аминотиофенолом 42 [363].
- 3) Синтез 3-карбэтоксикумарина XXXIII из салицилового альдегида и диэтил-малоната с последующей конденсацией с 2-аминотиофенолом 42 [364].

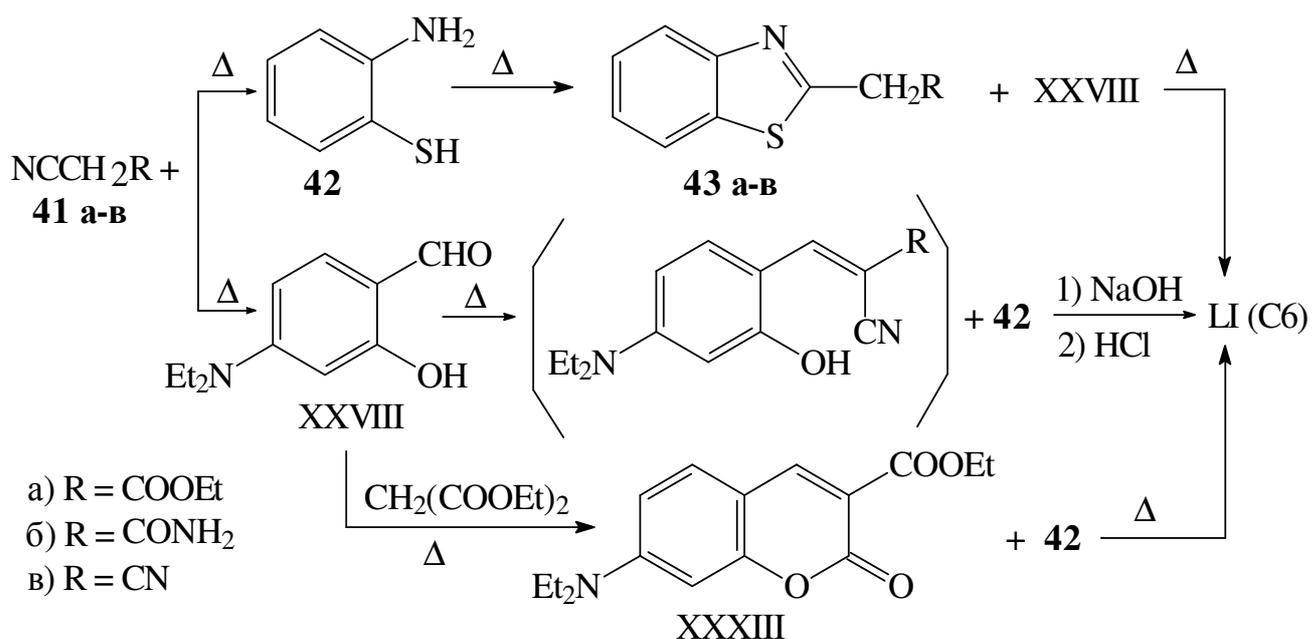
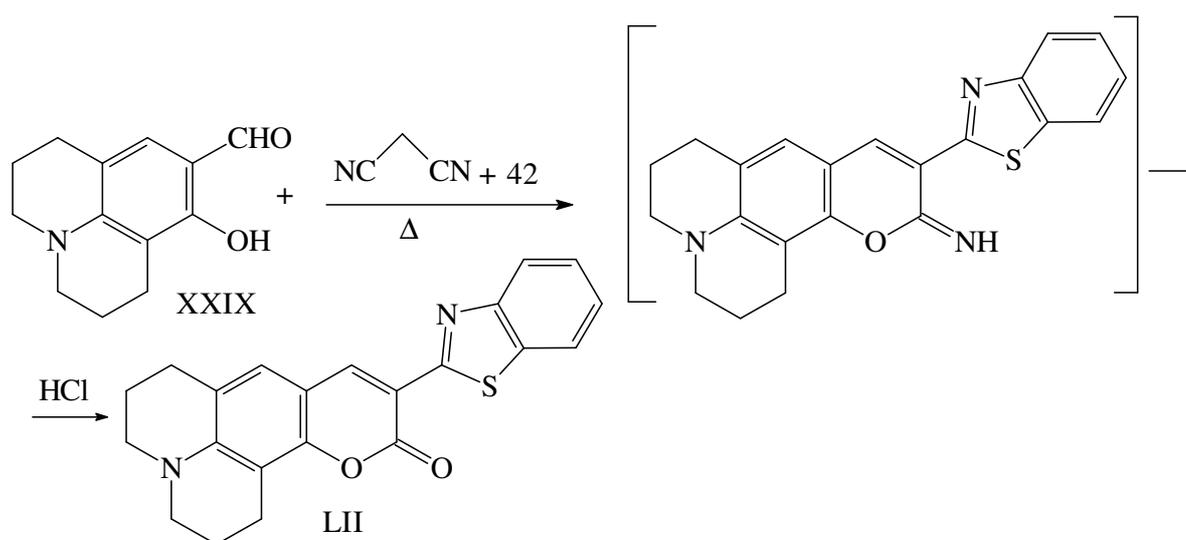


Рис.42. Синтетические схемы получения Кумарина 6 (C6).

Предложенный нами способ получения красителей этой группы, по-видимому, предполагает реализацию первой из упомянутых схем синтеза с первоначальным образованием замещенного 2-цианометилбензтиазола и последующей циклизацией в промежуточно возникающий иминокумарин, который далее при кислотной обработке дает целевой продукт [365] (показано на примере Кумарина 545 на рисунке ниже). Предложенный эффективный одnoreакторный способ получения в трёхкомпонентной системе позволяет надёжно получать препаративные количества аминокумаринов LI-LIII и проверен в реальных условиях изготовления комплектов люминесцентных пенетрантов для капиллярного дефектоскопического контроля [277, 278]. Строение синтезированных красителей подтверждено спектрами ЯМР, данными элементного анализа, индивидуальность и чистота - в нескольких элюентах различной полярности. Основные физико-химические характеристики 3-(2'-бензотиазолил)кумаринов LI- LIII приведены ниже в табл. 27.



- 4) В самое последнее время предложен ещё один оригинальный способ получения красителя LI (Кумарина 6) [366].

По этому способу (рис. 43) на первой стадии получали 3-(2'-тиазолин)кумарин при перемешивании в спирте в течение 3 часов при комнатной температуре смеси 7-диэтиламино-3-формилкумарина LIV и орто-аминотиофенола (20 % избыток). Последующее окисление тиазолинкумарина 45 концентрированной перекисью водорода приводило к целевому красителю LI с высоким выходом [366].

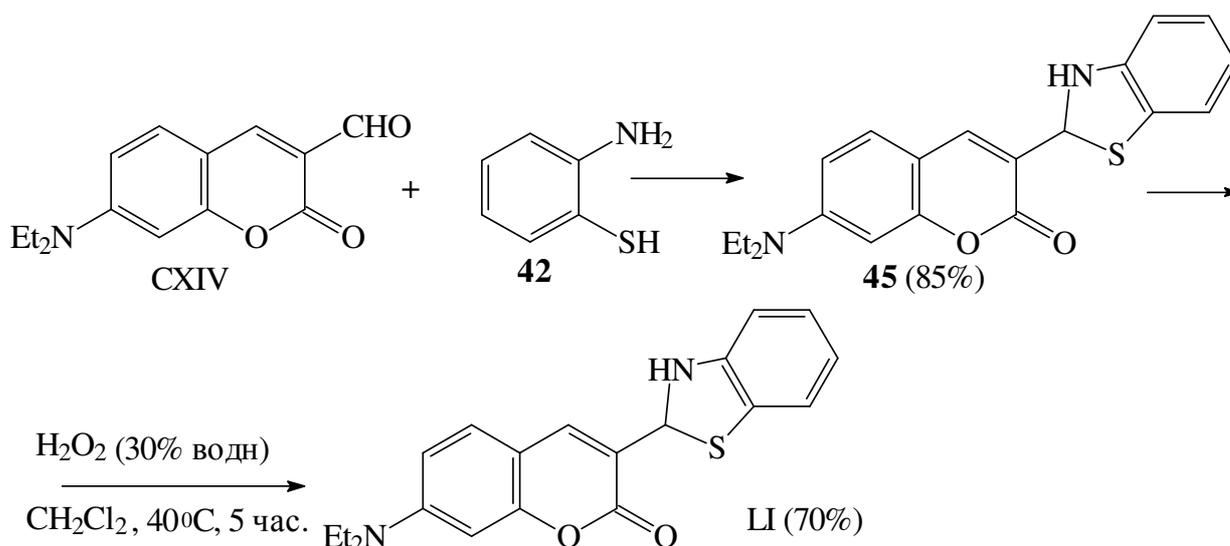


Рис. 43. Схема получения красителя С6 мягким окислением 3-(2'-тиазолин)-кумарина **45**.

Авторами [366] предлагается использовать описанное окисление практически несветящегося соединения **45** и превращение его в интенсивно флуоресцирующий краситель LI для флуоресцентной визуализации перекисных частиц и радикалов, повышенная концентрации которых наблюдается в клетках тканей и органов при нейродегенеративных и онкологических заболеваниях. По нашему мнению, такого рода превращение возможно использовать и при разработке хемодозиметра ионизирующих излучений, для которых также характерно накопление перекисных частиц при взаимодействии с органическими материалами.

Среди ансамблей кумарин-гетероциклический фрагмент интересна еще одна группа соединений - 3-(4'-тиазолил)кумарины и их производные, которые привлекают внимание различных исследовательских групп уже более 60 лет, в силу их многоцелевого практического использования [367-381]. Так, среди них есть препараты антидиабетического действия (увеличивающие секрецию инсулина [369,370], средства с антипролиферативной активностью в отношении раковых клеток (замедляющие клеточное размножение) [371], противовоспалительные препараты, антиконвульсанты и геропротекторы [372-374].

Таблица 27. Основные физико-химические свойства N,N- дизамещенных 7-амино-3-бензотиазолилкумаринов LI-LIII.

Краситель	Брутто-формула (мол. масса)	Выход, %	Т.пл., °С, [лит.данные]	$\lambda_{\text{погл макс.}}$, нм	ϵ , л/М•см	$\lambda_{\text{фл макс.}}$, нм	Кв.выход фл. Φ_F	Растворитель [лит.]
LI	$C_{20}H_{18}N_2O_2S$ (350.44)	83,0	214-215, 204-204,5 [364], 213-215 [367]	458 455 437 462	58000 56800 51000	505 502 477 496	0.79 0.64 0.58 0.93	EtOH CH ₃ CN ДМДИОС CH ₂ Cl ₂ [367]
LII	$C_{22}H_{18}N_2O_2S$ (374.46)	79,2	250-251, 250(разл.) [265]	480 477 460	57200	519 516 482	0.81 0.67	EtOH CH ₃ CN ДМДИОС
LIII	$C_{26}H_{26}N_2O_2S$ (430.56)	78,0	231-232, 229-230 [363]	480 460	57300	518 516	0.82 0.64	EtOH ДМДИОС

Они используются в качестве фотосенсибилизаторов отверждения акриловых смол [375], флуоресцентных меток олигонуклеотидов [376]. Продолжает развиваться синтетическая химия этих соединений, особенно связанная в последние годы с синтезом и исследованием различных оптофизических параметров флуоресцентных красителей на их основе [376-381].

Новые красители с фрагментом тиазола были синтезированы с использованием реакции Ганча (получение тиазолов взаимодействием α -галокарбонильных соединений с тиокарбамидами соответствующих кислот) (рис. 44):

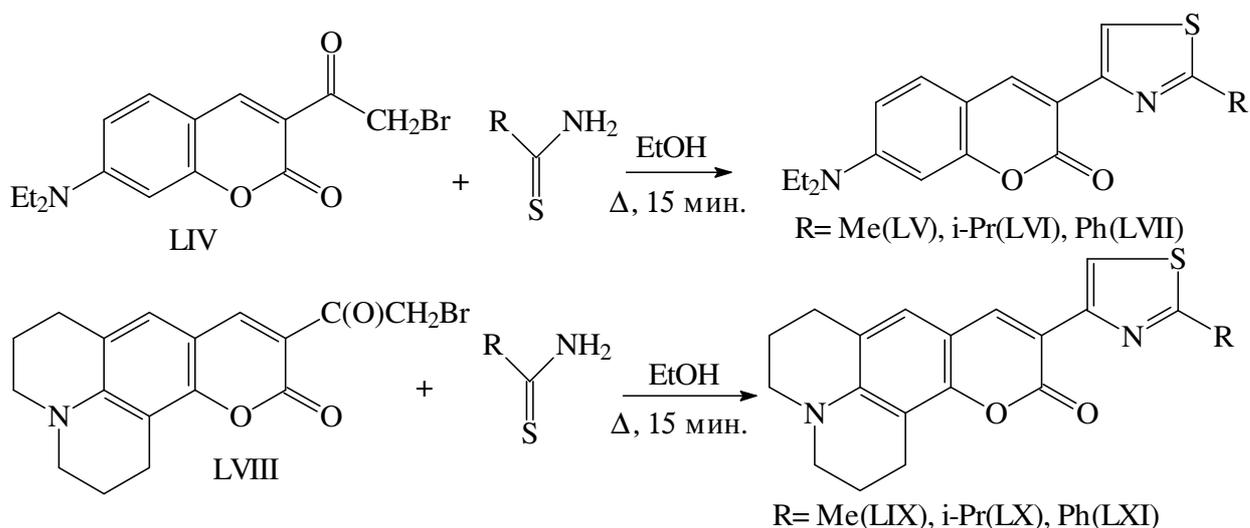


Рис. 44. Схема получения 2-замещенных 4-(3-кумаририл)тиазолов LV-LVII, LIX-LXI.

Исходные бромпроизводные LIV, LVIII легко получают бромированием соответствующих известных 3-ацетилкумариновых красителей в хлороформе (см., например, [32, 368-371]). Синтез осуществлялся кратковременным кипячением в спирте эквимолекулярных количеств 3-(2-бромацетил)кумаринов с тиамидами уксусной, изомасляной и бензойной кислот. После отфильтровывания выпавшего при охлаждении реакционной смеси осадка, обычной обработки и кристаллизации из соответствующего растворителя (чаще всего из спирта) были получены аналитически чистые соединения LV-LVII, LIX-LXI, индивидуальность которых подтверждена результатами ТСХ в нескольких системах различающейся полярности [280], строение доказано спектрами ЯМР, ИК и масс-спектрометрически.

Красители LV и LVII, описанные ранее [32, 377, 378], были получены нами в качестве модельных, а также по причинам расхождения данных по температурам плавления (см. табл. 28) и невозможности сравнения спектральных характеристик в этаноле (такие данные приведены для растворов этих соединений в хлористом метиле, ацетонитриле, 2-пропаноле). Основные физико-химические характеристики синтезированных флуорофоров см. ниже в табл. 28.

Таблица 28. Основные физико-химические характеристики 2-замещенных 3-(тиазол-4-ил)кумаринов LV-LVII, LVIII-LXI.

Краситель	Брутто-формула (мол масса)	Выход, %	Т. пл., °С, [лит.данные]	$\lambda_{\text{погл макс}}$, нм	ϵ , л/М•см	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Кв. выход фл. Φ_F
LV	$C_{17}H_{18}N_2O_2S$ (314.41)	63	164-165 127-129[32] 163-165[378]	408	38700	475	0.59
LVI	$C_{19}H_{22}N_2O_2S$ (342.45)	62	122-123 133[377]	410	39100	478	0.61
LVII	$C_{22}H_{20}N_2O_2S$ (376.51)	48	127-129[32] 153-155[378] 134-135	412	40100	477	0.37
LIX	$C_{19}H_{18}N_2O_2S$ (338.43)	65,5	211-212,5	412 (398)*	36900	486 (465)	0.68 (0.71)
LX	$C_{21}H_{22}N_2O_2S$ (366.48)	64	167-168	427 (399)*	37400	491 (468)	0.71 (0.73)
LXI	$C_{24}H_{20}N_2O_2S$ (400.53)	50,2	182-183	431 (401)*	38600	498 (473)	0.61 (0.76)

* В скобках указаны спектральные характеристики для растворов в ДМДИОС [диметилди(изо-амилокси)силане].

В сравнении с соответствующими бензотиазольными производными кумаринов LI-LIII (см. табл. 27) для красителей со звеном тиазола наблюдался коротковолновый сдвиг максимумов поглощения и флуоресценции с некоторым снижением величин квантового выхода флуоресценции, хотя эти значения характеризуют тиазолильные дериваты кумаринов как достаточно эффективные люминофоры. Во всех случаях жесткое закрепление атома азота в 7 положении кумарина повышало квантовый выход флуоресценции и вызывало ее сдвиг в более длинноволновую спектральную область. Интересно отметить, что с увеличением

гидрофобизации молекул тиазолилкумаринов с хинолизиновым фрагментом LIX-LXI несколько увеличивается квантовый выход флуоресценции соединений в малополярном ДМДИОС, сопровождающийся коротковолновым смещением абсорбционного и эмиссионного максимумов.

Как показано в специальных разделах нашего исследования, синтезированные флуоресцирующие красители могут быть использованы в качестве компонентов достаточно высокоэффективных лазерных активных сред. Возможным является также их применение при формировании активного слоя светоизлучающих органических диодов (OLED).

5.3.Кумарины с 4-перфторалкильными группировками и структурно близкие нефторированные аналоги.

Одним из важных направлений синтетической химии флуоресцирующих красителей является целенаправленный поиск фотохимически устойчивых структур, обладающих необходимыми для практического применения опто-физическими характеристиками. Для кумариновых соединений, которые являются к настоящему времени одними из самых распространенных люминофоров, применяют различные способы упрочнения их молекулярного каркаса и повышения, тем самым, срока их эффективного использования в составах различных композиций, приборов и устройств.

Так, жесткая фиксация донорного участка молекулы в 7-аминокумаринах, исключая его ротационную подвижность, позволила осуществить синтез красителей, которые при облучении ксеноновой лампой в полярных растворителях обнаруживали фотостойкость, превышающую таковую у флуоресцеина в 2500 раз, у 7-диэтиламино-4-метилкумарина - в 1000 раз и в 50 раз – у Родамина 6G хлорида [382]; см. также [59,80,282,290,383]. Предлагалась замена легко окисляющихся 4-метильных групп на трет-бутильные или изопропильные, более устойчивые к фотохимическому окислению [267,384-386] или синтез красителей кумаринового ряда, вообще не содержащих 4-алкильных группировок [387]; использовалась также защита уязвимых 3 и 4 положений в молекуле красителя [с]-аннелирован-

ным гетероциклом [388,389]. Результаты исследований по фотохимическому разложению кумариновых красителей и разработке способов стабилизации этих соединений к действию мощного светового излучения представлены во многих публикациях (см., например, обзор [267] и ссылки в нем).

Еще один достаточно часто используемый путь повышения фотостабильности кумариновых красителей - введение в состав их молекул атомов фтора или перфторалкильных заместителей. Появление в молекуле флуорофора такого рода заместителей существенно изменяют спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики красителя [382,390-404]. В случае медицинского применения фторсодержащих кумариновых красителей в ряде случаев значительно расширяется диапазон практического применения лекарственных средств на их основе [405-411]; использование их в качестве флуоресцентных меток и молекулярных проб позволяет выйти за пределы фоновой люминесценции биологических тканей [291,398,400,411-414,420].

Существующие методы получения фторсодержащих гетероциклических структур принято подразделять на две большие группы [406, 415, 416], к первой из которых относятся синтезы соединений с введением фтора или перфторалкильной группы в уже сформированный гетероциклический каркас. Ко второй группе, которая в последние десятилетия развивается наиболее стремительно, относят синтезы фторсодержащих гетероциклических систем с помощью достаточно простых структурообразующих фторированных молекул с высокой реакционной способностью. В случае кумариновых красителей для этих целей чаще всего используют перфторалканоилацетаты (фторированные аналоги ацетоуксусного эфира); см., например, работы [383,390-393,412,413,417-419]. Значительно реже применяют фторированные фенолы, производные салицилового альдегида или ацетофеноны [284,400,420]. Тем не менее, на базе 6,8-дифтор-7-гидроксикумаринов удалось создать фотостойкие, интенсивно светящиеся ($\Phi_F = 0,63 - 0,89$) флуоресцирующие молекулярные пробы Pacific Blue и Marina Blue, широко применяемые в биохимических исследованиях [291, 400], а на основе 2,4-

дигидрокси- α,α,α -трифторацетофенона д. х. н. Возному Я.В. с сотрудниками (ИОХ РАН, Москва) удалось впервые получить и успешно использовать новый дериват 3-трифторацетилкумарина с хорошими оптофизическими характеристиками [420].

Прямое фторирование или перфторалкилирование кумаринов гораздо менее распространено [399,402,421-424]. Среди наиболее интересных исследований в этом направлении следует отметить синтез 3-перфторалкилкумариновых производных реакцией соответствующих 4-метилкумаринов с перфторалкилиодидами или бромидами в присутствии ронгалита (гидроксиметансульфината натрия $\text{HOCH}_2\text{SO}_2\text{Na}$). Реакцию проводили при нагревании ($65\text{-}75^\circ\text{C}$) компонентов в воде или смеси вода-ацетонитрил в течение 6-7 часов. Ронгалит в качестве сульфинатодегалогенирующего реагента превращал фторированные галоидные алкилы в соответствующие сульфинаты по свободнорадикальному механизму. Возникающие перфторалкильные радикалы региоселективно атакуют 3-положение кумарина с получением целевых продуктов с выходами 42-59% [422,423] (для 7-гидрокси- и 7-диэтиламинокумаринов). Предложенная методика перфторалкилирования кумаринов была распространена также на тиокумарины, 2-хинолоны и другие гетероциклические системы и является в настоящее время одной из наиболее важных методологий введения фторированных заместителей в органические молекулы (см., например, недавний обзор [424]).

Другой способ получения 3-перфторалкилированных кумаринов предложен японскими авторами [399,402]. Искомые красители получали кипячением растворов 7-диэтиламино-4-метилкумарина и фторированных диацилпероксидов $(\text{R}_\text{F}\text{CO}_2)_2$ ($\text{R}_\text{F} = \text{CF}_3, \text{C}_3\text{F}_7, \text{C}_7\text{F}_{15}$) в дихлорметане в течение нескольких часов. Способ менее результативен, чем указанный выше (21-36 %). Авторами [399,402] отмечается, что у полученных красителей наблюдается смещение абсорбционного и эмиссионного максимумов в красную область спектра (на 15-20 нм), в сравнении с исходным кумарином, с одновременным снижением интенсивности свечения. Все синтезированные красители в несколько раз более фотостойчивы, чем исходный флуорофор.

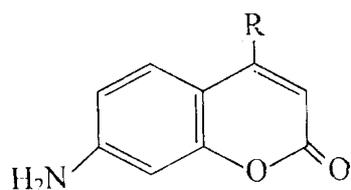
В основу синтеза соединений, которым посвящен этот раздел работы, была положена хорошо известная схема конденсации по Пехману, заключающаяся во взаимодействии фенолов и их производных с эфирами β -кетокислот [270].

В нашем случае были использованы 3-аминофенол и его дериваты - 8-гидроксиюлолидин и его тетраметильный аналог; в качестве β -кетозэфиров были взяты ацетоуксусный эфир и его фторированные производные (перфторалканоилацетаты). Некоторые специальные случаи проведения реакции будут рассмотрены далее по мере изложения. С целью увеличения выхода и более однозначного хода реакции в конденсации Пехмана используют различные типы кислых катализаторов - серная кислота, хлористый цинк, хлористый алюминий [270]. Работы по совершенствованию условий конденсации и разработке простого и эффективного катализатора продолжаются вплоть до настоящего времени (см., например, [418, 425-430] и ссылки в них).

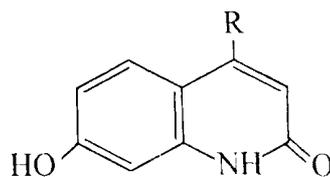
При синтезе новых и уже известных кумариновых красителей нами было экспериментально опробовано предложенное к.х.н. А.В. Резниченко проведение реакции Пехмана в этиленгликоле при 115-135⁰С в течение 2-3 часов с добавлением бифторида аммония $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$, что позволило получать целевые соединения с умеренным или высоким выходами (см. табл. 29 и экспериментальную часть). Схемы их синтеза представлены ниже на рис. 45 и 46.

Следует отметить, что указанным способом удалось получить с достаточно хорошими выходами 7-амино-4-алкилкумарины LXXII и LXXIII. В работах [393,413] указывалось, что при проведении реакции Пехмана с мета-аминофенолом и ацетоуксусным эфиром или его фторированным аналогом (например, кипячение в этаноле с хлористым цинком в течение 12-20 часов) получалась смесь соответствующих кумаринов и 2(1H)-хинолонов (иногда даже с преобладанием последних) из-за возможного протекания реакции не только по гидроксильной, но

и по почти равноценной аминогруппе 3-аминофенола.

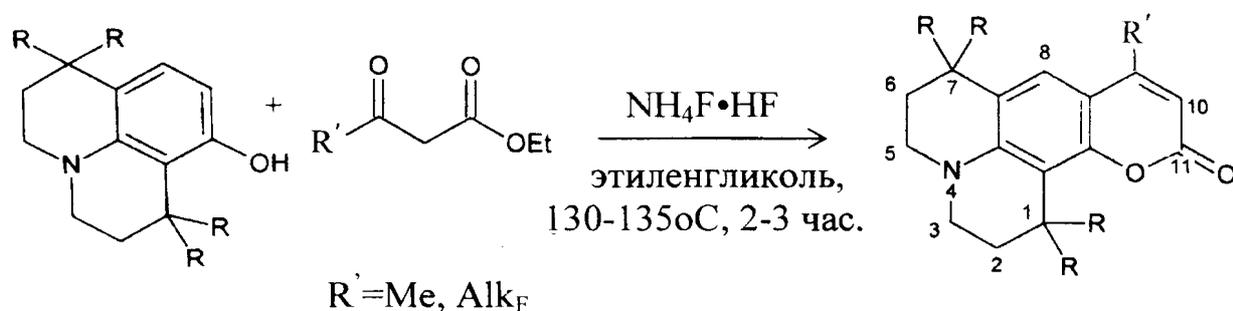


LXXII (R=Me)
LXXIII (R=CF₃)



LXXIX (R=CH₃)
LXXX (R=CF₃)

В реальных условиях при проверке этих методик выход красителей после хроматографической очистки от примеси хинолонов не превышал 30%.

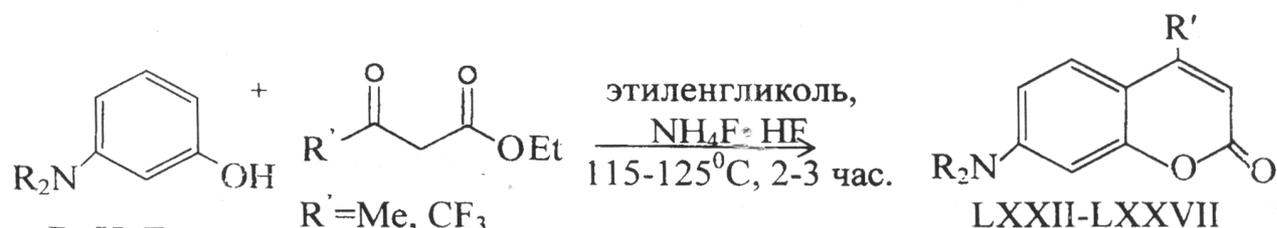


R=H, Me

R'=Me, Alk_F

R=H, R'=Me (LXII); R=H, R'=CF₃ (LXIII)
R=H, R'=C₂F₅ (LXIV); R=H, R'=C₄F₉ (LXV);
R=H, R'=C₆F₁₃ (LXVI); R=H, R'=C₈F₁₇ (LXVII);
R=R'=Me (LXVIII); R=Me, R'=CF₃ (LXIX);
R=Me, R'=C₂F₅ (LXX); R=Me, R'=C₄F₉ (LXXI);

Рис. 45. Схема получения 9-перфторалкилхинолизинокумаринов и их метильных аналогов



R=H, Et;
RR=(CH₂)₂O

R'=Me, CF₃

LXXII-LXXVII

R=H, R'=Me (LXXII); R=H, R'=CF₃ (LXXIII);
R=Et, R'=Me (LXXIV); R=Et, R'=CF₃ (LXXV);
RR=(CH₂)₂O, R'=Me (LXXVI); RR=(CH₂)₂O, R'=CF₃ (LXXVII)

Рис. 46. Схема получения 7-аминокумаринов с 4-трифторметильными группами и их 4-метильных аналогов.

Таблица 29. Физико-химические характеристики синтезированных кумариновых красителей LXII-LXXI.

Краситель	Брутто-формула (мол. масса)	Т.пл., °C [лит.]	Выход, %	Найдено/Вычисл., %		
				C	H	N
LXII	$C_{16}H_{17}NO_2$ (255.32)	153-154 , 154,1 [383], 94-96 [426],	85	75.03/ 75.27	6.61/ 6.71	5.48/ 5.49
LXIII	$C_{16}H_{14}F_3NO_2$ (309.89)	167-168 , 167-168 [266]	78	61.74/ 62.02	4.50/ 4.55	4.49/ 4.52
LXIV	$C_{17}H_{14}F_5NO_2$ (359.30)	125-126	75	56.64/ 56.83	3.86/ 3.93	3.81/ 3.90
LXV	$C_{19}H_{14}F_9NO_2$ (459.32)	92,5-93	79	49.16/ 49.68	3.01/ 3.07	3.01/ 3.05
LXVI	$C_{21}H_{14}F_{13}NO_2$ (559.33)	109-110	69	45.01/ 45.09	2.48/ 2.52/	2.37/ 2.50
LXVII	$C_{23}H_{14}F_{17}NO_2$ (659.34)	135-136	71	41.66/ 41.90	2.03/ 2.14	2.05/ 2.12
LXVIII	$C_{20}H_{25}NO_2$ (311.43)	153-154 , 149-151[266] 173,7[383]	79	76.83/ 77.13	8.00/ 8.09	4.28 /4.50
LXIX	$C_{20}H_{22}F_3NO_2$ (365.40)	106-107 , 106-107[266], 105-106[383]	64	65.18/ 65.74	5.93/ 6.07	3.79/ 3.83
LXX	$C_{21}H_{22}F_5NO_2$ (415.40)	155-156 , 155-156[383]	71	60.50/ 60.72	5.29/ 5.34	3.30/ 3.37
LXXI	$C_{23}H_{22}F_9NO_2$ (515.42)	121-122	67	53.38/ 53.60	4.08/ 4.30	2.63/ 2.72

С использованием полученного нами кумарина LXXII проф. Бовин Н.В. (Институт биоорганической химии РАН им. акад. Шемякина М.М., Овчинникова Ю.А.) опубликовал серию статей с применением этого красителя в качестве флуоресцентной метки (см., например, [432-434] и ссылки в них). Основные физико-химические характеристики красителей LXII-LXXI сведены в табл. 29 (см. выше) и табл. 30.

Таблица 30. Спектрально-люминесцентные характеристики синтезированных флуорофоров LXII-LXXI.

Краситель	$\lambda_{\text{погл. макс.}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/М*см	$\lambda_{\text{фл. макс.}}$, нм	Кв. выход фл. Φ_F	Растворитель *
LXII	388	2.19	466	0.60	1
	386	1.97	440	0.63	2
	362	2.20	412	0.65	3
LXIII	422	1.98	532	0.49	1
	418	2.14	511	0.68	2
	395	2.17	458	0.74	3
LXIV	435	1.82	530	0.43	1
	409	1.93	482	0.75	3
	417	1.90	502	0.58	4
LXV	440	2.19	533	0.45	1
	413	2.28	503	0.78	3
LXVI	440	2.29	530	0.43	1
	413	2.30	501	0.79	3
LXVII	437	1.91	527	0.41	1
	413	1.95	499	0.80	3

LXVIII	388	2.15	465	0.62	1
	363	2.21	411	0.67	3
LXIX	421	1.96	532	0.51	1
	417	2.13	510	0.70	2
	420	2.21	490	0.81	3
LXX	434	1.93	530	0.39	1
	426	2.15	517	0.73	2
	408	2.19	463	0.82	3
LXXI	436	1.91	528	0.39	1
	429	2.01	520	0.75	2
	401	2.13	464	0.87	3

* Растворители: этиловый спирт (1), дихлорметан (2), ДМДИОС [диметилди(изоамилокси)силан] (3), толуол (4).

Основные физико-химические параметры 7-аминокумариновых красителей LXXII-LXXVII (см. ниже) представлены в табл .31

Из данных табл. 29-31 видно, что алкилирование атома азота в кумариновых красителях или его более жесткая фиксация в донорном фрагменте приводит к увеличению поляризации молекул, затрудненной торсионной подвижности донорного участка и, как следствие, к сдвигу в более длинноволновую область максимумов поглощения и флуоресценции. Введение в 4^e положение молекулы кумарина акцепторных перфторалкильных группировок также вызывает длинноволновое смещение эмиссионного и абсорбционного максимумов, хотя увеличение длины перфторированного радикала не столь заметно сказывается на этих характеристиках. Во всех случаях при переходе от полярного этанола к малополярному кремнийорганическому растворителю ДМДИОС максимумы поглощения и флуоресценции сдвинуты в область более коротких длин волн, хотя с увеличением гидрофобизации молекул (это особенно отчетливо видно в

группе красителей LXIII-LXVII с отличающимися размерами фторированного радикала) значительно возрастает величина квантового выхода флуоресценции в растворителях низкой полярности, с одновременным уменьшением интенсивности свечения в полярных растворителях (этанол, ацетонитрил, диметилформамид).

Таблица 31. Физико-химические свойства красителей LXXII-LXXVII.

Краситель	Брутто-формула (м.масса)	Выход, %	Т.пл., °С	$\lambda_{\text{полл макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, л/М* см	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Кв. выход фл. Φ_F	Растворитель *
LXXII	$C_{10}H_9NO_2$ (175.19)	69	227-228 ,	354	1,82	434	0.88	1
			221-222[431],	340	1,75	385	0.10	2
			226.6-227.8 [364]					
LXXIII	$C_{10}H_6F_3NO_2$ (229.16)	71	223-224 ,	382	1,71	453	0.23	1
			222-223[266], 222.5223[42]	350	1,70	402	0.29	2
LXXIV	$C_{14}H_{17}NO_2$ (231.29)	83	72-73 ,	374	2,35	453	0.73	1
			70-72[431]	351	2,21	395	0.49	2
LXXV	$C_{14}H_{14}F_3NO_2$ (285.27)	49	90-91 ,78-80 [364],79-81 [391],90[425]	402	2,17	510	0.12	1
				376	2,46	434	0.81	2
LXXVI	$C_{14}H_{15}NO_3$ (245.28)	62	127-128 ,	354	1,90	454	0.49	1
			126-128[431]	351	1,91	393	0.38	2
LXXVII	$C_{14}H_{12}F_3NO_3$ (297.25)	67	180-181	384	1,71	506	0.10	1
				355	1,70	425	0.68	2

* Растворители: этанол (1), ДМДИОС (2).

В продолжение исследования были синтезированы также кумариновые красители с более сложными вариантами структурного замещения в молекуле

флуорофора. Так, например, для получения новых люминофоров был разработан метод синтеза аналога мета-аминофенола LXXXII с закрепленным атомом азота (рис. 47):



Рис. 47. Схема получения 1-этил-5-гидрокси-8-метил-1,2,3,4-тетрагидрохинолина LXXXII.

Это соединение было синтезировано с выходом 51-55% при кипячении в течение 4 часов 2-этиламино-4-гидрокситолуола LXXXI (производящегося в качестве полупродукта на Березниковском химическом комбинате) с избытком 1,3-бромхлорпропана в присутствии каталитических количеств трибутиламина. Вещество было использовано для синтеза нескольких новых флуорофоров, в частности, кумаринов LXXXIV и LXXXV.

Другой тип замещенного мета-аминофенола, также содержащего укрепленный атом азота, был нами получен в условиях патентной схемы [435] с некоторыми модификациями. Вещество LXXXVI ранее было предложено как аминокостяющая при изготовлении красителей для волос [435], однако, для синтеза кумаринов не было использовано другими исследовательскими группами, вплоть до настоящего времени. На первой стадии 2,5-диметоксианилин кипятили с водным раствором этиленбромгидрина в присутствии карбоната кальция. При последующем кипячении N-(2-гидроксиэтил)-2,5-диметоксианилина, очищенного высоковакуумной перегонкой, с концентрированной бромистоводородной кислотой в течение 3 часов происходило 2,5-деметилирование, сопровождающееся замыканием морфолинового фрагмента и образованием бромистоводородной соли целевого соединения, выпадавшей при охлаждении смеси (рис. 48).

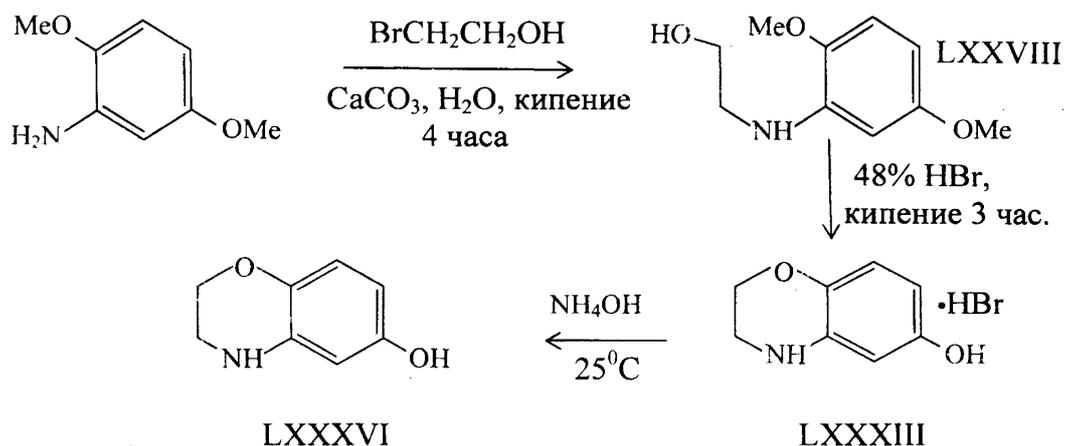


Рис.48. Схема синтеза 6-гидроксибензоморфолина LXXXVI (3,4-дигидро-1,4(2H) - бензоксазин-6-ола).

После очистки бромгидрата кристаллизацией из водно-спиртовой смеси с активированным углем и обычной нейтрализационной обработки было выделено основание LXXXVI, использованное для получения новых типов красителей, в том числе кумаринов LXXXVII и LXXXVIII (рис. 49).

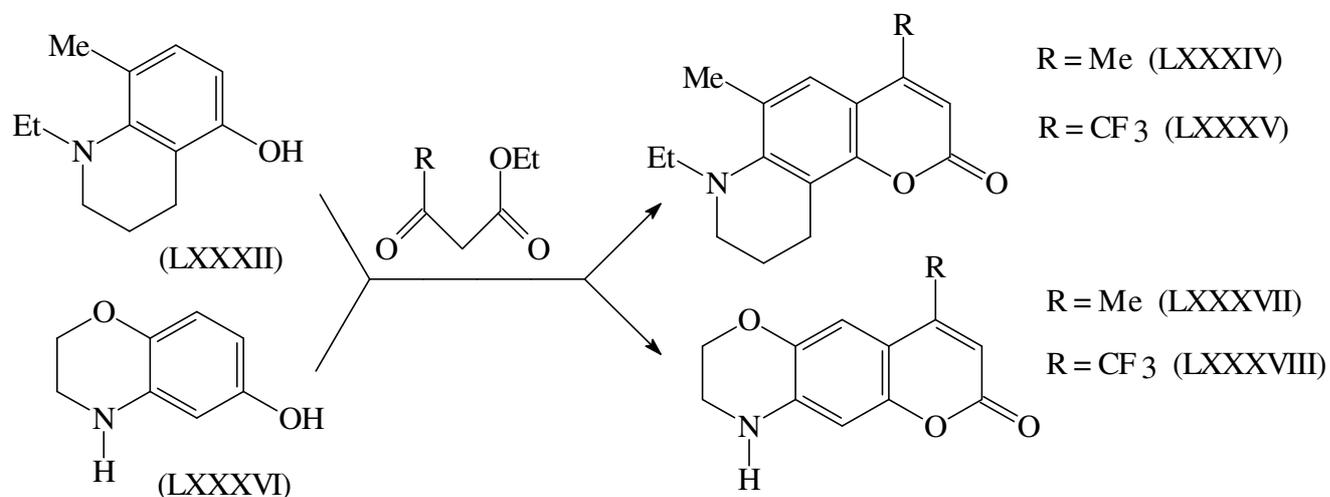


Рис.49. Схема получения новых 7-аминокумариновых красителей на базе аналогов 3-аминофенола с закрепленным атомом азота.

Для модификации каркаса молекул кумариновых красителей нами использовались не только различные типы замещенных мета-аминофенолов, но и аналоги ацетоуксусного эфира с различными вариантами замещения. Так, очень интересным нам представлялось проведение конденсации Пехмана с α -ацетильными

производными γ -бутиролактона, представляющими собой циклическую лактонную форму 2-гидроксиэтильных производных ацетоуксусной кислоты.

По нашим данным, впервые α -ацетил- γ -бутиролактон был использован для синтеза медицинских препаратов кумаринового ряда - дилататоров (расширителей) кровеносных сосудов сердца [436]; его трифторметильный аналог для синтеза кумаринов не применялся (вплоть до настоящего времени). Если предыдущие синтезы красителей мы проводили с торговым препаратом ацетоуксусного эфира, его перфторированные аналоги достаточно успешно синтезируются в условиях работ [425, 437-439], α -ацетил- γ -бутиролактон также синтетически доступен (см., например, [440-442] и ссылки в них), то для фторированного деривата γ -бутиролактона [дигидро-3-(трифторацетил)-2(3H)-фуранона] к моменту выполнения настоящего исследования существовала единственная методика его получения, представленная в кратком сообщении [443].

Недостатками указанного способа (конденсация γ -бутиролактона с этилтрифторацетатом при длительном кипячении в абсолютном эфире с добавлением гидрида натрия) являются большая длительность процесса, использование взрывоопасных веществ и связанная с этим необходимость проведения реакции в токе инертного газа, а также недостаточный выход целевого продукта – 44 %.

Нами был разработан способ получения α -трифторацетил- γ -бутиролактона, повышающий выход этого соединения в индивидуальном виде до 85%, упрощающий процесс получения и повышающий его безопасность [444].

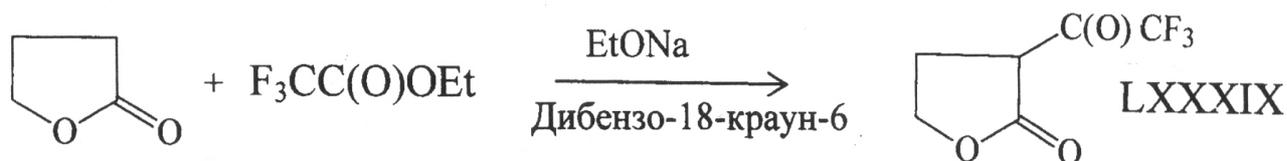


Рис.50. Схема получения α -трифторацетил- γ -бутиролактона LXXXIX [444].

Проведено специальное изучение условий реакции на выход целевого соединения LXXXIX: мольных соотношений γ -бутиролактона и этилтрифторацетата, межфазного катализатора и этилата натрия. Было показано, что при эквимольных соотношениях исходных веществ выход не превышал 20%, увеличение доли этилтрифторацетата приводило к повышению выхода и достигало максимальной величины при соотношении 1:2 (в отсутствие краун-эфира 50%, в присутствии-85%). Активация этилата натрия краун-эфиром (соотношение 1:140) достигалось благодаря тому, что последний комплексует катион натрия и способствует образованию этилат-иона, который, по существу, является конденсирующим агентом. Оптимальной для выделения является слабокислая среда ($\text{pH}=6$), так как в более кислой среде продукт разлагается, а при $\text{pH} > 7$ его выделение невозможно.

В реальных условиях процесс проходил при прибавлении в течение 15-20 минут смеси γ -бутиролактона с двойным количеством этилтрифторацетата к смеси этилата натрия с дибензо-18-крауном-6 (соотношение 1:140), при этом температура повышалась до $70-75^{\circ}\text{C}$. После охлаждения реакционной массы до 25°C , кислотной обработки, экстракции и фракционирования продукт кристаллизовали. При высоком выходе аналитически чистого продукта (85-87%) удалось значительно сократить длительность процесса до 3,5-4 часов и существенно повысить его безопасность. Метод получения α -трифторацетил- γ -бутиролактона защищен авторским свидетельством СССР [444]. Ниже на рис. 51 показано, как на основе нескольких мета-аминофенолов с разновариантным замещением атома азота и с использованием α -ацетил- γ -бутиролактона или его фторированного аналога LXXXIX был получен ряд ранее неописанных N,N-дизамещенных 3-(2-гидроксиэтил)кумаринов. Синтез проводили по общей схеме реакции Пехмана с использованием вышеописанных условий получения. Большинство синтезированных красителей этой группы являются эффективно флуоресцирующими соединениями (табл. 32); некоторые из них можно использовать в качестве основы для синтеза новых типов люминофоров с 3-(2-аминоэтильной) группировкой (рис. 51).

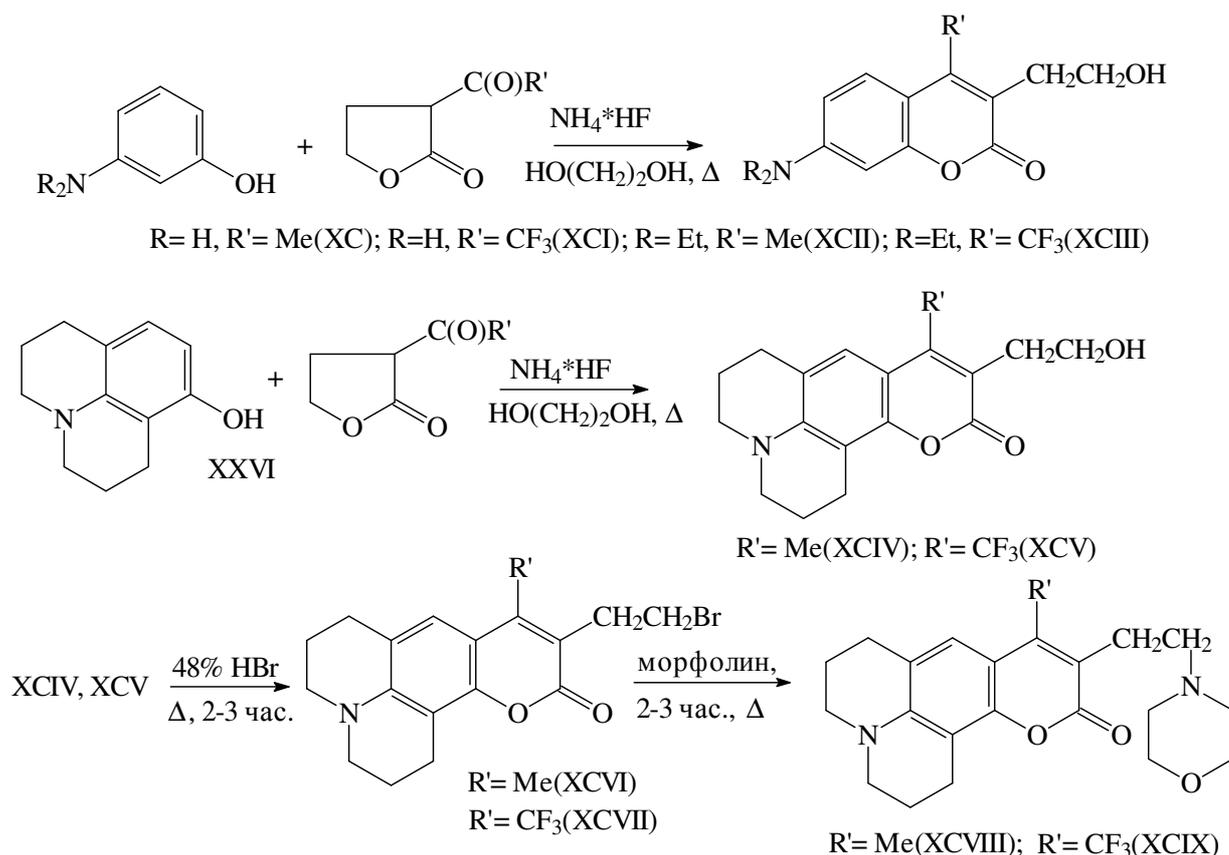


Рис.51. Схема получения новых кумариновых красителей с 3-(2-гидроксиэтильной) группировкой и некоторых морфолиноэтильных дериватов

Близким к последнему типу красителей (соединения XCVIII, XCIX) является кумарин С, полученный на базе соединения LXXXIV в условиях реакции Манниха (рис. 52).

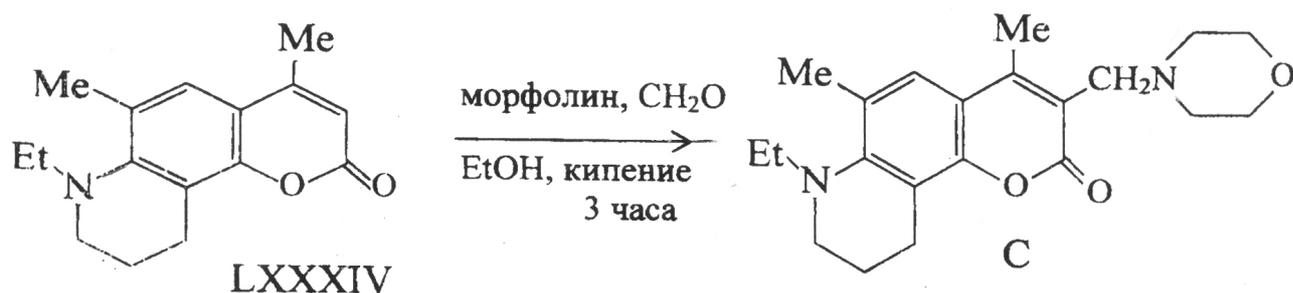


Рис. 52. Схема аминотетирования по Манниху кумарина LXXXIV.

Подобного типа модификация каркаса молекулы красителя проводилась на несколько других типах N,N-дизамещенных 7-аминокумариновых соединений в работе проф. Грандберга И.И. с сотр. [445].

Таблица 32. Физико-химические характеристики кумариновых красителей с различными вариантами замещения в 7-аминогруппе, содержащими 3-(2-гидроксиэтильный) заместитель, и родственные соединения

Краситель	Брутто-формула (мол.масса)	Выход, %	Т.пл., °С	$\lambda_{\text{полл макс}}$, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$, л/М*см	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Квант. выход, фл. Φ_F *
LXXXIV	$C_{16}H_{19}NO_2$ (279.29)	60	193-193,5	377	2.10	448	0.72
LXXXV	$C_{16}H_{16}F_3NO_2$ (251.25)	69	248,5-249	409	1.91	513	0.79
LXXXVII	$C_{12}H_{11}NO_3$ (217.23)	62	203-204	378	2.12	449	0.71
LXXXVIII	$C_{12}H_8F_3NO_3$ (271.19)	71	214,5-215,5	408	1.95	513	0.75
XC	$C_{12}H_{13}NO_3$ (219.24)	65	196-197	356	1.81	432	0.79
XCI	$C_{12}H_{10}F_3NO_3$ (273.22)	64	193-195	379	1.71	448	0.29
XCII	$C_{16}H_{21}NO_3$ (275.36)	68	91-92	375	2.05	454	0.75
XCIII	$C_{16}H_{18}F_3NO_3$ (313.32)	71	108,5-109,5	402	1.98	512	0.31
XCIV	$C_{18}H_{21}NO_3$ (299.37)	53	140-141	387	2.11	485	0.61
XCV	$C_{18}H_{18}F_3NO_3$ (353.35)	65	184-185	423	1.91	531	0.42
XCVIII	$C_{22}H_{28}N_2O_3$ (368.47)	84	137,5-138,5	390	2.10	475	0.60
XCIX	$C_{22}H_{25}F_3N_2O_3$ (422.45)	81	164-165	416	2.05	495	0.54
C	$C_{19}H_{24}N_2O_3$ (328.41)	71	168,5-169,5	383	2.51	466	0.66

*) Оптофизические характеристики для растворов в этаноле.

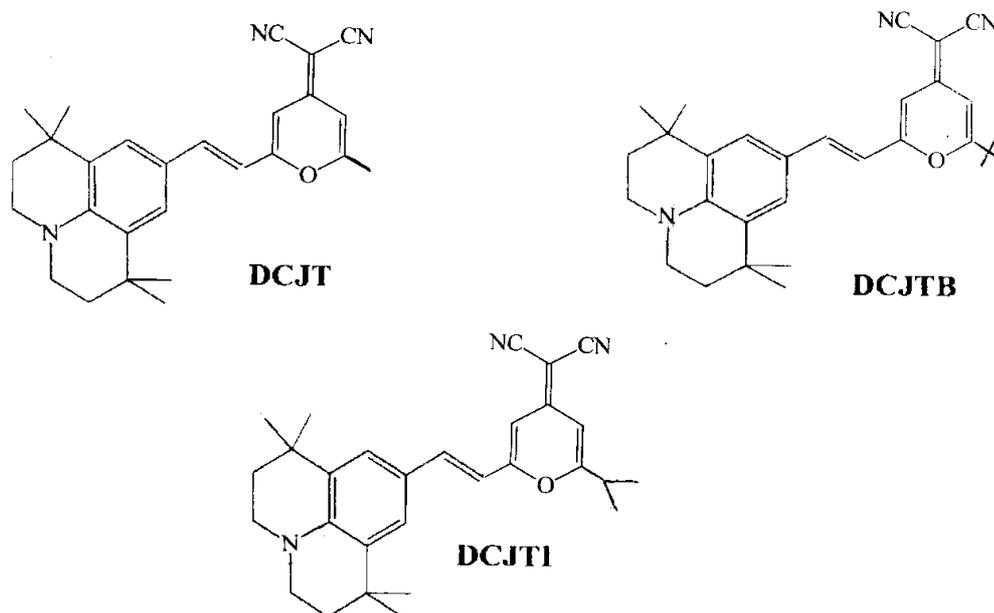
Основные физико-химические свойства синтезированных флуоресцирующих красителей кумаринового ряда представлены выше в табл. 32.

Наш интерес к синтезу подобных структур не случаен. Во-первых, появление нового протоно-акцепторного центра в составе молекул кумариновых красителей позволяет приблизиться к созданию активных лазерных сред на основе водно-спиртовых и даже водных сред с использованием их солей с минеральными кислотами. Во-вторых, они перспективны для исследования реакций фотопереноса протона и практического использования для расширения спектрального диапазона генерации при увеличении основности карбонильного кислорода в молекуле кумарина в возбужденном состоянии.

5.4. Кумариновые красители с 4-изопропильной группировкой и дериваты с 3,4-диалкильным замещением.

Как уже упоминалось выше, для повышения устойчивости кумариновых красителей очень часто используют введение в 3 или 4 положения молекулы кумарина, вместо метильной группы, легко подвергающейся окислению в условиях интенсивного облучения, перфторалкильных, трет-бутильных или изопропильных группировок; иногда это достигается [с]-аннелированием циклоалифатического или гетероциклического фрагмента. Кроме повышения светостойкости красителя, в ряде случаев это позволяет существенно увеличить растворимость флуорофора в органических средах. Такого рода прием достаточно широко применяется не только для красителей кумаринового ряда, но и других типов люминофоров. Так, синтезированы и успешно применяются для различного рода органических электролюминесцентных устройств и оптических хемосенсоров красители красного спектрального диапазона **ДСЈТВ** и **ДСЈТІ** (см. рисунок ниже). Эти красители на основе соответствующих производных 4-дицианометилен-4Н-пирана с изопропильной или трет-бутильной группировками **ДСЈТВ** [4-(дицианометилен)-2-трет-бутил-6-(1,1,7,7-тетраметиллололидил-9-енил)-4Н-пиран] и **ДСЈТІ** [4-(дицианометилен)-2-изопропил-6-(1,1,7,7-тетраметиллололидил-9-енил)-4Н-пиран]

более фотостойки и лучше совместимы с материалом активного слоя OLED, чем известный аналог красителя DCM - **DCJT** [446-448].



В данном конкретном случае замена метильной группы в **DCJT** на разветвленные алкильные позволяет также ликвидировать возможность конденсации 9-формилулолидина с образованием бис-стирильного производного, ухудшающего эксплуатационные характеристики и вызывающего необходимость специальной очистки целевого соединения. Руководствуясь вышеизложенными соображениями, был осуществлен синтез группы 7-аминокумариновых красителей, содержащих 4-изопропильный заместитель, а также нескольких производных кумарина с заместителями в 3 и 4 положениях.

Синтез осуществляли по схеме Пехмана с использованием в качестве катализатора хлористого цинка или бифторида аммония и мета-аминофенолов с различными типами замещения; в качестве β -кетозфира применяли известный [449] этилизобутирилацетат. Следует отметить, что для синтеза новых кумаринов был также использован новый циклический аналог мета-аминофенола - 1-окса-8-гидроксиулолидин **CI**, синтезированный нами впервые алкилированием 6-гидрокси-феноморфолина **LXXXVI** 1,3-бромхлорпропаном в условиях кипячения в присутствии трибутиламина. Выпадающую при охлаждении смесь бром- и

хлоргидратов замещенного аминофенола отфильтровывали и после обычной щелочной обработки переводили в целевое основание **CI** (рис. 53):

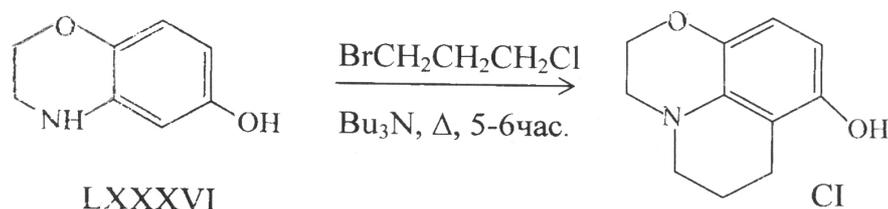


Рис.53. Схема получения 1-оксааналога 8-гидроксиюлолидина **CI**.

Кроме соединения **CI**, для синтеза кумариновых красителей были задействованы 3-аминофенол и его дериваты **XXV-XXVII**. В результате конденсации по Пехману были получены красители кумаринового ряда **СII-CVII** со следующей структурой (рис. 54), в том числе новый 1-оксааналог известного лазерного красителя Кумарина 102 (**C102**) – соединение **CIV**.

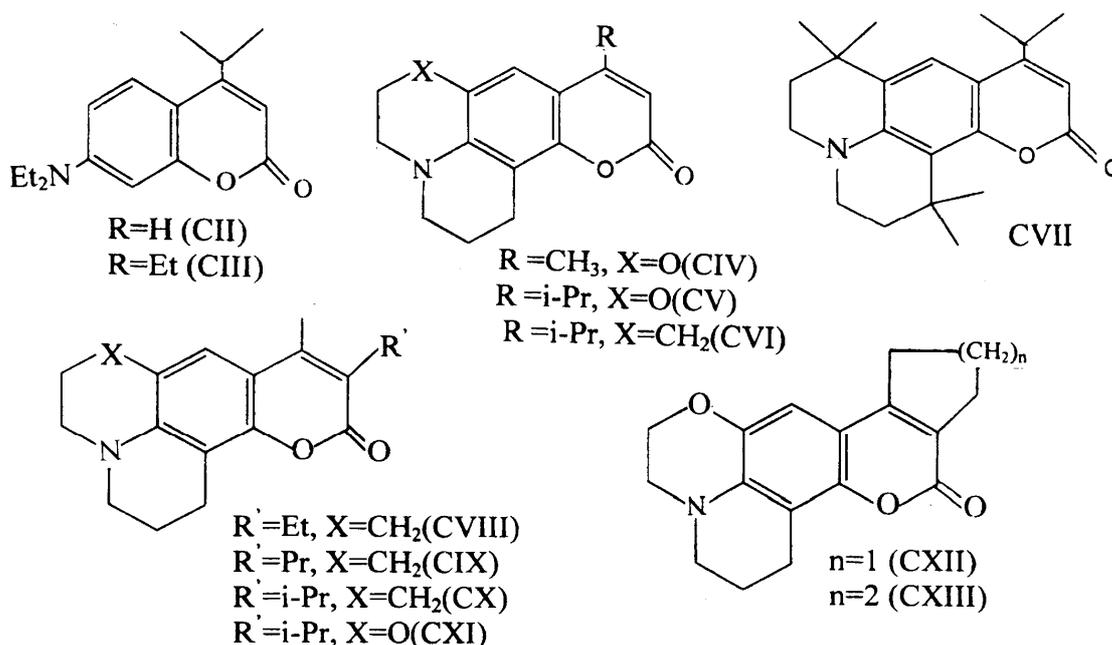


Рис.54. Структуры 7-аминокумариновых красителей с 3- или 4-изопропильным заместителем и их метильные аналоги

Кроме того, на основе 8-гидроксиюлолидина **XXVI** и его 1-оксадеривата **CI** с использованием 2-алкильных производных ацетоуксусного эфира и его циклических аналогов - 2-карбэтоксициклопентанона и 2-карбэтоксициклогексанона были синтезированы новые флуоресцирующие хинолизинокумарины

CVIII-CXIII (рис. 54). Основные физико-химические характеристики синтезированных красителей CII-CVII сведены ниже в табл. 33.

Таблица 33. Физико-химические характеристики новых флуоресцирующих кумариновых красителей CII-CXIII.

Краситель	Брутто-формула (мол.масса)	Т. пл., °C	Выход, %	Вычислено, %		
				C	H	N
CII	C ₁₂ H ₁₃ NO ₂ (203.24)	223,5-224	68,5(12,5)	70,92	6,45	6,89
CIII	C ₁₆ H ₂₁ NO ₂ (259.36)	59,5-60	67,8(14,3)	74,10	8,16	5,40
CIV	C ₁₅ H ₁₅ NO ₃ (257.30)	174,5-175,5	62,1	70,02	5,88	5,44
CV	C ₁₇ H ₁₉ NO ₃ (285.35)	149,5-150,5	60,0	71,56	6,71	4,91
CVI	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂ (285.38)	158-159	59,4(16,0)	76,29	7,47	4,94
CVII	C ₂₂ H ₂₉ NO ₂ (339.48)	122-123	53,4	77,84	8,61	4,13
CVIII	C ₁₈ H ₂₁ NO ₂ (283.38)	131-132	56,5(41,7)	76,29	7,47	4,94
CIX	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂ (297.40)	101-102,5	59,2	76,73	7,79	4,71
CX	C ₁₉ H ₂₃ NO ₂ (297.40)	144-145	52,8	76,73	7,79	4,71
CXI	C ₁₈ H ₂₁ NO ₃ (299.38)	171-172	51,3	72,22	7,07	4,68
CXII	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃ (283.33)	215-216	54,3	72,07	6,05	4,94
CXIII	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃ (297.35)	219,5-220,5	55,2	72,71	6,44	4,71

Таблица 33 (продолжение)

Кра- си- тель	Найдено, %			Этанол, 25 ⁰ С			
	С	Н	N	$\lambda_{\text{полл макс}}$, нм	$\epsilon \cdot 10^{-4}$, л/М* см	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Квант. выход фл. Φ_F^*
СII	70,29	6,13	6,51	354	2,01	436	0,51
СIII	73,89	8,01	5,13	378	2,58	453	0,93
СIV	69,75	5,28	5,17	387	2,02	465	0,63
СV	71,41	6,34	4,82	387	2,01	465	0,64
СVI	76,11	7,43	4,83	395	2,15	468	0,81
СVII	76,92	8,51	4,02	388	2,18	465	0,80
СVIII	76,01	7,38	4,76	387	2,11	485	0,71
СIX	76,58	7,40	4,39	387	2,10	486	0,69
СX	76,33	7,45	4,38	388	2,11	486	0,68
СXI	71,91	7,01	4,53	387	2,24	485	0,81
СXII	71,93	5,97	4,74	382	1,84	458	0,75
СXIII	71,88	6,12	4,49	378	2,02	461	0,73

*) В скобках указан выход при использовании в конденсации Пехмана $ZnCl_2$ безв., в остальных случаях применялся в качестве катализатора бифторид аммония.

Также измерены спектры люминесценции и определены квантовые выходы флуоресценции в 1,2-пропиленгликолькарбонате (ПГК), диметилсульфоксиде (ДМСО), изопропиловом спирте (i-PrOH) и диметилди(изоамилокси)силане (ДМДИОС) (табл. 34), а также изучена фотостойкость синтезированных новых кумаринов с 4-изопропильным заместителем. Аналогичные измерения проведены также для ближайших структурных аналогов синтезированных люминофоров - Кумарина 120 (LXXII), Кумарина 47 (LXXIV), Кумарина 102 (LXII). Спектры люминесценции были измерены на установке типа СДЛ-1. Источником возбуждения была ксеноновая лампа ДКСШ-1000. Проводилась специальная

корректировка спектров на спектральную чувствительность установки. При измерении квантовых выходов флуоресценции были использованы в качестве реперов этанольные растворы Кумарина 47 ($\Phi_F = 0.50$) и 3-амино-фталимида ($\Phi_F = 0.60$). Для проведения испытаний фотостойкости полученных красителей их растворы в ПГК, ДМСО, изопропанол или ДМДИОС с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ М/л облучали светом импульсных ламп ИПФ-2000 через жидкостный фильтр (толуол, $l = 0,5$ см, $\lambda_{\text{в}} = 285$ нм). Применялось термостатирование системы водой, циркулировавшей в пространстве между кюветой, фильтром и лампой.

Таблица 34. Люминесцентные характеристики новых 4-изопропилсодержащих кумариновых красителей СII-CVII в сравнении с их 4-метильными аналогами.

Краситель	Растворитель *)	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$, нм	Кв.выход фл. Φ_F
СII	1	438	0,62
	2	444	0,36
	3	446	0,98
	4	389	0,12
LXXII (C120)	1	438	0,54
	2	444	0,36
	3	445	0,97
	4	385	0,10
СIII	1	450	0,88
	3	435	0,98
	4	399	0,51
LXXIV (C47)	2	444	0,56
	3	425	0,92
	4	395	0.49

CIV	1	472	0,76
	2	466	0,69
	3	463	0,84
	4	410	0,58
LXII (C102)	1	470	0,76
	2	465	0,66
	3	462	0,83
	4	412	0,65
CV	1	472	0,77
	2	467	0,69
	3	463	0,87
	4	414	0,67
CVI	1	470	0,78
	2	465	0,65
	3	462	0,85
	4	410	0,68
LXVIII (C102T)	2	465	0,65
	3	463	0,85
	4	411	0,67
CVII	2	464	0,85
	3	463	0,67
	4	412	0,71

*) 1 -изопропиловый спирт; 2 -диметилсульфоксид; 3 -1,2-пропиленгликоль-карбонат (ПГК); 4 -диметилди(изоамилокси)силан (ДМДИОС).

Разрядный контур лампы имел емкость накопителя - 100 мкФ, напряжение – 2 Кв, длительность вспышки 60 мкс. Импульсы следовали с частотой 0,25 Гц, количество импульсов от 400 до 800. Фотоустойчивость характеризовали изменением интенсивности флуоресценции образцов красителей в иаксимуме

Таблица 35. Результаты сравнительных испытаний фотостойкости новых кумариновых красителей с 4-изопропильной группой и их структурных аналогов.

Краситель	Растворитель	Концентрация, М/л	Число вспышек лампы	Фотоустойчивость S
LXXII	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	800	14
СII	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	800	8
LXXIV	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	800	11
СIII	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	800	7
LXXIV	i-PrOH	$1 \cdot 10^{-3}$	600	17
СIII	i-PrOH	$1 \cdot 10^{-3}$	600	9
LXII	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	400	17
СVI	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	400	13
LXII	ДМСО	$1 \cdot 10^{-3}$	400	23
СVI	ДМСО	$1 \cdot 10^{-3}$	400	15
LXII	ПГК	$1 \cdot 10^{-2}$	800	8
СII	ПГК	$1 \cdot 10^{-2}$	800	4
LXII	ПГК	$1 \cdot 10^{-4}$	400	44
СII	ПГК	$1 \cdot 10^{-4}$	400	38
LXII	ПГК	$1 \cdot 10^{-2}$	800	8
СIV	ПГК	$1 \cdot 10^{-2}$	800	3
LXII	ПГК	$1 \cdot 10^{-4}$	400	17
СVI	ПГК	$1 \cdot 10^{-4}$	400	11

LXII	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	400	17
CV	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	400	10
LXVIII	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	400	15
CVII	ПГК	$1 \cdot 10^{-3}$	400	12
LXVIII	i-PrOH	$1 \cdot 10^{-3}$	600	18
CVII	i-PrOH	$1 \cdot 10^{-3}$	600	7

свечения по отношению к интенсивности свечения необлученных образцов этих же флуорофоров в процентах по формуле $S = \Delta I / I_0 \cdot 100$. Результаты исследования фотостабильности синтезированных кумаринов приведены выше в табл. 35.

Из данных, представленных в табл. 33 и 34, видно, что новые кумариновые красители с 4-изопропильным заместителем являются интенсивно светящимися органическими флуорофорами, не уступающими по эффективности 4-метилсодержащим аналогам и флуоресцируют примерно в том же спектральном диапазоне. В то же время, в сравнении с известными лазерными кумариновыми красителями, они на 20-28% более устойчивы к действию мощного светового излучения (табл. 35).

5.5. Фосфорсодержащие гидразоны и гидразиды 3-формил- и 3-ацетил-7-аминокумаринов и близкие по структуре флуоресцирующие красители.

Известно, что введение донорных заместителей в 7 положение кумариновых красителей, а в положение 3 группировок, удлиняющих цепь сопряжения, приводит к батохромному эффекту в спектрах флуоресценции, что позволяет расширить диапазон практического использования этих типов флуорофоров (см., например, работы [13,17,19,451] и ссылки в них). Так, 7-диалкиламинокумарины, содержащие в 3 положении гетероциклические остатки, обладают значительно более длинноволновой люминесценцией, чем соответствующие красители без

подобных заместителей [можно сравнить, например, известные лазерные красители С6 (LII) и С466 (XLIV)].

С целью расширения ассортимента флуоресцирующих кумариновых красителей и с учетом этих соображений нами были синтезированы и исследованы функционально замещенные гидразоны 3-формил - и 3-ацетил-7-аминокумаринов [336, 452] (рис. 55). Реакцию проводили при кипячении в этаноле в течение 1 часа эквимольных количеств 3-карбонилсодержащих производных кумаринов СХIV-СХVI и замещенных гидразинов СХVII а-е. Выпавшие при охлаждении реакционной смеси гидразоны СХVIII-СХХVIII отфильтровывали и кристаллизовали из спирта.

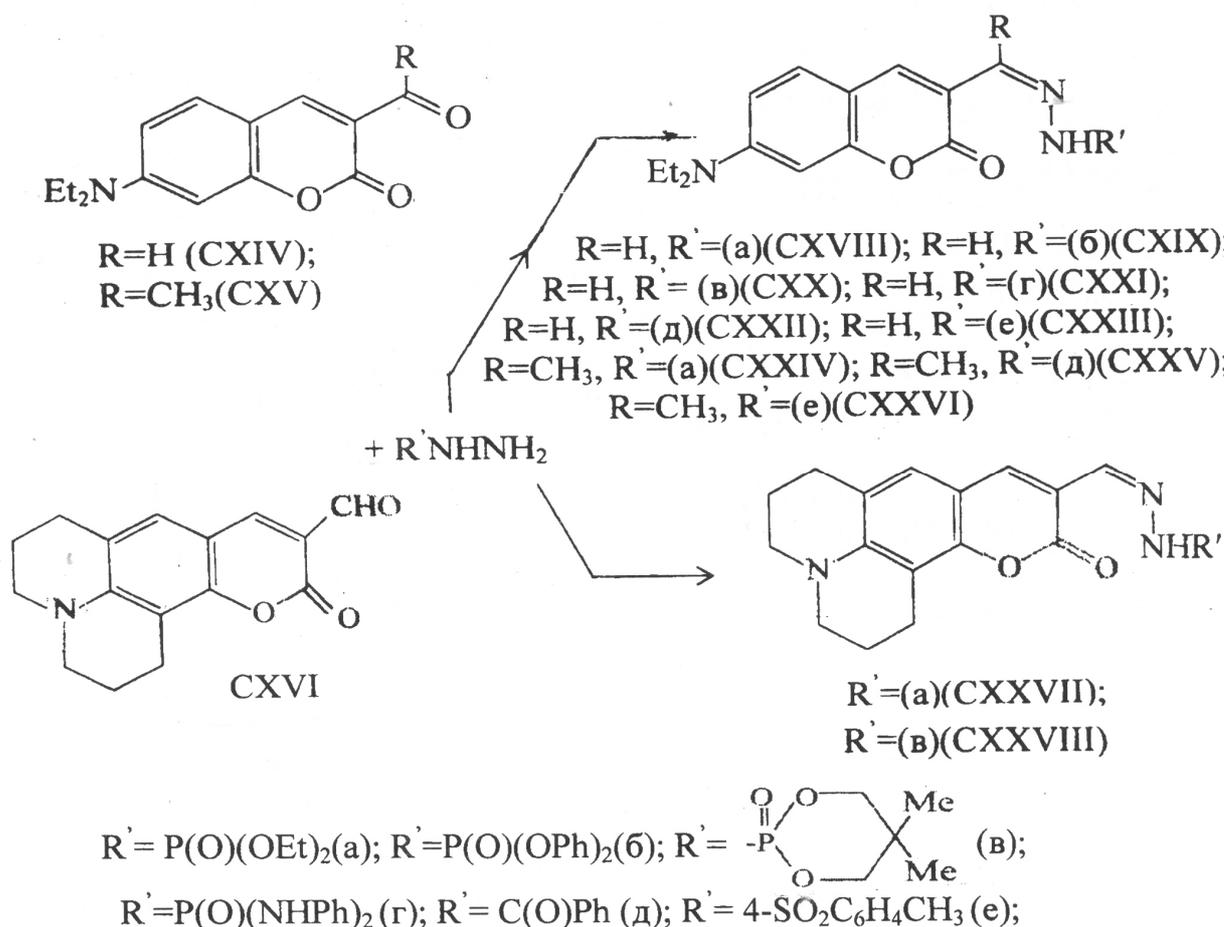


Рис.55. Схема получения замещенных гидразинов 7-аминокумаринов СХVIII-СХХVIII.

Гидразиды соответствующих кислот $R'NHNH_2$ (а-е) были получены при реакции кислотных хлорангидридов с гидразином. Впервые описанный гидразид

неопентиленгликольфосфорной кислоты CXVII имел температуру плавления 264 - 265⁰С [336]; для остальных гидразидов константы совпадали с литературными. Основные физико-химические характеристики синтезированных соединений представлены в табл. 36 и 37. 3-Ацетилкумарин CXV был получен по схеме Кневенагеля из 4-диэтиламиносалицилового альдегида и ацетоуксусного эфира по методике, предложенной в [453].

Другая ситуация сложилась с 3-формильными производными кумаринов CXIV и CXVI. К моменту начала нашего исследования имелась публикация [454] о каталитическом восстановлении хлорангидрида кумарин-3-карбоновой кислоты до 3-альдегида кумарина по методу Розенмунда. Известно также более позднее патентное сообщение [455] о возможности получения 3-формильного деривата CXIV. Синтез осуществляли путем щелочного гидролиза 7-диэтиламино-3-карбэтоксикумарина XXXIII, последующим декарбоксилированием и формилированием полученного XLIV по схеме Вильсмейера-Хаака. Кумарин-3-альдегид CXIV описан автором [455] в виде кристаллического порошка, имеющего в неполярных растворителях сильную зеленую флуоресценцию без какой-либо дополнительной характеристики.

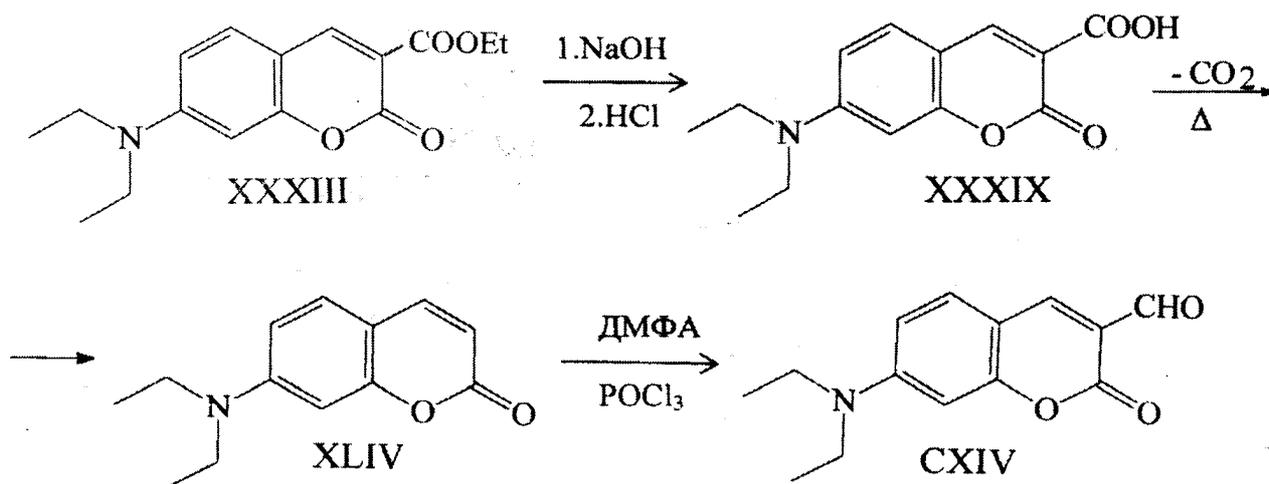


Рис.56. Схема получения 3-формил-7-диэтиламинокумарина из 3-карбэтоксильного деривата.

При технологической проработке предложенной схемы нам впервые удалось получить краситель CXIV в индивидуальном виде с отчетливой температурой плавления и охарактеризовать современными физико-химическими методами. После разработки нами более удобного способа получения XLIV и XLVI (см. схему на рис.40), в дальнейшей работе мы использовали эту более простую схему и проводили прямое формилирование 3,4-незамещенных кумаринов XLIV и XLVI в отработанных условиях завершающей стадии цепочки превращений на рис. 56. Введение формильного фрагмента по схеме Вильсмейера-Хаака, очевидно, является более предпочтительным, чем позднее предложенные варианты синтеза этих соединений.

Например, описано получение 3-формилкумаринов путем кислотного гидролиза 2-морфолино-3-циано-2Н-хроменов [456], синтез которых [457] представляется нам достаточно трудоемким. Несколько 3-альдегидных производных кумарина получены с выходом до 84% при окислении 3-акрилатов кумарина тетраоксидом осмия, катализируемым периодатом натрия [35]. 3-Акрилаты кумаринов получали по схеме Кневенагеля из салициловых альдегидов и диэтилового эфира глутаконовой кислоты. Ценность способа существенно снижена из-за необходимости хроматографирования на колонке как на стадии получения 3-акрилатов, так и при очистке целевых 3-альдегидов; крайне нежелательным является также использование осмиевого ангидрида OsO₄, который является высокотоксичным соединением и по токсикологическим параметрам сравним с действием известных боевых отравляющих веществ (табун, зарин, зоман) [458,459].

Достаточно простой и эффективный способ синтеза кумарин-3-альдегидов предложен в работе [460]; целевые соединения получали после непродолжительного нагревания в тетрагидрофуране в присутствии триэтилендиамина (1,4-диазабисцикло[2,2,2]октана, DABCO) 3-(триметилсипил)пропиоловых эфиров салициловых альдегидов. Хотя метод позволяет получить выход 3-формилкумаринов до 81%, довольно большая сложность синтетического

получения исходной 3-(триметилсилил)пропиоловой кислоты делают широкое использование упомянутого способа весьма проблематичным.

Описаны также способы получения кумарин-3-формильных соединений на основе соответствующих 3-метилкумаринов [461,462]. Первый из них [461] предполагает окисление метильной группы двуокисью селена при действии микроволнового облучения без растворителя и позволяет синтезировать 3-альдегиды кумарина с выходом до 60%. Второй способ основан на бромировании 3-метилкумарина и последующем кипячении полученного 3-(дибромметил)-кумарина в уксусной кислоте в присутствии ацетата натрия [462]. Поскольку собственно 3-метилкумарины не являются очень синтетически доступными соединениями, а двуокись селена ядовита, эти методы получения кумарин-3-альдегидов также не являются перспективными для практического использования.

Наиболее интересной, на наш взгляд, из публикаций последнего времени, посвященных синтезу 3-формильных производных кумарина, является работа [463]. Авторами был предложен простой универсальный метод получения кумарин-3-альдегидов с различными вариантами замещения в бензольном кольце из соответствующих 3-нитрильных дериватов путем их восстановления на никеле Ренея при кипячении в муравьиной кислоте (выход 59-75%) (рис.57):

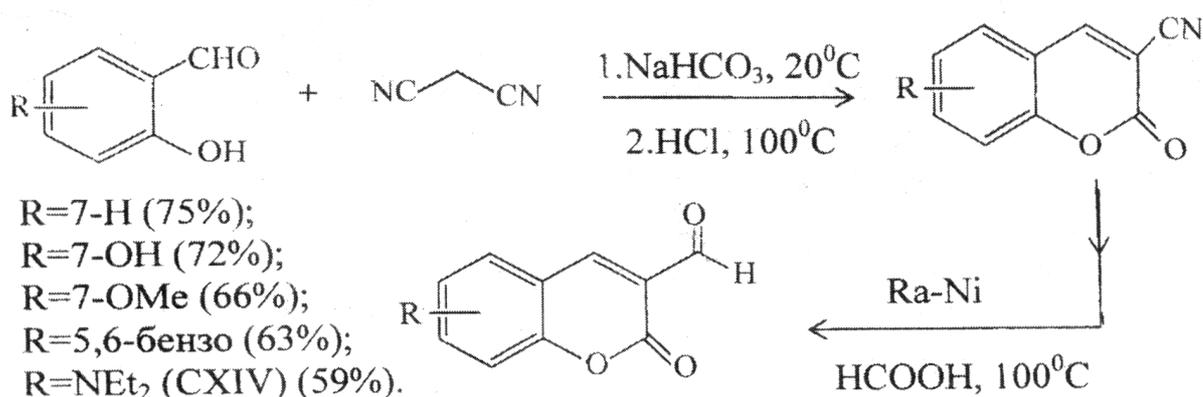


Рис.57. Схема универсального способа получения 3-формилкумаринов [463].

Авторы удачно использовали в приложении к кумаринам известный метод восстановления ароматических нитрилов до альдегидов, гладко протекающий в

муравьиной кислоте в присутствии никелевого катализатора [464]. Исходные 3-цианокумарины являются синтетически доступными соединениями и, например, легко синтезируются с почти количественными выходами при реакции малондинитрила с салициловыми альдегидами [465].

Предлагаемый двухстадийный метод получения 3-формильных производных кумарина достаточно прост и удобен для синтетической практики, так как позволяет использовать доступные торговые препараты исходных веществ, или осуществить их синтез известными методами.

Говоря об изложенном выше нашем способе получения кумарин-3-альдегидов CXIV и CXVI, отметим, что прямое формилирование по Вильсмейеру-Хааку 3,4-незамещенных кумаринов было неоднократно проверено и успешно воспроизведено различными исследовательскими группами [36, 40, 466, 467] со ссылками на наши исследования. Ниже (табл. 36) приведены основные характеристики полученных соединений.

Непрекращающийся вплоть до настоящего времени поиск удобных и хорошо воспроизводимых методов синтеза 3-формильных производных кумарина с различным замещением в бензольном и пириновом циклах обусловлен, несомненно, тем фактом, что эти соединения оказались ключевыми веществами для новых типов флуоресцирующих красителей и современных материалов различного назначения. В качестве примеров назовем наиболее интересные аспекты практического использования кумарин-3-альдегидов.

Так, известно их использование при разработке различных типов флуоресцентных хемодозиметров для ионов Cu^{2+} [469-472], Hg^{2+} [471-473], Mg^{2+} [337, 471], As^{3+} [474], CN^{-1} [471, 475-477], новых гибридных материалов для обнаружения сероводорода и меркаптанов [478-480], аминов и аминокислот [481], допирующих компонентов активного слоя концентраторов солнечной энергии [482-485]. 3-Альдегиды кумаринов применяют как исходные соединения, «строительные

блоки» при создании новых гетероциклических структур [323, 486, 487] и интенсивно флуоресцирующих красителей нового поколения [325, 466, 488].

С их помощью созданы современные типы фоторегистрирующих сред, устройств оптической памяти [489, 490] и органических оптических материалов с нелинейно-оптическими свойствами [491]; некоторые производные этих соединений обладают выраженной биологической активностью [492].

Таблица 36. Физико-химические характеристики N,N-дизамещенных 7-амино-3-формил- (3-ацетил) кумаринов CXIV-CXV.

Краситель	Выход, %	Т.пл., °С	Найдено/Вычислено, %			Брутто-ф-ла (М.масса)	$\lambda_{\text{полн макс}}$, нм	$\lambda_{\text{фл макс}}$, нм	Растворитель [литер.]
			С	Н	N				
CXIV	72	162-163, 159-160[36], 135[337], 160-161[466] 163[467]	68.15/ 68.56	6.16/ 6.18	5.70/ 5.76	C ₁₄ H ₁₅ NO ₃ (245.28)	443	465	Толуол[466]
							446	486	CHCl ₃ [493]
							448	495	EtOH
							451	495	EtOH[466]
							446	494	EtOH[467]
							450	508	DMCO
449	508	DMCO[493]							
CXV	87	152-153, 151-153[453], 152-153[495]	69.12/ 69.48	6.37/ 6.61	5.26/ 5.40	C ₁₅ H ₁₇ NO ₃ (259.31)	425	452	Толуол
							432	464	CHCl ₃ [494]
							428	472	Ацетон[494]
							431	482	EtOH
							433	489	DMCO
CXVI	84	201-202, 108-112[40], 203[467], 190-195[495]	71.30/ 71.36	5.44/ 5.61	5.12/ 5.20	C ₁₆ H ₁₅ NO ₃ (269.30)	447	483	Толуол
							448	493	CHCl ₃
							470	512	EtOH
							469	510	EtOH[467]
							471	517	DMCO

Возвращаясь к основной теме материалов настоящего раздела, отметим, что синтезированные флуорофоры, являющиеся гидразонами 3-формил - и 3-ацетиламинокумаринов, сочетают в своей структуре фрагменты 7-аминокумаринов и замещенных гидразонов, причем наличие акцепторных фосфорильных, сульфонильных и бензоильных группировок при атоме азота гидразонного участка молекулы увеличивает кислотность NH группы, создавая, тем самым, потенциальную возможность для образования внутримолекулярной водородной связи (ВВС) с карбонильной группой лактонного кольца кумарина в семичленном хелатном цикле. Проводя аналогию с орто-гидроксикарбонильными соединениями, образование такого рода связи могло бы стабилизировать молекулы подобных кумариновых красителей к световому воздействию [25, 71, 73].

Синтез фосфорсодержащих гидразонов кумаринового ряда (СХVIII-СХХI, СХХIV, СХХVIII), наряду с бензоильными (СХХII, СХХV) и сульфонильными (СХХIII, СХХVI) замещенными представлялся нам достаточно обоснованным, так как известно, что введение в молекулы некоторых классов органических красителей фосфорсодержащих группировок приводило к их стабилизации [241,242]. Такого рода наблюдения подкрепляются и результатами наших собственных исследований по синтезу и изучению спектрально-люминесцентных характеристик новых фосфорсодержащих люминофоров, которые обладали лучшей растворимостью в органических жидкостных и полимерных средах, а в ряде случаев более высоким квантовым выходом люминесценции и лучшей фото-стабильностью, в сравнении с исходными соединениями и известными лазерными красителями [237, 496, 497]. Чистота соединений и ход реакций контролировались методом ТСХ в нескольких элюирующих системах различающейся полярности; для доказательства структуры соединений привлекались методы ИК и ЯМР спектроскопии (см.экспериментальную часть). В спектрах фосфорсодержащих флуоресцирующих красителей наблюдались сигналы в области, характерной для фосфорилированных гидразинов [498] (см. ниже табл. 37).

Таблица 37. Физико-химические характеристики фосфорсодержащих гидразонов 3-формил- и 3-ацетил-7-N,N-дизамещенных аминокумаринов и родственных соединений.

№ соединения	Выход %	Т.пл., °С	Найдено/Вычислено, %			Брутто-формула (мол.масса)	δ_p , м.д.
			С	Н	N		
СХVIII	61	174.5-175	54.51/ 54.68	6.58/ 6.63	10.40/ 10.63	$C_{18}H_{26}N_3O_5P$ (395.40)	-1.45
СХIX	68	221.5-222	63.24/ 63.54	5.30/ 5.33	8.32/ 8.55	$C_{26}H_{26}N_3O_5P$ (491.49)	8.09
СХХ	57	264-265	55.93/ 56.02	6.39/ 6.43	10.14/ 10.31	$C_{19}H_{26}N_3O_5P$ (407.41)	-1.89
СХХI	63	101-102	67.88/ 68.10	6.06/ 6.16	15.23/ 15.27	$C_{26}H_{28}N_5O_3P$ (489.51)	2.38
СХХII	53	239.5-240	69.23/ 69.41	5.78/ 5.82	11.26/ 11.56	$C_{21}H_{21}N_3O_3$ (363.42)	-
СХХIII	63	214-215	60.89/ 61.00	5.46/ 5.61	10.06/ 10.16	$C_{21}H_{23}N_3O_4S$ (413.50)	-
СХХIV	52	186-187	55.67/ 55.74	6.74/ 6.89	10.24/ 10.26	$C_{19}H_{28}N_3O_5P$ (409.42)	-
СХХV	53	211.5-212	69.98/ 70.01	6.11/ 6.14	11.04/ 11.13	$C_{22}H_{23}N_3O_3$ (377.44)	-
СХХVI	59	168-169	60.75/ 61.00	5.52/ 5.61	9.99/ 10.16	$C_{22}H_{25}N_3O_4S$ (427.53)	-
СХХVII	64	231-232	56.99/ 57.27	6.17/ 6.25	9.97/ 10.02	$C_{20}H_{26}N_3O_5P$ (419.42)	2.11
СХХVIII	71	>300	58.14/ 58.40	6.01/ 6.08	9.65/ 9.74	$C_{21}H_{26}N_3O_5P$ (431.43)	1.98
СХХIX	67	212-213	64.03/ 64.20	5.67/ 5.72	13.98/ 14.05	$C_{16}H_{17}N_3O_3$ (299.33)	-

CXXX	64	251-252	62.45/ 62.92	6.48/ 6.55	7.50/ 7.59	C ₂₉ H ₃₆ N ₃ O ₆ P (553.59)	11.7
CXXXI	65	168-169	55.03/ 55.16	5.93/ 6.02	9.43/ 9.65	C ₂₀ H ₂₆ N ₃ O ₆ P (435.42)	0.38

Для прояснения вопроса о возможном наличии ВВС нами были специально изучены ИК спектры синтезированных кумариновых красителей с гидразоновым фрагментом и соответствующих модельных соединений в области валентных колебаний связей СО и NH в растворах хлороформа и четыреххлористого углерода (см. ниже табл. 38) [336].

Из данных, приведенных в табл. 38, следует, что значительного смещения $\nu(\text{CO})$ для соединений, содержащих фрагмент гидразона, не наблюдается, в сравнении с соответствующей частотой для 7-диэтиламино-4-метилкумарина LXXIV, в котором ВВС отсутствует. Кроме того, в области валентных колебаний NH связей отмечалась узкая полоса при 3290-3409 см⁻¹. типичная для неассоциированной NH группы и совпадающая для синтезированных гидразонов с соответствующей полосой у фосфорилированного гидразона бензальдегида. ИК спектроскопическое исследование полученных красителей с фрагментом гидразина позволяет, таким образом, сделать однозначный вывод об отсутствии ВВС в исследованных соединениях [336].]. По-видимому, в данном случае не происходит фиксации анти-конформации гидразонов и соответствующей поворотной формы амидов, которая бы способствовала образованию прочной водородной связи. Вероятно, реализуются как наиболее устойчивые син-конформации гидразонов и специфические поворотные формы амидов, исключаящие, в силу пространственного расположения, возникновение прочной водородной связи с карбонилем лактонного кольца красителей [499]. Последовательное низкочастотное смещение $\nu(\text{NH}_4)$ в ряду бензоил- (CXXXII, CXXXV), фосфорил- (CXVIII-CXXXI, CXXXIV, CXXXVII, CXXXVIII), сульфонил-(CXXXIII, CXXXVI) в замещенных гидразонах отражает увеличивающуюся акцепторную силу указанных заместителей [500, 501].

Таблица 38. ИК спектроскопическое исследование фосфорсодержащих гидразонов 3-формил- (3-ацетил)-7-аминокумаринов и модельных соединений.

Краситель	ν (C=O), см^{-1}		ν (NH ₄), см^{-1}	
	в CHCl ₃	в CCl ₄	в CHCl ₃	в CCl ₄
СХVIII	1710	1726	3334	3330
СХIX	1710	1726	3332	3330
СХХ	1710	Нераств.	3334	Нераств.
СХХII	1694	1707 1715	3405	3408
СХХIII	1712	1760	3290	3300
СХХIV	1717	1728	3355	3368
СХХV	1717 1695	1728 1705	3390	3355
СХХVI	1720	1740	3300	3310
СХХVII	1725	1748	3392	3409
СХХVIII	1726	Нераств.	3394	Нераств.
Кумарин 47 (LXXIV)	1709	1728	-	-
Диэтилфосфато- гидразон бензальдегида	-	-	3328	3335

В электронных спектрах кумариновых красителей СХVIII-СХХVI проявляются интенсивные полосы поглощения с $\lambda_{\text{макс}}$ 420нм (в толуоле), 430 нм (в этаноле) (см. рис. 58). Абсорбционный максимум красителей с фрагментом хинолизинаСХХVII, СХХVIII батохромно сдвинут на 15-18 нм. Соответствующие полосы характерны для 7-аминокумаринов и принадлежат $\pi \pi^*$ - переходам со значительным вкладом

состояний с переносом заряда [394]; В растворах при комнатной температуре синтезированные красители СХVІІІ-СХХVІ обладают интенсивной сине-зеленой флуоресценцией с $\lambda_{\text{ФЛ}}$ 470-480 нм (в толуоле) и 498-504 нм (в этаноле). Для красителей СХХVІІ и СХХVІІІ эти значения, соответственно, 490 и 492 (в толуоле), 514 и 517 (в этаноле).

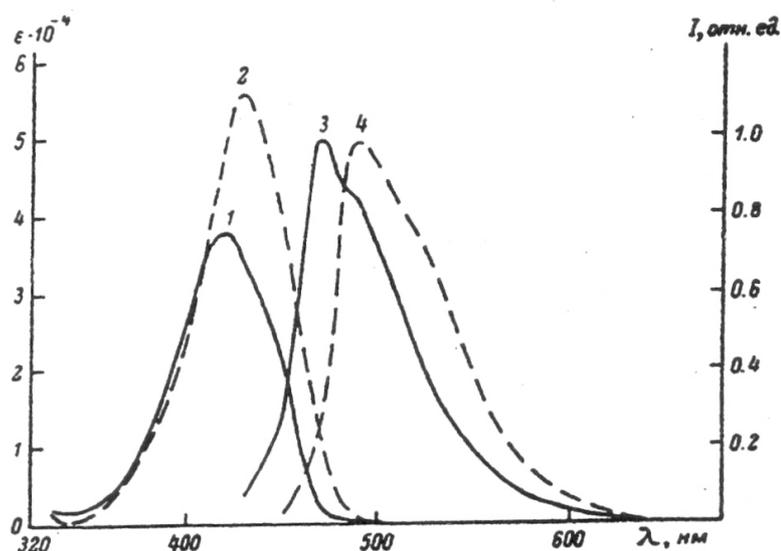


Рис.58. Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) неопентилгликольфосфатогидразона 3-формил-7-диэтиламинокумарина СХХ: 1,3- в толуоле, 2,4- в этаноле.

Кстати, отсутствие длинноволновых полос поглощения, указывающих на орто-перенос протона в возбужденном состоянии и полос флуоресценции с аномальной величиной стоксова сдвига также говорит в пользу отсутствия внутри-молекулярной водородной связи в изученных кумаринах с фрагментом гидразина. Квантовый выход флуоресценции для соединений СХVІІІ-СХХVІ в толуольных растворах $\Phi_F = 0,35-0,58$, для спиртовых растворов $\Phi_F = 0,45-0,65$ (наибольшие значения для люминофора СХХ). Для хинолизинокумаринов СХХVІІ и СХХVІІІ, соответственно, $\Phi_F = 0,45$ и $0,54$ (в толуоле), $0,73$ и $0,78$ (в этаноле); однако, краситель СХХVІІІ значительно хуже растворим, чем СХХVІІ, в большинстве употребительных растворителей. Квантовый выход флуоресценции измеряли абсолютным методом по методике, описанной в работе [497].

Следует отметить, что для распространенного лазерного красителя 3-(2-бензимидазолил)-7-диэтиламинокумарина квантовый выход флуоресценции, измеренный в тех же условиях, равнялся 0,80 (в толуоле и в этаноле). По-видимому, снижение квантового выхода флуоресценции для синтезированных флуорофоров СХVІІІ-СХХVІІІ связано с вероятностью протекания процесса *цис-транс*-изомеризации вокруг С=N связи звена гидразона, конкурирующего с флуоресценцией [502], а также интерконверсии $S_{пл*} \rightarrow T_{пл*}$, которая достаточно эффективна для деградации энергии электронного возбуждения в гидразонах [503].

Работы по синтезу, изучению спектрально-люминесцентных свойств и практическому использованию гидразонов 3-ацетил- и 3-формилкумарнов интенсивно продолжают до настоящего времени [504-517]. Особенно большое внимание уделяется исследованиям, посвященным созданию на основе этих соединений средств флуоресцентного детектирования различных ионов [468, 470, 488, 506-511]; в недавних обзорах по этой тематике также довольно значительное место отведено гидразонам кумаринов с формильной и ацетильной группами [471, 512, 513].

Наряду с синтетическими и спектральными исследованиями этого типа флуорофоров, в литературе имеются работы, посвященные изучению биологически активных производных кумаринов с гидразоновым фрагментом, в том числе публикации обзорного характера (см., например, [505, 514-516] и ссылки в них).

Получили продолжение и наши первые работы по фосфорсодержащим гидразонам 7-диэтиламинокумарин-3-альдегида.

Так, индийскими исследователями был осуществлен цикл исследований, посвященных разработкам флуоресцентных проб для детектирования ионов переходных металлов и синтезирован, в том числе, ряд новых флуоресцирующих мультихромофорных красителей на основе 3-формил-7-диэтиламинокумарина и нескольких типов фосфорсодержащих гидразинов, подробно изучены их физико-химические свойства, оптофизические параметры и комплексообразующая

активность [517-520]. Наиболее интересные, на наш взгляд, синтезированные структуры представлены на рис. 59.

При испытаниях хелатообразующей активности новых красителей с ионами переходных металлов наблюдалось выраженное усиление флуоресценции гидразонов **46** и **47** в присутствии ионов Cu^{2+} (в 15 раз и в 10 раз, соответственно, для **46** и **47**). Наблюдаемое усиление интенсивности свечения авторы объясняли предотвращением изомеризации связи $\text{C}=\text{N}$ гидразонного фрагмента при комплексообразовании. В случае флуоресцентной пробы **46** две «клешни» кумаринимина участвовали в комплексообразовании, тем самым полностью ингибируя $\text{C}=\text{N}$ изомеризацию и обеспечивая наибольшее усиление люминесценции хелатированного продукта.

В молекуле **47** из-за стерических затруднений использование всех трех центров координации, по мнению авторов, делается невозможным, что делает вероятным внутримолекулярное вращение свободного фрагмента и уменьшает интенсивность свечения, в сравнении с хелатированным красителем **46**.

В случае, когда в качестве фосфорсодержащего звена молекулы выступает циклотрифосфазен (красители **48-50**), при комплексообразовании с ионами меди и серебра происходило ослабление интенсивности свечения. По-видимому, атом фосфора в иминофосфорановом фрагменте молекулы является своеобразным барьером для прохождения электронной плотности при замыкании хелатного цикла.

Ранее уже отмечалось, что атом фосфора в фосфиниминах, хотя и участвует в сопряжении, но через него это сопряжение не передается [521,522]. Авторы [519,520] в качестве одной из возможных причин тушения люминесценции называют парамагнитную природу иона меди, оставляя открытым вопрос о тушении свечения ионами серебра.

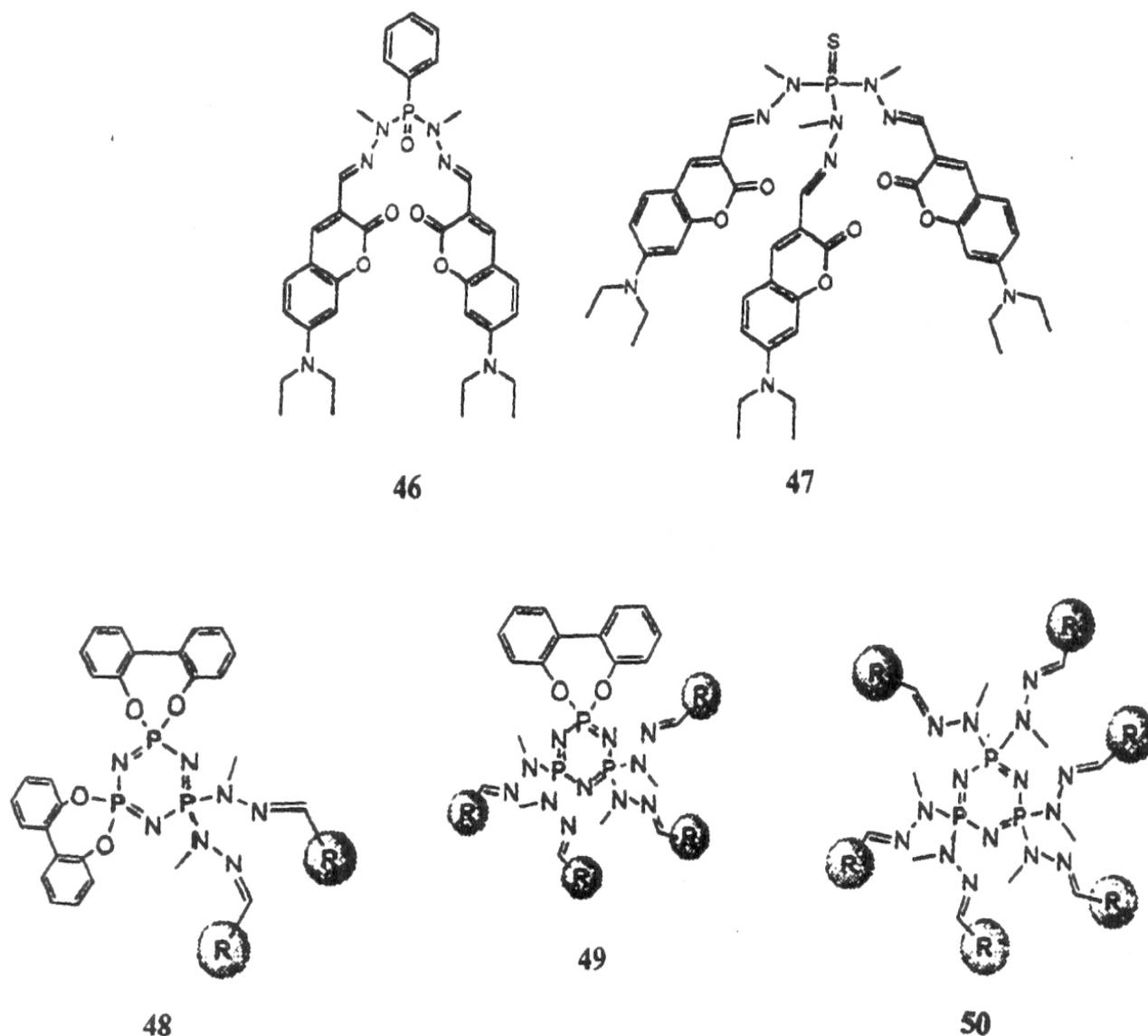


Рис.59. Структуры новых мультихромофорных флуоресцирующих красителей – фосфорсодержащих гидразонов 7-диэтиламинокумарин-3-альдегида (для **48-50** R = 7-диэтиламино-3-кумаринил).

Нам представлялось также достаточно интересным синтезировать и исследовать спектрально-люминесцентные характеристики другого типа кумариновых красителей с гидразиновым фрагментом – фосфорсодержащих гидразидов хинолизинокумарин-10-карбоновой кислоты [452]. Исходный карбогидразид СХХІХ был синтезирован гидразинолизом кумарина ХХХІ (Кумарина 314) при перемешивании в течение 12 часов при 0⁰С эквимольных количеств ХХХІ и гидразин-гидрата в спиртовой среде:

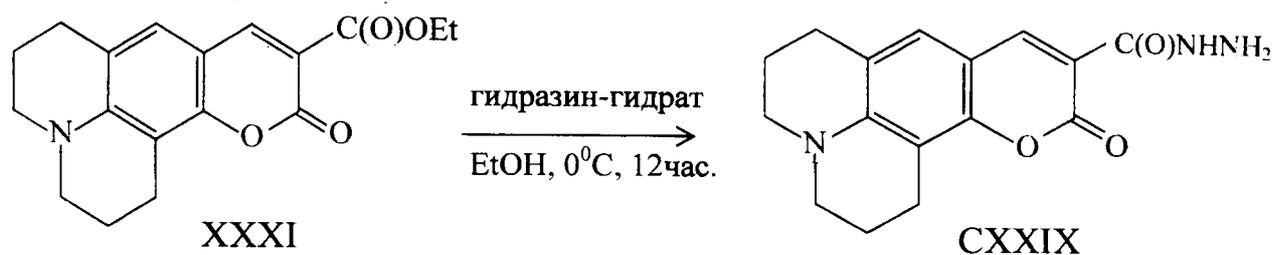


Рис.60. Схема синтеза хинолизинокумарин-10-карбогидразида CXXIX:

Введение фосфорсодержащего звена в молекулу карбогидразида CXXIX осуществляли по двум схемам - Кабачника-Филдса и Атертона-Тодда, которые ранее с такого рода объектами не использовались. При применении первой из них был впервые получен гидразид CXXX с фосфонатным звеном:

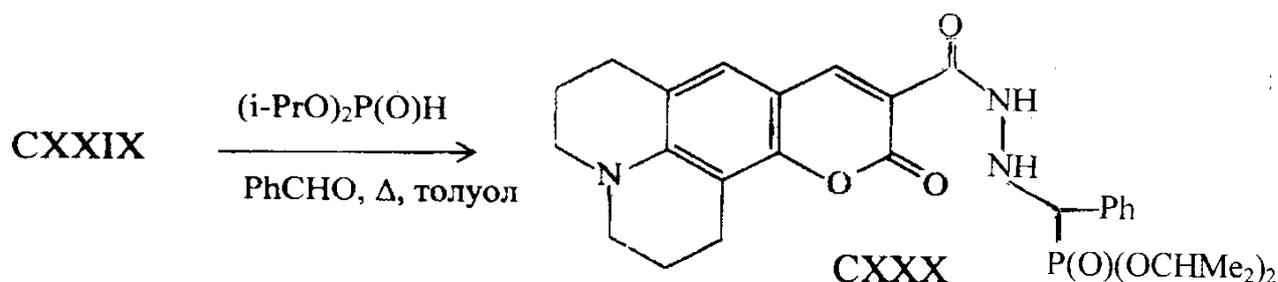


Рис.61. Схема синтеза по Кабачнику – Филдсу гидразидофосфоната CXXX.

До последнего времени (по нашим сведениям и данным недавнего обзора [523]) фосфометилирование гидразидов вообще не проводилось. При попытках использовать реакцию Кабачника – Филдса в применении к нескольким гидразидам (не содержащим фрагмента кумарина) авторы последних работ [524-526] по этому вопросу отмечали, что, ввиду плохой растворимости основания Шиффа, им не удалось осуществить классический одnoreакторный вариант синтеза по этой схеме и целевые продукты были получены в две стадии с первоначальным выделением арилиденгидразина и последующим присоединением фосфита по двойной связи азометина (то есть, скорее, при реализации реакции Пудовика). Хинолизинокумарин-10-карбогидразидофосфат CXXXI был нами получен как фосфорилированием по Атертону-Тодду, так и реакцией кумарина XXXI с

гидразидом диэтилфосфорной кислоты, аналогично синтезу базового карбогидразида СХХІХ (рис. 62):

Тонкослойным хроматографированием в нескольких элюирующих системах была подтверждена индивидуальность 10-карбогидразида СХХІХ и его фосфорсодержащих производных СХХХ, СХХХІ, строение подкреплялось данными ЯМР спектроскопии на ядрах ^1H и ^{31}P . В спектрах ЯМР ^{31}P для фосфорилированных гидразидов присутствуют одиночные сигналы, характерные для ацилированных фосфонатов гидразина [527] и фосфорилированных гидразинов [498] [δ_p (м. д.) равны 11.7 и 0.38, соответственно].

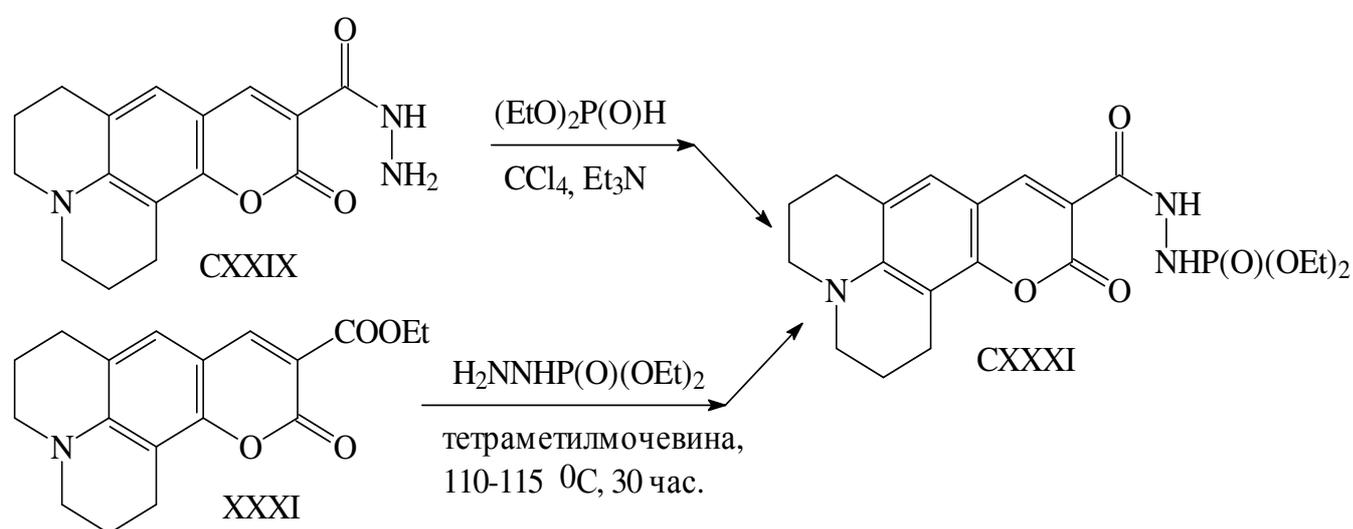


Рис.62. Двухвариантный способ получения гидразидофосфата хинолизинокумарина СХХХІ.

Физико-химические характеристики синтезированных гидразидов хинолизинокумарин-10-карбоновой кислоты приведены выше в табл. 37, наряду с другими производными кумарина с фрагментом гидразина.

Материалы настоящего раздела, кроме первой работы [336], были представлены также на двух международных конференциях [452,528]. Некоторые аспекты практического применения кумариновых красителей со звеном гидразина будут освещены в последующих разделах работы.

5.6. N,N-Дизамещенные 7-аминокумариновые красители с 3-этенильным звеном.

Нам представлялось интересным синтезировать и исследовать спектральные характеристики еще одного типа красителей кумаринового ряда с увеличенной системой сопряжения - 3-винильных производных 7-аминокумаринов, которые получали реакцией 3-формильных (ацетильных) кумариновых дериватов с соединениями с активированными метиленовой или метильной группами. К настоящему времени такого рода модификациям кумариновых красителей посвящено большое количество публикаций [454,466,482,529-535]; разрабатываются также и новые варианты синтеза 3-винильных и 3-стирильных производных кумаринов без использования соединений с 3-формильными (или 3-ацетильными) звеньями [536,537]. Самые последние работы [538,539] предполагают вовлечение в реакцию с 7-диэтиламинокумарин-3-карбальдегидом активных метильных групп четвертичных аммонийных солей на основе бензотиазола и индоленина с получением гибридных флуорофоров аминокумарин - мероцианин, связанных этиленовым мостиком; вещества предложено применять в качестве флуоресцентных проб для детектирования сероводорода и сернистого газа в биологических тканях и органах. По-видимому, первой публикацией, посвященной получению 3-монометиновых производных 7-аминокумаринов является патентное сообщение [540], где, однако, соединения не были охарактеризованы.

Синтез 2-замещенных 3-винилкумаринов CXXXII-CXXXIX осуществляли путем 1-2 часового кипячения при перемешивании эквимольных количеств 3-формил - (3-ацетил)-7-аминокумаринов CXIV-CXVI и различных соединений с активной метиленовой группой в этаноле с добавлением каталитических количеств пиперидина (рис. 63) [541]: Для формирования триенового акцепторного участка аминокумаринов нами был использован также 1-дицианометиленизофорон [2-(3,5,5-триметилциклогекс-2-енилиден)пропандинитрил] с активированной 3-метильной группой с получением интенсивно флуоресцирующих в красном спектральном диапазоне красителей CXLI и CXLIИ (рис. 64).

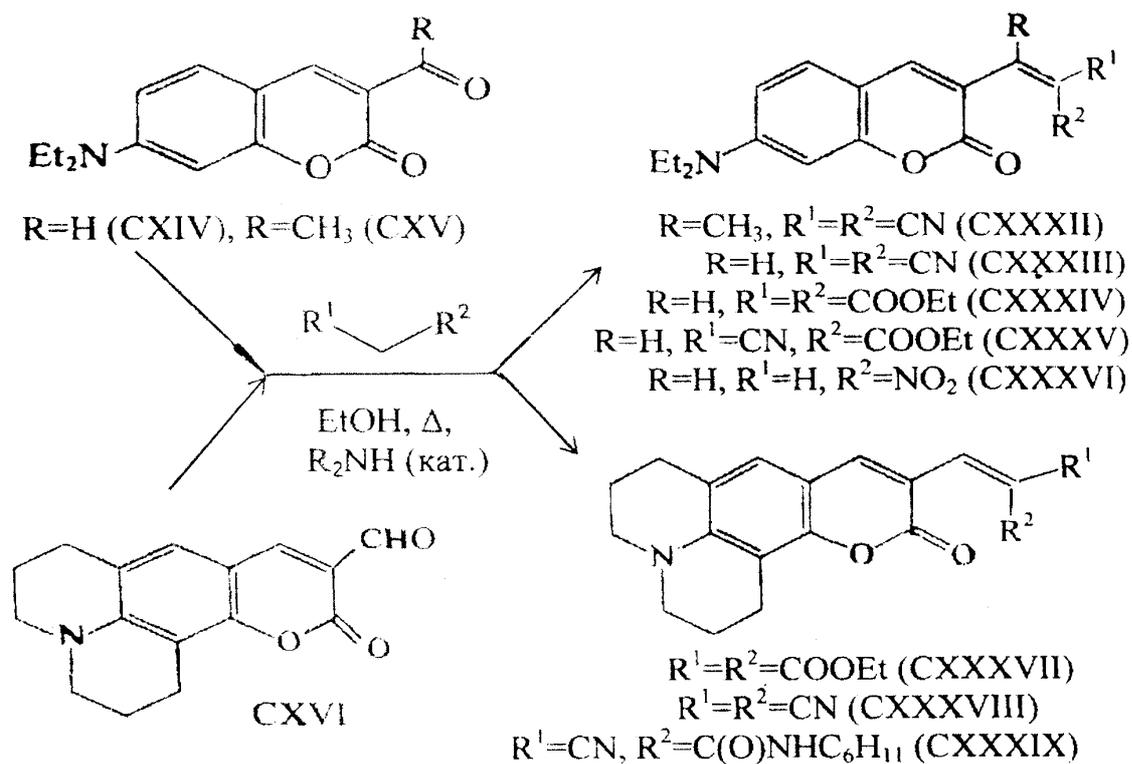
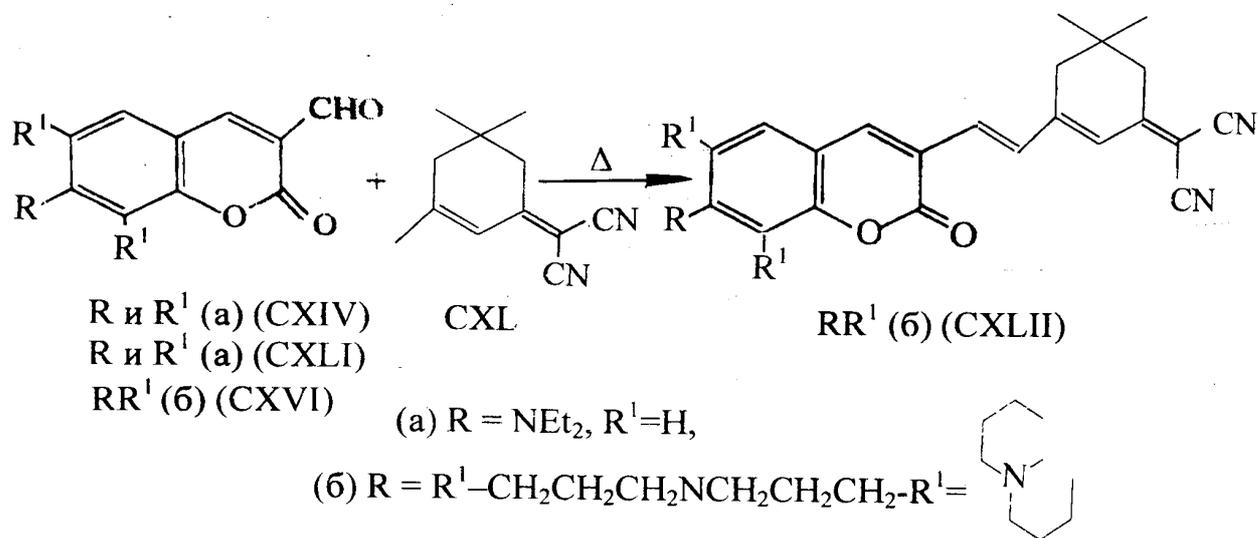


Рис.63. Синтетическая схема получения 3-этилиденовых производных 7-аминокумариновых красителей CXXXII-CXXXIX.



Синтетические условия: кипение в бутаноле с добавлением пиперидина (кат.) 8 часов, аргон.

Рис.64. Схема получения флуорофоров на основе N,N-дизамещенных 7-амино-3-формилкумаринов и 1-дицианометиленизофорона.

Основные физико-химические характеристики синтезированных красителей и их оптофизические параметры в нескольких растворителях различающейся полярности представлены в табл. 39 и 40.

Таблица 39. Физико-химические характеристики монометиновых красителей на основе 3-формил- (3-ацетил)-7-аминокумаринов.

№ соединения	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено/Вычислено, %			Брутто-формула (мол. масса)
			С	Н	N	
CXXXII	81	167-168	70.12/ 70.34	5.43/ 5.58	13.56/ 13.67	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ O ₂ (307.35)
CXXXIII	74	175-176	69.38/ 69.61	5.06/ 5.15	14.25/ 14.33	C ₁₇ H ₁₅ N ₃ O ₂ (293.32)
CXXXIV	68	91-92	64.96/ 65.10	6.41/ 6.50	3.55/ 3.62	C ₂₁ H ₂₅ NO ₆ (387.44)
CXXXV	68	135-136	65.12/ 65.59	4.79/ 4.86	8.87/ 9.00	C ₁₇ H ₁₅ N ₂ O ₄ (311.32)
CXXXVI	73	132-134	62.32/ 62.49	5.50/ 5.59	4.73/ 4.86	C ₁₅ H ₁₆ N ₂ O ₄ (288.31)
CXXXVII	69	179-180	67.02/ 67.14	6.02/ 6.12	3.36/ 3.40	C ₂₃ H ₂₅ NO ₆ (411.46)
CXXXVIII	82	206-207	71.83/ 71.91	4.39/ 4.76	13.16/ 13.24	C ₁₉ H ₁₅ N ₃ O ₂ (317.35)
CXXXIX	76	255-256	71.83/ 71.92	6.39/ 6.52	9.37/ 10.06	C ₂₅ H ₂₇ N ₃ O ₃ (417.51)
CXLI	79	204-205	75.32/ 75.54	6.50/ 6.54	10.03/ 10.17	C ₂₆ H ₂₇ N ₃ O ₂ (413.52)
CXLII	85	241-242	76.31/ 76.86	6.09/ 6.22	9.53/ 9.60	C ₂₈ H ₂₇ N ₃ O ₂ (437.54)

Для большинства соединений квантовый выход флуоресценции достаточно низкий ($\Phi_F < 0.1$), что, по-видимому, обусловлено ротационной подвижностью акцепторных (в случае красителей СХХХII-СХХХVI -также и донорных) участков молекулы красителя и реализацией «скрученной» конформации соединений с внутримолекулярным переносом заряда, для которой характерна увеличенная вероятность безызлучательных вариантов дезактивации энергии электронного возбуждения.

Таблица 40. Спектрально-люминесцентные характеристики замещенных 7-амино-3-винилкумаринов

Краситель	Толуол		CHCl ₃		Этанол		ДМФА		ДМСО		Лит-ра
	$\lambda_{\text{погл макс}}^{\text{НМ}}$	$\lambda_{\text{фл макс}}^{\text{НМ}}$									
СХХХII	515	540	525	561	518	575	527	583	527	590	[530]
	-	-	527	564	-	-	529	588	529	596	
СХХХIII	518	545	528	566	525	578	530	589	530	595	
СХХХIV	448	479	458	487	455	512	467	522	472	524	[533]
	499	531	-	-	505	562	-	-	-	-	
СХХХV	-	-	510	556	-	-	517	578	523	580	[330]
	499	530	511	557	507	564	517	579	523	579	
СХХХVI	530	598	540	635	541	633	558	643	558	645	
СХХХVII	479	538	482	541	486	558	497	562	497	564	
СХХХVIII	540	576	547	586	545	595	557	603	551	605	
СХХХIX	505	547	507	564	508	581	509	584	509	587	
СХLI	510	608	510	620	512	640	515	675	516	579	
СХLII	528	633	532	642	543	708	557	720	559	725	

Кажется вполне закономерным, что при внесении красителей этого типа в полимерные матрицы или среды с повышенной вязкостью (триэтиленгликоль,

глицерин, 40% раствор парафина в гексане), где подвижность лабильных участков затруднена, происходило, по нашим наблюдениям, значительное увеличение интенсивности свечения (по данным [533], для красителя CXXXV квантовый выход флуоресценции в этаноле и глицерине Φ_F 0,17 и 0,85, соответственно).

В настоящее время проводится специальное исследование синтезированных красителей в вязких средах с целью изучения их пригодности в качестве молекулярных роторов для люминесцентной диагностики изменения вязкости среды, происходящей, например, при патологических нарушениях биологических тканей и органов. Изучению новых типов молекулярных роторов в настоящее время уделяется значительное внимание (см., например, [542-545] и ссылки в них).

Закрепление атома азота в хинолизинокумаринах CXXXVII-CXXXIX, CXLII, в сравнении с 7-диэтиламинопроизводными, приводило к длинноволновому сдвигу абсорбционного и эмиссионного максимумов и некоторому увеличению интенсивности свечения. Вместе с тем, для соединений CXLI и CXLII со звеном изофорона наблюдается еще большее нарушение копланарности, чем у 3-винильных дериватов CXXXII-CXXXVI, что следует из значительного снижения коэффициента молярной экстинкции (например, для CXLII и CXXXIII значения $\epsilon_{\text{макс}}$ составляют 32700 и 73800 л/М•см, соответственно).

В работах последних лет [475-479, 537-539] предлагается оригинальный способ использования подобных структур, основанный на незначительной флуоресценции 3-винильных кумариновых красителей этого типа и интенсивной люминесценции каркаса молекулы при блокировании фотоиндуцированного электронного переноса на акцепторное звено и ослаблении внутримолекулярного переноса заряда.

Особенно большие усилия были направлены на исследования возможностей флуоресцентного детектирования различных биологически важных тиольных соединений, играющих важную роль в клеточной антиокислительной защитной системе.

Так, например, при использовании 3-(2,2-дикарбэтоксивинил)хинолизинокумарина СХХХVII для определения меркаптанов происходило их 1,4-присоединение по схеме Михаэля (рис. 65) с формированием своеобразного 3-алкилзамещенного 7-аминокумарина, сопровождающимся вполне естественным сдвигом эмиссионного максимума в зеленую спектральную область и значительным усилением флуоресценции (происходит «включение» хемосенсора) [535] (рис. 65).

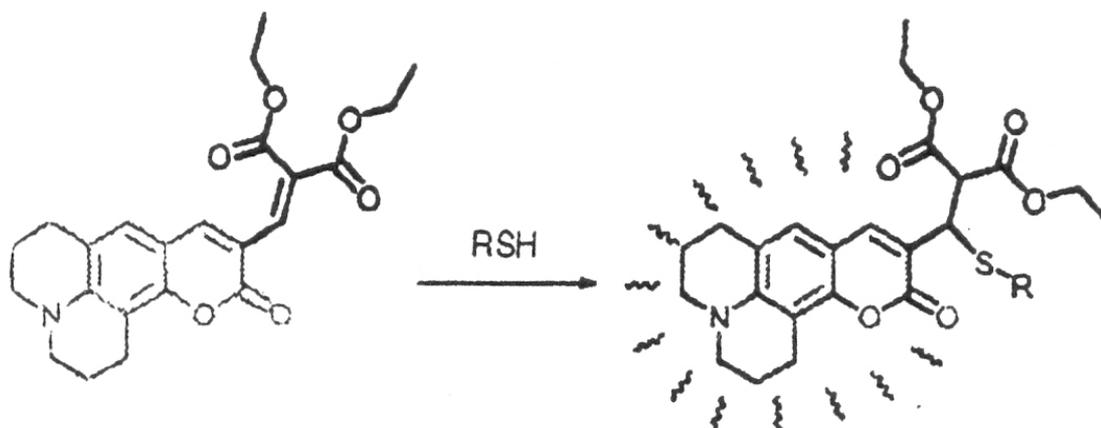


Рис.65. Схема «включения» флуорогенного хемодозиметра СХХХVII при определении микроколичеств меркаптосоединений.

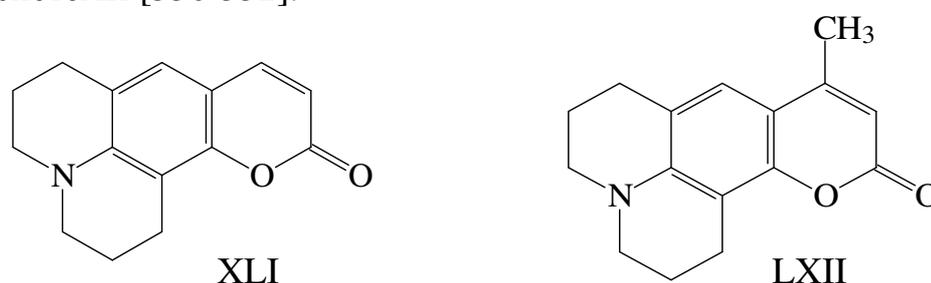
Были проведены испытания лазерной активности нескольких хинолизинокумаринов этой группы; наиболее интересными для использования в качестве генерирующих красителей оказались соединения СХХХVIII и СХХХIX. Интересно, что, по всей видимости, это первые кумариновые красители для красного спектрального диапазона с рекордно высокими к.п.д. генерации (до 41%) [546,547].

5.7. Рентгеноструктурное исследование хинолизинокумаринов XLVI и LXII.

В плане изучения молекулярного строения красителей на основе 7-аминокумаринов было проведено исследование методов рентгеноструктурного анализа (РСА) двух соединений этого класса, которое, наряду с изучением спектрально-люминесцентных характеристик помогает выделить ряд факторов,

предположительно ответственных за эффективную люминесценцию изученных красителей [548].

Первое рентгеноструктурное исследование 7-аминокумариновых красителей было проведено в 1974 г. [549] на примере 4-метил-7-диэтиламинкумарина, затем был выполнен целенаправленный цикл работ с использованием метода РСА, установившее определенные закономерности строения 7-диэтиламинкумарина и ряда его производных с обсуждением значительного влияния электронодонорного 7-Et₂N - заместителя, а также донорных заместителей в положении 4 на геометрию бициклической системы [550-552].



В исследованных хинолизокумариновых красителях XLVI и LXII атомы азота в положении 7 жестко закреплены мостиковыми цепочками метиленовых звеньев, замкнутыми на атомы С(6) и С(8) бензольного кольца кумаринового ядра и отличаются большими светостойкостью и квантовым выходом флуоресценции по сравнению с соответствующими аналогами без фиксированной аминогруппы [394,553,554].

Считается общепринятым [555-559], что 7-диалкиламинкумарины при возбуждении способны переходить в так называемое “скрученное состояние с внутримолекулярным переносом заряда” (twisted intramolecular charge transfer state, ТИСТ) за счет поворота R₂N-группы на ~ 90° относительно плоскости кумаринового ядра. Такое состояние часто дезактивируется за счет безызлучательных потерь энергии электронного возбуждения и, таким образом, ответственно за внутримолекулярное тушение и уменьшение квантового выхода флуоресценции.

В мостиковых структурах типа красителей XLVI и LXII закрепленная ориентация 7-аминогруппы обеспечивает ортогональность неподеленной электронной пары (НЭП) плоскости π-системы бензольного цикла кумаринового

ядра и, тем самым, препятствует образованию “скрученного” состояния, что, в итоге, обуславливает более эффективную флуоресценцию соединений такого рода.

Результаты выполненного рентгеноструктурного исследования кумаринов XLVI и LXII отражены в табл. 40 (валентные углы в молекулах кумаринов); проиллюстрированы общим видом обеих молекул, представленных на рис.66, изображением характера упаковки в их кристаллах (рис. 67 и 68).

Было установлено, что кумариновый фрагмент молекул обоих соединений (включая атом кислорода кетогруппы), как и в исследованных ранее [550] аминокумариновых структурах, фактически плоский (в пределах 0,017 Å для XLVI и 0,014Å для LXII; двугранный угол между составляющими его циклами 0,06° для XLVI и 1,2° для LXII).

В обоих случаях атом азота имеет плоско-тригональную конфигурацию (сумма валентных углов при нем составляет 359,9° (XLVI) и 356,0 (LXII)), что создает предпосылки для активного взаимодействия НЭП атома азота с π-системой кумаринового ядра. Анализ распределения длин связей в молекулах исследованных соединений XLVI и LXII, в сравнении с молекулой незамещенного кумарина XLIV (см. [560]) выявил несколько существенных различий.

Так, можно отметить удлинение связи C(6)-C(7) до 1,420(4)Å(35) и 1,423(4)Å(LXII) против 1,368Å в незамещенном кумарине; заметно удлинена также связь O(1)-C(2) до 1,393(4)Å (35), а связь C(2)-C(3) укорочена до 1,419(5)Å (XLVI) и 1,421(5)Å вместо 1,448Å. Сходное удлинение связей C(6)-C(7) и O(1)-C(2) отмечалось и в молекулах 7-диэтиламинокумаринов [550].

Остальные длины связей в кумариновом ядре исследованных красителей имели значения, близкие к таковым для незамещенного кумарина XLIV [560] и различных 7-диэтиламинокумаринов [550].] Можно отметить при этом тенденцию к удлинению связи O(1)-C(8) и укорочению связи C(4a)-C(8a) во всех 7-аминокумариновых соединениях в сравнении с незамещенным 7-диэтиламинокумарином XLIV.

Таблица 40. Валентные углы (град) в молекулах LXVI и LXII.

Валентный угол(град)	W	
	XLVI	LXII
C(8)O(1)C(2)	122.1(2)	121.7(2)
O(1)C(2)O	115.5(3)	115.8(3)
OC(2)C(3)	127.9(3)	127.1(3)
O(1)C(2)C(3)	116.7(3)	117.0(3)
C(2)C(3)C(4)	121.9(3)	123.3(3)
C(3)C(4)C(4a)	121.2(3)	118.7(3)
C(3)C(4)C(15)	-	119.5(3)
C(15)C(4)C(4a)	-	121.9(3)
C(4)C(4a)C(5)	125.7(3)	125.0(3)
C(4)C(4a)C(8a)	117.8(3)	118.9(3)
C(8a)C(4a)C(5)	116.6(3)	116.1(3)
C(4a)C(5)C(6)	122.7(3)	123.0(3)
C(5)C(6)C(14)	122.3(3)	120.8(3)
C(14)C(6)C(7)	118.6(3)	120.3(3)
C(5)C(6)C(7)	119.1(3)	118.9(3)
C(6)C(7)N	120.3(3)	119.6(3)
NC(7)C(8)	119.6(3)	120.6(3)
C(6)C(7)C(8)	120.1(3)	119.9(3)
C(7)C(8)C(11)	120.1(3)	121.1(3)
C(11)C(8)C(8a)	122.7(3)	121.0(3)
C(7)C(8)C(8a)	117.3(3)	117.9(3)
C(8)C(8a)C(4a)	124.3(3)	124.2(3)
C(8)C(8a)O(1)	115.4(3)	115.3(3)
C(4a)C(8a)O(1)	120.4(3)	120.5(3)

C(7)NC(9)	122.0(3)	119.3(3)
C(7)NC(12)	122.1(3)	121.4(3)
C(9)NC(12)	115.8(3)	115.3(3)
NC(9)C(10)	115.3(3)	110.9(3)
C(9)C(10)C(11)	111.2(3)	111.3(3)
C(10)C(11)C(8)	110.4(3)	111.2(3)
NC(12)C(13)	112.3(3)	110.8(4)
C(12)C(13)C(14)	109.8(3)	116.6(4)
C(13)C(14)C(6)	110.0(3)	111.8(3)

Таким образом, введение в 7 положение молекулы кумарина сильного электронодонорного заместителя (диалкиламиногруппы или фрагмента хинолизина) приводит к очень сходным изменениям кумаринового ядра и частичной потере выравнинности связей в карбоцикле последнего.

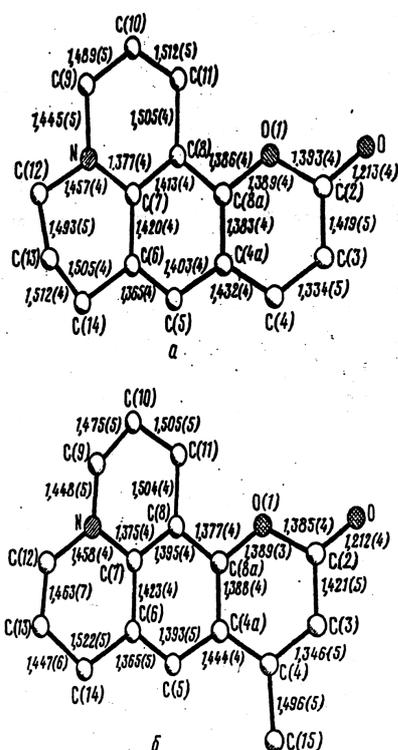


Рис.66. Проекция молекул XLVI(а) и LXII (б) с длинами связей на их средние плоскости

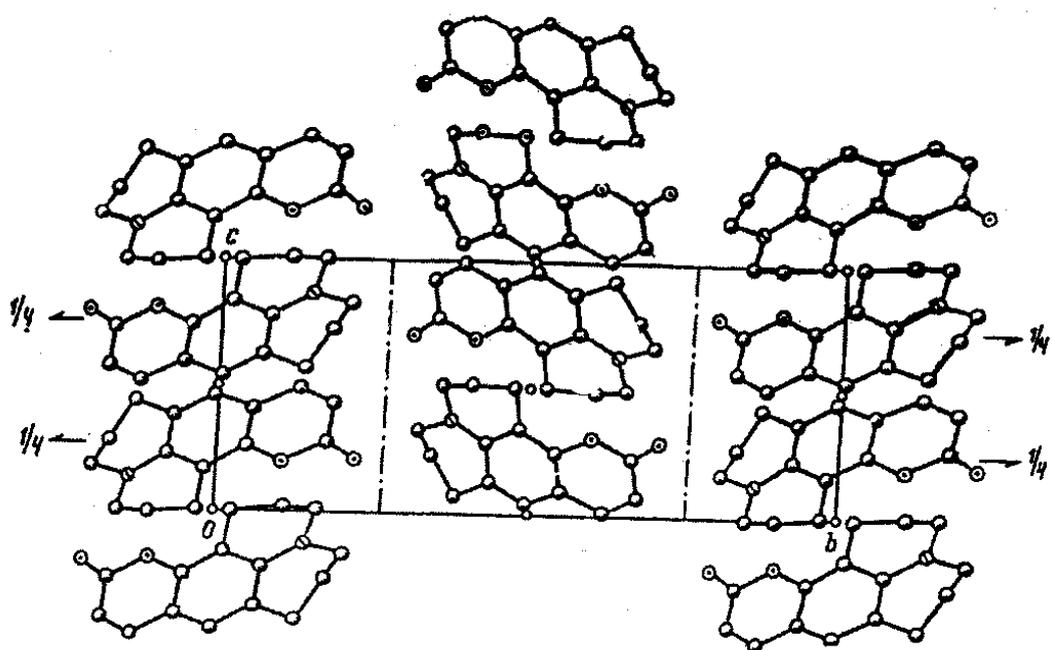


Рис.67. Проекция yz кристаллической структуры XLVI.

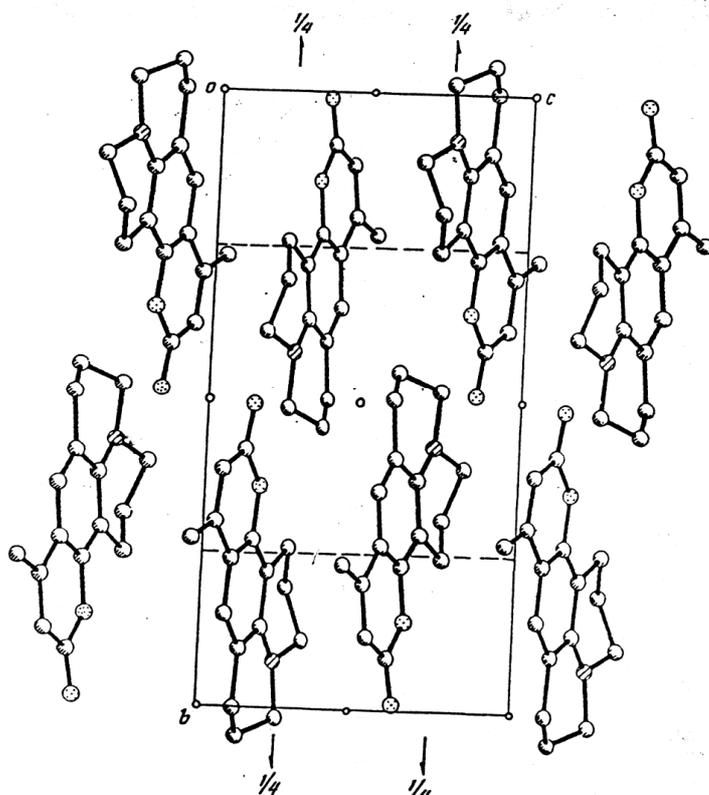
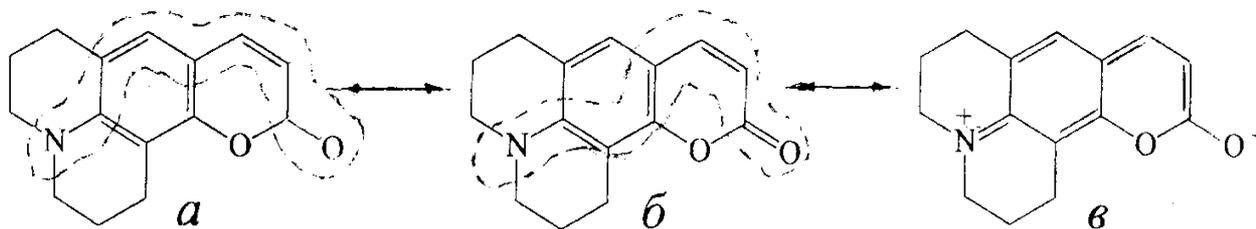


Рис.68. Проекция yz кристаллической структуры LXII

Вследствие этого и исходя из распределения длин связей, оказалось возможным выделить один из двух в принципе вероятных альтернативных каналов

эффективного внутримолекулярного переноса заряда от донорного (амногруппа) к акцепторному участку (кетогруппа) молекул исследованных красителей при их возбуждении, а именно по цепи N-C(8)-C(8a)-C(4a)-C(4)-C(3)-C(2)-O (форма б).



В предельном случае переноса заряда происходит образование цвиттер-ионной формы в), вклад которой, по-видимому, возрастает при возбуждении молекул и в некоторой степени имеется и в исходном состоянии, на что указывает хиноидный характер распределения длин связей в карбоцикле и хорошо выраженная тенденция к укорочению связи C(2)-C(3) в производных кумарина типа XLVI и LXII. В целом, вывод, сделанный в [550] о преимущественном вкладе форм б) и в) (в сравнении с формой а) в наблюдаемое строение молекул 7-диэтил-аминокумаринов, вполне может быть распространен и на мостиковые структуры хинолизинокумаринов XLVI и LXII.

При этом введение донорного CH₃ заместителя в 4 положение кумаринового ядра (молекула красителя LXII) не приводит к сколько-нибудь значительному перераспределению длин связей в этом ядре. Можно, однако, отметить небольшое удлинение связей C(3)-C(4) и C(4)-C(4a), а также уменьшение эндоциклического угла C(3)C(4)C(4a), что можно объяснить обычным проявлением σ-индуктивного влияния донорных заместителей [561].

Следует отметить конформационную нежесткость юлолидинового фрагмента в молекулах кумаринов XLVI и LXII. Анализ значений торсионных углов показывает, что в 9-метилзамещенном кумарине LXII оба цикла хинолизинового фрагменте имеют конформацию полукресла, тогда как в молекуле XLVI тетрагидрохинолизиновый участок принимает конформацию искаженной софы с отгибом атомов C(10) и C(13). Внутримолекулярный перенос заряда в молекуле

кумарина XLVI обуславливает ее значительный дипольный момент $\mu = 6,40D$ [562]; введение донорной CH_3 группы (краситель LXII) фактически не приводит к изменению величины дипольного момента - рассчитанное значение μ для этого соединения составляет $6,46D$ [562]. Хотя диполь-дипольные взаимодействия между молекулами должны играть если не определяющую, то достаточно важную роль в характере их упаковки в кристалле, тем не менее кристаллические структуры красителей обоих красителей несколько различаются. В стопках кристалла XLVI (рис. 67) наблюдается чередование связанных центром инверсии молекул с антипараллельной ориентацией, определяемое, по-видимому, диполь-дипольным взаимодействием, в кристалле же LXII соседние молекулы в стопках, выводимые друг из друга плоскостью скольжения с (рис.68), повернуты друг относительно друга примерно на 90° (поворот в плоскости молекулы).

5.8. Возможности расширения диапазона флуоресценции с помощью смеси красителей. Некоторые аспекты практического использования смесей флуорофоров для лазерной техники и дефектоскопии.

Перестраиваемые лазеры на красителях широко используются в настоящее время в практике научных исследований теоретического и прикладного характера ввиду их уникальной особенности плавно перестраивать когерентное монохроматическое лазерное излучение, что их выгодно отличает от других типов лазерных устройств. Конкуренцию могли бы составить только полупроводниковые лазеры, производство которых пока еще сильно ограничено из-за технологических трудностей и высокой стоимости беспримесных активных элементов для них.

Лазеры на красителях с перестройкой длины волны излучения применяются для разнообразных биохимических исследований – изучения активности ферментов, взаимодействия и сворачивания белков, конформационных изменений протеинов и, в конечном счете, для ранней диагностики многих патологий в организме. С их использованием разработана оригинальная методика многофотонной резонансной лазерной ионизационной спектроскопии (акад. В.С. Летохов с сотрудниками [563]),

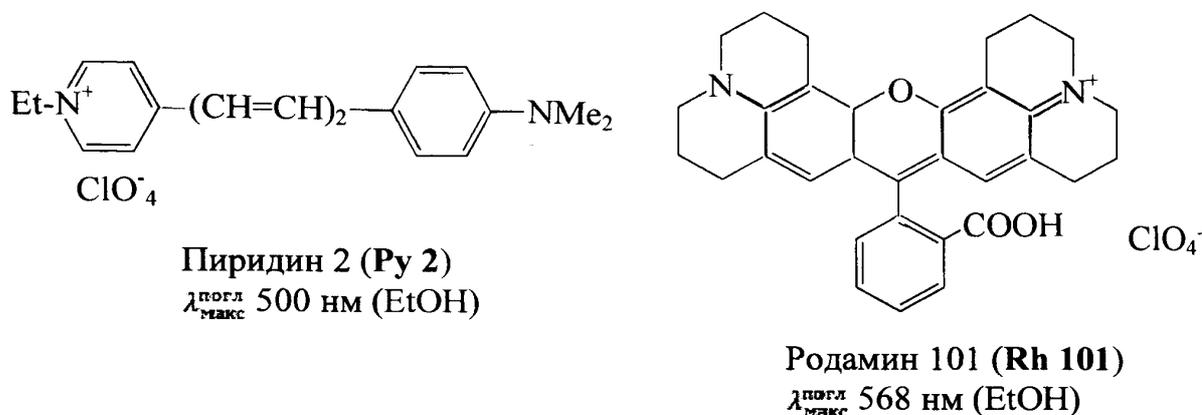
пригодная как для спектральной диагностики медико-биологических объектов, так и для решения важных технических задач, например, исследования характеристик и количества короткоживущих ядер радиоактивного изотопа ${}^3\text{Li}_{11}$, позволяющее повысить безопасность (предотвращение утечек) и сделать точную оценку работоспособности ядерных реакторов [564].

Все затронутые и многие другие проблемы возможно разрешить при использовании лазеров на красителях с достаточно широким перестроенным спектральным диапазоном, поэтому задача увеличения перестраиваемого лазерного интервала, особенно на определенных длинах волн, недоступных или высокостоимостных для других типов лазерных систем, до сих пор является актуальной. Очень часто ее решение находят при использовании смесей красителей [564-570].

Первый тип флуорофорных составов такого рода предполагает составление смеси красителей с близкими максимумами полос поглощения при высоких сечениях поглощения на длине волны излучения накачки лазера, но при этом их эмиссионные спектры характеризуются существенно различающимся стоксовым сдвигом, что, в итоге, приводит к значительному расширению полосы флуоресценции полученной смеси. Разумеется, компоненты такого состава должны быть химически нейтральны как по отношению друг к другу, так и к применяемой жидкостной или полимерной среде. Для кумариновых красителей, синтезированных нами, подобного рода активные лазерные среды мы не использовали, однако, для более длинноволновой спектральной области был разработан состав, включающий бинарную смесь Родамина 101 (Rh 101) и Пиридина 2 (Py 2) в виде растворов этих красителей в диметилсульфоксиде (ДМСО) при концентрациях Rh 101 от $4 \cdot 10^{-5}$ до $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л, Py 2 от $4 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [571].

При использовании предложенной композиции в качестве активной среды лазера на красителях достигался вдвое больший спектральный диапазон (151 нм) перестройки лазерного излучения (623-774 нм), чем у известной активной среды на

основе раствора в глицерина смеси Родамина В и DTDCI (диэтил-тиадикарбодианин иодида) с диапазоном лазерного излучения 70 нм (678 – 748 нм) [572]



Расширение диапазона перестройки предложенной нами [571] активной лазерной среды достигалось вследствие одновременной генерации излучения обоими красителями. Выбранный диапазон концентраций обоих флуорофоров был предопределен тем, что при концентрации Rh 101 менее нижней границы $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л или при содержании Py 2 более $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л диапазон перестройки становился меньше из-за подавления генерации Rh 101 и смещения коротковолновой границы лазерного излучения в длинноволновую область. Соответственно, с увеличением содержания Rh 101 более значения $8 \cdot 10^{-4}$ моль/л или с уменьшением концентрации Py 2 ниже величины $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л также происходило уменьшение интервала перестройки лазерного излучения вследствие подавления генерации Py 2 и сдвига границы лазерного излучения активной среды в область более коротких длин волн.

Несколько другой принцип составления «рецептур» флуоресцентных составов, пригодных в качестве активных лазерных сред, основан на ферстеровском резонансном переносе энергии (Foerster resonance energy transfer, FRET). Под этим явлением (по имени немецкого физика Т.Фёрстера, впервые описавшего подобный перенос энергии [573]) подразумевают перенос энергии электронного возбуждения, происходящий без промежуточного испускания фотонов, между двумя (или более) флуорофорами, находящимися на очень малых расстояниях друг от друга ($< 20 \text{ \AA}$).

При этом эмиссионный спектр люминофора-донора энергии перекрывается со спектром поглощения другого красителя (акцептора энергии). Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения происходит через диполь-дипольное взаимодействие красителей от флуорофора-донора к флуорофору-акцептору. При благоприятных для FRET условиях возбужденная молекула люминофора-донора вызывает флуоресценцию красителя-акцептора, сопровождающуюся уменьшением интенсивности флуоресценции донора.

Скорость FRET определяется многими факторами - расстоянием между флуоресцирующими объектами, степенью перекрывания спектров излучения донора и поглощения акцептора, временем жизни возбужденного состояния донора в отсутствие акцептора, взаимной ориентацией диполей красителей, входящих в композицию [574]. Индуктивно-резонансный перенос энергии по Фёрстеру используется в настоящее время не только в исследованиях, связанных с лазерной тематикой. Например, известно о большом количестве работ, посвященных созданию молекулярных клеточных сенсоров на основе флуоресцирующих белков, поскольку для большинства флуоресцирующих протеинов характерно перекрывание спектров флуоресценции и поглощения, что делает возможным их применение для FRET (см., например, обзор [573]).

Следует отметить, что последний из названных типов приготовления смесей лазерных красителей (с использованием фёрстеровского переноса энергии) применяется на практике наиболее часто (по данным научно-технической литературы), хотя до самого последнего времени (см., например, [570]) для достижения хорошего результата по расширению диапазона перестройки лазеров используют оба варианта составления флуоресцентных композиций. Применительно к синтезированному в работе люминесцирующим красителям кумаринового ряда индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения был использован нами при составлении смесей флуорофоров, предназначенных для люминесцентного неразрушающего тестирования важных узлов, элементов и

готовых изделий в авиационной, машиностроительной, атомной и других промышленных отраслях [278].

При этом в качестве флуорофоров-доноров (*D*) были взяты кумариновые красители, интенсивно люминесцирующие в сине-фиолетовом диапазоне спектра (440-460 нм) и с максимумом поглощения в области 360-375 нм (для обеспечения максимальной абсорбции излучения ртутной лампы, $\lambda_{\text{погл макс}} = 366$ нм, традиционно входящей в состав дефектоскопического комплекта). Флуорофоры-акцепторы (*A*) имели максимумы поглощения, максимально близкие к эмиссионным максимумам кумаринов-доноров (спектральный диапазон 440-460 нм) и люминесцировали в спектральном интервале 500-525 нм. Структуры наиболее часто используемых нами на практике кумариновых красителей для составления пар *D-A* приведены на рис. 69.

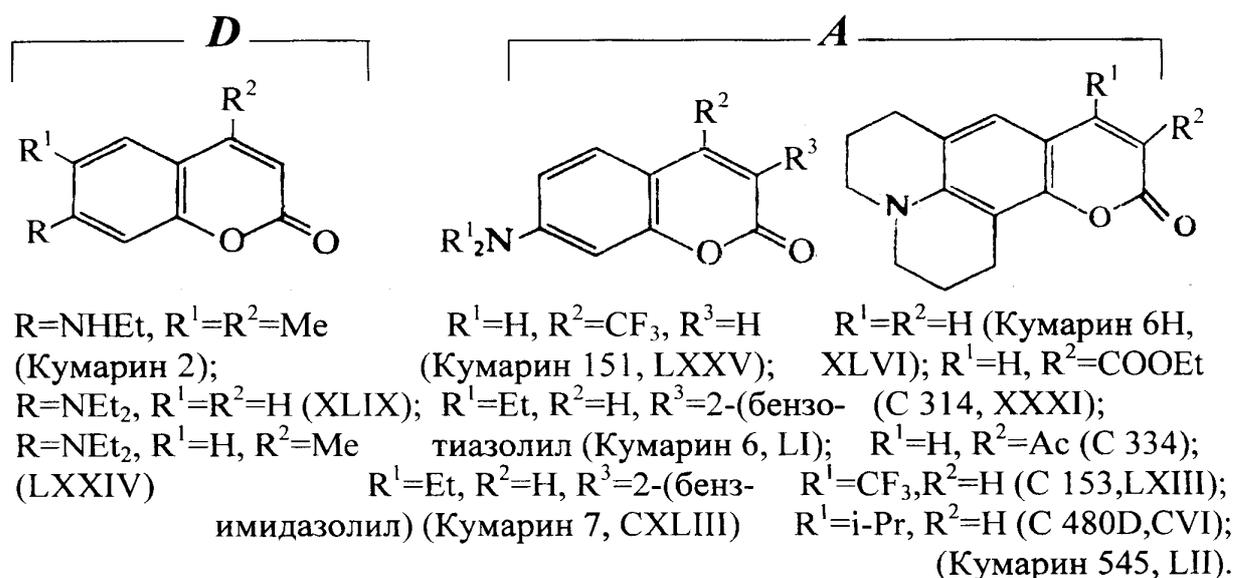


Рис. 69. Кумариновые красители для составления пар *D-A* во флуоресцентных пенетрантах для люминесцентного капиллярного контроля.

При работе с такой смесью красителей в составе пенетранта происходит эффективное поглощение излучения ртутной лампы донорным кумарином, а краситель-акцептор (*A*), вместе с поглощением излучения лампы, абсорбирует и лучевую энергию флуорофора-донора (*D*) (рис. 70), увеличивая, тем самым, интенсивность свечения в дефектах и повышая чувствительность метода контроля.

Дополнительным преимуществом такой композиции красителей, являющейся своеобразным световым трансформатором, можно считать возможность для работника ОТК осуществлять люминесцентное тестирование в области, наиболее благоприятной для восприятия человеческим глазом, дополнительно повышая как чувствительность самого метода (раскрытие микротрещин шириной 0,5-1 мкм), так и комфортность операционной работы.

Наряду с традиционным использованием эффективно флуоресцирующих кумариновых красителей в качестве компонентов полимерных, жидкостных, золь-

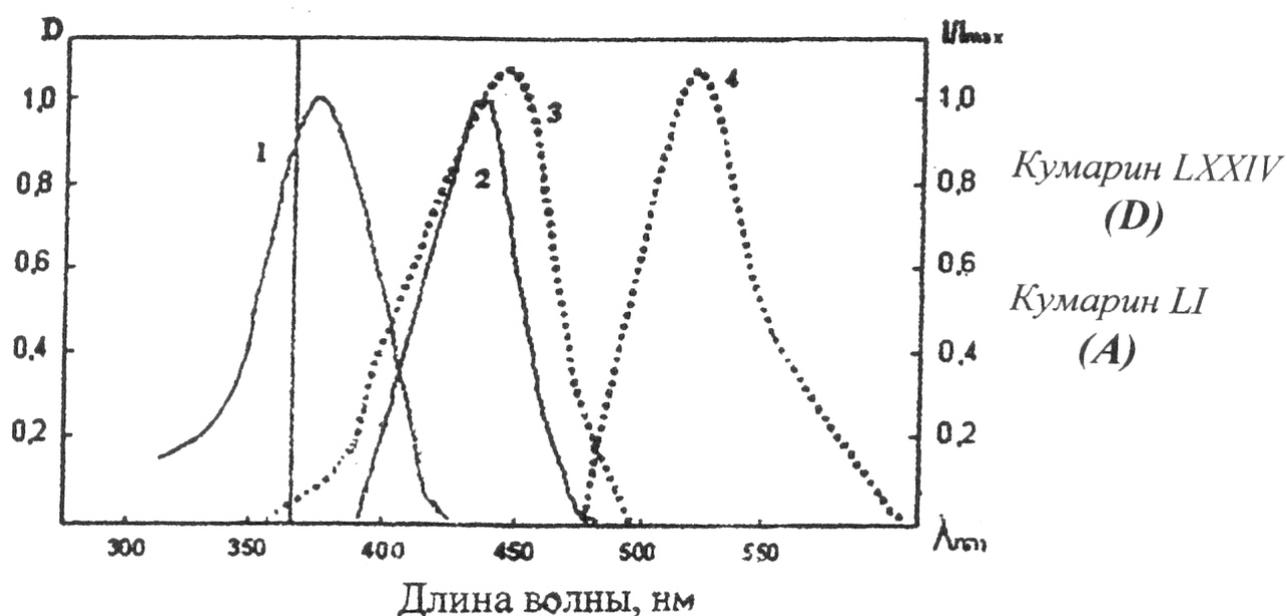


Рис.70. Спектральные характеристики донорно-акцепторной (D-A) пары флуорофоров LXXIV-CI в пенетранте для дефектоскопии. Абсорбционный (1,2) и эмиссионный (3,4) спектры D (1,3) и A (2,4).

гельных активных лазерных сред, применение композиций этих флуорофоров для целей люминесцентного дефектоскопического контроля постоянно растет; исследования в этой области уже сейчас имеют реальный практический выход (поставки комплектов дефектоскопических материалов, разработанных нами, на заводы России и ближнего зарубежья, ежегодно превышают 5 т) и чрезвычайно перспективны для совершенствования современных световых технологий неразрушающего контроля.

5.9. Исследование оптофизических параметров 7-аминокумариновых красителей в условиях кислотно-основного взаимодействия.

Наряду с рассмотренными выше (см. раздел 5.8) возможностями расширения рабочего диапазона флуоресценции и генерации при использовании подобранных смесей органических красителей, весьма распространено и применение для практических целей реакций фотопереноса протона, которые также позволяют существенно увеличить интервал флуоресценции и генерации за счет использования искусственной композиции из нескольких сопряженных кислотно-основных форм [576-584]. Изучение такого рода систем со значительно расширенным спектром вынужденного излучения представляется весьма перспективным направлением и особенно интересно в случае 7-аминокумариновых красителей, для которых протекание фотопротолитических процессов возможно сразу по двум центрам - атомам азота и лактонному карбонилу, причем в случае перехода в возбужденное состояние их основность может меняться на противоположную. Схема на рис. 71 моделирует процессы, происходящие при световом возбуждении растворов кумариновых красителей, отобранных для исследования (см. рис. 72) и отражает варианты переходов в системе их трех основных кислотно-основных форм.

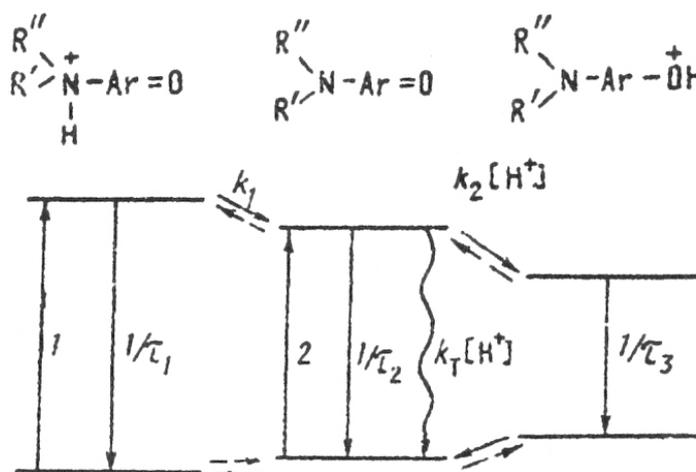


Рис.71. Схема переходов в растворах 7-аминокумаринов в условиях кислотно-основного взаимодействия: поглощение сопряженных аммониевой (1) и аминформы (2); $1/\tau_1$, $1/\tau_2$, $1/\tau_3$ – скорости затухания люминесценции аммониевой,

амино- и протонированной по карбонильному кислороду форм в отсутствие фотопротолитических реакций; k_1 – константа скорости фотодиссоциации аммониевого иона; $k_2[\text{H}^+]$ – скорость присоединения протона к карбонильному кислороду аминотормы; $k_t[\text{H}^+]$ – скорость тушения люминесценции аминотормы кислотой.

В идеальном случае возможно создать лазерную активную среду с очень значительным диапазоном перестраиваемой генерации за счет поглощения излучения аммонийной формой (наиболее коротковолновой из сопряженных форм), а эмиссионные характеристики обеспечивались бы суммарным излучением аминоторм-, аммониевой и протонированной по карбонильному кислороду форм.

В настоящем разделе отражены результаты исследования [585] по влиянию структуры молекул ряда красителей 7-аминокумаринового ряда на конкурентное протекание процессов фотопереноса протона и безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения и на термодинамические характеристики происходящих протолитических реакций. Нами были исследованы спектрально-люминесцентные свойства нескольких синтезированных нами красителей группы 7-аминокумаринов, содержащих электронодонорные или электроноакцепторные заместители в ответственных участках молекулы кумарина (3 и 4 положения), а также различающихся по степени жесткости (степени закрепленности) атома азота в донорном фрагменте молекулы красителя [585].

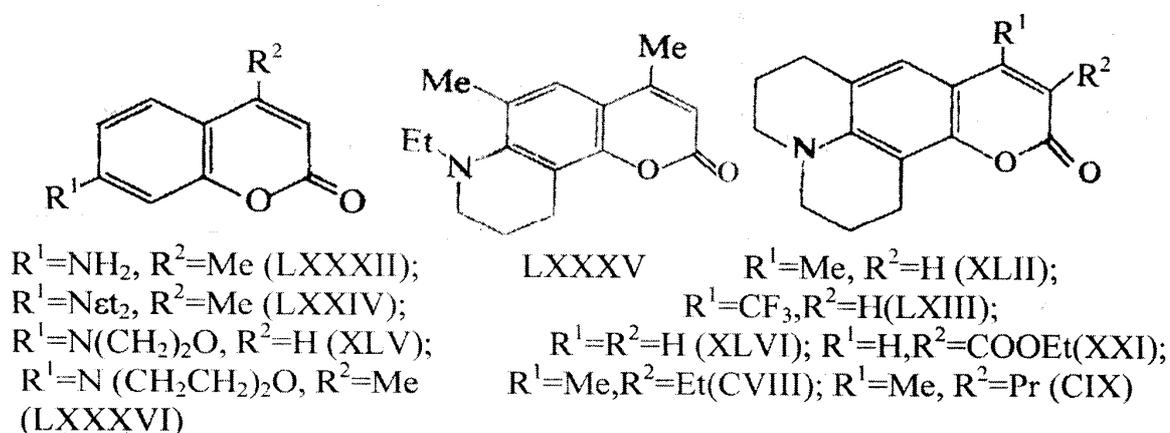


Рис. 72. 7-Аминокумарины для изучения фотопротолитических реакций.

Было установлено, что квантовые выходы флуоресценции аммонийных форм ϕ_1 и аминокформ ϕ_2 весьма существенно различаются (на два порядка $\phi_1 < \phi_2$), в сравнении, например, с ароматическими аминами, у которых, по данным [586], эти величины довольно близки. Установлено также фактическое отсутствие фотопереноса протона к молекулам растворителя при возбуждении аммонийных ионов кумариновых красителей, то есть константа скорости фотодиссоциации иона аммония значительно меньше вероятности его спонтанной дезактивации $k_1\tau_1 < 0,1$ (для ароматических аминов, по данным [586], $k_1\tau_1 > 10$). Отсюда следует, что в условиях взаимодействия кислотно-основных форм в растворах изученных кумаринов процесс безызлучательной дезактивации происходит, чаще всего, при возбуждении соответствующего аммонийного иона.

Установлено, что, вплоть до таких концентраций ионов водорода, которые обеспечивают сдвиг протолитического равновесия амин-аммоний в сторону аммонийной формы, при возбуждении нейтральных аминокформ происходит присоединение протона к лактонному карбонилу только в спиртовых растворах. В растворах в ацетонитриле вероятности протонирования $k_2[\text{H}^+]$ значительно меньше вероятностей спонтанной дезактивации аминокформ τ_2^{-1} . Различия в скоростях фотореакции в этих растворителях, вероятно, вызвано значительной подвижностью ионов водорода в спирте, в сравнении с апротонным ацетонитрилом и возможным присоединением протона к карбонильной группе красителя через молекулы гидроксилсодержащего растворителя, которые имеются в составе сольватного комплекса. Установлено также, что структура 7-аминокумарина в значительной степени влияет на эффективность и каналы безызлучательной активации в системе аминокформа- катионная форма.

Условно можно разделить исследованные кумарины на три группы. В первой из них (см. табл.41, красители LXXXII, XLII, XLVI, XXXI, CVIII, CIX) присоединение протона к карбонильной группе кумарина происходит без потери энергии возбуждения, при этом протолитическое равновесие в основном состоянии смещено в сторону аммониевой формы, что дополнительно подтверждается

отсутствием изоэмиссионной точки в спектрах флуоресценции (см. рис. 73 на примере красителя СІХ).

Во второй группе кумариновых красителей (см. табл.41, соединения LХІІІ, LХХХV с перфторалкильными заместителями в 4 положении молекулы кумарина) фотореакция сопровождается потерями энергии возбуждения и тушением флуоресценции основания сольватированным протоном по бимолекулярному динамическому механизму. Эффективность тушения, определяемая соотношением k_t/k_2 константы скорости тушения основания кислотой k_t к константе скорости фотопереноса протона k_2 , в значительной степени определяется структурой красителя (см. рис. 72). В качестве вероятного механизма тушения флуоресценции можно предположить неадиабатическое протонирование атома углерода ароматического кольца, обусловленное перераспределением электронной плотности между карбонильной группой и ароматическим ядром этих красителей в S_1 - состоянии. Соотношения констант тушения флуоресценции k_t и присоединения протона приведены в табл. 42.

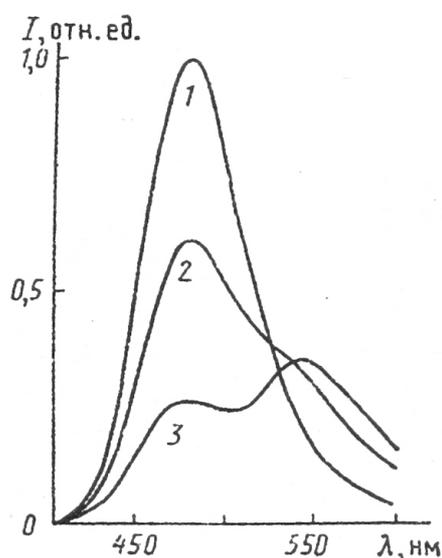


Рис.73. Спектры флуоресценции спиртовых растворов красителя СІХ при различных концентрациях H_2SO_4 (в об.%; D (1), 0,125 (2) и 0,5 (3)).

В третьей группе соединений (см. табл. 42, красители LХХІV, XLV, LХХХVI) практически не наблюдается излучения фотопротолитической формы, что, на наш

взгляд, объясняется нарушением плоскостной конфигурации катиона $R_2N-Ar-OH^+$ с ротационно лабильными диэтиламино- и морфолиногруппами в 7-положении молекулы красителя.

Таблица 42. Термодинамические и кинетические характеристики 7-аминокумаринов в спирте в условиях кислотно-основного взаимодействия.

Краситель	φ_1/φ_2	$k_1\tau_1$	Люминесценция R_2NArOH^+	k_7/k_2	$[H_2SO_4]_N$, об. %	$[H_2SO_4]_O$, об. %	$\Delta\nu$, cm^{-1}
LXXXII	0.02	<0.1	+	0	0.5	0.2	2230
LXXIV	0.02	<0.1	-		0.5		
LXXXVI	<0.01	<0.1	-		7.0		
XLV	<0.01	<0.1	-		7.0		
LXII	0.01	<0.1	+	0	5.0	0.2	2490
LXIII	<0.01	<0.1	+	6	13.0	2.5	1550
LXXXV	<0.01	<0.1	+	8	8.0	2.5	1750
XLVI	0.01	<0.1	+	0	5.0	0.2	2180
XXXI	<0.01	<0.1	+	0	14.0	13.0	1600
CVIII	0.01	<0.1	+	0	5.0	0.2	2430
CIX	0.01	<0.1	+	0	5.0	0.2	2870

Было также установлено, что константа равновесия протолитической реакции амин-аммонийная форма в невозбужденном состоянии значительно отличается для кумариновых красителей с различной структурой. Это прослеживается по изменению концентрации серной кислоты в об. % $[H_2SO_4]_N$, при которой оптическая плотность в максимуме длинноволновой полосы амина уменьшается в два раза в сравнении с исходным спиртовым раствором (см. табл. 42). Из данных

таблицы следует, что наибольшей основностью обладают красители LXXXII и LXXIV. Более жесткая фиксация атома азота в 7 положении кумарина уменьшает основность аминогруппы (можно сравнить красители LXXXII и XLII), вероятно, в силу стерических затруднений при протонировании. Уменьшение основности происходит и в случае перехода от диалкиламинокумаринов к 7-морфолиновым производным (сравните, например, красители LXXIV и LXXXVI), что происходит вследствие уменьшения электронной плотности на атоме азота гетероцикла и соответствует известным данным по основности азотистых оснований [587]. Введение в состав молекулы в 3 или 4 положения сильных электронодонорных заместителей вызывает оттягивание электронной плотности с донорного фрагмента молекулы и значительно снижает основность таких красителей, в сравнении с аналогами без подобных группировок, что хорошо коррелирует с данными [588] (сравните, например, соединения XLII и LXIII, XXI и XLVI). Было установлено также, что сравнительная основность кислорода карбонильной группы, определяемая концентрацией серной кислоты в об. % $[H_2SO_4]_0$, при которой $k_2[H^+] = 1/\tau_2$, не зависит практически от типа замещения у атома азота, но значительно падает у красителей с сильными акцепторными группировками, существенно уменьшающими электронную плотность на кислороде карбонильной группы лактонного кольца (красители XXXI, LXIII).

Установлено, что на величину сдвига ΔpK протолитического равновесия при переходе из основного состояния в состояние возбуждения оказывает существенное влияние структура 7-аминокумариновых красителей. Реакция присоединения протона к карбонильному кислороду, по данным работы [589], характеризуется сдвигом максимумов спектров люминесценции $\Delta\nu$ аминной формы и сопряженной катионной формы. В серии исследованных кумаринов наименьшее значения величин $\Delta\nu$ и ΔpK отмечены для красителей LXIII и XXXI, содержащими электроноакцепторные группировки. Наоборот, в случае присутствия в составе молекулы в 3 или 4 положениях электронодонорных заместителей происходит увеличение сдвига ΔpK , так как происходит значительное изменение электронной

плотности на карбонильном кислороде при переходе из основного в возбужденное состояние.

Таким образом, наибольшее увеличение диапазона флуоресценции при наименьших потерях энергии электронного возбуждения в серии исследованных 7-аминокумаринов удалось реализовать при подкислении этанольных растворов красителей LXXXII, XLII, XLVI, CVIII, CIX, для которых основность донорного участка молекулы значительно меньше таковой у кислорода карбонильной группы, фотоприсоединение протона к карбонильному кислороду идет без потерь энергии возбуждения, а константа равновесия протолитической реакции достаточно сильно изменяется при переходе из основного состояния в возбужденное.

Проведенное нами исследование [585] по изучению кислотно-основных форм 7-аминокумариновых красителей, фотопротолитических реакций и других конкурирующих процессов в растворах соединений с двумя кислотно-основными центрами получили дальнейшее развитие (см.[582, 583, 588], где в качестве объектов исследования реакций фотопереноса протона были использованы, в значительной мере, синтезированные нами 7-аминокумариновые красители, в том числе и полученные нами впервые).

5.10. Генерационные исследования некоторых типов 7-аминокумариновых красителей в лазерах с различными типами электронного возбуждения.

Известно, что используемые в настоящее время лазерные красители с генерацией в различных спектральных диапазонах значительно отличаются по эффективности преобразования накачки в вынужденное излучение [17, 19, 20, 590]. Наилучших результатов удалось достичь на растворах ксантеновых красителей (в частности, Родамина 6G) в области 560-600 нм при лазерном [591, 592] и ламповом [593] возбуждениях (коэффициент полезного действия, к.п.д. преобразования, соответственно, 80% и 1,8%). В работе [592] удалось достичь почти полного совпадения значений величин предельного измеряемого и теоретически рассчитанного квантовых выходов вынужденного излучения, генерируемого несколькими красителями ксантенового ряда. Однако, до настоящего времени

остаётся актуальным исследование и поиск новых генерирующих красителей и для других спектральных диапазонов. Известно, что для сине-зеленого спектрального диапазона одними из наиболее популярных и распространённых являются красители кумаринового ряда, являющиеся достаточно фотостойкими и эффективными люминофорами [13, 17, 19, 382, 594 – 598].

Ниже приведены результаты изучения сравнительной лазерной активности ряда 7-аминокумариновых красителей [599], из числа синтезированных нами. В качестве эталонных красителей с известными параметрами лазерной эффективности были использованы Кумарин 47 (LXXIV) и Родамин 6G (Rh 6G) (рис.74). Испытания проводились при возбуждении гигантскими импульсами третьей гармоники неодимового лазера и при ламповой накачке импульсами с энергией 400 Дж и длительностью $t_{0,5}=12$ мкс. Квантовый выход генерируемого излучения $\eta_{г.н.}$ определяли как тангенс угла наклона прямой, характеризующей зависимость количества излучаемых квантов от количества квантов, поглощенных раствором.

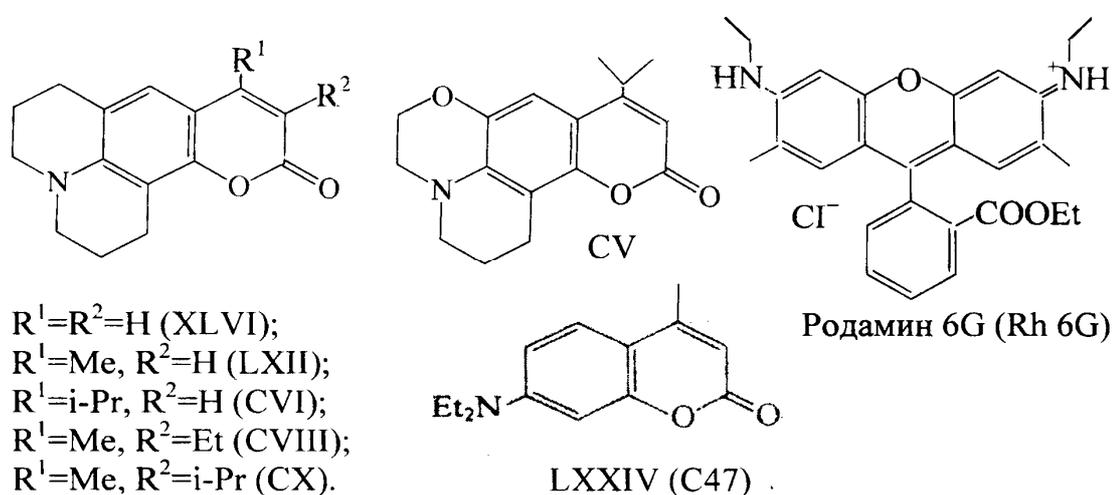


Рис.74. Структуры 7-аминокумариновых красителей и Родамина 6G для исследования сравнительной лазерной эффективности при лазерном и ламповом возбуждениях.

В табл. 43 даны относительные значения величин $\eta_{г.н.}$ при лазерной накачке, максимальные значения длин волн генерационного интервала $\lambda_{ген.}$, квантовые выходы флуоресценции Φ_F , эмиссионные максимумы $\lambda_{макс.}^{фл.}$, времена жизни молекул красителей во флуоресцентном состоянии $\tau_{фл.}$ растворов кумариновых красителей и Rh 6G в этиловом спирте.

В таблице 43 указаны также рассчитанные по работе [592], с использованием спектрально-люминесцентных параметров исследованных красителей, сечения усиления σ_{S1S0}^r на пиковой длине волны генерации $\lambda_{ген.}$. Данные таб. 43 показывают, что по величинам квантовых выходов генерируемого излучения кумариновые красители XLVI, CV и CVI очень близки к Родину 6G.

Таблица 43. Генерационные и другие оптофизические характеристики исследованных 7-аминокумариновых красителей при лазерном возбуждении.

Краситель	$\eta_{г.н.}$, отн.ед.	$\lambda_{ген.}$, нм	Кв. выход фл. Φ_F	$\lambda_{макс.}^{фл.}$, нм	$\tau_{фл.}$, нс	$\sigma_{S1S0}^r \cdot 10^{16}$, см ²
XLVI	0.87	490	0.78	476	4.8	0.8
LXII	0.51	480	0.85	470	4.6	0.9
CVI	0.92	480	0.87	472	4.7	0.9
CV	0.93	482	0.91	473	4.7	0.9
CVIII	0.46	480	0.71	472	4.5	1.1
CX	0.33	480	0.69	471	4.5	0.9
LXXIV	0.59	460	0.74	446	2.8	
Rh 6G(a)	1.00	565	0.95	562	3.9 [600, 601]	1.65
(б)		600				0.8

а) Лазерная накачка; б) Ламповая накачка.

Отметим также заметное снижение численных значений $\eta_{г.и.}$ при введении в 4 положение молекулы кумарина метильной группы (сравните величины $\eta_{г.и.}$ для красителей XLVI и для хинолизинокумаринов LXII, CVIII, CIX).

Из результатов работы [592] следует, что величина квантового выхода генерируемого излучения $\eta_{г.и.}$, в случае существенного превышения накачки над пороговой, пропорциональна своему предельному значению $\eta_{г.и.}^{пред.}$:

$$\eta_{г.и.}^{пред.} = 1 - \frac{\sum_i a_i \sigma_i}{\sigma_{S1S0}}$$

где $\sum_i a_i \sigma_i$ - суммарная величина наведенных потерь вследствие поглощения вынужденного излучения. В силу того, что значения величин σ_{S1S0}^f изученных кумаринов довольно близки, различия в величинах квантовых выходов генерируемого излучения $\eta_{г.и.}$ могут быть вызваны различием значений наведенных потерь. Были проведены сравнительные исследования лазерной эффективности кумариновых красителей также и в условиях лампового возбуждения (накачка импульсной лампой) (табл. 44).

Таблица 44. Результаты испытаний сравнительной лазерной эффективности кумариновых красителей при ламповом возбуждении.

Краситель	$\lambda_{в}$, нм	$E_{ген.}$, мДж	$n_{0,5}$	$E_{ген.}$, отн.ед.	Краситель	$\lambda_{в}$, нм	$E_{ген.}$, мДж	$n_{0,5}$	$E_{ген.}$, отн.ед.
XLVI	>200	400	1	-	CVIII	>200	350	1	-
	>310	350	12	1.20		>310	220	1	0.7
LXII	>200	240	2	-	CIX	>200	350	2	-
	>310	150	2	0.50		>310	180	2	0.6
CVI	>200	390	1	-	LXXIV	>200	60	1	-
	>310	330	11	0.90		>310	50	10	0.2
CV	>200	400	1	-	Rh 6G	>200	300	4	-
	>310	350	12	0.95		>400	300	100	0.1

Применительно к той же группе красителей (рис. 74, табл. 43), в табл. 44 указаны: коротковолновая граница спектра возбуждающего излучения λ_b , энергия импульса генерации в первой вспышке $E_{ген.}$, количество импульсов, вызывающее снижение энергии вдвое, относительные значения величин $E_{ген.}$ при возбуждении с использованием светофильтра с коротковолновой границей $\lambda = 310$ нм.

Из данных табл. 44 видно, что кумариновые красители XLVI, CV и CVI, для которых квантовые выходы генерируемого излучения имеют наибольшие значения при лазерном возбуждении, выделяются среди остальных флуорофоров по величине $\eta_{г.н.}$ и при ламповой накачке, а для кумарина XLVI энергия генерации в первой вспышке даже превышает таковую для этанольных растворов родаминового красителя. По всей видимости, это обусловлено большим поглощением светового излучения раствором красителя XLVI, в сравнении с раствором Rh 6G, в конкретных условиях фильтрования возбуждающего излучения.

Уменьшение относительных величин $E_{ген.}$ на растворах других кумариновых красителей сопровождается уменьшением квантового выхода генерируемого излучения (табл. 43) на растворах этих же красителей при лазерном возбуждении. Примечательно, что для растворов красителей XLVI, CV, CVI, CVIII были получены значения $E_{ген.}$, превышающие таковые у красителя LXXIV (C47), который является одним из самых эффективных кумариновых лазерных красителей [590,594,598]. В условиях лампового возбуждения фотостойкость изученных красителей оказалась, в сравнении с родамином, недостаточно высокой. Так, при использовании полного света накачки с $\lambda > 200$ нм энергия импульса генерации красителя XLVI уменьшалась более, чем в два раза после первой вспышки; фильтрация излучения ($\lambda < 310$ нм) не увеличивала фотостабильность и сопровождала некоторому уменьшению $E_{ген.}$; только для растворов красителей XLVI, CV и CVI величина $\eta_{0,5}$ возрастала. Уменьшение энергии импульса генерации при последовательных возбуждениях спиртовых растворов красителей связано с образованием при световом облучении окрашенных продуктов фотолиза, которые поглощают часть вынужденного излучения (см., например, работы [588,

590, 592]. По данным публикаций [602-604], образование подобных примесных соединений в значительной степени зависит от присутствия кислорода. По всей вероятности, скорость и ход фотохимических реакций с участием кислорода в значительной степени зависят от изменений в спектральном составе излучения накачки и при ужесточении условий возбуждения приводят к появлению в растворах окрашенных фотолитических продуктов.

Более подробный анализ механизмов фотолитических реакций кумариновых красителей, вариантов молекулярного дизайна соединений кумаринового ряда, обеспечивающего создание структур с повышенной фотостабильностью, особенно в условиях воздействия световых потоков значительной интенсивности, осуществлен в обзорной работе [267], подводящей своеобразный итог многолетней успешной работы авторов в области фотохимии кумариновых флуорофоров. Отметим, что этот раздел исследования выполнен в результате совместной работы с сотрудниками Государственного оптического института (ГОИ) им. С.И. Вавилова (г. Ленинград).

Далее, три синтезированных нами кумариновых красителя LXII, LXVIII и CVI были исследованы на предмет лазерной активности в условиях накачки излучением эксимерного лазера на молекулах XeCl^* . Из литературы известно, что соединения LXII (Кумарин 102) и LXVIII (Кумарин 102Т) показали себя в качестве эффективно генерирующих лазерных красителей сине-зеленого спектрального диапазона [605-607]. Перед нами стояла задача испытания синтезированных образцов люминофоров в лазерных приборах с эксимерной накачкой и выявления красителей с наибольшей фотостойкостью и эффективностью преобразования излучения накачки в вынужденное излучение.

Использованное лазерное устройство состояло из генератора, усилителя и источника накачки, которым являлся импульсный электроразрядный лазер ЭЛИ-3 на молекулах XeCl^* с неполяризованным излучением с длиной волны 308 нм, энергией импульса 15 мДж, длительностью импульса 10 нс и частотой следования импульсов 10 Гц. Возбуждение проводилось по поперечной схеме. В качестве

задающего генератора был использован лазер на красителях ДЛ-миди (НТК «Эстла»). В спектральной точке максимума генерации по показаниям измерителя мощности ЛМ-2 определяли значения выходной мощности излучения генератора при различных концентрациях красителя. После определения оптимальной концентрации красителя в генераторе аналогичная процедура проводилась для усилителя. Были измерены КПД генерации лазерной системы, фотостабильность, характеризуемая суммарной величиной энергии накачки в расчете на 1 л активной среды усилителя, приводящей к уменьшению выходной энергии в два раза, а также интервал перестройки длины волны излучения. Результаты испытаний представлены в табл. 45 и на рис. 75.

Из результатов работы следует, что фотостойкость этанольных растворов кумаринового красителя CVI в условиях накачки ХеСІ лазером в 2,2-2,6 раза выше, чем у растворов красителей LXII (Кумарин 102) и LXVIII (Кумарин 102Т), причем по к.п.д. генерации характеристики CVI близки к таковым у LXVIII, но превышают численные значения к.п.д. у красителя LXII ~ на 20%. Испытания подтвердили данные [606], что лазер на растворах Кумарина 102Т (LXVIII) более эффективен, чем при использовании растворов Кумарина 102, однако, в сравнимых условиях, использование CVI еще более результативно. Отметим еще одно любопытное свойство красителя CVI, выявленное в ходе экспериментов – способность к регенерации.

Лазерная эффективность этанольного раствора этого флуорофора через 24 часа после облучения практически восстановилась, хотя при повторном облучении стала спадать с большей скоростью.

Итоги исследования позволяют сделать вывод, что лазер на растворах нового красителя CVI с импульсной накачкой излучением ХеСІ лазера является одним из самых эффективных среди известных лазеров такого типа для спектрального диапазона 455-500 нм не только по к.п.д. (эффективности), но и по фотостабильности и ресурсу работы лазерного устройства. На этом этапе

исследования выполнялись с нашим участием и обсуждением результатов экспериментов на базе Института физики АН ЭССР (г. Тарту).

Большая группа синтезированных кумариновых красителей была исследована при совместной работе с сотрудниками лаборатории фотоники молекул ФИАН (Физический институт РАН им. С.Н. Лебедева) с целью изучения лазерной

Таблица 45. Генерационные характеристики ХеСІ лазера на растворах в этаноле кумариновых красителей CVI, LXII и LXVIII.

Краситель	Концентрация; моль/л•10 ⁻³⁺		КПД, %	Фотоста- бильность, Дж/л•10 ⁻⁵	Пик гене- рации λ _{ген} , нм	Диапазон перестройки, нм
	в гене- раторе	в уси- лителе				
CVI	2.0	1.0	12.8	22.3	474	453-506
CVI	3.0	1.5	15.6	21.6	477	453-507
CVI	3.0	2.5	15.8	19.1	478	457-506
CVI	3.2	1.8	16.3	20.2	478	456-504
CVI	4.0	1.5	16.0	21.6	479	455-507
CVI	4.0	2.5	15.7	19.1	480	460-510
CVI	5.0	1.5	14.9	21.6	482	463-514
CVI	5.0	2.5	13.2	19.1	483	466-517
CVI	5.5	3.0	13.0	18.5	485	464-517
LXII	3.5	1.6	13.0*	8.5	472	454-503
LXVIII	3.2	1.4	15.6	9.3	470	451-500

) По данным [605], к.п.д. генерации растворов LXII в метаноле равен 18% (накачка эксимерным лазером на молекулах ХеСІ).

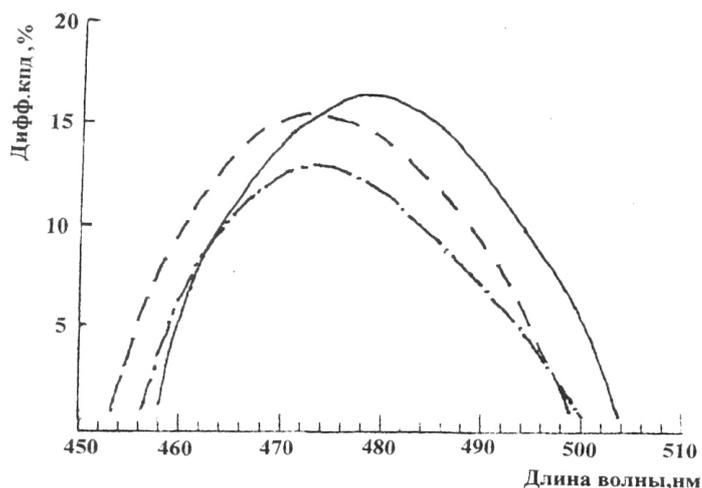


Рис.75. Перестроечные кривые кумариновых красителей CVI (—), LXII (—•—) и LXVIII (---).

активности флуорофоров в лазере на красителях с накачкой излучением 3-й гармоники Nd-лазера (351 нм). Использован лазер с энергией до 30 мДж при длительности импульса ~30 нс по поперечной схеме. Энергия накачки варьировалась с помощью ослабляющих фильтров и измерялась калиброванным фотодиодом ФД 24К в комбинации с запоминающим осциллографом С8-9А. Раствор исследуемого красителя помещали в разборную цилиндрическую кварцевую кювету длиной 1 см. Ниже на рис. 76 представлены структуры исследованных соединений.

Соединения CXLIV, CXLV были синтезированы по методике [445]. В качестве эталонов были взяты эффективные лазерные красители фирмы Sigma-Aldrich: Кумарин LD490 (C6), Уранин (Na соль флуоресценна, Кумарин 153 (C153) и Кумарин 7 (C7) с известными лазерными характеристиками. В табл. 46 представлены результаты генерационных испытаний некоторых 7-аминокумариновых красителей [528]. Из данных табл. 46 следует, что зарубежные красители и флуорофоры, синтезированные нами по новым технологиям, имеют близкие лазерные характеристики (при сравнении, например, красителей XLVI и C6H, LXIII и C153); в ряде случаев новые соединения имели большую эффективность, чем известные кумариновые красители.

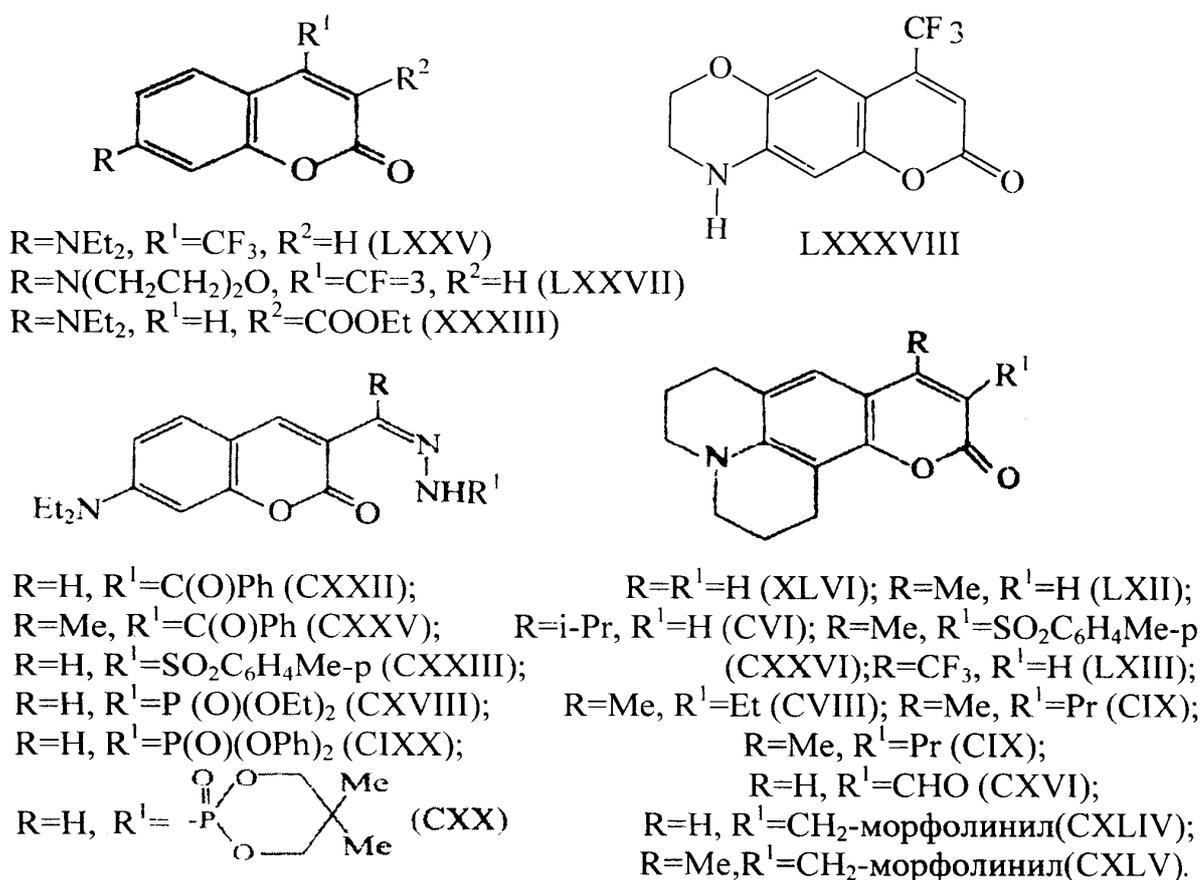


Рис.76. Структуры 7-аминокумариновых красителей, испытанных при накачке излучением 3 гармоники неодимового лазера на фосфатном стекле.

Так, краситель CVI (Кумарин 480D) столь же эффективен, что и С6Н, но, по нашим данным [528], фотостабильность его более, чем в два раза выше. Новый краситель LXXXVIII обладает наибольшей лазерной активностью, при этом фотостойкость его в два раза выше, чем у С153. Краситель CVI, кроме достаточно высокой эффективности, обладает также очень низким лазерным порогом, что делает его весьма перспективным для использования и в лазерах на красителях с ламповой накачкой.

В настоящее время лазерный краситель CVI включен в каталоги ведущих фирм по производству лазерных материалов под нашим названием Кумарин 480D, которое было дано в первой публикации [528] и широко применяется для научных и практических исследований (см., например, [385, 608-611], в том числе медико-биологического профиля; например, он может быть использован для исследования спектральных свойств билирубина при диагностике желудочных патологий [528,

612]. Соединения CVIII-CXX (замещенные гидразоны 7-диэтиламино-3-формилкумарина), хотя и являются высокоэффективными люминофорами, не обеспечивают высокий к.п.д. генерации.

Таблица 46. Генерационные характеристики некоторых 7-аминокумариновых красителей при накачке излучением 3 гармоники Nd- лазера (351 нм).

Краситель	Растворитель	$\lambda_{\text{погл}}$, нм	$K_{\text{погл}}$ на 351 нм	$\lambda_{\text{ген}}$, нм	Порог, мДж	Диф.КПД ген., %
1	2	3	4	5	6	7
LXXv	этанол	405	8.2	525	0.49	21.0
LXXVII	этанол	384	7.8	537	0.42	18.3
XXXIII	этанол	380	8.0	462	0.14	19.0
CXXII	этанол	446	7.9	544	3.0	3.1
CXXV	этанол	415	7.8	548	1.9	1.5
CXXIII	этанол	430	7.9	529	0.36	4.6
CXXVI	этанол	410	7.9	540	1.4	0.6
CXVIII	этанол	410	7.8	520	2.9	3.6
CIXX	этанол	411	7.8	522	1.8	1.5
CXX	этанол	412	8.1	523	1.1	5.3
LXXXVIII	этанол	408	8.2	522	0.14	31.0
XLVI	этанол	397	8.2	478	0.11	29.5
XLII	этанол	390	7.9	477	0.16	25.5
CVI	этанол	392	8.4	475	0.04	29.0
LXIII	этанол	423	7.5	548	0.08	26.0
CVIII	этанол	387	7.9	484	0.09	9.3
CIX	этанол	387	7.9	484	0.08	9.2

CXVI	этанол	467	7.8	530	0.28	1.2
CXLIV	этанол	400	7.5	498	0.08	12.3
CXLV	этанол	395	8.2	487	0.05	21.2
	этанол- вода (1:3)	411	8.2	504	0.06	11.7
	Вода + AcOH	415	7.7	512	0.12	8.5
C 7	этанол	434	8.1	524	0.25	11.6
Уранин	этанол	498	8.1	557	0.25	13.6
C 6H	этанол	396	8.2	478	0.11	29.4
C 153	этанол	423	7.5	546	0.08	26.0

В дальнейшем эти красители было предложено нами использовать в качестве активных функциональных компонентов люминесцирующих жидкостных фильтров (ФЛЖ) для твердотельных неодимовых лазеров. В люминесцирующих составах такого рода удастся одновременно совместить функции жидкостного охлаждения лазерного устройства и переизлучения коротковолновой части излучения накачки в область полос поглощения активного элемента. Обычно в качестве ФЛЖ используют растворы флуоресцирующих красителей в специальном лазерном жидкостном теплоносителе [614-619]. Для лазеров на неодимовом стекле такую композицию включают красители, люминесцирующие в зеленом диапазоне спектра ($\lambda_{\text{фл}} = 515 - 530$ нм), то есть в районе первой основной полосы поглощения неодимовой активной среды. Применение ФЛЖ является достаточно распространенным способом повышения к.п.д. лазеров и увеличения мощности (коэффициента усиления) лазерных усилителей. Недостатком многих ФЛЖ (например, состава с использованием раствора Кумарина 7 в 1,2-пропиленгликолькарбонате (ПГК) [620]), является недостаточно высокий ресурс работы в составе лазерного устройства, обусловленный тем, что при облучении взятый

люминофор образует окрашенные фотопродукты, поглощающие в рабочей части спектра. При использовании же в качестве флуоресцирующего компонента ФЛЖ некоторых из синтезированных нами фосфорилированных гидразонов 7-диэтиламино-3-формилкумарина оказалось возможным увеличить ресурс работы лазера за счет большей фотостабильности и существенного уменьшения образования вышеупомянутых продуктов фотолиза красителя. При включении в состав ФЛЖ гидразонов CVIII-CXX в концентрации $5 \cdot 10^{-4}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л в ПГК ресурс работы лазера увеличивался в 2 -2,5 раза. Новый состав ФЛЖ включен в ассортимент продукции нашего предприятия.

6. Новые флуоресцирующие производные мероцианиновых красителей, содержащие фосфонатные и иминофосфиновые группировки.

6.1. Синтез и оптофизические характеристики фосфонатных производных известных органических люминофоров зеленого и красного свечения, содержащих аминокгруппу.

На этом этапе исследования были синтезированы и охарактеризованы новые фосфорсодержащие производные 4-амино-N-фенилнафталимида (АФНИ), 3-аминобензантрона (АБ), 6-аминофеналенона (АФ). Известно, что АФНИ принадлежит к эффективным люминесцирующим красителям зеленого спектрального диапазона (см., например, [13,238-240]; АБ [13,37,49,621-625] и АФ [14,626-629] зарекомендовали себя в качестве интенсивно флуоресцирующих соединений для красной спектральной области. Среди этих флуорофоров есть и хорошо генерирующие лазерные красители [14,17,23,628,629]. Выбранные для исследования три типа исходных люминофоров объединены в одну группу из-за их значительного структурного сходства.

К моменту начала нашей работы в литературе имелись указания, что введение в молекулы некоторых органических красителей фосфорсодержащих группировок (как в ароматический каркас, так и в ауксохромные заместители) приводило к их стабилизации, существенному увеличению растворимости во многих средах, значительно изменяя при этом и спектральные характеристики (см., например, [241,630] и ссылки в них).

В связи с этим представлялось интересным проверить, как повлияет замена одного из атомов водорода аминокгруппы фосфонатной группировкой на фотостойкость, спектрально-люминесцентные и генерационные свойства красителей и как отразится подобная модификация флуорофоров на совместимости с органическими жидкостными и полимерными материалами.

Для подобного структурного изменения исходных органических люминофоров для введения фосфонатной группировки была избрана схема Кабачника-Филдса, ранее не использовавшаяся в применении к флуоресцирующим красителям. Хотя

основность аминогруппы в базовых красителях сильно понижена из-за влияния электроноакцепторных карбонильных групп, удалось подобрать условия, при которых реакция по указанной схеме протекала достаточно результативно [496,497,631-637].

Синтез новых фосфорсодержащих флуорофоров был осуществлен взаимодействием исходных красителей с кислотами фосфитами различного строения (синтез красителя CLX проводили с использованием кислого дибутилфосфинита), арилальдегидами с различными вариантами замещения и алициклическими кетонами.

Для получения красителей CXLVI-CL,CLIII-CLVII в реакцию вводили параформ. Как правило, синтезы осуществляли в некотором избытке (до 45%) диалкилфосфита путем 2-3-часового нагревания до 130-140 °С при перемешивании. Некоторые фосфонатные дериваты 3-аминобензантрона были получены при кипячении компонентов смеси в диоксане; для производных феналенона для этой цели чаще использовали ксилол. На рис. 77 представлены некоторые варианты получения флуоресцирующих красителей с фосфонатным звеном.

После обычной обработки техничсекие целевые продукты получали с выходами 60-80% (для фосфорилированных нафталимидов) и 40-60% (для фосфонатов АФ и АБ).

Различия в условиях реакции и выходах обусловлены частичным осмолением соответствующих исходных соединений в ходе реакции. Более тонкая очистка красителей проводилась с помощью хроматографии на колонке с SiO₂ или Al₂O₃; в таблицах 47 и 48 указаны выходы после хроматографической очистки. Чистота и индивидуальность полученных соединений контролировалась методом ТСХ в нескольких композиционных системах различной полярности.

С помощью ТСХ отслеживали также ход и степень завершенности реакции; как правило, в качестве элюента использовали изобарные смеси растворителей [280,638], предложенные нами ранее [87] для экспресс-анализа методом ТСХ различных групп фосфорорганических соединений.

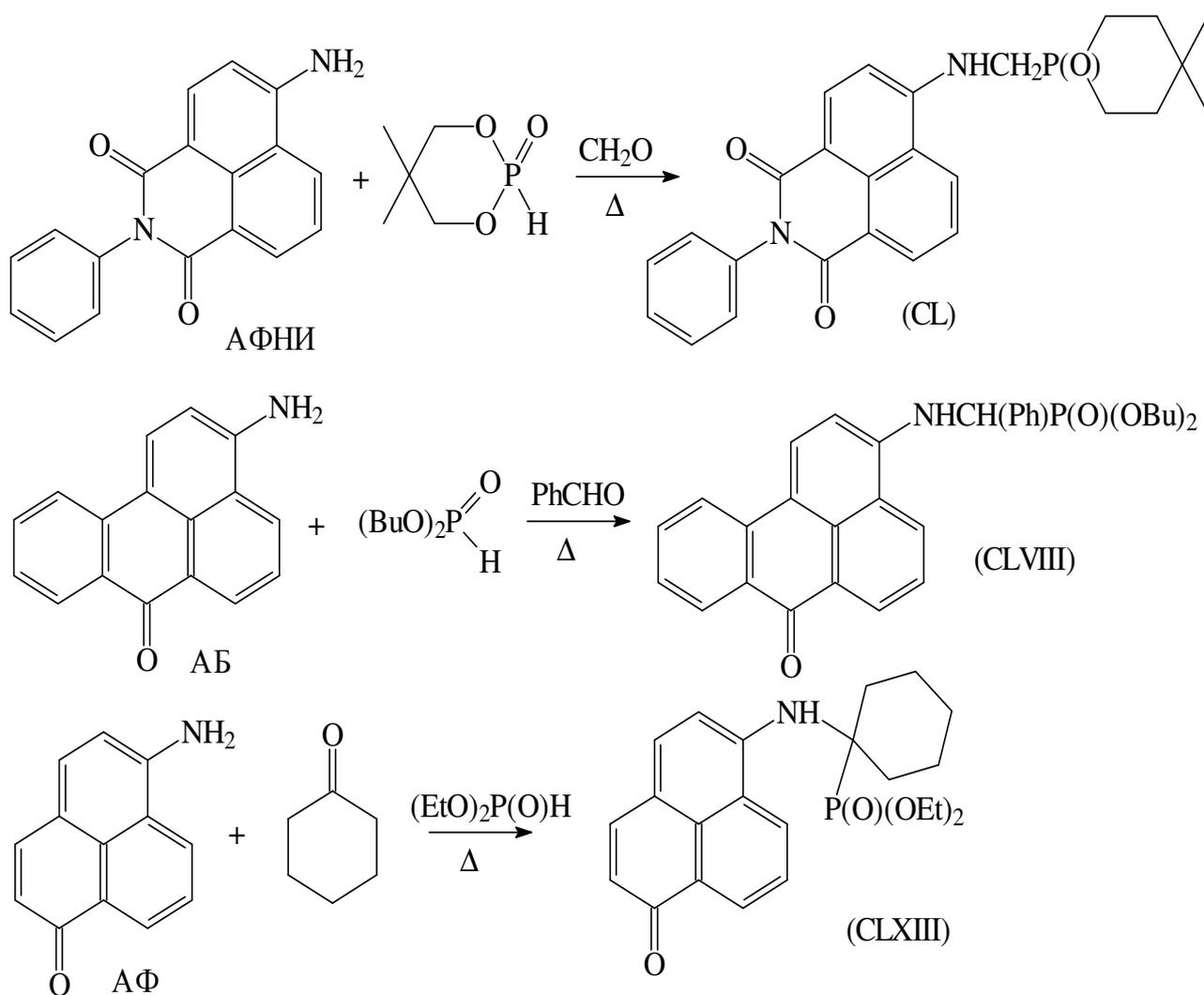


Рис. 77. Получение фосфонатных производных органических люминофоров CL, CLVIII и CLXIII по реакции Кабачника - Филдса.

Для всех типов соединений отмечено увеличение хроматографической подвижности и значительное улучшение растворимости в органических жидких и полимерных материалах. В спектрах ЯМР ^{31}P синтезированных красителей отмечены одиночные сигналы в областях, характерных для фосфонатных соединений и окисей фосфинов [77]. Все типы синтезированных люминофоров отображены на рис. 78.

Для большинства фосфонатных производных АФНИ CXLVI-CLII не наблюдалось заметного изменения спектральных характеристик, в сравнении с базовым красителем – $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{МАКС}}$ (в этаноле) 432-435 нм, $\lambda_{\text{ФЛ}}^{\text{МАКС}} = 528-532$ нм (этанол). Интенсивность люминесценции также сравнима, за исключением красителей CLI и

ЛЛП, квантовый выход которых 0,65 и 0,67, соответственно, что, по всей видимости, предопределено стерическим влиянием более объемного фосфонатного фрагмента [496].

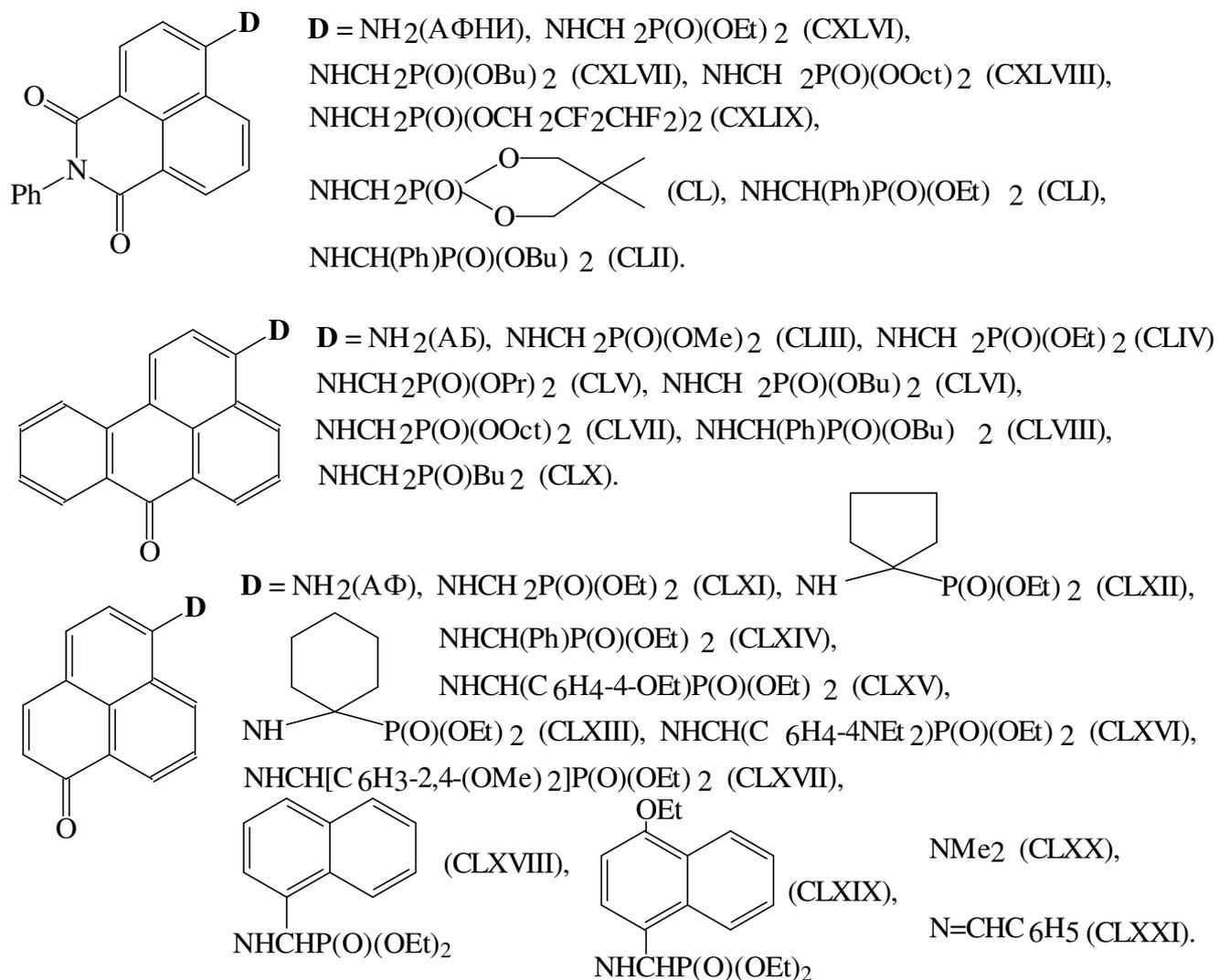


Рис. 78. Структуры синтезированных красителей CXLVI-CLXXI, фосфонатных производных известных люминофоров зеленого и красного свечения и модельных соединений.

Для производных перинафтинденонов CLIII-CLXIX и модельных соединений CLXX, CLXXI зависимость оптофизических характеристик от характера и типа замещения в фосфонатном участке молекулы красителя, полярности, типа растворителя более сложная [497,631-637].

Табл. 47. Физико-химические характеристики синтезированных фосфонатных производных N-фенилимида 4-аминонафталин-1,8-дикарбоновой кислоты (АФНИ) и 3-аминобензантрона (АБ).

Краситель	Брутто-формула (мол.масса)	Т.пл., °С	Найдено/Вычислено, %			Выход, %	ЯМР ³¹ P. δ _p , м.д.
			С	Н	N		
CXLVI	C ₂₃ H ₂₃ N ₂ O ₅ P (438.41)	242- 243	62.84/ 63.01	5.15/ 5.29	6.29/ 6.39	54	23.0
CXLVII	C ₂₇ H ₃₁ N ₂ O ₅ P (494.52)	202- 203	65.34/ 65.58	6.25/ 6.32	5.61/ 5.66	53	23.2
CXLVIII	C ₃₅ H ₄₇ N ₂ O ₅ P (606.74)	201- 202	69.21/ 69.29	7.14/ 7.81	4.56/ 4.62	52	23.1
CXLIX	C ₂₅ H ₁₉ F ₈ N ₂ O ₅ P (610.40)	125- 126	48.72/ 49.19	3.03/ 3.14	4.45/ 4.59	71	19.3
CL	C ₂₄ H ₂₃ N ₂ O ₅ P (450.42)	162- 163	63.80/ 64.00	5.03/ 5.15	6.14/ 6.22	74	18.7
CLI	C ₂₉ H ₂₇ N ₂ O ₅ P (514.51)	258.5- 259	67.60/ 67.70	5.19/ 5.29	5.32/ 5.44	76	21.5
CLII	C ₃₃ H ₃₅ N ₂ O ₅ P (570.62)	170- 171	69.32/ 69.46	6.16/ 6.18	4.85/ 4.91	55	21.4
CLIII	C ₂₀ H ₁₈ NO ₄ P (367.34)	228- 228.5	65.24/ 65.39	4.82/ 4.94	3.54/ 3.81	59	20.5
CLIV	C ₂₂ H ₂₂ NO ₄ P (395.39)	148.5- 149	66.45/ 66.83	5.54/ 5.61	3.46/ 3.54	52	23.5
CLV	C ₂₄ H ₂₆ NO ₄ P (423.45)	234.5- 235	67.99/ 68.07	6.05/ 6.19	3.21/ 3.31	51	23.7
CLVI	C ₂₆ H ₃₀ NO ₄ P (451.51)	128- 128.5	68.59/ 69.17	6.60/ 6.71	2.97/ 3.10	52	23.6
CLVII	C ₃₄ H ₄₆ NO ₄ P (563.71)	93- 93.5	72.34/ 72.44	8.03/ 8.22	2.29/ 2.48	46	23.5
CLVIII	C ₃₂ H ₃₄ NO ₄ P (527.60)	141- 142	72.37/ 72.85	6.36/ 6.50	2.59/ 2.66	51	21.4
CLIX	C ₃₂ H ₃₅ N ₂ O ₄ P (542.61)	161- 162	70.67/ 70.83	6.38/ 6.50	5.11/ 5.16	50	27.3
CLX	C ₂₆ H ₃₀ NO ₂ P (419.51)	128- 129	74.31/ 74.44	7.18/ 7.21	3.25/ 3.34	52	60.0

По принятым представлениям, для всех типов изученных мероцианиновых красителей на основе АФНИ, АБ и АФ с донорными фрагментами, соответственно, в 4, 3 и 6 положениях молекулярного каркаса, считается установленным следующая очередность расположения энергетических уровней [627, 639-641]:

$T_{\pi\pi^*} < S_{\pi\pi^*} < T_{n\pi^*} < S_{n\pi^*}$. Для длинноволновых полос в электронных спектрах изученных мероцианинов, обусловленных $\pi\pi^*$ -переходами, характерен частичный

перенос заряда по системе сопряженных связей с донорного участка молекулы на карбонил. Подобным структурам свойственна флуоресценция $\pi\pi^*$ - типа [642]. Для таких соединений донорная сила заместителя и свойства растворителя должны оказывать сильное влияние на положение абсорбционных и эмиссионных полос. В связи с этим для изучения спектрально-люминесцентных свойств фосфонатов АБ СЛШ-СЛХ были отобраны растворители, различающиеся по своей полярности и протонодонорным свойствам : толуол, этанол, диметилформамид (ДМФА). Полученные результаты представлены ниже в табл. 49.

Из данных этой таблицы видно, что для всех исследованных красителей, производных АБ (за исключением 3-ацетиламинобензантрона), при переходе от неполярного толуола к полярному апротонному ДМФА, действительно, абсорбционные и эмиссионные полосы претерпевают значительное батохромное смещение, характерное для полос с переносом заряда [642].

Как в толуоле, так и в ДМФА отмечен небольшой батохромный сдвиг полос поглощения фосфонатных производных бензантрона в отношении к базовому красителю АБ; эмиссионные максимумы смещены при этом в более коротковолновую часть спектра. Это свидетельство в пользу того, что метилфосфонатные группировки, относящиеся к акцепторам средней силы [500], оказывают свое влияние только в возбужденном состоянии, препятствуя переносу заряда с донорного фрагмента молекулы на карбонильную группу

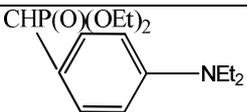
При переходе от ДМФА к этанолу происходит дальнейшее смещение полос в спектрах поглощения и флуоресценции, а также возрастание сдвига Стокса до 140 нм (табл. 49), что, по-видимому, является проявлением специфического взаимодействия молекул красителя с растворителем [437].

Подобный сдвиг абсорбционных максимумов, вероятно, обусловлен образованием межмолекулярной водородной связи (МВС) между карбонилем мероцианинового красителя и гидроксильной группой спирта.

В возбужденном состоянии, характеризующемся переносом заряда с донорного участка на карбонил, МВС еще более упрочняется, снижается флуоресцентный

уровень и возрастает стоксово смещение. Фотопротолитические реакции такого типа описаны, например, для 3-метоксибензантрона в кислотах [577-579].

Таблица 49. Спектрально-люминесцентные характеристики изученных фосфонатных производных 3-аминобензантрона **РАБ**

Краситель	R	Растворитель	$\lambda_{\text{погл. макс.}}$, нм	$\lambda_{\text{фл. макс.}}$, нм	Кв. выход фл. Φ_F
АБ	H	Толуол	469(465)*	565(565)*	0.66
		Этанол	526	670	0.08
		ДМФА	500	622	0.21
AcAB	Ac	Толуол	422(420)*	510(515)*	0.24
		Этанол	422	565	0.68
		ДМФА	425	545	0.83
CLIII	-CH ₂ P(O)(OMe) ₂	Толуол	471	560	0.82
		Этанол	514	654	0.13
		ДМФА	510	612	0.47
CLIV	-CH ₂ P(O)(OEt) ₂	Толуол	472	560	0.82
		Этанол	514	655	0.13
		ДМФА	510	613	0.43
CLV	-CH ₂ P(O)(OPr) ₂	Толуол	470	560	0.81
		Этанол	514	655	0.12
		ДМФА	508	610	0.40
CLVI	-CH ₂ P(O)(OBu) ₂	Толуол	472	560	0.79
		Этанол	516	655	0.15
		ДМФА	510	612	0.38
CLVII	-CH ₂ P(O)(OOct) ₂	Толуол	470	560	0.78
		Этанол	514	655	0.14
		ДМФА	510	610	0.43
CLVIII	- CH(Ph)P(O)(OBu) ₂	Толуол	469	555	0.90
		Этанол	497	640	0.24
		ДМФА	490	600	0.66
CLIX		Толуол	470	556	0.90
		Этанол	495	640	0.25
		ДМФА	497	601	0.67
CLX	-CH ₂ P(O)Bu ₂	Толуол	472	565	0.69
		Этанол	515	655	0.27
		ДМФА	510	612	0.36

*) По данным [622].

Квантовый выход флуоресценции Φ_F для фосфорилированных производных во всех исследованных растворителях выше, чем для исходного АБ (табл. 49).

Вероятнее всего, это связано со стерическим влиянием объемных фосфонатных группировок, уменьшающих ротационную подвижность аминогруппы, что значительно снижает вероятность безызлучательной дезактивации энергии электронного возбуждения [79].

С другой стороны, введение фосфонатного фрагмента в донорный участок молекулы несколько уменьшает перенос заряда с аминогруппы на карбонил, повышая, тем самым, энергию S_1 -состояния. При этом растет величина S_1 - T_1 -расщепления, снижается вероятность интеркомбинационной конверсии, а квантовый выход флуоресценции растет [79].

С заменой толуола на ДМФА квантовые выходы флуоресценции Φ_F для изученных красителей уменьшаются почти вдвое. Как уже было отмечено выше, эмиссионные и абсорбционные полосы при этом претерпевают значительные bathochromic и bathofluoric смещения, то есть, в данном случае происходит снижение энергии S_1 -состояния. Известно, что при переходе к более полярному растворителю энергия S_1 -уровня $\pi\pi^*$ -типа снижается больше, чем энергия T_1 -расщепления и, как следствие, может снизиться квантовый выход флуоресценции [79]. В этиловом спирте Φ_F для изученных флуорофоров еще меньше, чем в ДМФА. Формирование МВС приводит, по-видимому, к дополнительной дезактивации энергии возбужденного электронного состояния [643] и снижению интенсивности свечения.

Для модельного 3-ацетиламинобензантрона (соединение АсАБ) отмеченные закономерности в оптофизических свойствах, в сравнении с остальными исследованными красителями, реализуются лишь в расположении полос поглощения в толуоле и этаноле, а квантовый выход флуоресценции при переходе от толуола к ДМФА увеличивается ~ в 3,5 раза. Акцепторная ацетильная группировка ослабляет донорные свойства аминогруппы, в результате чего длинноволновые полосы в электронных спектрах АсАБ и бензантрона в этаноле совпадают [639, 644, 645]. Известно, что для бензантрона энергии $S_{\pi\pi^*}$ и $T_{\pi\pi^*}$ -уровней близки, и наблюдается их инверсия при смене октана на спирт [639]. На

основании этого довольно вероятно, что для АсАБ $T_{пл*}$ -уровень расположен несколько выше, чем $S_{пл*}$ -уровень.

В результате в толуольном растворе достаточно эффективно происходит интеркомбинационная конверсия с колебательных уровней $S_{пл*}$ - состояния, и квантовый выход флуоресценции для этого соединения минимален среди изученных аминобензантронов. В подтверждение этого предположения заметим, что при снижении температуры раствора до 77^0K интенсивность флуоресценции АсАБ возрастает почти в 3 раза. Значительное увеличение квантового выхода флуоресценции для АсАБ при переходе от толуола к ДМФА является, по-видимому, следствием снижения в полярных средах $S_{пл*}$ -уровня и повышения $T_{пл*}$ -уровня [642]; при этом снижается вероятность интеркомбинационной инверсии и усиливается свечение.

Таким образом, исследованные фосфорсодержащие красители на основе АБ незначительно изменяют положение полос поглощения и люминесценции относительно исходного АБ, но обладают более интенсивной флуоресценцией и лучшей растворимостью в органических растворителях, что позволяет их использовать в качестве эффективных органических люминофоров оранжево-красного свечения. Закономерности, выявленные в процессе исследования спектральных параметров фосфорсодержащих производных АБ, достаточно сходны с таковыми у фосфонатов АФ (см. ниже табл. 50).

Все новые красители с метилфосфонатной группировкой, особенно красители красного спектрального диапазона на основе перинафтинденонов АБ и АФ, имели большое стоксово смещение (особенно в полярных средах), что является благоприятным для генерации лазерного излучения.

До настоящего времени для генерации излучения наибольший интерес представляют красители, излучающие в красной спектральной области, так как круг органических флуоресцирующих соединений, эффективно генерирующих в этом спектральном диапазоне, и, к тому же, достаточно фотостабильных, весьма ограничен.

Таблица 50. Данные электронных и ИК спектров для фосфонатных производных АФ и родственных соединений.

Краситель	$\lambda_{\text{погл макс}}$, нм			ИК (KBr), см^{-1}
	Толуол	Этанол	ПГК	
АФ	469	533	532	3202, 3313(NH ₂), 1622 (C=O)
CLXI	473	528	525	766(P-C _{алиф}), 1238(P=O), 3385(N-H)
CLXII	482	521	519	746.2(P-C _{алиф}), 1218.3(P=O), 3375(N-H)
CLXIII	479	512	513	754.6(P-C _{алиф}), 1228.1(P=O), 3382.1(N-H)
CLXIV	469	501	499	759.2(P-C _{алиф}), 1199.2(P=O), 3334.8(N-H)
CLXV	474	519	517	758.7(P-C _{алиф}), 1268.1(P=O), 3375.2(N-H)
CLXVI	470	499	496	773.2(P-C _{алиф}), 1230.2(P=O), 3366(N-H)
CLXVII	483	517	520	756.3(P-C _{алиф}), 1233.3(P=O), 3380(N-H)
CLXVIII	487	501	499	759.3(P-C _{алиф}), 1232.1(P=O), 3379(N-H)
CLXIX	461	501	496	756.3(P-C _{алиф}), 1227.2(P=O), 3375.5(N-H)
CLXX	462	497	495	1656(C=O)
CXXI	415	438	436	1655.2(C=O), 1567(C-C _{аром}), 1627(CH=N), 790(CH _{аром})

Следует отметить, что для полученных люминофоров с фосфонатным звеном была измерена скорость фотораспада в этаноле при облучении мощными импульсными источниками света (импульсная лампа ИФП-800). Облучение проводилось в кварцевой кювете толщиной 1 см на расстоянии 5 см от лампы с энергией вспышки E 275 Дж и длительностью τ 250 мкс. За изменением концентрации вещества при облучении следили по величине оптической плотности на длине волны максимума абсорбционной полосы. Для фосфонатов на основе АФНИ, число вспышек, за которое распадалась половина начального количества $N_{0,5} = 200$, для красителей на основе АБ и АФ $N_{0,5} = 600$. Для производных CLI, CLII, CLVIII, CLXIII-CLXV, CLXVII-CLXIX наблюдалось увеличение фотостабильности примерно вдвое по отношению к исходным соединениям. Это может быть связано как с индукционным эффектом арильного заместителя, так и с его стерическим влиянием.

По всей видимости, одним из наиболее уязвимых мест для фоторазрушения полученных красителей является метиленовая группа фосфонатного звена, поэтому, как и случае алкилкумариновых красителей, замена одного или двух водородов на этом участке приводит к снижению выхода продуктов фотолиза и к увеличению, в целом, фотостойкости люминофора.

Исторически ход исследований сложился таким образом, что первыми фосфонатными производными, на которых отрабатывалась методика фосфорилирования по схеме Кабачника-Филдса различных флуорофоров с аминогруппой, были производные АБ. С этой группой красителей были проведены и первые генерационные испытания [497].

Таблица 51. Генерационные свойства фосфонатных производных АБ и модельных красителей.

Краситель	АБ	CLIII	CLIV	CLV	CLVI	CLVII	CLVIII	CLX	3-МеОБ*
$\lambda_{\text{ген}}$, нм	671	662	662	660	658	661	652	659	561
$E_{\text{ген}}$, мДж	17	40	41	39	38	39	66	39	49

*) 3-МеОБ – 3-метоксибензантрон.

Измерение генерационных характеристик проводили для спиртовых растворов фосфонатов АБ при накачке второй гармоникой рубинового лазера ($\lambda=347\text{нм}$) в поперечном варианте в кювете $10*10$ мм, энергией накачки 11 мДж, продолжительностью импульса возбуждения 20 нс [497].

Из данных табл. 51 видно, что энергия генерации для фосфорсодержащих аминобензантронов увеличивается в несколько раз по отношению к исходному АБ и сравнима с соответствующей величиной для 3-метоксибензантрона - известного генерирующего красителя из класса бензантронов [578,646].

Впоследствии было осуществлено более развернутое исследование лазерной активности всех трех упомянутых групп фосфорсодержащих люминофоров, результаты которого приведены в следующем разделе, в сравнении с генерационными параметрами известных лазерных красителей.

Отметим, что к настоящему времени работы, в которых используется введение фосфонатных группировок во флуоресцирующие красители с целью улучшения оптофизических и рабочих характеристик, получили достаточно широкое распространение (см., например, [647-653] и ссылки в них). Наши первые публикации [496,497] по синтезу и спектрально-люминесцентным свойствам фосфорилиро-

ванных органических люминофоров до сих пор принадлежат к числу наиболее цитированных работ, выполненных нами (см., например, [41-45, 48, 49]).

Фосфонатные производные перинафтинденонов на основе АФНИ и АБ зарекомендовали себя как эффективные лазерные красители [527,654,655]; некоторые аминотилфосфонаты АБ, полученные по нашим методикам, были предложены американскими учеными в качестве эффективных антивирусных лекарственных препаратов с интересными фармакокинетическими свойствами и сниженными показателями острой токсичности [656].

6.2. Фосфорсодержащие органические люминофоры с фосфиниминным фрагментом.

Еще один вариант модификации органических флуорофоров с аминогруппой был использован нами при синтезе группы новых красителей зеленого и красного свечения [632-637, 657] (рис. 79):

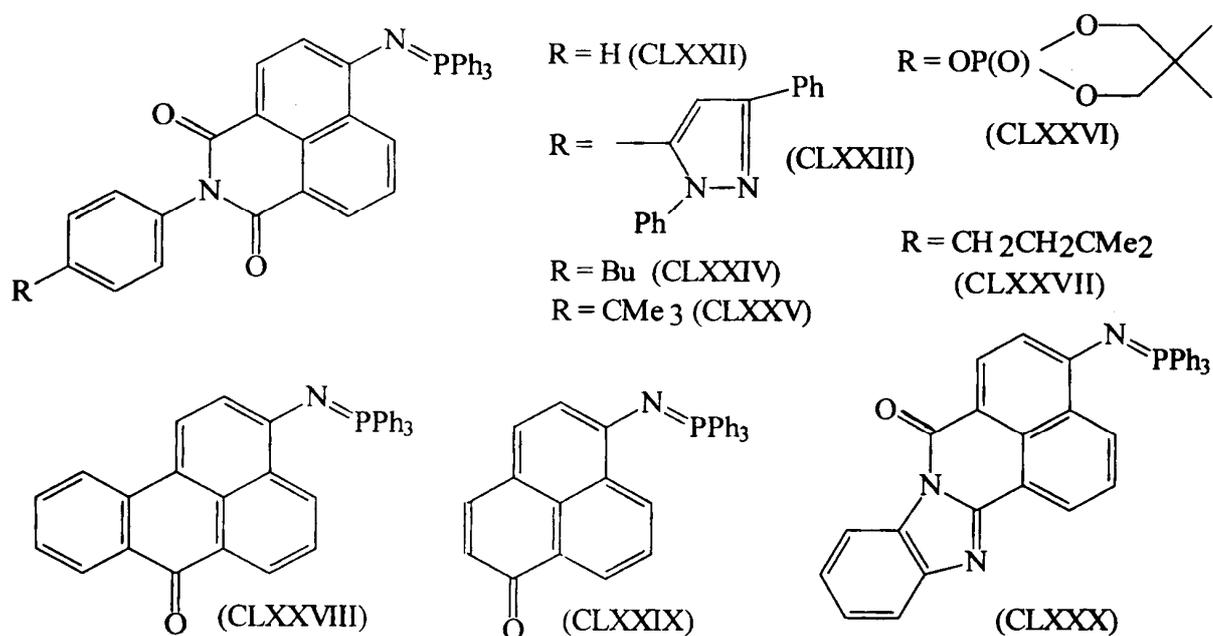


Рис.79. Структуры красителей с трифенилфосфазенильной группировкой.

На основе аминопроизводных N-фенилимида нафталин-1,8-дикарбоновой кислоты (АФНИ), 1Н-фенален-1-она (АФ), бензантрона (АБ) и нафтоиленбензимидазола (АНБИ) был осуществлен синтез и исследованы спектральные и генерационные характеристики новых флуорофоров CLXXII-СXXX с трифенилфосфиниминным звеном (рис. 79).

Первое сообщение о синтезе и спектральных свойствах красителей CLXXII-CLXXVIII было сделано нами в 1985г.[657]. Для синтеза большинства красителей этого типа была использована реакция Аппеля (R.Appel) [658,659], ранее не применявшаяся в приложении к синтезу флуорофоров с иминофосфорильным звеном (см. рис. 80, схема А). Для подтверждения структуры красителей и опробования альтернативной методики их получения для ряда соединений был осуществлен синтез по известной схеме Хорнера-Одигера (Horner-Oediger) [660], хорошо отработанной на различных аминопроизводных арил- и гетероарильных соединений и триарилфосфинах (рис. 80, схема Б; показано на примере получения красителя CLXXII из АФНИ).

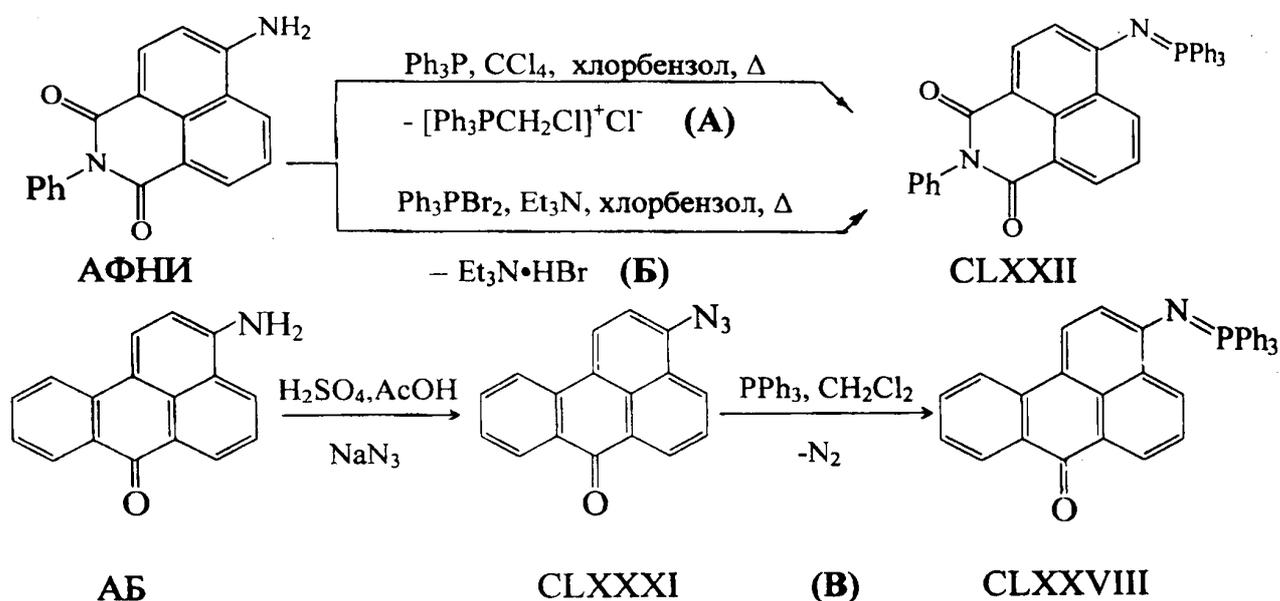


Рис.80. Схемы получения люминофоров с трифенилфосфиниминовым звеном.

Для синтеза фосфорсодержащих нафтпериинденонов CLXXVIII и CLXXIX была использована также схема Штаудингера [662], предполагающая реакцию трифенилфосфина с азидами избранных типов полициклических кетонов (рис. 80, схема (B)). Реакция окислительного иминирования третичных фосфинов (Г. Штаудингер, 1919г. [661, 662]), в течение нескольких десятилетий оставалась единственным способом получения фосфазосоединений [663]. Известно [664], что легкость реакции ароматических азидов с соединениями трехвалентного фосфора существенно зависит от электронной природы арильного остатка и характера

заместителей, причем электроноакцепторные заместители значительно повышают скорость реакции за счет снижения электронной плотности на атоме азота .

Если для проведения синтеза флуоресцирующих фосфазосоединений по схемам (А) и (Б), ввиду низкой основности аминогрупп в исходных мероцианинах, требовалось использовать довольно жесткие условия осуществления реакции (кипячение в хлорированных бензолах), то реакция Штаудингера позволяет проводить получение люминофоров с фосфазозвеном достаточно результативно и в более мягких условиях [665,666], хотя и требует дополнительной стадии для получения ранее неописанных азидов базовых красителей.

Ход реакции при использовании всех указанных схем синтеза, индивидуальность и чистота полученных красителей контролировались методом ТСХ в нескольких элюирующих системах. Результаты этого исследования целевых соединений и промежуточных продуктов подробно освещены в [280,638].

В спектрах ЯМР ^{31}P для красителей с трифенилфосфиниминным звеном зарегистрированы одиночные сигналы в области, характерной для трифенилфосфазилов (7-11 м.д.) [667]. В ИК спектрах флуорофоров отмечено появление полос при 1180-1160 см^{-1} (валентные колебания групп $\text{P}=\text{N}$) и при 1005-980 см^{-1} (группы $\text{P}-\text{Ph}$). Основные физико-химические характеристики синтезированных соединений приведены ниже в табл. 52 (выходы указаны для схемы А), спектральные параметры полученных соединений указаны в табл. 53.

Из данных табл. 53 видно, что варьирование вариантов замещения в фенильном кольце АФНИ существенно не влияет на спектральные свойства синтезированных на их основе иминофосфиновых производных CLXXII-CIXXVII.

В электронных спектрах всех синтезированных соединений отмечен длинноволновый сдвиг абсорбционного и эмиссионного максимумов, связанный с электронной природой иминофосфиновой группировки, являющейся одним из наиболее сильных донорных заместителей. Батохромное смещение полос поглощения и флуоресценции наблюдается и при переходе от малополярного толуола к более полярным этанолу и ТММ.

Таблица 52. Физико-химические характеристики иминотрифенилфосфиновых органических люминофоров CLXXII-CLXXX.

Краситель	Брутто-формула (мол. масса)	Т.пл., °С	Найдено/ Вычислено, %				Выход, %	ЯМР ³¹ P. δ _p , м.д.
			С	Н	N	P		
CLXXII	C ₃₆ H ₂₅ N ₂ O ₂ P (548.58)	280-281	78.24/ 78.82	4.34/ 4.59	4.91/ 5.10	5.06/ 5.65	49.2	9.12
CLXXIII	C ₅₁ H ₃₅ N ₂ O ₂ P (738.81)	169-170	82.54/ 82.91	4.62/ 4.78	3.58/ 3.79	3.98/ 4.19	47.5	9.28
CLXXIV	C ₄₀ H ₃₃ N ₂ O ₂ P (604.68)	262-263	78.69/ 79.45	5.46/ 5.50	4.50/ 4.63	5.03/ 5.13	65.3	10.35
CLXXV	C ₄₀ H ₃₃ N ₂ O ₂ P (604.68)	296-297	78.73/ 79.45	5.41/ 5.50	4.51/ 4.63	5.02/ 5.13	76.2	9.97
CLXXVI	C ₄₁ H ₃₄ N ₂ O ₆ P ₂ (712.68)	235-236	68.41/ 69.09	4.77/ 4.81	3.26/ 3.93	8.34/ 8.70	38.5	10.25
CLXXVII	C ₄₁ H ₃₅ N ₂ O ₂ P (618.71)	258-259	79.12/ 79.59	5.45/ 5.70	3.10/ 3.20	4.93/ 5.00	49.5	8.97
CLXXVII I	C ₃₅ H ₂₄ NOP (505.56)	261-262	83.02/ 83.15	4.65/ 4.79	2.29/ 2.77	5.72/ 6.13	61.2	7.85
CLXXIX	C ₃₁ H ₂₂ NOP (455.49)	149-150	81.18/ 81.74	4.73/ 4.87	2.95/ 3.08	6.54/ 6.80	60.1	8.25
CLXXX	C ₃₆ H ₂₄ N ₃ OP (545.58)	259-260	79.18/ 79.25	4.25/ 4.43	7.52/ 7.70	5.11/ 5.68	39.5	10.55

Таблица 53. Спектральные характеристики флуорофоров CLXXII-CLXXX с имино-фосфиновым звеном.

Краситель	λ _{полн макс} , нм (ε•10 ⁻⁴)			ИК спектр (KBr), см ⁻¹
	Толуол	Этанол	ТММ *)	
CLXXII	430 (1.85)	450 (2.03)	455 (2.02)	1181.2 (P=N), 994.1 (P-Ph)
CLXXIII	435 (2.47)	450 (1.82)	456 (1.80)	1175.2 (P=N), 998.7 (P-Ph)
CLXXIV	432 (1.87)	451 (2.08)	458 (2.10)	1169.1 (P=N), 999.8 (P-Ph)
CLXXV	430 (1.87)	456 (2.78)	460 (2.74)	1188.9 (P=N), 998.3 (P-Ph)
CLXXVI	430 (2.56)	450 (2.21)	457 (2.24)	1179.5 (P=N), 1001.9 (P-Ph)
CLXXVII	431 (1.89)	452 (2.11)	461 (2.12)	1182.4 (P=N), 994.7 (P-Ph)
CLXXVIII	495 (1.98)	528 (2.17)	531 (2.18)	1184.2 (P=N), 995.1 (P-Ph)
CLXXIX	495 (0.95)	550 (1.07)	555 (1.09)	1183.3 (P=N), 999.1 (P-Ph)
CLXXX	485 (2.09)	496 (2.46)	497 (2.31)	1169.1 (P=N), 997.1 (P-Ph)

*) ТММ- 1,1,3,3-тетраметилмочевина Me₂NC(O)NMe₂

На рис 81 приведены в качестве примера абсорбционные и эмиссионные спектры красителя CLXXIX .

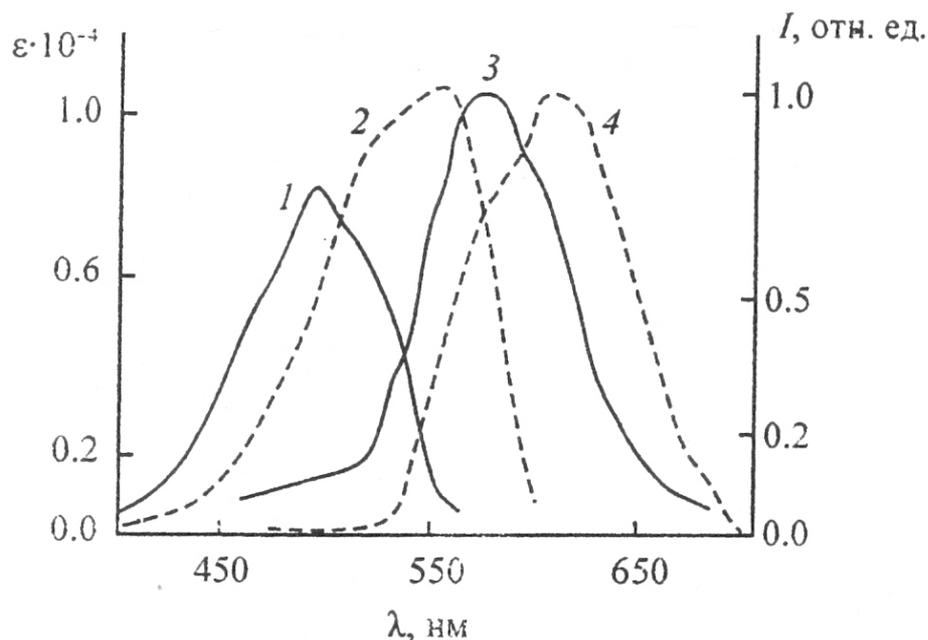


Рис.81. Спектры поглощения (1,2) и флуоресценции (3,4) красителя CLXXIX в толуоле (1,3) и в этаноле (2,4).

В сравнении с базовыми люминофорами, интенсивность свечения всех имино-фосфорилированных красителей существенно выше, что может быть вызвано, как и в случае аминоксфонатных производных, стерическими факторами. Вместе с тем, может сказываться специфика связи $P=N$, образованной с участием неподеленной электронной пары атомов азота и обусловленная этим лабильность эффективных парциальных зарядов на фосфиниминовой связи [663,668].

Интересные результаты получены в работах литовских авторов [669, 670], посвященных влиянию сольватной оболочки на переходы между возбужденными состояниями молекулы одного из синтезированных нами красителей CLXXVIII [3-(трифенилфосфазо)бензантрацена] в нескольких растворителях различной полярности. Известно, что разнообразные универсальные и специфические взаимодействия приводят к формированию вокруг молекул растворенного красителя сольватных оболочек, которые могут менять расположение энергетических уровней молекул красителей, что отражается в изменении форм и положений абсорбционных и эмиссионных полос [671]. В результате исследований

[669,670] для растворов CLXXVIII в спиртах установлен сдвиг полосы поглощения из возбужденного состояния в коротковолновую область на 200-250 см^{-1} , происходящей за время 20-70 нс (в зависимости от растворителя) и сопровождающийся сдвиг полосы вынужденного испускания в длинноволновую сторону на 500-700 см^{-1} . Наиболее вероятной причиной наблюдаемых изменений спектров является, по-видимому, передача спиртового протона возбужденным молекулам флуорофора CLXXVIII, содержащим протоноакцепторную карбонильную группу. Полученные данные [669,670] о проявлении межмолекулярных взаимодействий в спектрах поглощения из возбужденного состояния молекул красителей в растворах не имеют аналога в научной литературе.

Для синтезированных флуорофоров с фосфонатными и иминофосфиновыми фрагментами были проведены сравнительные исследования их лазерной активности при накачке излучением третьей ($\lambda = 355$ нм) или второй ($\lambda = 532$ нм) гармоник Nd-лазера, в зависимости от расположения абсорбционных полос исследуемого красителя [528,547,633-637,672].

В табл. 54 отражены данные генерационных испытаний ряда исследованных соединений в сравнении с результатами лазерной активности для красителей зеленого и красного спектральных диапазонов производства известных западных фирм Eastman Kodak, Exciton, Lambdachrome (Кумарин 535, Уранин, Оксазин 9, DCM, Родамин 101) при тех же условиях.

Из результатов, представленных в табл. 54, видно, что введение фосфонатных группировок в состав молекул красителей позволяет получить эффективные по генерационной активности соединения как для зеленого, так и для красного диапазонов спектра.

Так, красители CLI, CLII в 1,7-2 раза превосходят по к.п.д. Кумарин 535 и Уранин; флуорофоры CLVIII, CLXII сравнимы с DCM и заметно активнее Оксазина 9, а красители CLXI, CLXIII-CLXV, CLXVIII, CLXIX обладают сходными генерационными характеристиками, близкими к таковым у Родамина 101, а в ряде случаев их лазерная активность еще выше.

Таблица 54. Генерационные характеристики фосфорсодержащих красителей зеленого и красного спектральных диапазонов.

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}^{\text{ген}}$, нм	Область пере- стройки, нм	Диф. КПД генерации, %	Пороговая накачка, мДж
CXLVI	542	500-600	11	1.21
CLI	530		22	0.22
CLII	531	502-601	23	0.23
CLXXII	542	495-605	17	0.81
CLIV	665		10	4.90
CLV	667		8	4.30
CLVI	660		10	4.50
CLVII	659		8	5.0
CLVIII	640	620-718	22	4.0
CLXXVIII	670	642-738	16	0.30
CLXXVIII	668 ^{*)}	640-740	28	0.13
CLXXIX	620	578-677	45	5.9
CLXI	600	577-681	43	7.41
CLXII	615	576-681	28	9.45
CLXIII	605	572-687	39	7.3
CLXIV	607	565-666	40	7.7
CLXV	603	590-640	45	7.9
CLXVIII	610	565-681	30	10.0
CLXIX	620	578-677	45	5.9
Кумарин 535	524	500-565	11	0.25
Уранин	557	535-568	13	0.25
Оксазин 9	676	614-653	9	0.21
DCM	625	595-691	29	7.4
Родамин 101	612	593-665	42	4.6

*) Накачка второй гармоникой Nd-лазера на фосфатном стекле (527нм).

Таким образом, предложенное нами введение трифенилфосфиниминовой или метилфосфонатной группировок значительно улучшает генерационные параметры красителей видимого спектрального диапазона, особенно у красителей красной области спектра .

7. Синтез, исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик 1-аза-2-метил-6-аминопирена и его протолитических форм.

В продолжение исследований по химии флуоресцирующих красителей на основе производных феналена, был осуществлен синтез нового люминесцирующего соединения CLXXXII на базе основания 6-амино-1-иминофеналена CLXXXI [675,676]. О синтезе и спектрально-люминесцентных характеристиках CLXXXI и его производных сообщалось ранее (см., например, [677,678]); некоторые красители этой группы являются достаточно эффективными генерирующими соединениями [528,677]. На рис. 82 схематично отображен синтез нового красителя:

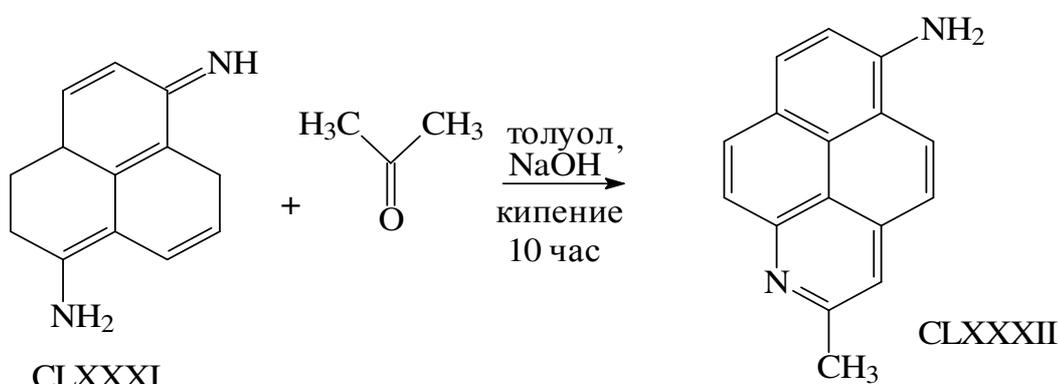


Рис.82. Синтетическая схема получения 1-аза-2-метил-6-аминопирена CLXXXII.

Реакция была осуществлена путем многочасового кипячения основания 6-аминофеналенимина CLXXXI в смеси ацетон-толуол, взятой в большом избытке. После отгонки основной массы растворителей добавляли толуол, нагревали при перемешивании до 85-90⁰С, фильтровали от щелочи горячую смесь, упаривали до небольшого объема, охлаждали, отфильтровывали выпавший осадок. После дополнительной кристаллизации с активированным углем выход желтовато-зеленых кристаллов составлял 41-47%.

Предполагаемый механизм реакции включает, по-видимому, N-алкилирование аминогруппы CLXXXI, сопровождающееся нуклеофильным присоединением электронообогащённой енольной формы ацетона по 7^{-му} углеродному атому феналенимина с образованием циклического гемацетала. Последующая потеря молекулы воды и аэробное окисление, сопровождающееся миграцией протона к фрагменту имина, приводили к целевому соединению CLXXXII (рис. 83).

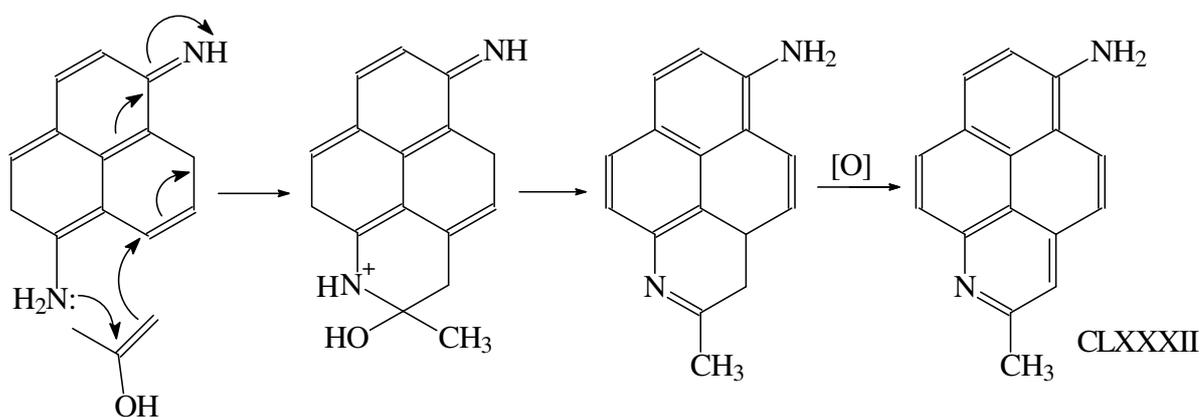


Рис.83. Вероятный механизм реакции феноленимина CLXXXI с ацетоном с образованием красителя CLXXXII.

Сходный механизм превращений был предложен и экспериментально подтвержден на нескольких примерах при реакции антоцианинов с ацетоном [679].

В настоящее время считается общепризнанным, что реакция карбонильных соединений с аминами включает в себя стадию образования нестабильного интермедиата - гемиаминаля (карбиноламина) (как правило, термодинамически не очень устойчивого), который при элиминировании молекулы воды дает иминосоединение (см., например, [680]).

Наряду с многочисленными работами (см., к примеру, [681-686]), в которых удается зафиксировать промежуточное формирование гемиаминалевых структур с помощью различных физико-химических методов исследования, появились сообщения о выделении и характеристике индивидуальных соединений с гемиаминальным звеном (см., например, [687-689]). Интересно, что промежуточное образование полуаминалей зафиксировано также при дизайне гетероциклических систем на основе феноленовых структур [690,691].

Наличие в молекуле красителя CLXXXII двух протоноакцепторных участков (пиридиновый фрагмент и аминогруппа), позволяет говорить о вероятном существовании в растворах нового флуорофора CLXXXII нескольких протолитических форм (рис. 84):

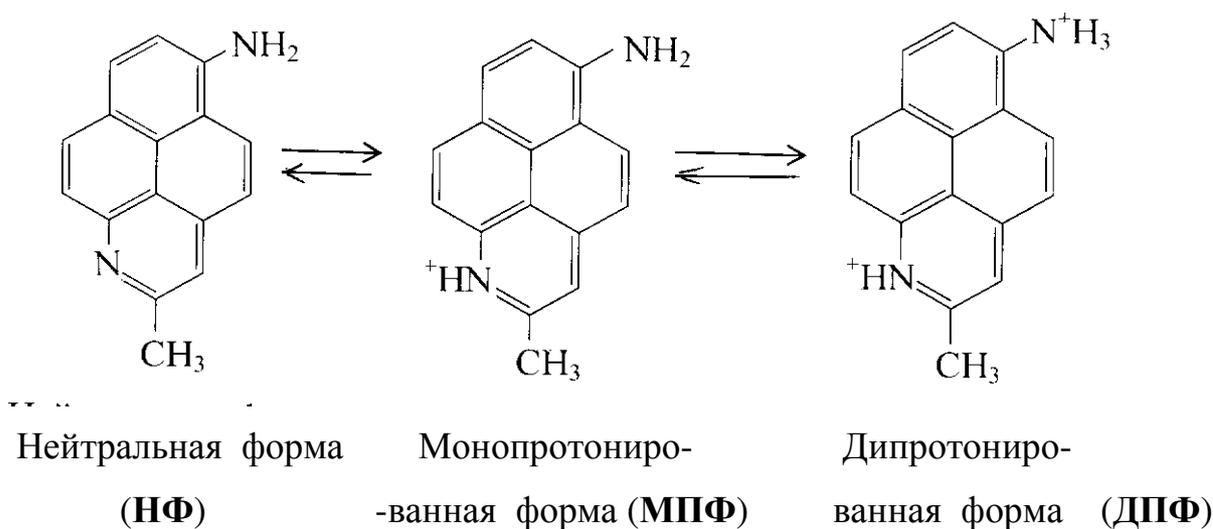


Рис.84. Протолитические формы нового флуорофора CLXXXII.

Протонирование молекулы соединения CLXXXII отмечено даже в водных растворах, что проявляется в заметной разнице асорбционных спектров красителя в спирте и воде (рис. 85). В водных растворах при этом наблюдается превалирование катионной формы МПФ с расположением максимума полосы поглощения при 483 нм, а в этиловом спирте более заметно содержание нейтральной формы (НФ) с ^{погл макс} при 416 нм.

При варьировании соотношения воды и спирта в растворах происходят соответствующие изменения интенсивности абсорбционных полос нейтральной и протонированной молекулы красителя; при этом максимумы флуоресценции для растворов в воде (525 нм) и в этаноле (475 нм) относятся, соответственно, к МПФ и нейтральной молекуле.

При доведении рН водного раствора до 3.5 все молекулы красителя из основного состояния переведены в протонированную форму МПФ (кривая 1 на рис. 85). Дальнейшее увеличение концентрации водородных ионов с добавлением кислоты приводит к протонированию аминогруппы, сопровождающемуся формированием новой структурной полосы в более коротковолновом диапазоне, относящейся к дипротонированной молекуле (ДПФ) ($\lambda = 392$ нм; кривая 3 на рис. 85). При установлении очередности протонирования двух имеющихся протоноакцепторных участков молекулы красителя CLXXXII мы приняли во внимание имеющиеся в литературе сведения о том, что протонированию аминогруппы обычно сопутст-

вует возникновение в абсорбционных спектрах новой полосы с коротковолновым смещением по отношению к поглощению нейтральной формы аминосоединения [692,693]. Аналогичное коротковолновое смещение в различных средах отмечено и для протонированной формы 1-аминопирена, АРy [694-699].

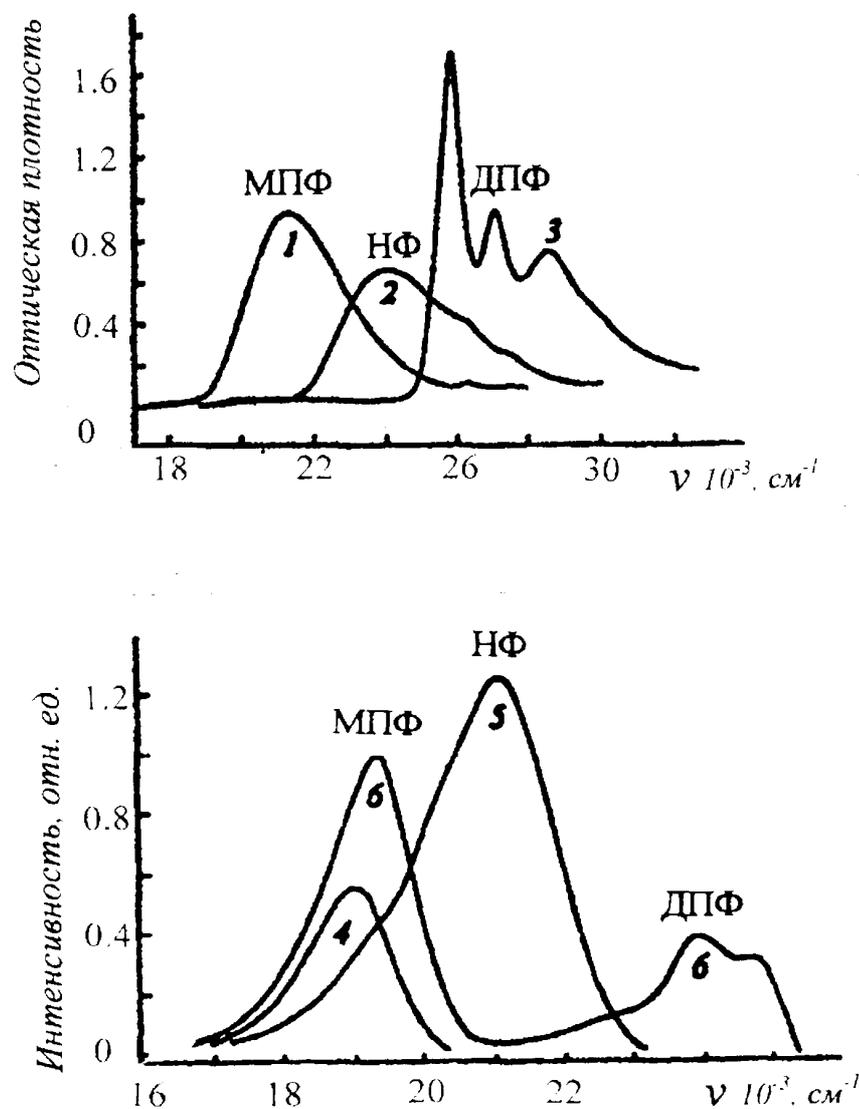


Рис.85. Абсорбционные (1-3) и эмиссионные (4-6) спектры красителя CLXXXII и его протолитических форм: 1,4 - в воде; 2,5 - в этаноле; 3 - в 25 % -ной H_2SO_4 ; 6 - в 80 % -ной H_2SO_4 .

В случае же нашего красителя CLXXXII полоса поглощения протонированной формы МПФ смещена в красную область на 400 см^{-1} , в сравнении с таковой нейтральной молекулы красителя. Сдвиг в коротковолновую область отмечен и при образовании ДПФ. Длинноволновое смещение при протонировании отмечено и у 1-азапирена AzPy, близкого по строению к синтезированному красителю CLXXXII

[700,701]. Поэтому с очень большой вероятностью можно полагать, что в первую очередь происходит протонирование азота гетероциклического фрагмента, а уже потом осуществляется присоединение протона к аминогруппе.

Интересно, что для 1-азапирена, кроме изучения протолитических реакций в трифторэтаноле или путем добавления минеральных кислот, описан интересный случай своеобразного протонирования, происходивший при облучении его растворов в хлористом метиле. В спектрах поглощения облученных растворов происходил сдвиг полосы при 368-372 нм в красную область (386-390 нм). Авторы [701] объясняют батохромный сдвиг абсорбционной полосы, происходящий при фотооблучении, реакцией метиленхлорида с красителем, приводящее к образованию четвертичной N-хлорметиламмонийной соли, как было показано на ряде примеров в работе [702] даже при выдерживании растворов аминов в течение нескольких часов при 25 °С; дополнительное световое воздействие значительно ускоряет этот процесс [703]. Подобного типа взаимодействие дихлорметана, хлороформа, тетрахлорметана с аминами различной природы отмечено и в других работах (см., например, [704-707]).

Когда молекулы красителя CLXXXII находятся в основном состоянии, при увеличении концентрации водородных ионов достаточно просто реализовать их перевод в дипротонированную форму, однако, в возбужденном S_1 -состоянии происходит уменьшение основности аминогруппы, сопровождающееся депротонированием, и флуоресцентные характеристики соединения определяются, в основном, монокатионом (МПФ). Снижение основности аминогруппы органических красителей в состоянии возбуждения установлено на большом массиве соединений [693, 708]. Принято считать, что это связано с дополнительным смещением электронной плотности в S_1 -состоянии с атома азота аминогруппы на ароматический каркас молекулы красителя [693,708].

Как монопротонированная, так и нейтральная формы красителя CLXXXII обладают интенсивной флуоресценцией. Так, квантовый выход флуоресценции для НФ в этаноле $\Phi_F = 0.83$; для МПФ - еще выше $\Phi_F = 0.87$. Сделать оценку Φ_F для

ДПФ затруднительно, ввиду частичной диссоциации этой протолитической формы с образованием МПФ.

Было установлено [675,676], что с увеличением концентрации красителя интенсивность свечения его подкисленного раствора в воде значительно меньше, в сравнении с раствором в этаноле. В частности, это было отмечено при концентрациях флуорофора, обычно используемых для получения лазерного излучения ($c \geq 1 \cdot 10^{-3}$ М/л). По нашему мнению, это объяснимо происходящей при увеличении концентрации красителя усиленной агрегацией его молекул, происходящей с участием молекул воды. При этом, вероятно, димеры и агрегаты более высокого порядка, не обладающие флуоресценцией, образуют структуры стэкингвого типа, а ориентация аминогрупп происходит над протонированным азотом гетероцикла. Отмечено также, что при нагревании растворов до 70-80⁰С происходит усиление интенсивности свечения (примерно в 4 раза), что, по всей видимости, вызвано частичным разрушением агрегированных структур. С охлаждением нагретых растворов до комнатной температуры вновь происходит снижение интенсивности флуоресценции до исходных значений. В абсорбционных спектрах не отмечено появления новых полос, кроме полосы, соответствующей катионной форме, что свидетельствует о том, что агрегаты образуются либо с участием возбужденного состояния, либо же полоса поглощения, соответствующая формированию комплекса, не видна под интенсивной полосой поглощения катиона.

Лазерную активность в этанольных растворах обнаруживают нейтральная молекула и МПФ (в воде краситель CLXXXII практически не растворяется; с подкислением же раствора при достижении нужных концентраций, как уже отмечалось выше, наблюдается тушение флуоресценции).

В табл. 55 сведены данные по лазерной активности для растворов красителя CLXXXII с концентрацией $c = 1 \cdot 10^{-3}$ М/л, а также приведены спектрально-люминесцентные характеристики. Поглощение при указанной концентрации красителя CLXXXII на длине волны $\lambda = 308$ нм составляло 12 см⁻¹ для нейтрального флуорофора и 9 см⁻¹ для МПФ.

Таблица 55. Оптофизические характеристики красителя CLXXXII ($c = 1 \cdot 10^{-3}$ М/л) и его протолитической формы МПФ.

Растворитель (протолит.форма)	$\lambda_{\text{погл. макс.}}$	$\lambda_{\text{фл. макс.}}$	$\lambda_{\text{ген.}}$	КПД,	$P_{0.5}$,	$\gamma \cdot 10^3$
	нм	нм	нм	%	Дж/см ³	
Этанол (НФ)	416	475	485	8,1	25.6	3.6
Этанол+HCl (МПФ)	495	525	540	15,9	65	0.26

Примечание: $P_{0.5}$ - генерационная фотостабильность, γ - молекулярная фотостабильность.

Исследование фотостойкости нейтральной и монопротонированной форм выявило более высокую как генерационную ($P_{0.5}$), так и молекулярную фотостабильность монокатиона. В соответствии с принятыми представлениями [709, 710], эти величины характеризуют фотохимическую стойкость красителя под несколько разными углами, в силу того, что генерационная стойкость красителя к действию световых потоков больше определяется интенсивностью поглощения продуктов фотолиза на длине волны генерации, чем собственно фотостойкостью молекул этого соединения.

Молекулярная фотостабильность γ (квантовый выход фотопревращений) была оценена по формуле $\gamma = N_{\text{рн}} / N^*$, где $N_{\text{рн}}$ - количество молекул в единице объема, испытавших фотопревращения, N^* - число фотонов, поглощенных в единице объема раствора. Величина $N_{\text{рн}}$ оценена спектрофотометрическим методом, в соответствии с изменением интенсивности длинноволновой полосы электронного спектра. Генерационная фотостабильность определялась по количеству энергии, вкачанной в единицу объема раствора, приводящему к снижению к.п.д. генерации в два раза ($P_{0.5}$). Для оценки квантового выхода флуоресценции использовали относительный метод [711]. В качестве реперных соединений для определения излучательной способности нейтральной молекулы и монокатиона были взяты, соответственно, Кумарин 480 (Φ_{F} в этаноле 0.95, по данным [712]) и Кумарин 540А (Φ_{F} в этаноле 0.38 [712]).

Было отмечено, что при фотолизе раствора CLXXXII в спирте происходит существенное увеличение поглощения в области генерации ($\lambda = 485$ нм), совпадающей с абсорбционной полосой МПФ и менее заметный рост поглощения без выраженной полосы в более длинноволновом интервале ($18000-14000$ см⁻¹). По всей видимости, это объясняется тем, что в процессе фотохимического распада молекул красителя происходит не только образование продуктов фотолиза с длинноволновым поглощением ($18000-14000$ см⁻¹), но и монопротонирование некоторой доли нейтральных молекул; образовавшаяся МПФ перепоглощает излучение генерации и снижает ее эффективности.

Для подкрепления такого механизма было проведено дополнительное исследование. Свежеперегнаный этанол облучали ХеСІ-лазером в течение некоторого определенного времени (доза 65 Дж/см³). После этого в тех же условиях готовили растворы красителя CLXXXII в облученном спирте и в спирте, не облученном лазером. По спектрам поглощения этих растворов отчетливо видно (см. рис. 86), что в растворе, облученном лазером, значительно выше содержание протонированной формы, в сравнении с раствором без подобного облучения.

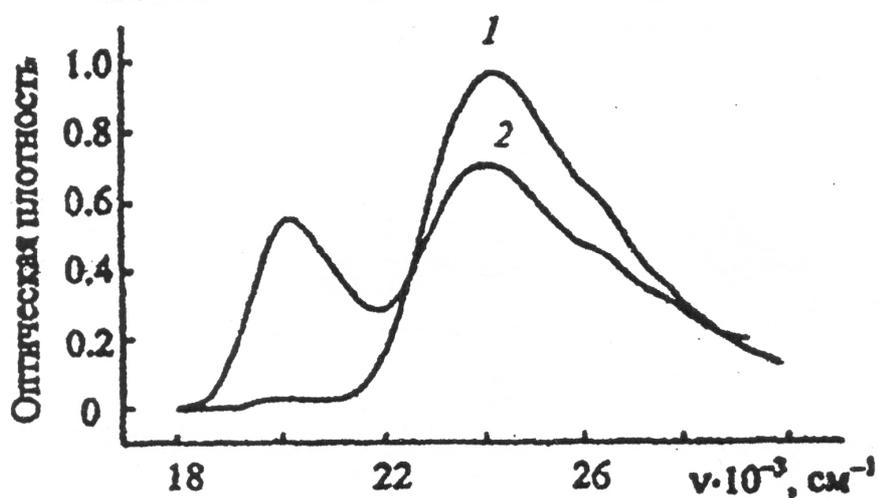


Рис. 86. Спектры поглощения раствора красителя CLXXXII в этаноле в необлученном (1) и облученном (2) (доза 65 Дж/см³) растворителе.

Полученный результат говорит о том, что в процессе облучения происходит некоторое повышение концентрации водородных ионов, вызванное, вероятно, поглощением излучения накачки примесями, содержащимися в спирте, или

продуктами их фотоокисления. В силу того, что, по нашим данным [676], рКа образования МПФ расположена в области, граничной с нейтральными растворами (составляет 7.5), даже незначительное увеличение кислотности раствора вызывает образование МПФ из определенной доли облученных молекул красителя.

Аналогично протекает и фотолиз подкисленного раствора красителя CLXXXII, в котором поглощает и генерирует лазерное излучение МПФ с $\lambda = 540\text{нм}$. При этом тоже отмечено образование продуктов фоторазложения с длинноволновым поглощением ($18000\text{-}14000\text{ см}^{-1}$), имеющим сходный характер с вышеописанным.

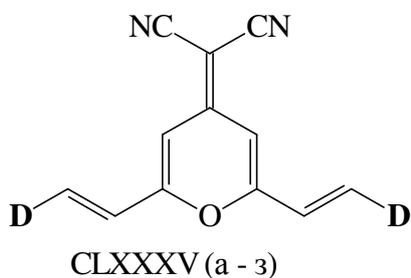
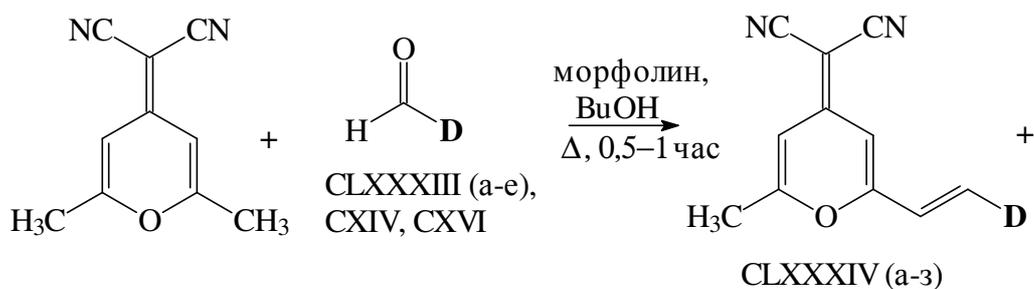
Результаты исследований, выполненных в рамках изучения спектрально-люминесцентных и генерационных свойств нового синтетического красителя CLXXXII позволяют отнести это соединение к перспективным флуорофорам, легко образующим две протолитические формы с хорошими эмиссионными характеристиками и улучшенной фотостойкостью, причем лазерная активность и фотостабильность несколько лучше для протонированной формы. Чрезвычайно интересным нам представляется свойство молекулы этого красителя реагировать на кислотность окружения, делая возможным его использование в качестве флуоресцентной метки при мониторинге рН физиологических жидкостей в тканях и органах. В последнее время особенно большое внимание уделяется поиску, синтезу и исследованиям свойств новых флуоресцирующих красителей, позволяющих контролировать рН в различных биологических средах и, в связи с этим, успешно осуществлять раннюю диагностику многих болезней и функциональных патологий организма (см., например, [713-721]).

8. Синтез и исследование спектрально-люминесцентных и генерационных характеристик флуоресцирующих красителей красного спектрального диапазона из группы DCM.

Известный флуоресцирующий краситель DCM в настоящее время широко используется в качестве одного из основных эффективных генерирующих соединений для красной области спектра [264-266]. Акронимное обозначение DCM было введено в практику в первой работе [723], сообщавшей о его интересных для лазерной техники оптофизических характеристиках и высокой лазерной активности, хотя синтетически краситель стал доступен после патентной публикации [724], где он предлагался в качестве эффективного сенсibilизатора фотоэмульсий.

К моменту начала нашего исследования уже было известно о проведении работ по улучшению синтетической схемы получения DCM и некоторых его структурных аналогов, однако, все они, в основном, были направлены на повышение выхода красителя при конденсации 4-дицианометилен-4Н-пирана с различными формильными соединениями путем изменения соотношения реагентов, подбора эффективного катализатора конденсации, растворителя, температурного режима или изыскания новых методов очистки целевого соединения (см., например, [725-731] и ссылки в них).

Наши первые публикации по синтезу красителя DCM и нескольких его новых структурных аналогов с измененным донорным участком молекул флуорофоров [732, 733] также были выполнены в этом ключе, то есть с использованием традиционной синтетической схемы, однако, применялся ее модифицированный вариант проведения в бутаноле с добавлением морфолина, разработанный к тому времени в нашей лаборатории и позднее оформленный в виде авторского свидетельства СССР [726] (рис. 87) . При этом были получены смесевые композиции целевых красителей и дистирильных производных с примерным соотношением флуорофоров CLXXXIV и CLXXXV как 8-8,5 : 1,5-2..



Для красителя CLXXXIVa (DCM)
 $\text{D} = \text{C}_6\text{H}_4\text{NMe}_2$ (a)

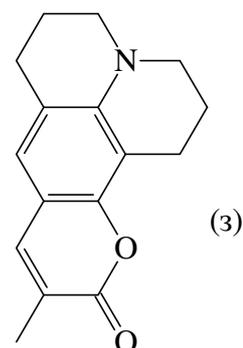
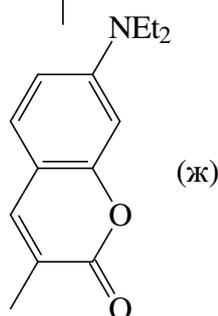
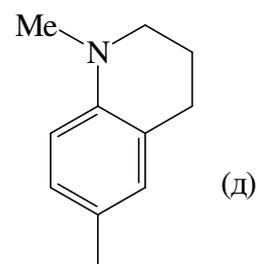
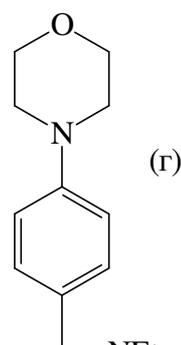
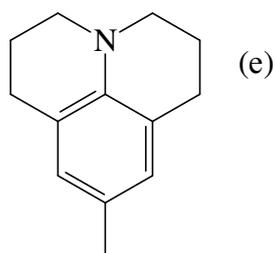
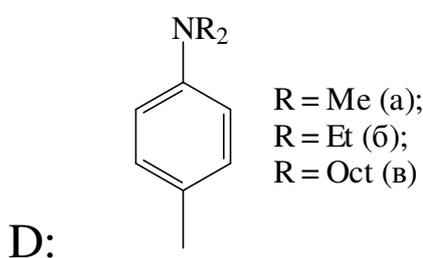


Рис. 87. Схема получения структурных аналогов красителя DCM с различными вариантами замещения в донорном звене.

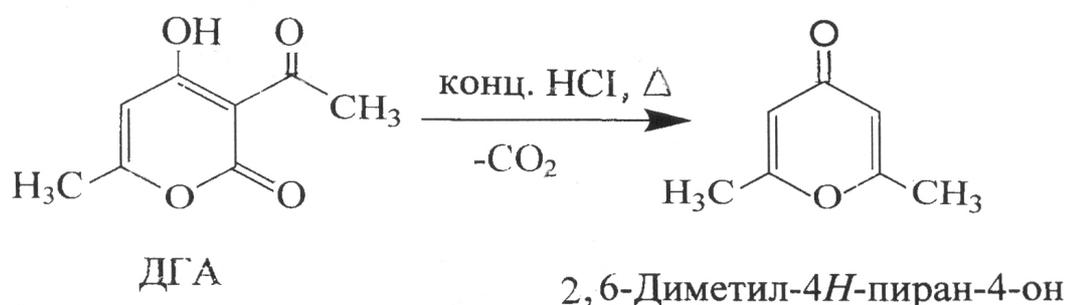
После разделения компонентов методом колоночной хроматографии были выделены индивидуальные красители, строение которых было подтверждено различными физико-химическими методами (ИК и ЯМР спектроскопия, масс-спектрометрия). Чистота и индивидуальность красителей подкреплена данными тонкослойного хроматографирования в специально подобранных системах различной полярности на основе изобарных смесей растворителей, предложенных нами ранее [87] и успешно опробованных для экспресс-анализа чистоты и

идентификации нескольких групп красителей, в том числе и фосфорсодержащих [280, 636, 638].

Очевидно, что основной недостаток использования подобного синтетического подхода оставался - сохранение уязвимого для последующей конденсации метильного звена и связанная с этим необходимостью очистки целевого красителя от бис-этенильного деривата с более длинноволновыми максимумами поглощения и флуоресценции, присутствие которого существенно ухудшает показатели лазерной активности флуорофоров группы DCM.

Для обеспечения однозначного протекания процесса синтеза структурных аналогов красителей семейства DCM, не содержащих примесей флуорофоров типа CLXXXV, мы использовали два синтетических подхода.

В основе первого из них лежали следующие соображения. Хорошо известно (еще со времен появления работы [734]), что 3-ацетил-4-гидрокси-6-метил-2-пирон (дегидрацетовая кислота, ДГА) при кислотной обработке легко трансформируется в 2,6-диметил-4Н-пирон путем раскрытия лактонного кольца, декарбоксилирования и последующей циклизации образовавшегося трикетона:



Этот способ получения 2,6-диметил-4Н-пиран-4-она до сих пор является одним из основных при значительных наработках этого соединения из синтетически доступной ДГА (см., например, [735]). Впоследствии было показано, что перегруппировке подвержены и другие 4-гидрокси-3-ацил-2-пироны [447,736, 737], а также 4-гидрокси-3-циннамоил-2-пироны [738,739]. Образующиеся в результате перегруппировки 3-акрилоильных дериватов 2-пиронов 2-метил-6-стирил-4-пироны являются, по сути дела, очень удобными заготовками для синтеза как красителя DCM [740], так и структурно близких аналогов, модифицированных в

донорном участке молекулы, при дальнейшей их конденсации с малонодинитрилом.

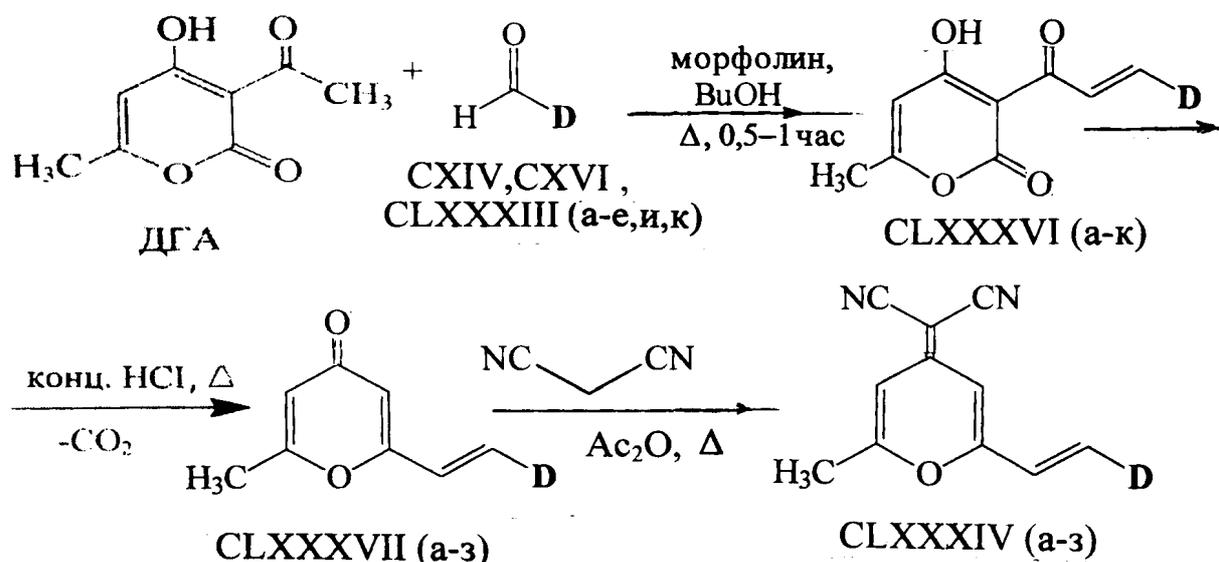


Рис.88. Улучшенная схема получения красителей CLXXXIV группы DCM с измененной цепочкой синтетических превращений.

По этой схеме были синтезированы несколько красителей из группы DCM (CLXXXIVa-z), ранее полученных нами [732, 733] по обычному способу (рис. 87), а также ряд новых соединений, относящихся к 3-акрилоил-2-пиронам CLXXXVI и к б-стирильным дериватам 4-пиранов CLXXXVII, большинство из которых являются эффективно флуоресцирующими веществами [741].

В соответствии с синтетической схемой на рис. 88 [**D** = a-z (рис.87) и C₆H₄-4-OMe (и), -C₆H₄-3-OMe(к)], на первой стадии был получен ряд 3-акрилоильных производных 4-гидрокси-6-метил-2-пирана, причем использование бутанола с добавлением морфолина позволило получить достаточно высокие выходы целевых соединений со значительным сокращением времени реакции, в сравнении с [738,739]. Ниже в табл. 56 приведены физико-химические характеристики синтезированных красителей типа CLXXXVI.

Как показали наши последние исследования [541,742,743], избранный синтетический путь получения целевых флуоресцирующих красителей CLXXXIV привлекателен еще и тем, что позволяет получать аналоги красителя DCM, структурно модифицированные уже по акцепторному участку молекулы красителя

(использование на заключительной стадии реакционных превращений вместо малонитрила других соединений с активной метиленовой группой - эфиров и амидов циануксусной кислоты, антрона, 1,3-индандиона, 3-дицианометилен-изофорона и т. п.).

Таблица 56. Основные физико-химические параметры 3-акрилоил-2-пиронов CLXXXVI а-к с разновариантным замещением в донорном звене.

Краситель	Брутто-формула (мол.масса)	Выход, %	Т пл., °С	Найдено Вычислено, %		
				С	Н	Н
CLXXXVIa	C ₁₇ H ₁₇ NO ₄ (299.33)	64	222-223 *)	<u>68.09</u> <u>68.21</u>	<u>5.46</u> <u>5.72</u>	<u>4.61</u> <u>4.68</u>
CLXXXVIб	C ₁₉ H ₂₁ NO ₄ (327.38)	65	150-151 **)	<u>69.39</u> <u>69.71</u>	<u>6.35</u> <u>6.47</u>	<u>4.15</u> <u>4.28</u>
CLXXXVIв	C ₃₁ H ₄₅ NO ₄ (495.71)	62	масло	<u>75.01</u> <u>75.11</u>	<u>9.02</u> <u>9.15</u>	<u>2.75</u> <u>2.83</u>
CLXXXVIг	C ₁₉ H ₁₉ NO ₅ (341.37)	52	241-242 ***)	<u>66.46</u> <u>66.85</u>	<u>5.46</u> <u>5.61</u>	<u>4.02</u> <u>4.10</u>
CLXXXVIд	C ₁₉ H ₁₉ NO ₄ (325.37)	58	245-246	<u>70.06</u> <u>70.14</u>	<u>5.78</u> <u>5.89</u>	<u>4.16</u> <u>4.31</u>
CLXXXVIе	C ₂₁ H ₂₁ NO ₄ (351.41)	55	294-295	<u>71.52</u> <u>71.77</u>	<u>5.97</u> <u>6.02</u>	<u>3.93</u> <u>3.99</u>
CLXXXVIж	C ₂₂ H ₂₁ NO ₆ (395.42)	54	234-235	<u>66.53</u> <u>66.82</u>	<u>5.23</u> <u>5.35</u>	<u>3.49</u> <u>3.54</u>
CLXXXVIз	C ₂₄ H ₂₁ NO ₆ (419.44)	58	232-233	<u>68.13</u> <u>68.72</u>	<u>5.01</u> <u>5.05</u>	<u>3.18</u> <u>3.34</u>
CLXXXVIи	C ₁₆ H ₁₄ O ₅ (286.29)	81	208-209 ****)	<u>67.01</u> <u>67.12</u>	<u>4.76</u> <u>4.93</u>	- -
CLXXXVIк	C ₁₆ H ₁₄ O ₅ (286.29)	66	149-150	<u>67.04</u> <u>67.12</u>	<u>4.81</u> <u>4.93</u>	- -

*) Т пл., °С: 217 [738], 198-200 [739], 218-219 [744], 223 [745];

) Т пл. 150°С [738]; *) Т пл. 241-242°С [745];

****) Т пл., °С: 208-209 [744], 205-206 [745].

Все синтезированные красители CLXXXVI а-к имели четкую температуру плавления, хорошие результаты элементного анализа, охарактеризованы с помощью современных физико-химических методов. Чистота веществ дополнительно подкреплена данными ТСХ в нескольких хроматографических системах различной полярности.

ИК спектры показали наличие внутримолекулярной водородной связи, которая характеризуется полосой поглощения в области $1630 - 1646 \text{ см}^{-1}$, присущей енольной форме β -дикетонов. Подобное поглощение отмечено в работах [746,747], посвященных специальному изучению спектральных характеристик ДГА и большого количества ее производных, а также дериватам 4-пирона. Спектры ПМР это тоже подтверждают: например, в спектре CLXXXVIa зарегистрирован слабополюный пик при 17.7 м. д., а для ДГА -сигнал при 16.8 м. д. (см. также данные работы [745]. В ИК спектрах, на основе анализа массива данных в [746,747], отмечены также характеристические полосы поглощения в области $1720-1745 \text{ см}^{-1}$ (лактонный карбонил), $1520-1560 \text{ см}^{-1}$ (кольцо 2-пиранона) $970-984 \text{ см}^{-1}$ (транс-протоны винильного звена) (см. [739, 747] и экспериментальную часть).

В спектрах ^1H ЯМР для синтезированных красителей зарегистрированы пики протонов 6-метильной группы (2.23-2.28 м.д.), 5-Н протонов пиранового цикла (6.16-6.32 м. д.), 4-гидроксильной группы (12.11-18.15 м. д.). константы спин-спинового взаимодействия (15.1-15.8 Гц) говорят в пользу транс-конфигурации арильного фрагмента и карбонильной группы в акрилоильном звене. Несколько более сложными, но поддающимися расшифровке при сравнении со спектрами ЯМР соответствующих кумаринов, являются ПМР спектры флуорофоров CLXXXVIж,з. Для синтезированных красителей CLXXXVIa-к проведено исследование их спектрально-люминесцентных характеристик в нескольких растворителях различающейся полярности. Данные по спектральным свойствам красителей этой группы представлены ниже в табл. 57.

Здесь же, для сравнения, приведены подобные характеристики для довольно близкого структурного аналога CLXXXVIa – 2-гидрокси-4'-(диметиламино)-халкона CLXXXVIII.

Из данных табл. 57 следует, что введение сильных электродонорных заместителей в состав молекул CLXXXVI приводит к значительному батохромному смещению длинноволновых абсорбционных полос, в сравнении с метоксильными дериватами (сравните CLXXXVIa-з и CLXXXVIи,к).

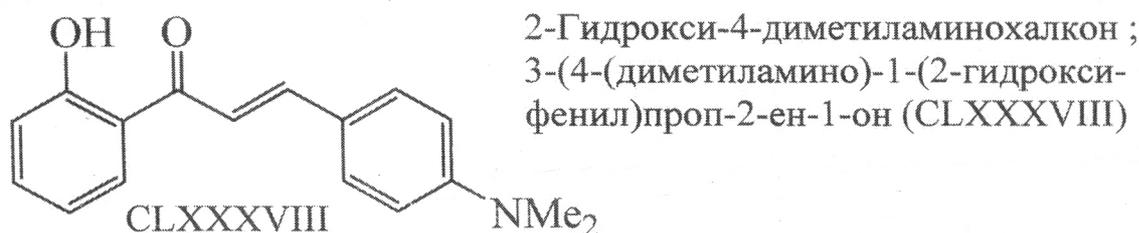
Таблица 57. Спектрально-люминесцентные характеристики 3-акрилоил-2-пиранов CLXXXVIa-к и модельного халкона CLXXXVIII.

Краситель	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{флуор макс}}$, нм	Φ_F , отн.ед.	Растворитель	Стоксов сдвиг, нм
CLXXXVIa	464	543	0,64	ДМДИОС	79
	478	575	0,53	Дихлорметан	97
	476	575	0,546	Дихлорметан *)	99
	476	590	0,02	Этанол	114
	477	591	0,0017	Ацетонитрил *)	124
	479	598	<0,01	ДМФА	119
CLXXXVIб	464	545	0,65	ДМДИОС	81
	478	576	0,57	Дихлорметан	88
	478	592	0,11	Этанол	114
	481	600	0,05	ДМФА	119
CLXXXVIв	465	549	0,68	ДМДИОС	84
	479	580	0,59	Дихлорметан	101
	480	595	0,15	Этанол	115
	482	607	0,10	ДМФА	125
CLXXXVIг	436	550	0,56	ДМДИОС	114
	438	576	0,44	Дихлорметан	142
	443	590	0,06	Этанол	147
	464	612	0,05	ДМФА	148
CLXXXVIд	480	560	0,66	ДМДИОС	80
	496	604	0,57	Дихлорметан	108
	499	634	0,05	Этанол	135
	510	645	0,03	ДМФА	135
CLXXXVIе	490	570	0,61	ДМДИОС	80
	510	605	0,27	Дихлорметан	95
	516	612	0,06	Этанол	96
	528	630	0,02	ДМФА	102
CLXXXVIж	463	545	0,67	ДМДИОС	82
	466	595	0,37	Дихлорметан	121
	474	610	0,05	Этанол	136
	474	612	0,02	ДМФА	138
CLXXXVIз	472	552	0,78	ДМДИОС	80
	494	605	0,48	Дихлорметан	121
	499	637	0,07	Этанол	138
	511	650	0,02	ДМФА	139
CLXXXVIи	380	492	0,14	ДМДИОС	112
	384	498	<0,01	Дихлорметан	114
	390	506	<0,01	Этанол	116
	401	518	<0,01	ДМФА	117

CLXXXVI _к	373	500	0,11	ДМДИОС	117
	382	502	0,01	Дихлорметан	120
	381	504	<0,1	Этанол	123
	391	516	<0,1	ДМФА	125
CLXXXVIII	430	505	0,32	ДМДИОС	75
	437	520	0,12	Дихлорметан	83
	436	540	<0,01	Этанол	104
	438	541	-	Ацетонитрил **)	103
	440	548	<0,01	ДМФА	108

*¹) Данные работы [745];

*²) По данным [746]; структура модельного красителя CLXXXVIII приведена ниже.



Для всех исследованных красителей увеличение полярности растворителя сопряжено со сдвигом длинноволновых полос поглощения в красную область, причем наиболее отчетливо это выражено в случае флуорофоров с закрепленным атомом азота в донорном участке молекулы (красители CLXXXVI г-е, з).

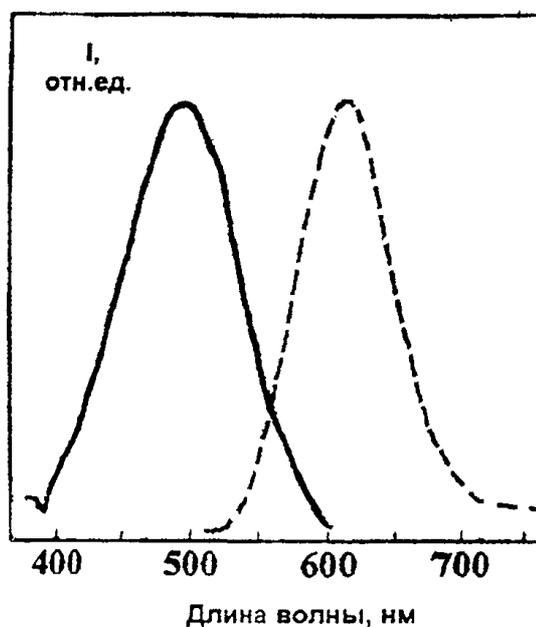


Рис. 89. Спектры поглощения (—) и флуоресценции (- - -) акрилоилпирона CLXXXVI з в спирте.

Вместе с тем видно, что при сравнении электронных спектров о-гидроксихалкона CLXXXVIII и его гетероциклического аналога 3-акрилоил - 2-пирона CLXXXVIa, полосы поглощения последнего батохромно смещены в различных растворителях на 35-40 нм. Это, по-видимому, вызвано положительным индуктивным эффектом атомов кислорода, более электроотрицательных, чем углерод и притягивающих π -электроны молекулы, которые оказываются в потенциальном поле с минимумом на гетероатоме

Для иллюстрации оптофизических характеристик красителей с донорным звеном на рис. 89 выше отображены абсорбционный и эмиссионный спектры красителя CLXXXVIз в этаноле.

Поскольку 3-акрилоильные производные 2-пиронов представляют собой гетероаналоги халконов, вполне правомерно рассматривать их, как и халконы [748], в качестве молекулярных кросс-конъюгированных систем, в которых два ненасыщенных фрагмента конкурируют между собой за сопряжение с заместителем [747]. Абсорбционные полосы в таких красителях отражают формирование нового длинноволнового электронного перехода, обусловленного включением в существующую систему молекулярных орбиталей новых энергонасыщенных орбиталей, локализованных на атоме азота акрилоильного звена. Новый длинноволновый электронный переход сопряжен со значительным переносом электронной плотности вдоль акрилоильного фрагмента. Такие представления основаны на результатах анализа изменений электронного строения молекул подобного типа при поглощении и испускании световых потоков [745], а также на квантово-химических расчетах этих и родственных структурно соединений [749].

Отметим, что флуоресцентные характеристики красителей типа CLXXXVI существенно зависят как от структуры акрилоильного участка молекулы, так и от полярности среды. Характерным признаком для всех исследованных акрилоил-пиронов является положительный сольватохромный эффект. Удлинение цепи сопряжения (CLXXXVI ж,з), увеличение поляризованности молекул в случае жесткого закрепления атомов азота в донорном звене (красители CLXXXVI г-е),

увеличение N-алкильной цепи (флуорофоры CLXXXVIб,в) закономерно приводят к усилению батохромного сдвига полос флуоресценции, который при этом больше аналогичного смещения абсорбционных полос. Обращает на себя внимание довольно высокие квантовые выходы флуоресценции большинства соединений CLXXXVI в неполярных средах ($\Phi_F = 0,61-0,78$) с одновременным их значительных понижением в растворителях большей полярности.

Батохромный сдвиг полос поглощения и испускания, значительная величина смещения Стокса, по-видимому, можно объяснить дополнительной поляризацией молекул красителей в возбужденном состоянии в силу переориентации молекул растворителя в сольватной оболочке вокруг молекулы люминофора. На главенствующую роль межмолекулярных взаимодействий, преимущественное протекание процессов сольватной релаксации в возбужденных молекулах красителей в жидких средах указывают и авторы последних работ по этой тематике [745, 750, 751].

Высокая чувствительность некоторых акрилоилпиранов к изменению полярности окружения предполагает их вероятное использование в качестве флуоресцентных индикаторов полярности жидкостных сред, а повышенная интенсивность свечения флуорофоров CLXXXVIа-в,ж,з в неполярных растворителях делает их перспективными для применения в качестве флуоресцентных проб и меток в биохимических и специальных спектрофлуориметрических исследованиях. Работы такого рода по созданию новых типов флуоресцентных сенсоров получили в последнее время очень широкое распространение (см., например, работы [752-754]).

Следует специально отметить, что, в целом, синтетические, исследовательские и прикладные исследования, связанные с химией 3-акрилоил-2-пиранов, в последние годы успешно развиваются. Вследствие достаточно большой реакционной способности (например, возможность раскрытия пиранового цикла, присоединения по двойной связи) и используя особенности их молекулярной структуры, на их основе получены новые гетероциклические системы [755, 756], синтезированы комплексные соединения с большим диапазоном биологической активности [757,

758], созданы предпосылки для создания нового поколения лекарственных препаратов [759-761], в том числе антикоагулянтов [762], ингибиторов ВИЧ-1 [763], блокаторов развития некоторых типов онкозаболеваний [764]; среди флуоресцирующих красителей типа CLXXXVI есть соединения, применяющиеся в качестве компонентов активного слоя органических светоизлучающих диодов (OLED) [765, 766]. Большая величина стоксова сдвига (>120 нм), особенно в таких растворителях, как этанол и ДМФА, часто используемых в лазерной технике, является благоприятным фактором для применения красителей типа CLXXXVI в приборах и изделиях для квантовой электроники. Среди красителей этой группы нами были найдены генерирующие соединения с высоким к.п.д. генерации [546, 547].

Возвращаясь к схеме на рис.88, отметим, что реализация двух последующих стадий с получением 6-фенилэтенильных производных 4-пиранона CLXXXVII и целевых красителей типа CLXXXIV происходила в условиях, сходных с описанными в [738] и [736], соответственно, и не выявила особых синтетических затруднений.

Основные физико-химические характеристики полученных 6-фенилэтенильных производных 4-пирана CLXXXVII и целевых красителей типа CLXXXIV группы DCM, полученных из CLXXXVII после перегруппировки и присоединения малонодинитрила, представлены в табл. 58.

Полученные на второй стадии синтеза (рис.88) соединения CLXXXVII, относятся к типу веществ, вызывающему непрекращающийся интерес различных исследовательских групп. Прежде всего, это обусловлено присутствием этим соединениям большим диапазоном биологической активности.

Так, среди этих соединений обнаружены природные вещества с трипаносоматической активностью (т. е. средства для борьбы с паразитами крови и тканей позвоночных, переносимыми мухой цеце) [767,768], эффективные антибиотики [769], противораковые препараты [764].

Таблица 58. Основные физико-химические параметры синтезированных красителей CLXXXIV и CLXXXVII.

Краситель	Брутто-формула (мол.масса)	Выход, %	Т. пл., °С	<u>Найдено</u> <u>Вычислено</u> , %		
				С	Н	Н
CLXXXVIIa	$C_{16}H_{17}NO_2$ (255.32)	84	156-157 *)	<u>75.14</u> 75.27	<u>6.33</u> 6.71	<u>5.41</u> 5.49
CLXXXVIIг	$C_{18}H_{19}NO_3$ (297.36)	71	131-132	<u>72.53</u> 72.71	<u>6.25</u> 6.44	<u>4.61</u> 4.71
CLXXXVIIд	$C_{18}H_{19}NO_2$ (271.35)	63	124-125	<u>76.78</u> 76.84	<u>6.69</u> 6.80	<u>4.91</u> 4.98
CLXXXVIIе	$C_{20}H_{21}NO_2$ (307.40)	70	237-238	<u>77.96</u> 78.14	<u>6.79</u> 6.89	<u>4.32</u> 4.56
CLXXXVIIж	$C_{21}H_{21}NO_4$ (351.41)	81	212-213	<u>71.62</u> 71.78	<u>5.93</u> 6.02	<u>3.82</u> 3.99
CLXXXIVa	$C_{19}H_{17}N_3O$ (303.36)	68	217-218	<u>75.02</u> 75.22	<u>5.60</u> 5.65	<u>13.71</u> 13.85
CLXXXIVг	$C_{21}H_{19}N_3O_2$ (345.40)	67	216-217	<u>72.90</u> 73.02	<u>5.39</u> 5.54	<u>12.05</u> 12.16
CLXXXIVд	$C_{21}H_{19}N_3O$ (329.40)	63	247-248	<u>76.37</u> 76.57	<u>5.73</u> 5.81	<u>12.69</u> 12.75
CLXXXIVе	$C_{23}H_{21}N_3O$ (355.44)	65	285-286	<u>77.61</u> 77.72	<u>5.85</u> 5.96	<u>11.75</u> 11.82
CLXXXIVж	$C_{24}H_{21}N_3O_3$ (399.45)	63	265-266	<u>72.04</u> 72.16	<u>5.16</u> 5.30	<u>10.49</u> 10.52

*) Т пл. 156°С[738].

Для синтезированных мероцианиновых красителей типа CLXXXVII и соответствующих 4-дицианометиленовых целевых дериватов CLXXXIV были проведены спектрально-люминесцентные исследования в нескольких разнополярных растворителях, результаты которых приведены в табл. 58. Сведения о большинстве оптических характеристик этих люминофоров и родственных структурно соединений отражены в наших работах [732, 733, 770].

Флуоресценция под действием ультрафиолета для нескольких 2-метил-6-стирил-4-пиронов была отмечена еще в работе [738], однако, спектрально-

люминесцентных характеристик ни в ней, ни в последующих синтетических публикациях не приводилось.

Таблица 59. Оптофизические характеристики стирилпиранов CLXXXVII и целевых красителей CLXXXIV.

Краситель	Толуол			Дихлорметан			Этанол			ДМФА		
	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{ф. макс.}}$, нм	φ , отн.ед.	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{ф. макс.}}$, нм	φ , отн.ед.	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{ф. макс.}}$, нм	φ , отн.ед.	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	$\lambda_{\text{ф. макс.}}$, нм	φ , отн.ед.
CLXXXVII а	382	470	0.16	392	505	0.12	405	545	0.10	395	525	0.05
CLXXXVII г	365	465	0.18	370	475	0.13	375	490	0.11	985	500	0.08
CLXXXVII д	390	485	0.09	402	520	0.07	415	560	0.04	405	535	0.01
CLXXXVII е	402	490	0.14	415	535	0.11	430	575	0.09	420	545	0.08
CLXXXVII ж	438	503	0.17	455	516	0.16	466	525	0.12	460	520	0.10
CLXXXIV а	460	570	0.48	470	585	0.42	472	615	0.40	476	635	0.39
CLXXXIV г	440	540	0.55	450	560	0.48	441	615	0.43	455	630	0.42
CLXXXIV д	475	555	0.29	488	605	0.23	495	635	0.21	500	650	0.21
CLXXXIV е	490	570	0.38	510	625	0.29	512	650	0.22	515	665	0.22
CLXXXIV ж	473	540	0.45	488	591	0.35	495	615	0.33	500	625	0.32

Из данных табл. 59 следует, что среди стирильных дериватов CLXXXVII не выявлено красителей с достаточно высоким квантовым выходом флуоресценции, к тому же, их эмиссионные полосы гипсохромно сдвинуты в область, где имеется значительное количество более эффективных органолюминофоров, однако, как уже отмечалось выше, они очень перспективны в качестве своеобразных «строительных блоков» при синтезе новых красителей более длинноволнового диапазона при синтетическом усилении акцепторной силы соответствующего звена, как это, собственно говоря, и происходит при синтезе 4-дициано-метиленовых производных CLXXXIV а, г-е, ж.

Для всех изученных соединений отмечен положительный сольватохромный эффект. Если в полярных растворителях сдвиг эмиссионных полос, в сравнении с параметрами флуоресценции в растворителях меньшей полярности, составляет 75-95 нм, то аналогичное смещение абсорбционных полос не превышает 25 нм.

Очень характерна для всех флуорофоров значительная величина сдвига Стокса, причем при переходе от красителей группы CLXXXVII к соединениям типа

CLXXXIV значения этого параметра еще выше (4000-6000 см^{-1}); возрастает и ширина полос испускания (75-115 нм), что говорит о значительных изменениях геометрии молекул в возбужденном состоянии.

Обращает на себя внимание значительно меньшая величина стокова смещения, в сравнении с прочими органолюминофорами, у производных CLXXXIVж и CLXXXVIIж, в которых в качестве донорного участка выступает 7-диэтил-аминокумарин. Подобный сдвиг Стокса характерен, скорее, для флуоресцентных кумариновых красителей, чем для 6-стирильных производных 4-пирона. При переходе от растворителей с малой полярностью (толуол, хлористый метилен) к сильнополярным органическим средам (этанол, диметилформамид) отмечено усиление интенсивности флуоресценции.

В соответствии с принятыми представлениями, спектрально-люминесцентные свойства мероцианинов типа CLXXXIV, в основном, определяются переносом электронной плотности с донорного фрагмента (аминоарильное звено) к электроноакцепторному (дицианометиленовый участок) и стабилизацией флуоресцирующей биполярной структуры в S_1 -состоянии с помощью молекул полярного растворителя с образованием так называемой «скрученной» конформации с внутримолекулярным переносом заряда (twisted intramolecular charge transfer, TICT), для которой характерно увеличение эмиссионной способности с ростом полярности растворителя, повышение величины дипольного момента в состоянии возбуждения и значительный сдвиг полос испускания в более длинноволновый участок спектра [771-774].

Сведения о существенном возрастании дипольного момента красителей типа CLXXXIV в возбужденном состоянии и характерном батофлорном смещении максимумов спектров флуоресценции подтверждены в ряде более поздних работ (см., например, [775-778]), что, вкупе с данными табл. 58, позволяет говорить о реализации TICT модели и для рассматриваемых флуорофоров. Явления сольватной релаксации молекул красителей этой группы, по-видимому, недостаточно явно выражены, так как положения абсорбционных и эмиссионных максимумов, определение из квантово-химических расчетов для образцов

органоллюминофоров типа CLXXXIV, переданных нами, хорошо совпадали с установленными экспериментально, хотя при этом вообще не учитывались межмолекулярные взаимодействия в системах растворитель-краситель [779].

Подводя итог синтетическим экспериментам по реализации схемы получения флуоресцирующих красителей типа CLXXXIV (см. рис. 88), можно заключить, что подобный путь достаточно надежен и эффективен и позволяет синтезировать различные органоллюминофоры этого семейства при исключении образования продуктов вторичной конденсации с формильными соединениями, с сохранением общего количества синтетических стадий, в сравнении с традиционной схемой превращений, и некоторым повышением (на 10-18 %) выхода целевых красителей, в том числе за счет устранения обязательной хроматографической очистки конечных флуорофоров.

Нас заинтересовала и другая возможность избежать уязвимости второго метильного фрагмента 2,6-диметил- γ -пирона к процессам вторичной конденсации при реализации классической схемы получения красителей типа CLXXXIV (рис. 87) - замена CH_3 -группы на другой заместитель, не содержащий активного метиленового звена. Ранее подобный вариант уже был использован при создании красителей семейства DCM, в которых в роли такого замещающего фрагмента выступали трет-бутильная или изопропильная группы (красители DCJTB [448, 780-783] и DCJTI[447], соответственно; см. раздел 5.3. Позднее белорусскими исследователями вместо 2-метильной группы было предложено ввести устойчивый и индифферентный к химическим превращениям трифторметильный заместитель [784].

Во всех случаях на основе таким образом модифицированных γ -пиранов были получены флуоресцирующие красители с хорошими оптофизическими характеристиками; часть из этих флуорофоров оказалась весьма перспективной для допирования активного слоя OLED, причем оказалось, что при введении более объемных трет-бутильной или изопропильной групп значительно уменьшались процессы образования димеров или агрегатов более высокого порядка, существенно ухудшающих люминесцентные характеристики красителей типа

CLXXXIV при высоких концентрациях растворов или в пленке люминофора. Процессы агрегационного тушения флуоресценции красителей CLXXXIV отмечены, например, в работах [785, 786]; по этой причине в ряде случаев наблюдалось ухудшение генерационных характеристик флуорофоров [779, 786]. Еще больше препятствовали агрегации молекул красителей и улучшали эксплуатационные характеристики органических светоизлучающих диодов введенные во второе положение γ -пирона в самое последнее время индифферентные и очень объемные адамантильная и бицикло[2,2,2]-октильная группы [787, 788].

Нам казалось интересным проверить пригодность для указанных выше целей арильных заместителей. Анализ литературных данных, однако, показал, что синтез 2-арил-6-метил-4-пиранов до сих пор еще недостаточно синтетически проработан, хотя этому вопросу посвящено довольно солидное количество публикаций. Наиболее известным, по-видимому, является способ, предложенный еще в 1908 г. [789], позднее несколько модифицированный и распространенный еще на несколько производных 4-пирана [790], заключающийся во взаимодействии ацетона с эфирами арилпропиоловой кислоты.

Сдерживающим фактором распространения этого способа получения арилзамещенных пиранов, как и некоторых более поздних вариантов синтеза, является малая доступность исходных соединений с ацетиленовым фрагментом, использованных в соответствующих публикациях - эфиров арилацетилен-карбоновых кислот [790-792], 1-арил-1,3-пентадиенов [793], ацетиленовых производных β -дикетонов [794]; особенно это касается дериватов 2-арил-6-метил-4-пиранов с заместителями в ароматическом фрагменте. Общей отличительной чертой всех упомянутых выше работ является получение на предпоследней стадии 1-арил-1,3,5-гексантионов, которые при подкислении легко циклизуются в соответствующий 4-пиран.

Интересный вариант получения подобного трикетона предложен в японской заявке [795], в которой осуществлена конденсация ацетилацетона с эфирами карбоновых кислот в присутствии гидроксида натрия. Недостатком этого метода (он

был использован нами при выполнении работ [796,797]), является применение высокостоимостного и взрывоопасного гидрида натрия, к тому же, выход целевых соединений составлял не более 35%.

Делались попытки синтеза 6-арильных производных 4-пирона и путем уже упомянутого трансформационного перехода от 2-пиранов к 4-пиранам, то есть с помощью кислотной перегруппировки соответствующих аналогов дегидрацетовой кислоты (ДГА) - 3-ароил-4-гидрокси-6-метил-2-пиранов.

Этот способ, предложенный в [736, 737], предполагает дезацетилирование ДГА, последующее ацилирование полученного триацетолактона хлорангидридами арилкарбоновых кислот, кипячение в концентрированной HCl, сопровождающееся раскрытием лактонного кольца и декарбоксилированием, приводящее к образованию трикетона, который в кислой среде дает целевой продукт. Подобный метод оказался также малорезультативным в силу своей многоступенчатости и достаточно низких выходов соединений на стадии ацилирования вследствие значительного осмоления.

Нами были предложен способ получения арилсодержащих 4-пиранов, предполагающий конденсацию ацетилированных ароматических соединений с 3-этиленацеталем ацетоуксусного эфира [798].

Объемистая 1,3-диоксолановая группировка исключает его енолизацию, стерически защищая активную метиленовую группу от возможной нуклеофильной реакции. Подобная модификация ацетоуксусного эфира превращает его в своеобразный замещенный этилацетат и делает возможным его введение в конденсацию с арилметилкетонами по схеме реакции Кляйзена (рис. 90 ниже):

Конденсацию кетала CLXXXIX с арилметилкетонами СХС проводили в толуоле в присутствии алкоголята натрия. Специальными экспериментами было найдено мольное соотношение CLXXXIX:СХС: EtONa, равное 1.5:1:1, обеспечивающее максимальный выход арилпиранов СХСIII. Сходные результаты были получены и при проведении процесса в присутствии гидрида натрия (вместо алкоголята) в среде толуола или диметоксиэтана.

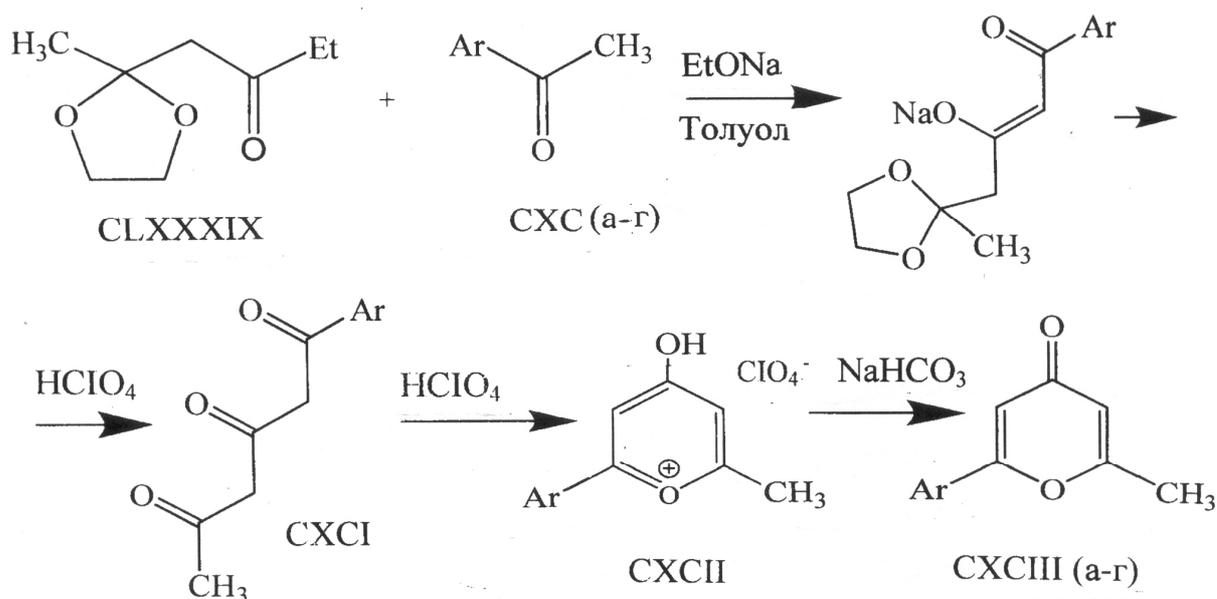


Рис. 90. Схема синтеза 2-арильных производных 6-метил-4-пирона.

В нескольких случаях повышение выхода достигалось добавлением в реакционную смесь небольших количеств (0.6-1 мол. %) краун-эфира (дибензо-18-крауна-6).

Использование в рамках предложенной схемы циклического кетона с закрепленной ацетильной группировкой - 3,4-дигидро-1(2H)нафталинона позволило получить новый трициклический 4-пирон CXСIIIд с аннелированным дигидронафталиновым участком.

При дальнейшем добавлении к реакционной смеси эквивалентного количества хлорной кислоты происходило снятие 1,3-диоксолановой защитной группировки и формирование 1-арил-1,3,5-гексатриона CXCI, который можно выделить после специальной очистки (мы это осуществили для случая, когда $\text{Ar} = \text{Ph}$, см. экспериментальную часть).

Более практичным для получения достаточно чистых арилпиранов CXСIII оказалось переводение трикетона CXCI сразу в водорастворимый перхлорат пирилия добавлением еще одного эквивалента кислоты.

Перхлорат CXСII хорошо кристаллизуется из охлажденного водного раствора, очистка от смолообразных продуктов легко достигается при промывке соли

пирилия спиртом или эфиром. Перхлорат СХСII при обработке водным 5% раствором бикарбоната натрия переводили в 2-арил-6-метил-4-пироны СХСIII (см. выше рис. 90).

Вообще говоря, мы не являемся первопроходцами в вопросе очистки 4-пиранов с помощью их перевода в соли пирилия. Еще со времени появления в 1890 г. работы [799], в которой были описаны кристаллические соединения, образующиеся из 4-пиранов при подкислении и алкилировании, делались попытки использовать переход пиран – пирилиевая соль для очистки исходных пирановых структур.

Так, в [800] было установлено, что устойчивость солей пирилия существенно повышается, если в каркасе молекулы присутствует арильный заместитель, полученные соли легко очищаются кристаллизацией. Впервые формирование пирилиевых структур с помощью хлорной кислоты было предложено в работе [801].

Полученные перхлораты пирилия хорошо кристаллизовались из водных растворов при охлаждении, а при подщелачивании давали чистые исходные пираноны. Если обратиться к более близким нам мероцианиновым красителям типа DCM, то сравнительно недавно [725] А.П. Луговский с сотрудниками (БГУ, Минск) при очистке синтезированного ими красителя также использовали его перевод в перхлорат пирилия.

Акцепторный фрагмент новых красителей СХСIVа-д формировали по способу, аналогичному описанному в [736, 795], то есть 2-3 часовым кипячением пиранов СХСIII с небольшим избытком динитрила малоновой кислоты (стадия 2 на рис. 91).

На третьем, завершающем этапе синтеза, новые стирильные красители СХСV получали конденсацией дицианометиленипиранов СХСIV с эквивалентным количеством 4-диметиламинобензальдегида при кипячении в бутаноле с добавлением морфолина.

Целевые красители СХСV выкристаллизовывались из реакционной смеси при охлаждении с высокой аналитической чистотой и с достаточно хорошим выходом (88-91%) и, как правило, не требовали дополнительной хроматографической очистки.

подкреплена данными ТСХ в нескольких элюирующих композиционных системах различной полярности, предложенных нами ранее [798].

Основные физико-химические характеристики новых красителей на основе 2-арил-6-метил-4-пиронов (СХСVa-д), исходных и промежуточных соединений приведены ниже в таблице 60.

Введение во 2 положение красителей СХСV арильной группы (вместо метильной в соединениях CLXXXIV) и включение в цепь сопряжения π -электронной системы арильного заместителя приводит к небольшому (10-18 нм) батохромному сдвигу абсорбционных полос с сохранением их формы (табл. 61).

Значительно большие изменения претерпевают эмиссионные характеристики, причем максимумы спектров флуоресценции существенно сдвинуты в красную спектральную область, в сравнении с флуорофором CLXXXIVa. Примечателен факт существенного увеличения стоксова сдвига (более 190 нм) в полярных растворителях; для некоторых соединений (СХСVГ и СХСVд) он достигает 230 нм, что, как уже говорилось выше, является очень желательным свойством для лазерных красителей. Большая величина смещения Стокса, по всей вероятности, обусловлена присутствием в растворах красителей заметных количеств таутомерной формы пирилия.

Квантовые выходы флуоресценции изученных соединений в полярных растворителях характеризуются невысокими значениями этого параметра, хотя, как показано на примере красителя СХСVa, ближайшего структурного аналога люминофора CLXXXIVa, он значительно увеличивается при переходе к растворителям более низкой полярности (табл. 61). По всей видимости, значительный вклад в структурные изменения молекул красителей СХСV(а-д) в состоянии возбуждения вносят колебательно-вращательные релаксационные параметры, связанные с присутствием в структуре флуорофора арильной группировки. Затрудненность торсионного вращения объемных арильных групп или их жесткая фиксация приводила в вязких средах к значительному увеличению квантового выхода флуоресценции (показано, к сожалению, только на двух примерах).

Таблица 60. Физико-химические свойства исходных (СХСIII), промежуточных (СХСIV) соединений и красителей (СХСV)

Соединение	Брутто-формула (мол.масса)	Выход, %	Т. пл., °С	Найдено / Вычислено, %			
				С	Н	N	
СХСIII	а	$C_{12}H_{10}O_2$ (186.21)	54*	82-83	$\frac{77.15}{77.40}$	$\frac{5.29}{5.41}$	-
	б	$C_{14}H_{14}O_3$ (230.27)	58	78-79	$\frac{72.85}{73.03}$	$\frac{6.04}{6.13}$	-
	в	$C_{16}H_{12}O_2$ (236.27)	45	87-88	$\frac{80.84}{81.34}$	$\frac{5.03}{5.12}$	-
	г	$C_{16}H_{12}O_2$ (236.27)	59	91-92	$\frac{80.78}{81.34}$	$\frac{5.02}{5.12}$	-
	д	$C_{14}H_{12}O_2$ (212.25)	50	101-102	$\frac{77.57}{77.76}$	$\frac{5.43}{5.59}$	-
СХСIV	а	$C_{15}H_{10}N_2O$ (234.26)	71	185-186	$\frac{76.21}{76.91}$	$\frac{4.13}{4.30}$	$\frac{11.82}{11.96}$
	б	$C_{17}H_{14}N_2O_2$ (278.31)	72	169-170	$\frac{73.26}{73.37}$	$\frac{5.02}{5.07}$	$\frac{8.96}{10.06}$
	в	$C_{19}H_{12}N_2O$ (284.31)	68	171-172	$\frac{80.01}{80.27}$	$\frac{4.07}{4.25}$	$\frac{9.47}{9.85}$
	г	$C_{19}H_{12}N_2O$ (284.31)	74	175-176	$\frac{79.91}{80.27}$	$\frac{4.11}{4.25}$	$\frac{9.57}{9.85}$
	д	$C_{17}H_{12}N_2O$ (260.29)	77	191-192	$\frac{78.31}{78.45}$	$\frac{4.29}{4.64}$	$\frac{10.61}{10.76}$
СХСV	а	$C_{24}H_{19}N_3O$ (365.43)	91	274-275	$\frac{78.73}{78.88}$	$\frac{5.08}{5.24}$	$\frac{11.34}{11.50}$
	б	$C_{26}H_{23}N_3O_2$ (409.49)	89	233-234	$\frac{75.02}{75.26}$	$\frac{5.59}{5.66}$	$\frac{10.06}{10.26}$
	в	$C_{26}H_{21}N_3O$ (415.50)	88	229-230	$\frac{80.78}{80.94}$	$\frac{5.03}{5.09}$	$\frac{10.02}{10.11}$
	г	$C_{28}H_{21}N_3O$ (415.50)	91	232-233	$\frac{80.72}{80.94}$	$\frac{5.01}{5.09}$	$\frac{10.03}{10.11}$
	д	$C_{26}H_{21}N_3O$ (391.48)	90	276-277	$\frac{79.26}{79.77}$	$\frac{5.23}{5.41}$	$\frac{10.22}{10.73}$

**Использование гидрида натрия в толуоле дает выход 52%, его же в диметоксиэтаноле - 50%*

При испытаниях растворов красителей СХСVв и СХСVд в глицерине эта величина возрастала до 0.71 и 0.79, соответственно, что делает эти люминофоры весьма перспективными для применения в качестве молекулярных роторов, своеобразных флуоресцентных индикаторов усиления вязкости жидких сред.

Таблица 61. Данные спектрально-люминесцентных исследований новых флуоресцирующих красителей СХСV(а-д) в сравнении с CLXXXIVa (DCM).

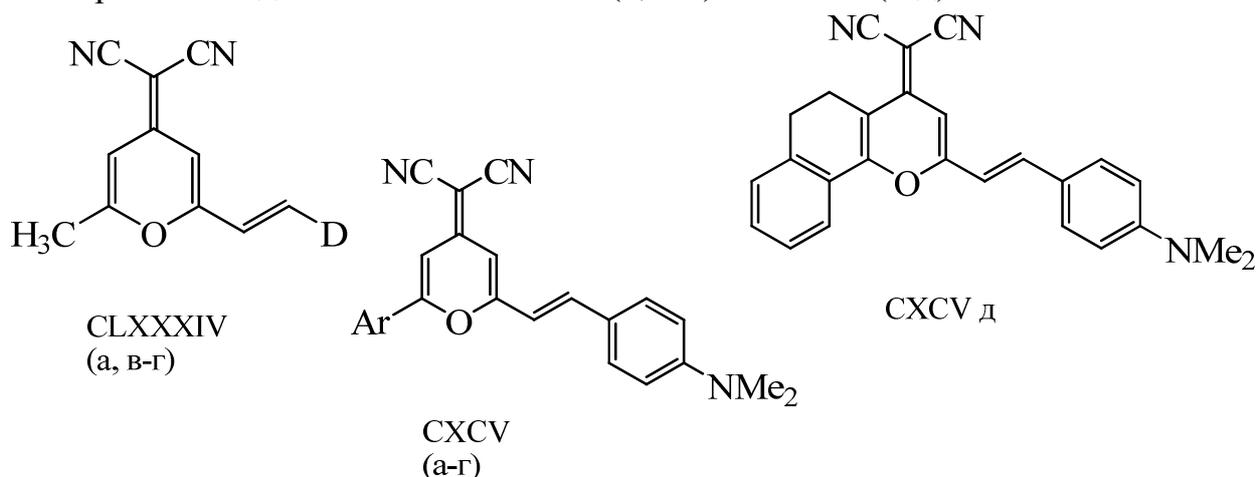
Краситель	Растворитель(ε)	$\lambda_{\text{погл макс}}^{\text{нм}}$	$\lambda_{\text{фл макс}}^{\text{нм}}$	Φ_{F} , отн.ед.
CLXXXIV a	Диоксан (2.21)	466	560	0.01
	Толуол (2.38)	462	563	0.01
	Метиленхлорид (9.08)	472	582	0.02
	Ацетон (20.70)	488	628	0.14
	Этанол (24.55)	475	638	0.31
	ДМФА (36.70)	481	640	0.45
	ДМСО (46.45)	482	660	0.59
СХСV a	Диоксан (2.21)	480	582	0.45
	Толуол (2.38)	472	565	0.34
	Метиленхлорид (9.08)	487	595	0.25
	Ацетон (20.70)	485	673	0.14
	Этанол (24.55)	480	676	0.05
	ДМФА (36.70)	495	700	0.02
	ДМСО (46.45)	500	711	0.02
СХСV б	ДМСО (46.45)	497	693	0.05
СХСV в	ДМСО (46.45)	500	690	0.05
СХСV г	ДМСО (46.45)	500	730	0.05
СХСV д	ДМСО (46.45)	503	736	0.06

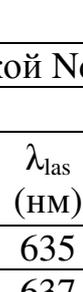
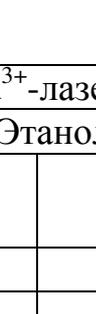
Следует отметить, что разработка эффективных люминесцентных сенсоров локальной вязкости и вязкого течения различных жидкостных систем, новых аспектов их практического применения, в том числе для ранней диагностики патологических изменений в организме человека, находится последние годы в центре внимания многих исследовательских коллективов (см., например, [542-545] и ссылки в них).

Испытания лазерной активности синтезированных нами по указанным выше схемам новых флуоресцирующих соединений типа CLXXXIV и СХСV показали, что многие из этих веществ являются высокоэффективными лазерными красителями с к.п.д. более 40% (см. наши публикации [732, 733, 741, 770, 798]).

Ранее [770] мы уже отмечали, что для всех синтезированных флуорофоров этого класса характерна достаточно широкая полоса испускания (до 180 нм).

Таблица 62. Данные генерационных испытаний новых красителей красного спектрального диапазона CLXXXIV (а, в-г) и CXCV(а-д).



Накачка 2 гармоникой Nd ³⁺ -лазера ($\lambda_p=532$ нм)						
Краситель	D	Этанол		ДМСО		
		λ_{las} (нм)	КПД (%)	λ_{las} (нм)	КПД (%)	
CLXXXIV	а	-C ₆ H ₄ -NMe ₂	635	39,5	658	44,2
	в	-C ₆ H ₄ -NOct ₂	637	45,2	656	47,3
	г	-C ₆ H ₄ -N 	639	23,7	654	36,2
	д		645	39,2	670	40,2
	е		975	27,2	695	43,6
Краситель	Ar	Этанол		ДМСО		
		λ_{las} (нм)	КПД (%)	λ_{las} (нм)	КПД (%)	
CXCV	а	C ₆ H ₅	672	47,3	742	42,1
	б	4-EtOC ₆ H ₄	643	42,9	712	38,1
	в	1-нафтил	642	44,1	710	39,1
	г	2-нафтил	-	-	708	38,2
	д	Аннелированный дигидронафталин	692	46,2	760	42,3

Ширина генерационной полосы на полувысоте доходит до 25-30 нм, в основании - до 100 нм для красителей типа CLXXXIV и до 180 нм для соединений группы CXCV, что делает возможным осуществлять плавную перестройку длины волны

генерации в очень широком интервале (например, 620-800 нм для СХС**У**б , 670-850 нм для СХС**У**д [798]).

Как следует из данных генерационных испытаний (табл. 62), соединения типов CLXXXIV и СХС**У** могут быть рекомендованы для практического использования в качестве компонентов активных сред в лазерах на красителях для достаточного еще малоизученного красного спектрального диапазона.

Еще одной из возможных областей применения синтезированных флуорофоров является их использование в составах композиционных полимерных материалов в качестве допирующих компонентов.

В одной из наших первых публикаций [770] уже сообщалось, что для ряда соединений CLXXXIV в этилацетате достигались высокие показатели лазерной активности. Величина диэлектрической проницаемости ϵ этилацетата и акрилатных полимеров сравнимы, поэтому этилацетат часто используется в качестве модельной среды для прогнозирования генерационной эффективности красителей, например, в полиметилметакрилате (ПММА). Для оптических лазерных систем возможно, в частности, с помощью материалов на основе алкил-акрилатов, создание лазерных активных элементов, делителей пучков света, оптических разъемов и световодных полимерных оптических волокон (ПОВ) [802-804].

Следует отметить, что у оптических элементов из акрилатных полимеров, кроме всех обычных преимуществ, присущим изделиям из полимерных материалов (экономичность изготовления, легкость, технологичность обработки, гибкость), есть еще одна особенность - наличие двух «окон» прозрачности вблизи длин волн 570 нм и 650 нм [805], что позволяет их использовать при эксплуатации светодиодных устройств, полупроводниковых лазеров красного спектрального диапазона, допировании полимерной сердцевины оптических волокон красителями красной спектральной области, хорошо совмещающимися, кстати, с полимерной матрицей. Созданию и совершенствованию изделий, элементов и узлов полимерной оптики посвящено большое количество публикаций (см., например, недавние работы [806-809] и ссылки в них). Большой вклад в изучение полимерных

оптических материалов внесен отечественными исследователями [802, 805, 810-813].

Для борьбы с потерями мощности светового сигнала, вызванными рассеянием и поглощением света, в последние годы большое распространение получили полимерные материалы с меняющимся показателем преломления; особенно это актуально для оптоволоконных световодов. Полимерные волокна с плавным изменением коэффициента рефракции по сечению называют обычно градиентными волокнами. Оптические полимерные элементы с определенным пространственным распределением коэффициента преломления часто называют гринами или градинами (от англ. gradient refractive index) [808-811]. Поскольку короткий отрезок градиентного волокна действует как собирающая линза, нередко градиентные полимерные материалы называют еще селфоками (от англ. self-focusing, самофокусирующий) [810-811]. Всем известными полимерными оптическими изделиями с градиентом показателя преломления являются контактные линзы для глаз, имитирующие строение хрусталика - своеобразной природной линзы с самофокусировкой [809].

Чаще всего плавное изменение коэффициента преломления достигается за счет первоначального формирования матрицы заданной формы (сердцевины волокна, в случае ПОВ), последующей диффузии мономера второго компонента для возникновения градиента распределения коэффициента рефракции и полимеризации мономерной части композиции, закрепляющей такое распределение при отверждении после термической обработки [810-812].

В самое последнее время для этой цели были использованы методы и приемы нанотехнологии, когда первоначально сформированная матрица полимера последовательно покрывается десятками слоев наномерной толщины с постепенным уменьшением коэффициента преломления от внутренних слоев к наружным [809].

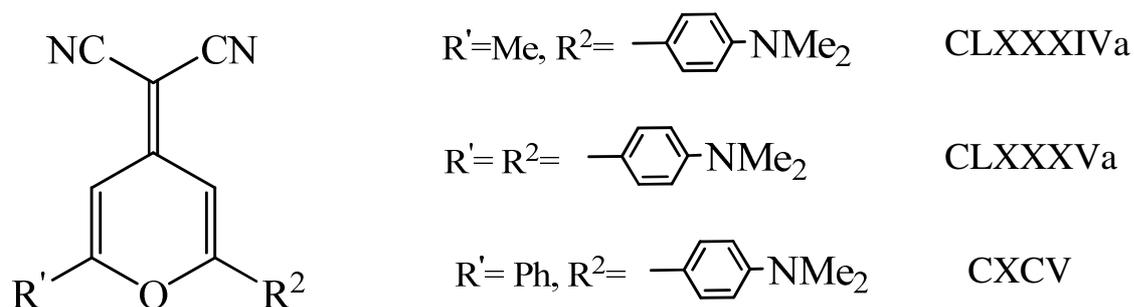
По технологическим соображениям многие полимерные оптические элементы (особенно ПОВ) часто делают не с плавным, а со скачкообразным изменением коэффициента рефракции. В случае ПОВ такой резкий скачок показателя

преломления происходит на границе защитной оболочки и центральной светопроводящей нити.

Чаще всего центральную часть делают из ПММА (RI = 1.4895), а внешнюю - из фторированного ПММА (RI = 1.3500) [807], хотя возможны и другие варианты [804]. Существует и другое технологическое решение - полимерную нить из ПММА подвергают плазменной радиочастотной обработке в присутствии фторсодержащих неорганических соединений с образованием на поверхности тонкой устойчивой пленки фторированного полимера с низким коэффициентом рефракции [806].

Более простое для практических целей решение было найдено в [814]. Оказалось, что формирование внешней оболочки световолокна (с сердцевиной из ПММА) может быть осуществлено и без достаточно резкого скачка коэффициента преломления, например, из смеси ПММА-полибутилметакрилат (ПБМА); при этом сформированное ПОВ достаточно защищено от оптических потерь, связанных с рассеянием и поглощением светового импульса.

С учетом вышеизложенных соображений, а также принимая во внимание технологические особенности изготовления полимерных волокон со ступенчатым градиентом коэффициента рефракции, нам представлялось интересным изучить спектрально-люминесцентные свойства нескольких красителей красного спектрального диапазона на основе 4-дицианометиленпирана в акрилатных мономерах и их смесях, а также в гомо- и сополимерах на их основе. Для работы были взяты ПММА и ПБМА, а также их сополимеры в соотношении ингредиентов, соответственно, 1:1 и 4:1. Оптофизические параметры отобранных красителей были установлены в исходных мономерах, ММА и БМА, а также их смесях заданного состава.



В качестве красителей были использованы (см. выше) моно- и бис-стирильные дериваты CLXXXIVa и CLXXXVa, а также краситель CXCV с 2-фенильной группой:

Для изготовления образцов окрашенных полимеров использовали блочную радикальную полимеризацию растворов красителей ($C = 1 \cdot 10^{-4}$ М/л) в соответствующих мономерах и их смесях с добавлением инициатора - 2,2-азо-бис-изобутиронитрила [796,797]. Полученные данные спектрально-люминесцентных исследований представлены в табл. 63.

Таблица 63. Спектрально-флуоресцентные свойства органолюминофоров CLXXXIVa, CLXXXVa и CXCVa в алкилакрилатах и полимерных составах на их основе.

Вариант состава	Краситель	Мономер			Гомо- или сополимер			T _{ст.} , °C	ε
		$\lambda_{\text{погл. макс}}$, нм	$\lambda_{\text{флуор. макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм	$\lambda_{\text{погл. макс}}$, нм	$\lambda_{\text{флуор. макс}}$, нм	$\Delta\lambda$, нм		
ММА	CLXXXIV a	465	583	118	465	575	110	118	3.3
	CLXXXV a	488	643	155	488	635	147		
	CXCV a	486	645	159	486	637	151		
Смесь ММА-БМА 4:1	CLXXXIV a	465	583	118	465	560	95	100	-
	CLXXXV a	488	645	157	488	625	137		
	CXCV a	487	646	159	487	624	137		
Смесь ММА-БМА 1:1	CLXXXIV a	465	580	115	465	558	93	73	3.0
	CLXXXV a	488	648	160	488	623	135		
	CXCV a	487	650	163	488	622	134		
БМА	CLXXXIV a	465	575	110	465	556	91	30	2.8
	CLXXXV a	488	652	164	488	622	134		
	CXCV a	488	656	168	490	620	130		

Из данных табл. 63 видно, что с ростом концентрации БМА в мономерных составах ММА-БМА стоксово смещение несколько уменьшается для красителя CLXXXIVa, что, по-видимому, связано с тем, что более объемные бутильные группы БМА сильнее экранируют карбонил, приводя к уменьшению сольватационной способности красителя в состоянии возбуждения.

Для двух других красителей введение звеньев БМА не приводит к уменьшению сдвига Стокса, он даже несколько увеличивается вследствие, вероятно, пластифицирующего действия БМА, способствующего разделению абсорбционных

и эмиссионных полос. При сравнении спектральных характеристик взятых красителей в мономерах и полимерах видно, что для каждого случая перехода от жидкого мономера к полимеру отчетливо наблюдается уменьшение стоксова сдвига. По-видимому, происходящее уменьшение торсионной подвижности отдельных участков молекул красителей (стирильного звена в CLXXXIVa и CLXXXVa, арильной группы и стирильного фрагмента в CXCVa) приводит к уменьшению эффекта стабилизации молекул органолюминофоров в состоянии возбуждения.

В целом, спектрально люминесцентные свойства изученных красителей в значительной степени обусловлены внутримолекулярным переносом заряда между электронодонорной диметиламиногруппой и элетроноакцепторным дициано-метиленовым участком [773, 784]. В дополнение к этому, в зависимости от полярности и вязкости окружающей среды, им свойственно находиться в «жесткой» планарной или «скрученной» конформациях, что обусловлено наличием в структуре одной или двух двойных связей, вокруг которых возможно вращение отдельных молекулярных фрагментов.

В силу этого, вполне естественно, что для красителей CLXXXV a и CXCVa, в сравнении с флуорофором CLXXXIVa, наблюдаются сдвиги в красную область спектра как максимумов поглощения, так и максимумов испускания, что обусловлено как более высокой поляризацией молекул, так и затрудненной торсионной подвижностью объемных арильной и диметиламиностирильной группировок. Следует отметить, что для полимерных образцов происходит еще большее уменьшение стоксова сдвига с увеличением содержания длинноцепочечного полимерного компонента, чем в случае перехода MMA-БМА. Подобное явление можно, по-видимому, объяснить тем, что формирование твердой полимерной матрицы сопряжено с дополнительно возникающими стерическими затруднениями, которые мешают сольватации возбужденного состояния флуорофоров молекулами ПМБА [797].

Эксперименты показали, что в полимерных образцах с различным содержанием ингредиентов при увеличении концентрации звеньев ПМБА происходит

постепенное снижение температуры стеклования. Это позволяет считать сополимеры ПММА-ПБМА одними из примеров так называемой «внутренней» пластификации полимерных материалов, при которой изменение потенциального барьера вращения и ослабление притяжения между макромолекулами удается достичь путем изменения химического строения самого полимера. Простейшие случаи внутренней пластификации - это включение в состав гомополимера определенных количеств сополимера или изготовление мономерной композиции в заданной пропорции с последующим отверждением после полимеризации.

Таким образом, положения эмиссионных и абсорбционных полос, изменение сдвигов Стокса обусловлены разнонаправленным действием пластифицирующего влияния алкильных фрагментов ПБМА, одновременно увеличивающего фрагментальную подвижность молекул полимерной матрицы и снижающего сольватирующую способность. Поскольку переход ПММА-ПБМА сопряжен с уменьшением сдвига Стокса, то, по-видимому, для случая твердых полимерных матриц закономерно говорить о преобладании сольватационного фактора.

На основе градиентных акрилатных материалов, допированных наиболее эффективными генерирующими красителями зеленого и красного свечения, нами были получены и опробованы твердотельные полимерные лазерные активные элементы с хорошими характеристиками лазерной активности и высоким (до $1 \cdot 10^7$ импульсов) ресурсом работы [150]. Оптические волоконные световоды нашего изготовления передавались в ряд научно-исследовательских организаций и являлись конструкционными элементами новых типов оптоэлектронных установок и устройств. Так, они были использованы, вкупе с некоторыми красителями, при конструировании электромагнитного калориметра для ядерных исследований [815], применялись в устройствах для дистанционного светового облучения биологических объектов, диагностики и лечения труднодоступных тканей и органов (лапароскопические исследования, терапевтическая диагностика и лечение пищевода, гортани, прямой кишки) [816,817]. С использованием наших оптоволокон в МИЭТ (г. Зеленоград) был создан лазерный трансмиссионный оптический томограф для биомедицинских исследований [818].

9. Поиск и исследование свойств новых жидкостных органических теплоносителей для световой, электронной и лазерной техники.

9.1. Поиск органических и элементоорганических соединений, пригодных в качестве хладагентов для световых и лазерных устройств.

Интенсивное развитие современных наукоемких технологий, связанное, в том числе, с все расширяющимся диапазоном использования оптических квантовых генераторов (лазеров), других оптоэлектронных и световых приборов и установок, делает чрезвычайно актуальным вопрос охлаждения активных, чаще всего сильно нагреваемых, конструкционных компонентов этих устройств, особенно экранов широкоформатных проекционных телевизоров, линз инфракрасных прожекторов и активных элементов лазеров.

Среди различных существующих способов охлаждения (контактные, газовые, жидкостные), по эффективности теплоотвода и конструкционному оформлению, предпочтение отдается отводу тепла с помощью жидких теплоносителей, причем чаще всего в автономном исполнении, позволяющем работать и в полевых условиях.

Эффективность отвода тепла от охлаждаемого конструкционного элемента обычно характеризуют коэффициентом теплоотвода α . При жидкостном способе охлаждения, по данным [819], $\alpha > 10^4$ Вт/м²*град, что несравнимо с воздушным способом теплоотвода ($\alpha = 100-150$ Вт/м²*град). Даже при использовании так называемого «вихревого» воздушного охлаждения [820] величина α достигает лишь 350-550 Вт/м²*град.

Выбор охлаждающей жидкости (ОЖ) для оптических приборов и установок сопряжен с рядом существенных ограничительных условий, поэтому большинство теплоносителей, уже имеющих в арсенале теплотехники и используемых для охлаждения других изделий и конструкций (гидравлические жидкости, трансформаторные масла, теплоносители для атомных реакторов, турбинные хладагенты и т.д.) для этих целей непригодны (см., например, [821-825]).

Особая сложность подбора ОЖ для оптических устройств заключается в том, что хладагент должен обладать высокой оптической прозрачностью в области

накачки активного элемента, обеспечивать длительную работоспособность конструкции в возможно более широком интервале температур (желательно от -60°C до $+220^{\circ}\text{C}$) в условиях мощного светового потока, иметь малую зависимость вязкости от температуры для возможности прокачки теплоносителя через контур охлаждения даже при минусовых температурах, возможно более низкую коррозионную активность к конструкционным элементам тракта охлаждения. Одними из важных требований являются также пожаро- и взрывобезопасность хладагента в период эксплуатации, возможно наиболее благоприятные токсикологические показатели, хорошо воспроизводимые и не ухудшающиеся при эксплуатации устройства. Кроме того, теплоноситель должен быть инертен к материалам прокладок и соединительных муфт изделия. В случае использования в качестве теплоносителя синтетического продукта, должна быть необходимая сырьевая база, достаточно простая технологическая схема получения целевого соединения, возможность длительного (5-10 лет) хранения на складе без ухудшения заданных характеристик. Для отработанного теплоносителя должна быть разработана схема его регенерации или экологически чистой утилизации.

В иностранной литературе по вопросам разработки новых типов теплоносителей (особенно для лазерной техники) наблюдается практически полное информационное молчание, а в отдельных публикациях по этой тематике использованные типы охлаждающих жидкостей не отличаются особой новизной или оригинальностью (мы их рассмотрим далее по ходу изложения).

К моменту начала отечественных исследований в области жидкостных теплоносителей для лазерной техники было известно о применении в этих целях растворов неорганических солей [104], водных растворов низших алифатических спиртов [103], полисилоксанов [826, 827], фторсодержащих соединений [828-830], смесей гликолей и их эфиров с водой [831-833].

Анализ свойств указанных теплоносителей показал, что, например, растворы неорганических солей имеют достаточно низкие температуры кипения, к тому же, их использование резко сужает набор подходящих конструкционных материалов для тракта охлаждения лазеров ввиду их высокой коррозионной активности.

Теплоносители на водно-спиртовой основе пожаро - и взрывоопасны даже при комнатной температуре, недостаточен также рабочий эксплуатационный интервал. Полисилоксановые жидкости, в том числе применяемые за рубежом, достаточно пожаробезопасны, но отличаются большей вязкостью и недостаточно стойки к световому облучению.

Безопасные в смысле возгорания, низкотоксичные фторсодержащие теплоносители (например, жидкость FC-104 для лазеров с ламповой накачкой, входящих в состав целеуказателей и дальномеров ВВС США [106]), характеризуются большим удельным весом при недостаточно высокой теплоемкости и теплопроводности, а также крайне чувствительны к чистоте тракта охлаждения [824, 828-830, 834].

Пожаро - и взрывобезопасные водно-гликолевые и водно-глицериновые растворы, применяемые в США, склонны к окислению при фотооблучении, коррозионно более активны в отсутствие ингибиторов, чем другие описанные выше теплоносители и имеют повышенную вязкость в области низких температур.

В результате комплексного анализа свойств и, в ряде случаев, экспериментальной проверки образцов известных жидкостных теплоносителей, нами был сделан вывод о необходимости последовательного изучения физико-химических свойств различных классов органических жидких соединений с целью выбора наиболее перспективных из них в качестве теплоносителей для лазерных и светотехнических устройств.

Анализ свойств систем на основе предельных углеводородов (алканов) показал возможность снижения температуры плавления, вязкости и токсичности составов при сохранении их выгодных для эксплуатации теплофизических характеристик при использовании смесей алканов C_nH_{2n+2} ($n > 7$) с одноатомными спиртами RON , где R-алкил (этил, пропил, изопропил, бутил, β -хлорэтил и др.). В результате проведенных исследований вязкостно-температурных и токсикологических свойств этих композиций был отобран состав жидкостного теплоносителя, содержащий октан и бутиловый спирт. Его преимуществами являются низкие температура замерзания ($< -60^\circ\text{C}$) и вязкость ($17 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 20°C), незначительно

увеличивающаяся при пониженных температурах, что делает возможным работу лазера в полевых условиях. На его основе был разработан теплоноситель типа ВМ-СХЖ 8А, относящийся к 4 классу опасности по ГОСТ 12.1.007 [835-839]. В последнее время появилось патентное сообщение о возможности расширения температурного режима эксплуатации этого хладагента и увеличения ресурса работы лазера за счет уточнения его композиционного состава [840].

Фосфорорганические жидкостные соединения.

Среди этих веществ внимание исследователей было привлечено, в первую очередь, к полным эфирам фосфорной $(RO)_3PO$ и диалкилалкилфосфоновых $R'P(O)(OR)_2$ кислот, где R и R'-низшие алкильные радикалы. Эти соединения широко применяются в качестве функциональных добавок для модификации полимеров (пластификаторы, пламягасящие вещества, антипирены), флотореагентов и экстрагентов радиоактивных элементов. Известно и их применение в качестве теплоносителей [106, 822, 841]. По литературным данным, эти соединения отличаются высокой термостойкостью, широким диапазоном жидкого агрегатного состояния, большой химической инертностью, фото- и радиационной устойчивостью. Низшие члены ряда этих веществ – маловязкие прозрачные жидкости [842, 843] со сравнительно малой токсичностью [839, 844, 845]. При детальном изучении токсикологических характеристик образцов таких соединений, изготовленных по разным технологиям, в том числе препараты отечественных и зарубежных фирм, было установлено, что они сильно отличаются по параметрам вредного воздействия на организм.

Известно [845, 846], что токсическое воздействие на организм фосфорорганических соединений обычно связано с угнетением специфического фермента - холинэстеразы (ХЭ), поэтому определение ее активности до и после воздействия ингибитора дает возможность оценить степень его токсичности и помочь при выработке санитарно-гигиенических рекомендаций при работе с ним; по снижению активности ХЭ в сыворотке крови можно диагностировать отравление фосфорсодержащим соединением.

В организме человека имеется два типа холинэстераз. В соответствии с субстратной специфичностью выделяют истинную ХЭ или ацетилхолинэстеразу (АХЭ), гидролизующую ацетил- β -метилхолин, и псевдохолинэстеразу или бутирилхолинэстеразу (БуХЭ); гидролизующую бутирилхолин. АХЭ локализуется, преимущественно, в области концевых платинок поперечно-полосатых мышц, синаптической области нейронов и эритроцитах. БуХЭ представлена, в основном, в гладких мышцах, внесинаптических областях других органов и сыворотке крови [846]. В литературе имеются данные по угнетению холинэстераз средними фосфатами и фосфонатами [845, 847-850]. К сожалению, результаты, полученные в различных лабораториях, довольно противоречивы и нуждались в практическом пересмотре и экспериментальной проверке.

Мы обратили внимание на работу [851], в которой на примере ингибирования АХЭ некоторыми триалкилфосфатами была экспериментально подтверждена ранее высказанная в [852] гипотеза, суть которой заключается в том, что фосфорорганические ингибиторы холинэстераз, содержащие в своем составе диалкилфосфорильный фрагмент, могут в качестве примеси содержать эфиры пирофосфорной (ТАПФ) $(RO)_2P(O)-O-P(O)(OR)_2$ или диалкилалкилпирофосфоновых (ДААПФ) кислот $R'(RO)P(O)-O-P(O)(OR)R'$, являющиеся сильными ингибиторами ХЭ [845, 850]. Причиной появления следовых количеств этих соединений может служить перегонка исследуемых веществ при атмосферном давлении, при которой возможна, например, реакция триалкилфосфата с диалкилфосфатом, образующимся при его частичном гидролизе [853] по реакции :



наличие примесей ТАПФ в исходном фосфорилхлориде. На взаимодействии последнего (или соответствующего хлорангидрида алкилфосфоновой кислоты) с водой и спиртом основана патентная рекомендация [854] по получению органических пирофосфатов и пирофосфонатов.

Нами была экспериментально подтверждены результаты работы [851] на ряде полных эфиров фосфорной и алкилфосфоновых кислот (см., например, [855]), поэтому в настоящее время можно считать установленным, что противоречивые

результаты, полученные различными группами исследователей по оценке ингибирующего влияния этих соединений на ХЭ, объяснятся наличием в исследуемых препаратах микроколичеств соответствующего ТАПФ, которые обнаружить обычными методами (УФ и ИК спектроскопия, ЯМР, элементный анализ) не удастся. Для проверки этого предположения мы получали образцы этих соединений, заведомо не содержащие примеси пирофосфатов или пирофосфонатов, и установили, что для многих из этих ингибирования фермента не происходит ($I_{50} \gg 1 \cdot 10^{-2}$ М; I_{50} -молярная концентрация ингибитора, вызывающая 50 % угнетение активности БуХЭ). Однако, некоторые образцы изученных фосфорных эфиров, особенно с более удлиненным, разветвленным или циклическим радикалом, а также подвергнутые длительной термической обработке, отличаются повышенной антихолинэстеразной активностью. Различия в антихолинэстеразной активности триалкилфосфатов различных производителей было отмечено также, например, в работе [856].

Для количественного определения содержания пирофосфатов или пирофосфонатов в средних эфирах фосфорной или, соответственно, алкилфосфоновых кислот мы строили кривые зависимости процента угнетения БуХЭ испытуемой жидкостью при различном содержании в ней пирофосфорильного соединения. Для определения активности БуХЭ был использован метод [857] в модификации [850] (см. экспериментальную часть). Пирофосфаты и пирофосфонаты получали в соответствии с указаниями работ [854, 862].

Результаты исследования антихолинэстеразной активности изученных типов фосфорорганических соединений (ФОС) давали возможность как первичного отбора жидких ФОС, практически не угнетающих БуХЭ ($I_{50} \gg 1 \cdot 10^{-2}$ М), так и контроля в них возможных примесей пирофосфорильных соединений при наработке опытных партий или промышленном выпуске отобранных ФОС.

По-видимому, в свете данных, полученных нами о присутствии в некоторых образцах изученных ФОС микроколичеств сильнотоксичных и угнетающих ХЭ пирофосфорильных соединений, подлежат критическому пересмотру результаты,

приводимые в ряде работ по токсическому воздействию триалкилфосфатов и диалкилалкилфосфонатов на живой организм [858-861], особенно, если они получены при работе с образцами, очищенными перегонкой при атмосферном давлении [859, 860]. Результаты изучения антихолинэстеразной активности нескольких типов триалкилфосфатов и фосфонатов представлены в табл. 64.

Таблица 64. Сравнительная ферментативная активность триалкилфосфатов и диалкилалкилфосфонатов по БУХЭ (1 час, 25°C).

Эфиры кислот фосфора (V)	I ₅₀ , М/л	Эфиры кислот фосфора (V)	I ₅₀ , М/л
(MeO) ₃ PO	>1*10 ⁻²	(EtO) ₂ (ClC ₂ H ₄ O)PO	1,8*10 ⁻³
(EtO) ₃ PO*	>1*10 ⁻²	(EtO) ₂ (cyclo-C ₆ H ₁₁ O)PO	1,4*10 ⁻⁴
(PrO) ₃ PO	>1*10 ⁻²	(EtO) ₂ (MeOC ₂ H ₄ O)PO	7,1*10 ⁻⁵
(MeO) ₂ (EtO)PO	5*10 ⁻²	(PrO) ₂ (i-PrO)PO	4,6*10 ⁻³
(MeO) ₂ (PrO)PO	>1*10 ⁻²	(EtO) ₂ (HexO)PO	3,6*10 ⁻⁶
(MeO) ₂ (BuO)PO	3,8*10 ⁻²	Me-P(O)(OMe) ₂	>1*10 ⁻²
(EtO) ₂ (MeO)PO	6,7*10 ⁻³	Me-P(O)(OEt) ₂	>1*10 ⁻²
(EtO) ₂ (PrO)PO	2,6*10 ⁻²	Et-P(O)(OEt) ₂	>1*10 ⁻²
(EtO) ₂ (i-PrO)PO	3,7*10 ⁻⁴	Pr-P(O)(OPr) ₂	>1*10 ⁻²
(EtO) ₂ (BuO)PO	1,2*10 ⁻²	Pr-P(O)(OMe) ₂	>1*10 ⁻²
(EtO) ₂ (i-BuO)PO	3,3*10 ⁻⁴	i-Pr-P(O)(OEt) ₂	>1*10 ⁻²
(EtO) ₂ (AmO)PO	4,0*10 ⁻⁴	Pr-P(O)(OPr) ₂	7,7*10 ⁻³
(EtO) ₂ (OctO)PO	3,7*10 ⁻⁶	Bu-P(O)(OBu) ₂	5,1*10 ⁻⁴

*В образцах (EtO)₃PO по ТУ 6-09-87-70, фирмы «Fluka» марки «Pract.», то же марки «Purum», отечественном образце после термостатирования при 180°C 48 часов были обнаружены следующие количества пирофосфата, соответственно (М): 3*10⁻⁷; 3,7*10⁻⁶; 4,4*10⁻⁶; 9,7*10⁻⁵ [855].

Из данных табл. 64 следует, что низшие симметричные триалкилфосфаты и большинство исследованных диалкилалкилфосфонатов практически не обладают способностью ингибировать активность БУХЭ. В ряду диэтилалкилфосфатов (EtO)₂(RO)PO наблюдаются определенные закономерности, связанные с природой алкильного заместителя у атома фосфора. Так, соединения с алкильным радикалом изо-строения, более активно ингибируют ХЭ, чем их аналоги с н-алкильным заместителем. С увеличением длины алкильного радикала происходит постепенное усиление антихолинэстеразной активности, причем она максимальна у соединения

с 8 углеродными атомами. Сходные результаты (с использованием АХЭ) были получены в работе [847] (рис. 92).

Поскольку соединения с различным типом радикала R мало отличаются по электронной структуре, можно предположить, что основную роль во взаимодействии фермент-ингибитор могут играть гидрофобные взаимодействия, усиление роли которых, действительно, может происходить при укрупнении радикала. Влияние заместителей при атоме фосфора на гидрофобность молекулы мы охарактеризовали величинами R_m , определенными методом ТСХ и линейно связанными с изменением свободной энергии при переходе из мобильной фазы в стационарную.

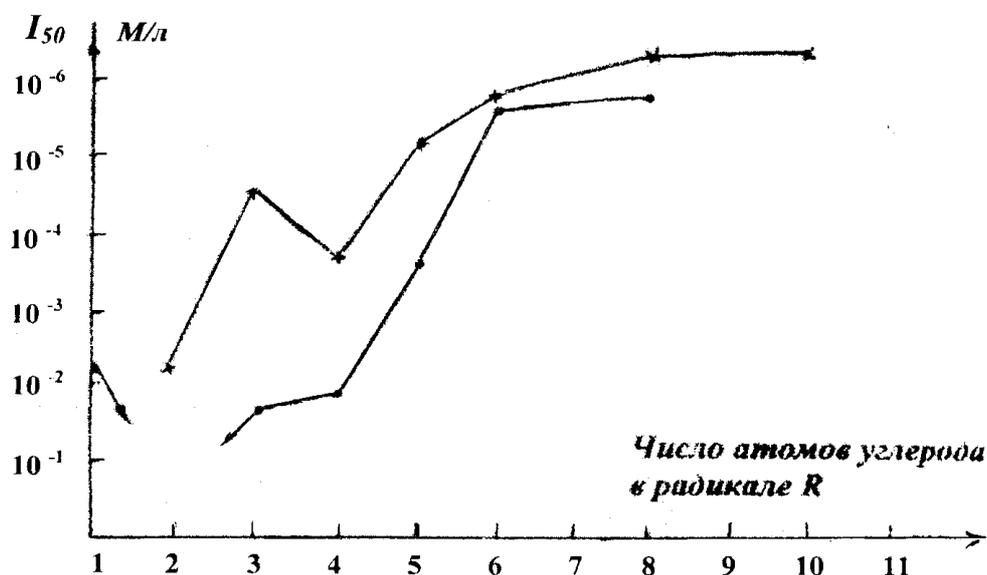


Рис. 92. Зависимость I_{50} от длины цепи радикала в диэтилалкилфосфатах $(EtO)_2(RO)PO$ с использованием БуХЭ. Данные [847]: +, наши данные: ●.

В применении к сорбции молекул ингибитора на активной поверхности фермента величины R_m , найденные по формуле $R_m = \lg(1/R_f - 1)$, характеризуют распределение ФОС между водой и соответствующими гидрофобными участками активной поверхности фермента, то есть, чем больше R_m , тем меньше концентрация вещества в сорбционном слое.

Однако, данные тонкослойного хроматографирования на «Силуфоле» в нескольких элюирующих системах (см. [87, 88, 90]) не подтвердили особой роли гидрофобных взаимодействий, поскольку была установлена линейная зависимость

между величинами R_m и суммой констант Кабачника $\Sigma\sigma^*$ с отрицательным тангенсом угла наклона. При этом при увеличении эффективного положительного заряда на атоме фосфора увеличиваются и величины I_{50} , что согласуется с преимущественным влиянием ион-дипольного взаимодействия между фосфорильной группой и анионным участком фермента.

При дальнейшем исследовании вязкостно-температурных, коррозионных, и токсикологических и других, необходимых для жидкостных теплоносителей (ЖТ), характеристик на основе триалкилфосфатов и диалкилалкилфосфонатов были отобраны несколько соединений типа АМ, пригодных в качестве теплоносителей для лазерной техники и освоен их выпуск [106].

В процессе работы по организации их производства были решены и некоторые прикладные задачи: разработана методика уничтожения отходов производства и отработанных ЖТ в сжигательной печи вихревого типа после предварительной щелочной обработки утилизируемых остатков, предложен экспрессный метод обнаружения триалкилфосфатов в сточных водах химических производств [863].

Эфиры угольной кислоты.

Внимание различных исследовательских групп при поиске перспективных ЖТ было привлечено также к эфирам угольной кислоты - диалкил - и алкиленкарбонатам. Эти вещества широко применяются в качестве растворителей полимерных материалов в химической и текстильной промышленности; как исходные соединения при синтезе мономеров, полимеров и пластификаторов, как адсорбенты компонентов природных и синтетических газов, в качестве осушителей газообразного формальдегида, катализаторов и т. д. [864-868]. Известно их использование в качестве компонента жидких теплоносителей [869].

При детальном рассмотрении и проверке физико-химических характеристик наибольший интерес представлял циклический карбонат - 1,2-пропиленгликолевый эфир угольной кислоты (ПГК). Он представляет собой подвижную бесцветную жидкость, имеющую большой диапазон жидкого состояния, малую вязкость, хорошую сольватирующую способность, высокие температуры вспышки и самовоспламенения. Очень ценным является то, что для этого продукта имеется

хорошая сырьевая база и разработаны достаточно эффективные способы его синтеза из α -окисей гликолей и углекислого газа. В качестве растворителя для лазерной техники он хорошо известен [870-873].

Отечественными учеными на базе эфиров угольной кислоты были сделаны ряд композиционных составов типа ПМ, пригодных для жидкостного охлаждения лазеров [106,837]. Например, был предложен [874] состав фильтрующей жидкости (ФЛЖ), представляющий собой раствор родамина 6Ж в пропиленгликолькарбонате (ПГК) в концентрации $2,3 \cdot 10^{-4}$ - $1,3 \cdot 10^{-3}$ М/л.

Все виды ФЛЖ, помимо фильтрации излучения накачки, обеспечивают трансформацию (переизлучение) вредной части излучения ламп в область накачки активной среды. С помощью ФЛЖ указанного в [874] типа происходит дополнительная накачка 2 основной полосы поглощения ионов неодима Nd^{2+} вблизи $\lambda = 580$ нм. Предложенный состав ФЛЖ позволяет повысить ресурс работы ФЛЖ в лазере до 25 МДж/л за счет повышения фотостойкости композиции в 8-10 раз, в сравнении с прототипом [875] (раствор борфторида родамина 6Ж в смеси этиленгликоль-вода, 1:1), а эффективность флуоресцирующего состава довести до 60-82 %. Это дает возможность длительной эксплуатации состава теплоносителя в лазере без его замены или усложнения конструкционного оформления системы охлаждения.

Состав ФЛЖ, предложенный в [618], предназначен для лазеров на неодимовом стекле и совмещает функции охлаждения лазерного устройств и переизлучения коротковолновой части излучения накачки в первую основную полосу поглощения (λ вблизи 525 нм) активного элемента. Флуоресцентная композиция представляет собой раствор люминесцирующего в зеленой области спектра Кумарина-7 в 1,2-пропиленгликолькарбонате (ПГК) в концентрации $2 \cdot 10^{-4}$ - $1 \cdot 10^{-2}$ М/л и фотостабилизатора - Диацетама-5 (2,2,6,6-тетраметилпиперидиламида 2,2,6,6-тетраметилпиперидиламинопропионовой кислоты) в том же интервале концентраций. Введение Диацетама-5 не ухудшало люминесцентных характеристик ФЛЖ, но значительно увеличивало ресурс его работы (примерно на порядок), в сравнении с прототипом ФЛЖ на основе этанольного раствора

Кумарина-7 [620]. Специально отмечена уникальность фотостабилизирующей добавки, поскольку сравнительные испытания аналогичных составов ФЛЖ с добавлением ферроцена, ионола, ацетама-88 в указанных концентрациях не только не приводила к увеличению ресурса работы лазера, но и ухудшало спектральные характеристики ФЛЖ. Использование Диацетама-5 в составах с другими теплоносителями также не приводило к положительному эффекту. Изобретение позволяет значительно увеличить срок службы используемых лазерных приборов и установок без замены люминесцирующего жидкостного фильтра при сохранении эффективности ФЛЖ. На основе некоторых типов органических карбонатов созданы несколько видов жидкостных теплоносителей различного композиционного состава и освоен их промышленный выпуск [106].

Составы теплоносителей на основе органических производных кремния.

На следующем этапе поиска органических теплоносителей для лазерной техники мы обратились к возможным вариантам использования для этих целей различных типов кремнийорганических соединений. Обращение к этим веществам было не случайным. Среди подобных соединений достаточно много бесцветных жидкостей без запаха, которые малотоксичны, характеризуются гидрофобностью, низкой температурой застывания, высокой сжимаемостью, химической инертностью, малым изменением вязкости с температурой, высокой термической, термоокислительной и фотостабильностью; многие вещества являются хорошими диэлектриками. По этим причинам кремнийорганические соединения находят широкое применение в промышленности в качестве гидравлических жидкостей и теплоносителей, пеногасителей, гидрофобизаторов, смазочных масел и консистентных смазок, способных работать в интервале температур от - 100 до 250 °С [823, 824, 876-878].

Отбор соединений, проведенный нами по комплексу параметров (спектральные и вязкостно-температурные характеристики, фото- и термостойкость, токсичность, сырьевая база и др.) на основании данных научно-технической литературы и собственных экспериментов, позволил нам остановиться на диметилди(алкилокси)-силанах $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OR})_2$, где $\text{R} = \text{Am}, \text{Hex}, \text{i-Am}$.

В этой группе соединений наибольший интерес представляет диметил-ди(изоамилокси)силан (ДМДИОС). По целому ряду характеристик он подходит в качестве теплоносителя для лазерной техники и заметно превосходит по некоторым параметрам практически используемые в лазерах в качестве ЖТ воду, растворы нитрита натрия в воде, смеси этиленгликоля с водой, водно-спиртовые и алкан-спиртовые композиции, полисилоксаны различных типов.

Применение в специальных системах охлаждения воды, во многих отношениях идеального теплоносителя, сильно ограничено довольно узким интервалом жидкого состояния. Спиртовые водные растворы и смеси спирт-алкан в указанных целях малопригодны ввиду их высокой пожаро- и взрывоопасности. Смеси этиленгликоля с водой при воздействии мощного светового излучения прогрессивно увеличивают кислотность, что делает практически невозможным их применение в качестве ЖТ в реальных системах охлаждения; существенна также их токсичность. Водные солевые растворы проявляют сильную коррозионную активность в отношении материалов охлаждающего контура лазеров. Недостатком испытанных полисилоксановых жидкостей является довольно значительное пенообразование, особенно заметное при прокачке жидкостей. Часть из них характеризуется повышенной вязкостью, некоторые из этих жидкостей отличаются значительной проникающей способностью через герметизирующие материалы соединительных узлов и муфт, что затрудняет эксплуатацию ЖТ на их основе. Применение ДМДИОС позволило решить задачу создания практически нетоксичного ЖТ с малой коррозионной активностью [107] (см. табл. 65)

Таблица 65. Скорость коррозии (мм в год) алюминия и цинка в различных типах жидкостных теплоносителей [107].

Теплоноситель	Металл	
	Алюминий	Сталь X18H10T
Раствор NaNO_2 в воде (6%)	$<1 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 10^{-3}$
Смесь этиленгликоль-вода, 53:47 об. %	$8 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2}$
ДМДИОС	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,1 \cdot 10^{-3}$

Проверка работоспособности ДМДИОС была осуществлена по нетрадиционной методике путем размещения ее в цилиндрической кварцевой кювете с импульсной лампой накачки, расположенной по оси кюветы. Применяли импульсные лампы ИФП 800 и ИСП 3000-2. В процессе испытания осуществляли контроль спектров пропускания жидкости в длинноволновой, ультрафиолетовой, видимой и ближней ИК частях спектра и нагарообразование или формирование сажевых частиц на элементах системы охлаждения или баллоне лампы. Так, например, при подаче на ДМДИОС удельной нагрузки 10 МДж/л (лампа ИСП 3000-2, энергия разряда лампы $W=3$ КДж, частота повторения импульса 0,1 Гц, длительность вспышки 0,2 мс) спектры пропускания в области длин волн 280-800 нм не изменились, не были обнаружены и нагары на лампе и других элементах охлаждающего контура. Высокая фотостабильность ДМДИОС сочетается с практическим отсутствием токсического воздействия на организм - $LD_{50} = 15-16$ г/кг (мыши, крысы), $ПДК_{\text{раб. зоны}} > 10$ мг/м³ (IV класс опасности).

Применение ДМДИОС в качестве теплоносителя для лазерной техники (типа РМ) защищены патентом РФ [107]; на его основе были разработаны как фильтрующие композиционные составы (ФХЖ), о которых уже упоминалось в разделе 1 (например, [108, 111]), так и некоторые типы ФЛЖ для лазеров и ИЖТ для световых приборов и телевизионной техники [106].

Так, например, были предложены [879] составы ФЛЖ на основе ДМДИОС и нескольких других диметилдиалкоксисиланов $Me_2Si(OR)_2$, где R - нормальные или разветвленные алкилы C_1-C_6 с использованием НБИ (1,8-нафтоилен [1',2']бензимидазола) в концентрации $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ М/л. С помощью таких ФЛЖ происходит дополнительная накачка первой основной полосы поглощения ионов неодима Nd^{3+} (вблизи 530 нм) за счет трансформации (переизлучения) УФ части излучения ламп накачки, поглощенной люминофором, в область полосы поглощения активного элемента.

В отличие от прототипа (раствор 3-метоксибензантрона в монометиловом эфире диэтиленгликоля), предложенные составы ФЛЖ практически нетоксичны. На ряде примеров показано, что, при сохранении фотостабильности ФЛЖ и эффективности

преобразования излучения накачки, значительно снижена коррозионная активность ФЛЖ (для алюминия скорость коррозии уменьшена с 14 до 0,5 мкм в год; для цинка – от 12 до 1 мкм в год) относительно прототипа. Применение подобных ФЛЖ, кроме обеспечения значительного роста КПД лазера и снижения порога генерации позволяет улучшить массогабаритные характеристики лазерных приборов и установок.

Нами была разработана технология синтеза особо качественного (с высокой степенью оптической прозрачности) ДМДИОС и некоторых аналогов с высоким выходом целевого соединения (>90%) и освоено их производство [106]. На их основе были разработаны несколько видов ЖТ (в том числе фильтрующие и люминесцирующие) типа РМ.

Отметим, что в поле нашего внимания попадали и другие элементарноорганические соединения - тетраалкилсиланы SiR_4 , тетраалкилгерманы GeR_4 , некоторые органические производные индия. Сделанные на их основе опытные образцы ЖТ типа РМ, ЦМ и ИМ имели хорошие теплофизические характеристики, низкие показатели вязкости, в том числе и при пониженных температурах, малую токсичность (на уровне IV класса), а также отличались высокой термо- и фотоустойчивостью [823, 876-878, 880-882]. Однако, ограниченность сырьевой базы (случай германий- и индийорганических соединений), высокая себестоимость и сложность производства (магнийорганических синтез) не позволили рекомендовать эти типы ЖТ для практического применения в лазерах с жидкостным охлаждением.

Тем не менее, в ходе исследования указанных выше соединений были решены некоторые проблемы прикладного характера, позволившие использовать эти соединения для других целей в лазерных и оптических исследованиях. Так, в ходе синтеза и наработки опытных образцов тетраалкилгерманов был разработан состав универсального проявителя для тонкослойной хроматографии германий-органических соединений [883]. Известно применение в аналитической химии германия триоксифлуоронов [884], основанные на образовании окрашенных хелатов. По данным [885], введение в ксантеновое кольцо этих соединений атомов

брома в непосредственной близости от циклообразующей орто-оксикарбонильной группировки значительно улучшает их аналитические свойства. Предложенный способ проявления хроматограмм германийорганических соединений заключается в последовательном опрыскивании пластинок после развития хроматограмм спиртовым раствором 4,5-дибром-2,3,7-триокси-9-фенил-6-флуорона (СХСVI) (192 мг в 100 мл C_2H_5OH) и смесью хлорной и серной кислот (4 мл конц. H_2SO_4 и 8 мл 42% $HClO_4$ в 100 мл воды). После проявления пластинки на фиолетово-красном фоне отчетливо видны пятна ярко-желтого цвета, компактность которых позволяет точно рассчитывать величины R_f . Обнаруживаемый минимум 1 мкг. Проявитель опробован нами для визуализации пятен различных типов германийорганических соединений при ТСХ на нескольких типах пластинок.

9.2. Изучение физико-химических свойств органических теплоносителей, фильтрующих и люминесцирующих составов на их основе для жидкостного охлаждения оптоэлектронных приборов и установок.

Поиск органических веществ, пригодных в качестве основы жидкостных теплоносителей (ЖТ) для лазеров, привел нас к выводу о перспективности ряда ранее не использованных соединений. Вполне приемлемы и доступны для промышленного производства, обеспечивающего оптическое качество жидкостей, оказались ЖТ на основе алканоспиртовых композиций- ЖТ типа СХЖ, эфиров фосфорной и алкилфосфоновых кислот (ЖТ типа АМ), диалкил- и алкилен-карбонатов (ЖТ типа РМ). В табл. 66 приведены теплофизические характеристики: плотность ρ , изобарная теплоемкость C_p и теплопроводность λ (при нормальных условиях); температуры замерзания $T_{зам.}$, кипения $T_{кип.}$ и вспышки $T_{всп.}$, кинематическая вязкость ν при комнатной и пониженной температуре (- 50 °С) различных типов и марок промышленно выпускаемых отечественных ЖТ [106, 835, 837].

Как видно из табл. 66, жидкости типа ПМ обладают наибольшей плотностью, теплопроводностью, температурой вспышки и характеризуются наибольшим интервалом существования жидкой фазы: разностью температур кипения и замерзания.

Таблица 66. Сравнительные теплофизические характеристики отечественных жидкостных теплоносителей (ЖТ).

Вид ЖТ	Марка теплоносителя	ρ^* , г/см ³	C_p^* , Дж/г*К	λ^* , Дж/м*К	$T_{зам.}$, °С	$T_{кип.}$, °С	$T_{всп.}$, °С	$\nu_{кин.}$, мм ² /с	
								20°С	-50°С
ВМ	СХЖ 8А	0,78	1,97	0,16	<-60	120	36	0,8	11,0
АМ	ОЖ АМ2-ООР ФХЖ АМ2-13Н ФЛЖ АМ2-9Н2	1,07	1,72	0,18	<-60	217	105	1,3	13,0
РМ	ОЖ 1ЭО-1 ФХЖ РМ11-112Н ФЛЖ РМ11-9Н2	0,85	2,90	0,12	<-60	225	85	1,0	12,0
ПМ	ОЭ ПМ1-ООР ФЛЖ 20-1 ИЖТ ПМ1-4 ИЖТ ПМ1-6	1,20	1,65	0,21	<-60	240	125	2,3	40,1

*Значения при нормальных условиях.

Вместе с тем, жидкости ПМ более вязки, чем все другие ЖТ; несколько сдерживает их использование и усиление газовыделения при более мощных световых потоках. Важный для практики фактор-изменение вязкости в диапазоне температур от -50°С до комнатной, составляющее 10-20 раз для всех ЖТ, ниже всего для жидкостей типа АМ, а теплоемкость выше для жидкостей РМ. Наименее вязки среди рассмотренных ЖТ жидкости типа ВМ и РМ, хотя им присуща наименьшая температура вспышки. Несмотря на это, значения $T_{всп.}$ большинства рассмотренных ЖТ достаточно высоки, чтобы обеспечить их взрывоопасность в обычных условиях эксплуатации. Ниже в табл. 67 приведены спектральные и эксплуатационные характеристики различных видов и марок промышленно выпускаемых ЖТ [106, 835, 837].

Как видно из табл. 67, охлаждающие жидкости ОЖ прозрачны в видимой и ближних УФ и ИК областях спектра, перекрывающих диапазоны накачки наиболее употребляемых твердотельных (в том числе неодимовых, рубиновых и сапфир-титановых) лазеров. Фильтроохлаждающие жидкости (ФХЖ) прозрачны только в видимой и ближней ИК областях длин волн. В то время, как они, аналогично жидкостям вида ОЖ, не поглощают излучение ламп накачки в области поглощения большинства активных сред, ФХЖ обеспечивают фильтрацию (поглощение) вредной УФ части излучения ламп.

Таблица 67. Спектральные и эксплуатационные сравнительные характеристики нескольких типов ЖТ.

Вид ЖТ	Марка ЖТ	Длина волны, нм			Режим эксплуатации	
		Пропускание	Поглощение	Переизлучение	Плотность энергии (мощности) накачки, W/S (P/S), Дж/см ² (Вт/см ²)	Ресурс N _{уд.} , МДж/л
Импульсный режим накачки						
ОЖ	ОЖ АМ2-00Р	300-1500	<220	-	3 25	200 10
	ОЖ 1-ЭО-1	300-1500	<220	-	3	50
	ОЖ ПМ1-00Р	300-1500	<220	-	3 25	80 3
ФХЖ	ФХЖ АМ2-13Н	420-1500	<360	-	25	10
	СХЖ 8А	420-1800	<370	-	5 (300)	10 100
	ФХЖ РМ11-12Н	420-1500	<360	-	5	50
ФЛЖ	ФЛЖ АМ2-9Н2	450-1500	<400	480-540	5	50
	ФЛЖ РМ11-9Н2	450-1500	<400	480-540	5	20
	ФЛЖ 2О-1	580-1500	<550	560-600	5	45
Непрерывный режим облучения						
ИЖТ	ИЖТ ПМ1-4	900-1500	<760	-	(0,7)	850* (150°С)

*Без прокачки жидкости

Примечания к табл 67: 1. Ресурс ЖТ характеризуется удельной нагрузкой на жидкость $N_{уд.} = mW/V$, где m – общее количество импульсов разряда лампы накачки; W – энергия вспышки лампы; V – объем ЖТ в системе. 2. P – мощность лампы накачки; S – площадь внешней поверхности ламп; τ – длительность вспышки.

Для этого в их состав вводятся описанные выше высокостабильные красители – абсорбенты УФ излучения. Фильтрующие свойства рассмотренных ФХЖ близки друг к другу, хотя СХЖ 8А имеет более длинноволновую границу пропускания в ближней ИК области спектра.

Спектры поглощения и флуоресценции некоторых люминофоров в составах ФЛЖ представлены на рис. 93.

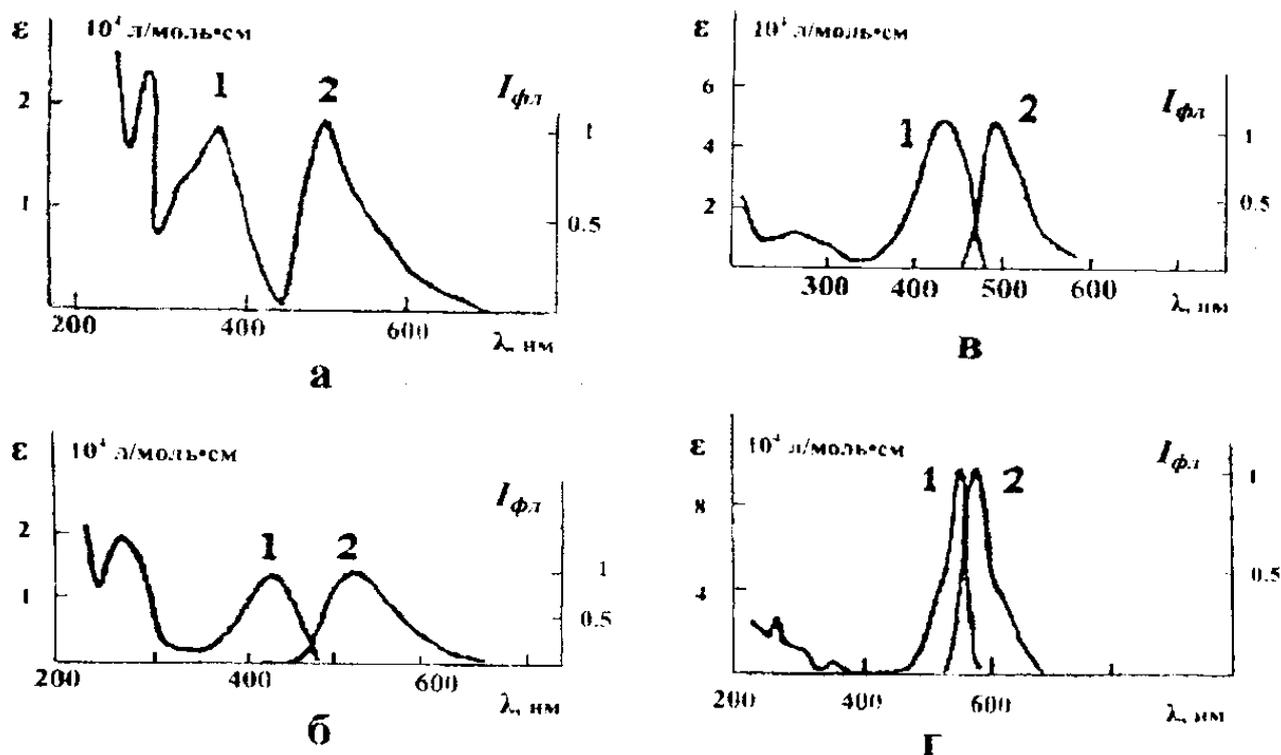


Рис. 93. Спектры поглощения $\epsilon(\lambda)$ (1) и флуоресценции $I_{\text{фл.}}(\lambda)$ (2) растворов люминофоров для слоя толщиной 1 см: НБИ (Люминора 2) (а) в РМ; Люминора 2 в АМ (б); Кумарина 7 в ПМ (в); Родамина 6Ж в спирте (г) [106].

Квантовый выход флуоресценции растворов люминофоров $\eta_{\text{фл.}} = 0,7$ (а); $0,65$ (б); $0,8$ (в); $0,95$ (г).

Спектральные характеристики ФХЖ близки к достигаемым в водных теплоносителях [886], которые находят применение в медицинских лазерах. Следует иметь в виду невозможность использования водных ЖТ в лазерах, работающих в полевых условиях.

Особое внимание при применении ЖТ на практике следует обратить на возможность снижения их поглощающей способности в части вакуумного УФ спектра (180-220 нм), что приводит к необходимости введения в состав ЖТ добавочных компонент. Ими могут служить соли карбоновых кислот, имеющие интенсивные $n\text{-}\sigma^*$ переходы в этой области спектра [887].

В случае использования жидкостей ФХЖ снижается нагрев активных сред, уменьшается наведенная анизотропия и практически устраняются двулучепреломление и возникновение центров окраски в неодимовых лазерах [888, 889]. В случае рубиновых лазеров становятся малосущественными каскадные

переходы в активной среде. Все это позволяет повысить к.п.д. и значительно увеличить ресурс таких лазеров [890, 891].

Теплоносители типа ФЛЖ не только фильтруют излучение накачки, но и переизлучают часть излучения ламп в соответствующий интервал накачки активной среды. Так, с помощью ФЛЖ РМ11-9Н2 происходит дополнительная накачка I полосы поглощения ионов Nd^{3+} (вблизи 530 нм), а с ФЛЖ 2О-1 - накачка II полосы поглощения этих ионов (около 580 нм). В состав ФЛЖ обычно вводят свето- и термостабильные люминофоры, имеющие высокий квантовый выход излучения. Их применение способно значительно (на 50-150 %) увеличить к.п.д. и снизить порог генерации неодимовых лазеров [892], что обеспечивает снижение веса лазерного устройства и его компактность.

Фильтрация видимого излучения в ИК светофильтрах-теплоносителях вида ИЖТ способствует выделению полезного ИК излучения на фоне помех от остальной части излучения ламп накачки лазеров и световых прожекторных приборов, могущих носить демаскирующий характер. Глубина фильтрации видимого излучения выше в ИЖТ ПМ1-6, чем в ИЖТ ПМ1-4, что практически делает невидимым для наблюдателя свечение мощного прожектора даже в ночных условиях [106].

Все типы теплоносителей и композиционных составов на их основе, указанных в табл. 66, выдерживают длительный (в течение сотен и тысяч часов) нагрев до 120-140°C и стойки к излучению ламп накачки, причем в особо жестких режимах накачки (плотность энергии разряда W/S до ~ 25 Дж/см²) наиболее подходят жидкости типа АМ, а при средних режимах разряда ($W/S=3-5$ Дж/см²)-типа ВМ, ПМ и РМ. Следует отметить приспособленность жидкостей вида ИЖТ к эксплуатации даже в отсутствие их прокачки.

Промышленно выпускаемые ЖТ, ФХЖ, ФЛЖ устойчивы к воздействию ионизирующего излучения, вибрации, тряски и другим факторам. Список конструкционных материалов, допущенных к контакту с теплоносителями в трактах охлаждения лазеров, достаточно широк. В него входят различные нержавеющие стали (желательно с большим содержанием никеля), титан, никель,

фторопласты, фторсиликоновые резины, ряд герметиков и др. Для жидкостей типа ВМ и РМ допустимы алюмомагниевого сплавы (желательно с большим содержанием магния). Применение алюминиевых сплавов ДТ возможно с жидкостями ВМ. В контакте со всеми этими жидкостями используются разнообразные оптические стекла, кварц, активные элементы на основе неодимовых стекол и гранатов, сапфир-титана и рубина.

При эксплуатации и подготовке к эксплуатации изделий, включающих лазеры с жидкостным охлаждением, существенны токсикологические характеристики жидкостей. ЖТ типа АМ соответствуют II классу опасности; типа ВМ-III классу опасности; типа РМ и ПМ - IV классу опасности. Как правило, эксплуатация теплоносителей не требует специальных мер предосторожности: нейтрализация и утилизация их достаточно просты.

Модифицированные жидкостные теплоносители для лазеров, оказываются полезными для охлаждения экранов кинескопов и улучшения цветного восприятия в проекционных телевизорах. Применение органических ЖТ в этих изделиях вызвано, с одной стороны, значительным нагревом экранов трубок, а с другой- существованием побочных линий свечения нанесенных на них неорганических люминофоров. Так, в кинескопах синего свечения применение жидкости ЖТ-1 сдвигает цветовые координаты с (0,17; 0,11) до (0,155; 0,09); в кинескопах зеленого свечения с ЖТ-2- с (0,33; 0,555) до (0,33; 0,575); в кинескопах красного свечения с ЖТ-3- с (0,59; 0,425) до (0,655; 0,345). Это заметно улучшает цветопередачу в телевизорах [894, 895].

В результате поиска и исследования физико-химических свойств нескольких классов органических и элементарноорганических соединений был разработан ассортимент наиболее эффективных составов ЖТ (ФХЖ, ФЛЖ) для лазерной техники. Созданные типы ЖТ находят также использование в световой и телевизионной технике.

10. Исследование некоторых аспектов взаимодействия интенсивного светового излучения с жидкостными и полимерными средами.

10.1. Изучение механизма образования свободного углерода в органических жидкостях под действием оптического излучения умеренной интенсивности.

Растворы, приготовленные на основе различных типов органических соединений, в том числе жидкостные теплоносители различного композиционного состава, широко используется в настоящее время в разнообразных приборах и устройствах квантовой электроники.

Поэтому проблема светостойкости органических жидкостей (т.е. неизменности их химического состава при многократном воздействии мощных световых потоков), помимо самостоятельного интереса, имеет большое практическое значение. Хорошо известно, что взаимодействие оптического излучения с органическими жидкостями приводит к их деструкции вплоть до появления в объеме жидкости визуально наблюдаемых твердых частиц углерода (сажи). Существенно, что сажа появляется как в результате оптического пробоя жидкости лазерным излучением [896], когда ее возникновение может быть объяснено термодеструкцией (крекиногм) жидкости в плазме оптического разряда, так и при действии на жидкость лазерного излучения, интенсивность которого значительно ниже порога пробоя (см. ниже), или широкополосного излучения импульсной лампы [897], когда оптического разряда не возникает. В последнем случае явление имеет четко выраженный порог по плотности энергии, излученной в жидкость, как для поглощающих, так и для прозрачных по отношению к падающему излучению жидкостей.

По указанным причинам такой «беспробойный» механизм образования сажи не может быть объяснен с помощью известных фотохимических реакций, протекающих в органических жидкостях под действием света. Объяснение, предложенное в [897] и основанное на многофотонной деструкции, малоубедительно из-за весьма низких вероятностей протекания многофотонных процессов или реализующихся на опыте интенсивностях излучения (не более 10^{21} фотон/см²*с).

Поскольку имеющихся в литературе данных недостаточно для объяснения беспробойного сажеобразования в органических жидкостях, нами был проведен цикл исследований, цель которых состояла в определении механизма этого явления [898]. Для исследования были отобраны жидкости, представляющие различные классы органических соединений. Использованные соединения перед этим подвергали фракционной перегонке. Облучение проводилось импульсной спиральной лампой ИФК-15000.

Исследуемая жидкость заливалась в кварцевую пробирку диаметром 8 мм, снабженную обратным холодильником, и помещалась по оси второй кварцевой пробирки диаметром 22 мм, которая располагалась в полости лампы, образованной витками ее спирали. Размеры пробирок по высоте превышали размеры лампы, что позволяло с помощью термостата поддерживать требуемую температуру жидкости. В полость, образованную стеклами внутренней и внешней пробирок, мог помещаться жидкостный абсорбционный светофильтр отрезающего типа, с помощью которого можно было изменять спектральный состав падающего на исследуемую жидкость излучения. Для регистрации количества фотонов, излучаемых лампой в УФ области спектра, во внутреннюю пробирку заливался уранил-оксалатный актинометр [899], работоспособность которого в условиях импульсного излучения установлена в [900]. Питание лампы осуществлялось от батареи конденсаторов, емкость которых могла меняться от 200 до 1200 мкФ. Индуктивность разрядного контура составляла 50 мкГ. Заряд конденсаторной батареи производился от блока питания БП-5000-3,6 с максимальным напряжением 5 кВ.

Для всех исследованных жидкостей было зарегистрировано хорошо воспроизводимое в различных сериях опытов значение энергии разряда лампы E_n , при превышении которого в объеме жидкости начиналось интенсивное сажеобразование в течение первой же вспышки лампы (табл. 67).

Во всех случаях при уменьшении энергии накачки лампы на 15-20% от пороговой образование углерода не наблюдалось даже при нескольких сотнях вспышек. При пороговых значениях энергии образование углерода в виде

мелкодисперсной взвеси происходило в центральной части пробирки, т.е. в области максимальной плотности излучения лампы. Даже незначительное превышение энергии накачки над пороговой приводило к выбросу облучаемой жидкости, находящейся выше нижней границы полости лампы из пробирки из-за возникающего в ней сильного гидравлического удара. В этом случае образование углерода в виде хлопьев или крупных частиц происходило во всем освещаемом объеме жидкости. Интересно отметить, что добавление в прозрачные к излучению лампы жидкости соединений, поглощающих в широкой области спектра (например, 2,2'-диокси-4,4'-диалкоксибензофенонов к этанолу в концентрации 10^{-2} моль/л), приводило при пороговых значениях энергии накачки к перемещению области образования углерода от центра пробирки к ее стенкам. В этом случае из-за поглощения значительной части излучения лампы красителем максимальная плотность излучения в жидкости приходится на пристеночную область. Добавление к жидкости даже незначительных количеств мелкодисперсного углерода, не регистрируемых по снижению степени прозрачности в видимой области спектра на спектрофотометре СФ-16 для толщины слоя жидкости 1 см, приводило к существенному снижению пороговой энергии. Так, для трибутилфосфата внесение углерода (характерный размер частиц 15-40 мкм) в концентрации 0,02 г/л снижает E_n с 15 до 9,6 КДж.

В то же время более тщательная очистка от механических примесей методом многократной перегонки в замкнутом вакуумированном объеме при температуре жидкого азота (см., например, [901]) приводит к некоторому повышению порога сажеобразования.

Так, например, очистка ацетона и четыреххлористого углерода приводила к возрастанию порога в 1,5 раза. В случае же толуола возрастание порога было меньшим (около 12%), что, помимо прочих причин, может объясняться малой эффективностью примененного метода очистки для толуола, обладающего более высокой температурой кипения. Исследование влияния очистки на величину E_n для других жидкостей из числа указанных в табл. 68 не проводилось.

Таблица 68. Энергетический порог появления свободного углерода E_n в различных жидкостях под действием одиночной вспышки импульсной лампы ($C = 1200$ мкФ)

Жидкость	E_n , кДж	Жидкость	E_n , кДж
Бензол	4,3	γ -бутиролактон	15,0
Толуол	4,5	Ацетон	4,8
Циклогексен	7,4	CCl_4	3,7
2-метил-2-бутен	6,6	Метиленхлорид	3,6
н-октан	7,4	Дихлорэтан	4,8
н-декан	11,9	Трихлорэтилен	3,2
Циклогексан	7,6	$CICH=CCl_2$	
Этанол	13,2	Хлороформ	3,7
Бутанол-1	12,0	Хлористый бутил	5,0
Гексанол-1	8,7	Трет.-бутил хлорид	6,5
Октанол-1	14,7	Этиленхлоргидрин	9,6
Циклогексанол	10,1	2-бромбутан	6,2
Этиленгликоль	15,0	Диэтилфосфит	13,8
Глицерин	15,0	$(EtO)_2P(O)H$	
Монометиловый эфир	15,0	Трибутилфосфат	15,0
диэтиленгликоля		Диметилфосфонат	15,5
Диметиловый эфир	13,8	$MeP(O)(OMe)_2$	
диэтиленгликоля		Диэтил(оксиметил)фосфонат	14,3
Бутилацетат	7,4	$HOCH_2P(O)(OEt)_2$	
Гексилбутират	15,0	Полиметилсилоксан	8,7
$C_3H_7C(O)OC_6H_{13}$		ПМС-100	
Гексилвалерат	9,6	Гексаметилдисилоксан	5,0
$Me(CH_2)_2C(O)C_6H_{13}$		Перфтордиамиловый эфир	5,1
		Триэтиламин	9,6

В качестве объектов для дальнейших исследований были выбраны два растворителя, обладающих поглощением в области свечения лампы: четыреххлористый углерод и толуол, а также растворитель, прозрачный для излучения - н-октан (так как облучение проводилось через слой воздуха и стенки кварцевых пробирок, то в его спектре практически не было излучения с длиной волны короче 200 нм),

Толуол и октан сильно отличаются по степени прозрачности к излучению, но имеют приблизительно одинаковые теплофизические характеристики: теплоемкость, теплопроводность, температуру кипения и др. Эти жидкости облучались через светофильтры; их спектры пропускания приведены на рис. 94.

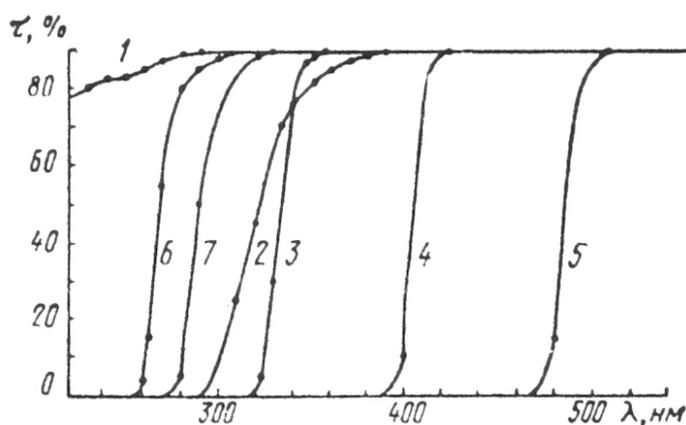


Рис. 94. Спектры пропускания кварцевого стекла пробирки (1), стекла (2), абсорбционных светофильтров (3-5), а также толуола (6) и четыреххлористого углерода (7) для слоя жидкости толщиной 1 см при нормальных условиях.

Замеры с использованием актинометра показали, что светофильтр 5 полностью защищает облучаемый раствор от излучения с $\lambda \leq 420$ нм. Результаты этих измерений приведены ниже в табл. 69. Из полученных данных следует, что порог образования углерода определяется той частью спектра излучения лампы, для которой жидкости прозрачны (ср. спектры пропускания жидкостей и светофильтров на рис. 94); пороговая энергия растет с долей энергии, поглощаемой светофильтром в области прозрачности жидкости. При этом плотность энергии W_n , излученная в жидкость и соответствующая E_n , изменяется довольно мало. Этот результат легко получить, используя спектры пропускания светофильтров, жидкости и спектр излучения лампы [902].

Некоторый кажущийся рост W_n с ростом E_n может обуславливаться ошибками пересчета из-за отсутствия в литературе достаточно подробных данных об изменении спектрального состава излучения лампы ИФК-15000 при увеличении энергии накачки.

Существенно, что введение в исследуемую жидкость малых добавок непредельных углеводородов, в особенности углеводородов ароматического ряда, которые сами по себе имеют низкие пороги сажеобразования (см. ниже табл. 69), приводит к значительному повышению E_n .

Таблица 69. Пороговая энергия образования углерода для различных условий облучения (E_n в КДж; W_n в Дж/см²)

Условия облучения (см. рис. 94)	λ_{\min} , нм	CCl ₄		Толуол		н-октан	
		E_n	W_n	E_n	W_n	E_n	W_n
Кварцевая пробирка 1	200	4,3	4,3	4,5	4,5	7,4	7,4
Стекланный светофильтр 2	290	4,3	4,1	4,5	4,2	12	10
Светофильтр 3	330	4,8	4,35	6,6	5,8	13	11
- 4	390	6,3	5,3	9,6	5,9	15	11
- 5	470	12	7,4	12	7,4	15	9,2

Типичные данные приведены ниже в табл. 70. Подчеркнем, что указанные добавки мало меняют спектр поглощения растворителя. В частности, максимальное изменение интегрального коэффициента пропускания кюветы с жидкостью в полосе излучения лампы в опытах со смесями октан-толуол было менее 1%. При действии на жидкость лазерного излучения наблюдаются явления, полностью аналогичные описанным выше.

Таблица 70. Зависимость пороговой энергии E образования углерода в н-октане от концентрации C в нем толуола

C , моль/л	E , кДж
0	7,4
10^{-2}	15
10^{-2}	14
10^{-1}	14

В частности, при действии несфокусированного лазерного излучения ($\lambda = 0,694$ и $1,06$ мкм) на кюветы с бензолом и толуолом при плотности энергии $0,9$ Дж/см² и длительности вспышки 30-40 нс, что значительно ниже порога их оптического пробоя, визуально наблюдаемое количество сажи появлялось в жидкости после 300-400 вспышек. При этом не было обнаружено зависимости указанного числа вспышек от их частоты следования и длины волны излучения.

Для объяснения изложенных выше экспериментальных фактов нами была выдвинута гипотеза о крекинге жидкостей в окрестности малых, поглощающих

излучение, инородных включений в реальных жидкостях. Прямым подтверждением этой гипотезы являются экспериментально обнаруженные факты увеличения порога сажеобразования при очистке исследуемой жидкости от механических примесей и уменьшения его при их введении.

Как показали теоретические расчеты, проведенные в работе [898] одним из ее соавторов, проф. М.И. Трибельским, при нагреве малой поглощающей частицы, взвешенной в облучаемой жидкости, достигаются температуры $T \geq 10^3$ °С. Поэтому процессы, происходящие при действии на жидкость мощных световых потоков, являются, по-видимому, очень близкими родственному явлению - крекингу органических соединений в плазме искрового разряда [903-905]. В этом случае термическое разрушение большинство соединений при $T \geq 600$ °С представляет собой цепь последовательных реакций глубокого элементарного распада, ведущих к непосредственному образованию пироуглерода. При этом основную роль играют свободнорадикальные и молекулярные процессы. Вклад же от реакций, идущих по цепному механизму, сравнительно мал. Данные, полученные при пиролизе углеводородов в низкотемпературной плазме [903], указывают на то, что при температуре $\sim 10^3$ °С за время 1-100 мкс сложные углеводороды, в основном, успевают разрушиться до соединений типа CH_4 , C_2H_4 и C_2H_2 . Так что пироуглерод, собственно, образуется при распаде этих сравнительно простых соединений по схеме, предложенной в [904] и экспериментально обоснованной в [905]. При этом характерные времена такого распада значительно превышают 100 мкс. Наблюдаемое различие величин энергетического порога возникновения углеродных частиц в органических жидкостях в наших условиях, по-видимому, обусловлено реализацией при их крекинге различных схем пиролитического распада, приводящих в одних случаях преимущественно к соединениям ацетиленового ряда, легко разрушающихся до сажи, в других - к различным алкеновым соединениям, процесс образования сажи из которых менее эффективен [903]. Известно, что частицы углерода являются катализаторами [906-908], а малые добавки непредельных углеводородов, связывающие образующиеся при термодеструкции свободные радикалы - ингибиторами [909] процессов крекинга

углеводородов, повышая или понижая, соответственно, скорости реакции и, как следствие, плотность энергии излучения в точке локализации включения при достижении сажеобразования W_n . Это также хорошо согласуется с экспериментальными данными, изложенными выше (опыты с добавлением мелкодисперсного углерода и со смесями октан-толуол).

Резюмируя результаты этого раздела исследований, в работе показано, что все реальные органические жидкости, облучаемые световыми потоками с фиксированной длительностью импульса излучения, имеют четко выраженный порог по плотности введенной в жидкость энергии, при превышении которого в жидкости начинается интенсивное сажеобразование. Величина этого порога обычно много меньше порога оптического пробоя при тех же условиях, так что образование углеродных частиц не связано с возникновением в объеме жидкости оптического разряда. Указанные явления, по нашему мнению, вызваны крекингом паров жидкости в окрестностях инородных включений, взвешенных в жидкости и нагревающихся до температур $\geq 1000^\circ\text{C}$ в результате поглощения излучения. На величину порога образования углеродных частиц можно направленно влиять, добавляя в жидкость катализаторы (снижение порога) или ингибиторы процесса крекинга (увеличение порога).

По результатам работы также удалось найти такие режимы подачи световой энергии на жидкость, при которой сажеобразования не происходило и спектральные характеристики испытуемой жидкости не ухудшались, что послужило основой для нового экспрессного метода первичного отбора фотостойких жидких органических соединений, потенциально пригодных в качестве ЖТ (см., например, вышеописанные эксперименты с ДМДИОС).

Результаты подобного отбора органических сред хорошо коррелировали со сроками службы ЖТ в условиях эксплуатации реального лазерного устройства.

Результаты исследований в [858] достаточно часто цитируются в научно-технической литературе (см., например, [910-915]) и, в ряде случаев, послужили отправным пунктом для проведения более углубленных поисковых работ. Так, с учетом близких характеристик световых потоков от импульсной лампы и лазерного

излучения и низкого порога сажеобразования для ароматических углеводородов, выявленного нами [858], авторы [911-915] использовали эти соединения при лазерном облучении (лазер на парах меди, $\lambda = 610,6$ нм) с целью получения тонких пленок из наночастиц углерода, в том числе, при определенных режимах облучения, для формирования на стеклянной подложке алмазоподобных покрытий.

По мнению авторов, лазерное облучение сопровождается выделением газообразных продуктов пиролиза углеводородов и образованием быстро расширяющегося газового пузырька вблизи границы жидкость-стекло. Расширение пузырька создает волну давления с амплитудой несколько килобар (по оценкам [916]), которая вызывает абляцию стеклянной подложки. В итоге пузырек с продуктами пиролиза продавливается через холодный слой жидкости, прилегающий к подложке, на которой происходит своеобразная закалка пиролитических продуктов [914]. Добавление ультрадиспергированных алмазных частиц значительно увеличивало (до 70%) содержание наноалмазов в осажденной пленке. Подобный способ лазерного осаждения алмазоподобных пленок представляется весьма перспективным с практической точки зрения как метод создания износостойких долговечных покрытий на материалах подложки, прозрачных для лазерного излучения (микротвердость пленок достигает 50-70 ГПа при средней толщине 100-200 нм).

В последние годы очень большое внимание уделяется различным новым направлениям научных исследований, связанное с развитием нанохимии и нанотехнологии. В частности, проявляется значительный интерес к разработке новых методов получения наночастиц и наноструктур, изучению процессов, индуцируемых световым, в том числе и лазерным, излучением в растворах и пленках наноразмерных частиц различного типа [см., например, [917-922]]. Многие работы осуществлены с использованием в качестве объектов исследования углеродных наносистем и наночастиц [923-928], в том числе 3D наноструктур нового типа [929-934].

В цикле последних работ [929-934], выполненных в рамках систематического исследования под руководством проф. Подгаецкого В.М., изучены условия

создания объемных нанокомпозитов путем самосборки под действием непрерывного лазерного излучения ближнего ИК диапазона при использовании нескольких типов многослойных и однослойных углеродных нанотрубок, изготовленных, очищенных и функционализированных различными способами. Топографические характеристики нанокомпозитов изучались методами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии, при использовании которых была установлена квазипериодическая внутренняя каркасная структура. С применением метода лазерной визуализации пленочного варианта композитов была выявлена текстурированная структура образцов, что, по мнению авторов [933], объясняет их высокую механическую прочность. Твердость образцов на сжатие составляла 200-300 МПа при прочности на разрыв 20-30 МПа и плотности ~ 1200 кг/м³.

Таким образом, механические свойства образцов композитов приближались к характеристикам нативной костной ткани, а твердость на сжатие была промежуточной между алюминием и дуралюминием; низкая плотность нанокомпозитов обусловлена особенностями их строения.

Объемная каркасная структура новых композитов, полученных лазерным методом, объясняется, по мнению авторов, действием электрического поля излучения, многократно усиливающегося вблизи острия нанотрубок. Новый тип нанокомпозитов представляется весьма перспективным при изготовлении различного рода имплантов и компенсационном заполнении некоторых типов патологических полостей (например, после онкологических и стоматологических операций).

Факт значительного нагрева углеродных частиц, взвешенных в жидкости, под действием интенсивного светового излучения, отмеченный в [896-898] и многократно проверенный в последующих исследованиях, а также возможность образования объемных нанокаркасных структур под действием лазерного излучения привели нас к мысли об использовании этих явлений для целей лазерной медицины.

Один из наиболее важных разделов лазерной медицины-лазерную хирургию отличает от большинства традиционных областей хирургии возможность рассечения, плавления и испарения биологических тканей при минимальных сопутствующих повреждениях, наряду с уменьшением вероятности инфицирования раны и минимальными потерями крови во время проведения операции. Лазерная хирургическая инженерия продолжает развиваться в направлении соединения (бесшовной сварки) рассеченных биотканей, что может использоваться как с открытыми, так и с закрытыми операционными полями (через небольшой лапароскопический разрез). Благодаря лазерной сварке обеспечивается герметичность раны, отсутствует сдавливание швами тканей и их краевой некроз, заживление раны не сопровождается образованием грубого рубца.

Например, в хирургии сосудов и сердца лазерные швы могут использоваться для фиксации заплаты в области дефекта стенки сосуда, с целью гемостаза (остановки кровотечения) и герметизации линии шва; в легочной хирургии-для закрытия больших раневых поверхностей, возникших после резекции легкого или выделения легкого из спаек, для закрытия небольших бронхиальных свищей; в урологии – как дополнение к кетгутовым швам, для закрытия разрезов почечной лоханки, мочеточника и мочевого пузыря, при трансплантации почки [935].

Особое значение имеет лазерная сварка мельчайших хирургических объектов, таких, как нервные волокна, кровеносные капилляры, семяпроводящие протоки и т.п., где шовное соединение биотканей затруднительно и ненадежно [936].

В случае практического осуществления лазерной сварки для прочного и надежного сваривания применяются биоприпои, в состав которых входят связующие вещества, что позволяет заменить обычное сшивание операционной раны хирургической иглой и нитью. Нагрев биоприпоя лазерным излучением приводит к термической деформации клеток в области сварки с выходом клеточного матрикса, связующего биоткани в виде лазерного шва [937].

Тем не менее, обычная методика лазерной сварки не всегда обеспечивает такую же прочность соединений, как обычный хирургический шов [938]. По этой причине вызывает интерес поиск новых способов сварки с использованием и биоприпоев, и

углеродных нанотрубок. В этом случае можно ожидать структурирования шовного материала и увеличения его прочности за счет создания скрепляющего нанотрубочного каркаса, как это происходит в объемных нанокompозитных материалах на основе углеродных нанотрубок, создаваемых под действием лазерного излучения [929-933].

Ранее уже сообщалось о применении углеродных нанотрубок при соединении костных элементов и соседних костей в ортопедических имплантах [939], но при этом не предусмотрено действие лазерного излучения. Известен также способ лазерной сварки биологических тканей с использованием биоприпоев, в которые вводят связующие вещества - белки, полисахариды, нуклеиновые кислоты, витамины, синтетические органические молекулы [940]. Недостаток этого способа лазерной сварки биотканей заключается в недостаточной прочности лазерных швов.

Наиболее близким техническим решением заявляемого способа лазерной сварки биологических тканей является способ соединения биотканей, в которые вводят наночастицы, находящихся внутри белковых и биополимерных оболочек, которые нагреваются с помощью оптического излучения [941]. Однако, такие облаченные наночастицы, в частности, нанозолото, наносеребро и фуллерены, являются дорогостоящим материалом и не могут быть использованы в широкой практике. Помимо этого, помещение наночастиц в оболочки и отсутствие в составе биоприпоев поверхностно-активных веществ не позволяют обеспечить достаточно надежное соединение поврежденных биологических тканей. По указанным выше причинам необходим поиск новых, более эффективных способов лазерной сварки.

Изобретение, сделанное нами [942], направлено на обеспечение надежного соединения поврежденных биологических тканей. Указанный результат достигается тем, что способ лазерной сварки предполагает использование при лазерном облучении специального биоприпоя, представляющего собой водный раствор связующих веществ (белков и/или биосовместимых полимеров) и отличается тем, что в состав биоприпоя вводят углеродные нанотрубки и поверхностно-активные

вещества при следующем количественном соотношении компонентов (в % по массе):

Связующее вещество	10-50
Углеродные нанотрубки (УНТ)	0,1-0,5
Поверхностно-активное вещество (ПАВ)	1-3
Вода	Остальное

В состав связующего вещества биоприпоя могут вводиться белки - сывороточный альбумин, фибриллярный белок соединительной и костной ткани коллаген, биосовместимые полисахариды - хитозан, амилоза, оксиэтилированный крахмал. Для повышения устойчивости рабочего коллоидного раствора УНТ в состав биоприпоя могут вводиться различные ПАВ - ионогенный додецил-бензолсульфонат натрия, неионогенный ПАВ Неонол АФ 9-12, цвиттер-ионный фосфолипид фосфатидилхолин. Углеродные нанотрубки, являющиеся своеобразным экзогенным абсорбером ИК излучения лазера, обеспечивают быстрый нагрев слоя наноприпоя в месте контакта с биотканью и служат исходным материалом для формирования в месте соединения под действием лазерного излучения прочного углеродного нанокаркаса, значительно увеличивающего прочность сварного лазерного шва.

В сравнении с данными измерений прочности на разрыв лазерных швов на свиной коже, полученных с припоем на основе альбумина при использовании излучения CO₂ лазера (длина волны 10,6 мкм) [938], получено увеличение прочности в 10 и 15 раз с применением, соответственно, одностенных и многостенных УНТ (ОУНТ и МУНТ) в составе припоя.

Для проверки биосовместимости предлагаемых составов образцы биоприпоя на основе водного раствора бычьего сывороточного альбумина вводились под надхрящницу ушного хряща кроликов *in vivo*, при этом отрицательной поведенческой динамики животных не наблюдалось, не отмечено также формирование припухлостей, отеков или местных кожных раздражений (наблюдения в течение 2 месяцев) [942].

Разработка «Лазерная наносварка биологических тканей и органов» решением Международного жюри XIII Московского международного салона изобретений и инновационных технологий «Архимед-2010» награждена золотой медалью, а патент [942] включен в список перспективных изобретений России за 2010 год.

В самое последнее время американские исследователи предложили новый состав лазерного припоя для сварки биологических тканей [946]. В его состав входят наночастицы золота, функционализированные добавлением синтетических эластиноподобных полипептидов, и ионогенные ПАВ. Заметим, что эластин (гибкий фибриллярный белок, основной компонент соединительнотканых структур, придающий им упругость) и его многочисленные синтетические аналоги, эластиноподобные полипептиды, к настоящему моменту широко используются для целей косметологии, фармацевтики и биоинженерии для устранения кожных патологий, старческой дряблости соединительных тканей, ускорения ранозаживления [947], получения новых типов нанокпозиционных материалов [948-950]. По данным авторов [946], использование предложенного лазерного биоприпоя с эластином в клинических условиях позволяет ускорить заживление после операции сварки, усилить прочность лазерного шва. Через 28 дней после сварки отмечено формирование как поверхностного эпителиального слоя, так и плотной фиброзной соединительной ткани. Нет оснований сомневаться в надежности полученных в работе результатов и высокой эффективности применения нового биоприпоя, но, к сожалению, его использование, как и в случае [941], высокзатратно из-за большой стоимости наночастиц золота и достаточно сложного (и тоже дорогостоящего) синтеза новых типов эластиноподобных полипептидов.

Еще один вариант биоприпоя был недавно предложен для лазерной сварки биологических тканей при оссикулопластике (восстановлении уха), при этом в качестве припоя использовалась обогащенная тромбоцитами плазма крови больного [951]. Применение лазерной сварки значительно улучшало функциональные результаты хирургического лечения при восстановлении или замещении разрушенных слуховых косточек.

10.2. Изучение влияния низкомолекулярных функциональных добавок на подавление эффекта накопления и многократную лазерную прочность акрилатных полимеров.

В последние десятилетия большое внимание уделяется вопросам совершенствования технологии материалов полимерной лазерной оптики, особенно, компактных, недорогих, легко заменяемых активных полимерных элементов (АПЭ), допированных красителями нужного спектрального диапазона. В связи с этим, одной из важнейших проблем при разработке АПЭ является лучевая прочность матрицы полимера, то есть ее способность противостоять протеканию необратимых физико-химических процессов под действием световых потоков излучения накачки лазера. Незначительная лучевая прочность большинства полимерных материалов, без введения специальных функциональных добавок, по сути дела, существенно ограничивает предельную мощность лазерных приборов и устройств с АПЭ.

Известно, что полимерные материалы, полученные традиционными способами (радикальная полимеризация, поликонденсация) без дополнительной модификации функциональными добавками, например, полиметилметакрилат (ПММА), полистирол, сополимеры метилметакрилата (ММА) с бутилметакрилатом, поликарбонаты, обладают невысокой лучевой прочностью и разрушаются уже при однократных (≤ 5) импульсных воздействия лазерного излучения при плотности мощности импульса J , равной 10^2 Вт/см² (см., например, [952, 953]).

Несмотря на некоторое сходство явлений, происходящих в жидких и твердых конденсированных средах под действием интенсивного светового излучения (например, значительный локальный нагрев в окрестности инородных включений и неконтролируемых примесей, предваряющий необратимое изменение оптических свойств среды), имеется и ряд существенных отличий.

Так, если в жидкости происходит своеобразное диффузное «залечивание» возможных микронапряжений в зоне действия светового луча после прекращения излучения, то в полимерной матрице происходит процесс накопления этих

микронапряжений или микротрещин в допороговой области, особенно при многократном световом воздействии.

В целом, лазерная стойкость прозрачных диэлектриков при многократном воздействии значительно уступает их стойкости при однократном облучении. Это понижение лазерной стойкости наиболее ярко выражено в полимерных материалах, где оно связано с эффектом накопления (ЭН) - развитием необратимых изменений в окрестности поглощающего включения [954, 955].

Выполненные до настоящего времени исследования этого явления в полимерах позволили установить ряд его общих закономерностей (статистический характер [956], зависимость порога N-импульсного разрушения I_n от концентрации низкомолекулярной добавки и вязкоупругих свойств полимеров [957]) и качественно сформулировать модель развития необратимых изменений в полимере при действии на поглощающее включение лазерного излучения [954, 955, 958].

С практической точки зрения, при изготовлении оптических полимерных элементов, наряду с тщательной очисткой исходных мономеров от инородных взвешенных частиц [810-959], чрезвычайно существенно подавление накопления при введении в материал низкомолекулярной добавки, позволяющей значительно увеличить ресурс работы полимерных лазерных элементов.

Известно об использовании в качестве подобных функциональных добавок, увеличивающих лазерную стойкость полимеров этанола, бутанола, бензилового спирта, эфиров гликолей, сложных эфиров [810, 957, 960-966].

Целью этого раздела наших исследований являлось дальнейшее изучение влияния добавок низкомолекулярных соединений на кумулятивный эффект в акрилатных смолах и поиск эффективных соединений такого типа, заметно снижающих в них эффект накопления [967].

Были изучены полимерные композиции на основе ПММА, модифицированные добавлением диалкилмалонатов $ROC(O)CH_2C(O)OR$ ($R=Me, Et$), триэтилового эфира фосфонуксусной кислоты $(EtO)_2P(O)CH_2C(O)OEt$ и диметиламинотиофосфорилдихлорида $Me_2NP(S)Cl_2$, показавшие достаточно хорошие характеристики в допороговом режиме при первичном отборе в экспериментах с

импульсными источниками светового излучения. К тому же, отобранные модификаторы - высококипящие жидкости, хорошо совместимые с мономером и полимерной матрицей, без признаков выпотевания из образцов при эксплуатации или хранении.

Весовую концентрацию избранных низкомолекулярных модификаторов в образцах довели до 35-37% полимерной композиции. Поскольку лазерная прочность полимерных материалов существенно зависит от содержания в них воды [802], то перед испытаниями полимерные образцы выдерживали в течение нескольких суток в вакуум - эксикаторе над осушителем.

Для испытаний применяли одномодовый YAG:Nd³⁺-лазер с пассивной модуляцией добротности. Максимальная энергия в импульсе составляла ~ 3 мДж, а длительность по полувысоте ~ 12 нс. Фокусировка излучения осуществлялась линзой с фокусным расстоянием F=12 см и микроскопным объективом с F=18 мм. Возникновение разрушения отслеживали визуально по свечению в области фокусировки, всегда сопровождающему процесс деструкции полимера.

Результаты исследования разрушения полимерных образцов в одноимпульсном режиме свидетельствуют о том, что в образцах различного состава выражены пространственные флуктуации лучевой прочности. Пороговая интенсивность разрушения полимерного состава при однократном облучении различных точек образцов I_1 , определенная по уровню вероятности 0,5 (вероятность разрушения равна n/M , где M - число последовательно облученных различных точек материала, а n -число разрушений), резко возрастает с уменьшением фокального объема. Так, в случае линзы с F=12 см ($\rho \approx 50$ мкм) $I_1 \sim 7 \cdot 10^9$ Вт/см², тогда как для объектива с F=18 мм ($\rho \approx 5$ мкм) I_1 возрастает до $\sim 6 \cdot 10^{11}$ Вт/см². Такая зависимость $I_1(\rho)$ при наличии пространственных флуктуаций лазерной прочности типична для полимерных составов и связана, согласно [954], с разрушением, инициируемым включениями. Пороговая интенсивность одноимпульсного разрушения у всех исследованных образцов с ростом концентрации C низкомолекулярной добавки до 37 % монотонно увеличивалась в 2-2,5 раза.

Исследования лазерной прочности в режиме многократного воздействия показали, что, как и в случае одноимпульсного разрушения, наблюдается пространственные флуктуации лазерной прочности. По этой причине пороговая интенсивность N -импульсного разрушения I_N определяется из условия $P_N(I) = 0,5$, где $P_N(I)$ -вероятность N -импульсного разрушения при интенсивности лазерного излучения I . При исследовании зависимости $I_N(C)$ принималось $N = 100$. Заметим, что I_{100} с хорошей степенью точности можно принять за пороговую интенсивность возникновения ЭН, так как во всех выполненных нами испытаниях образцов на лазерную прочность разрушение либо имело место при первых 100 импульсах, либо вообще не возникало. Существенной особенностью зависимости $I_N(C)$, обнаруженной экспериментально, является ее резкое возрастание до порога одноимпульсного разрушения при изменении C в узком интервале концентраций 10-15%.

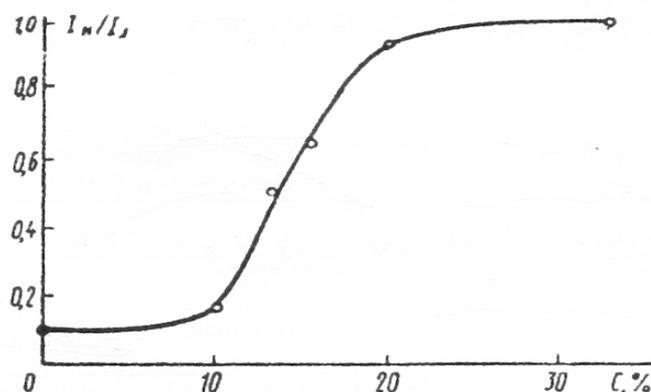


Рис. 95. Установленная зависимость порога N -импульсного разрушения I_N от концентрации ($C, \%$) триэтилфосфонацетата.

Типичный пример зависимости $I_N(C)$, нормированной на интенсивность одноимпульсного разрушения в том же образце, для одного из исследованных составов приведен на рис. 95.

Исследование зависимости $I_N(C)$ в области $I \sim I_1$ недостаточно полно характеризует ЭН. Действительно, в условиях пространственной флуктуации лазерной прочности как одноимпульсного, так и N -импульсного разрушения I_N полностью характеризует ЭН, если $I_N < I_1$, а дисперсии I_1 и I_N не перекрываются. В области $I_N \sim I_1$, исследовалась $P_N^y(I)$ -зависимость вероятности разрушения

материала в серии из N импульсов при условии, что в первом импульсе разрушение отсутствовало. Условная вероятность $P_N^y(I)$ определяется только ЭН, так как она определена выборкой, исключающей одноимпульсные разрушения.

Исследование $P_N^y(I)$ позволяет изучать ЭН в широкой области интенсивностей лазерного излучения вплоть до порога одноимпульсного разрушения в данной точке I_n (назовем его локальным порогом разрушения), в частности, в области $I \sim I_1$, недоступной при исследовании I_N . В эксперименте при наличии ЭН I_n непосредственно не измеряется; оно является предельным порогом разрушения для данного образца в данной точке. Зависимости $P_N^y(I)$ при интенсивности лазерного излучения, равной порогу одноимпульсного разрушения по уровню вероятности 0,5 (но, естественно, меньшей I_n), от C для ряда составов приведены на рис. 96.

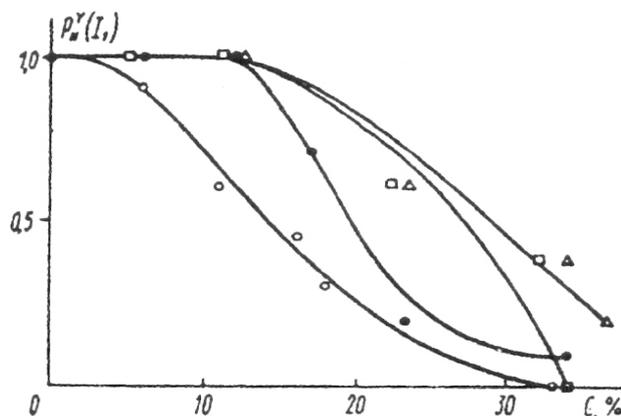


Рис. 96. Зависимость условной вероятности N -импульсного разрушения $P_N^y(I)$ при интенсивности одноимпульсной деструкции в данном образце от концентрации ($C, \%$) низкомолекулярного модификатора для образца, соответствующего рис. 95 (O), ПММА с диметилмалонатом (Δ), диэтилмалонатом () и триэтилфосфон-ацетатом (\bullet).

Полученные результаты показывают, что вероятность разрушения полимерного состава при N -кратном облучении $P_N^y(I)$ для всех композиционных вариантов симбатно уменьшается с увеличением концентрации модифицирующей добавки; в концентрационной области, где $C \geq C_k$ (C_k зависят от типа добавки) во всех исследованных полимерных композициях ни в одном из испытаний не было выявлено изменений в результате воздействия цуга лазерных вспышек при

отсутствии разрушения после одного импульса. Это свидетельствует об отсутствии накопительного (кумулятивного) эффекта в полимерных композициях с концентрацией низкомолекулярного модификатора $C \geq C_k$.

Следует заметить, что в районе значительного увеличения пороговой интенсивности многоимпульсной деструкции остальные свойства полимерных составов изменяются обычным образом - происходит постепенное снижение температуры стеклования и увеличение пороговой интенсивности разрушения материала при однократном облучении. Поэтому связь существенного возрастания I_N с основными макроскопическими свойствами исследованных полимерных композиций не прослеживается.

Поскольку испытанная группа сложных эфиров имеет абсорбционные полосы карбонильного фрагмента в ИК спектрах этих соединений, достаточно близкие полосам поглощения $\nu_{C=O}$ звеньев ПММА, то, по-видимому, фотостабилизирующее действие этих функциональных добавок и подавление кумулятивного эффекта, в соответствии с механизмом фотостабилизации, предложенным в [802], происходит за счет колебательной кросс-релаксации между молекулами ПММА и молекулами модификатора. Обнаруженное фотостабилизирующее действие тиофосфорильной добавки $Me_2NP(S)Cl_2$, скорее, определяется ее способностью ингибировать процессы фотоокисления за счет разрушения гидропероксидов [968]; подобное действие производных тиомочевины, улучшающее лучевую прочность акрилатного сополимера, отмечено в [965].

Резюмируя полученные результаты, можно сделать вывод, что привнесение в ПММА низкомолекулярных добавок во всех случаях значительно увеличивает порог N-импульсной деструкции полимерного состава в узком интервале изменения концентрации модификатора; дальнейшее увеличение концентрации добавки приводит к полному подавлению эффекта накопления в полимерной композиции.

Учитывая выраженный фотостабилизирующий эффект фосфорсодержащего модификатора $Me_2NP(S)Cl_2$ и достаточно высокий его показатель преломления ($n_D^{20} = 1,5405$), мы использовали это соединение при изготовлении полимерных

градиентных световодов с увеличенным коэффициентом рефракции центральной нити волокна.

Несколько отклоняясь от основного изложения, заметим, что в последние годы, наряду с продолжающимися исследованиями, посвященными увеличению лазерной прочности полимерных материалов с помощью функциональных добавок или путем структурной модификации исходного мономера, достаточно успешно развивается новое направление в создании лазеростойких материалов с привлечением методов и приемов нанотехнологии.

Среди отечественных разработок следует особо выделить довольно перспективные исследования, проводимые под руководством проф. Колдунова М.Ф. (Физический институт РАН им. П.Н. Лебедева, НПО «Оптроника», Москва), в которых успешно реализуется задача создания активных элементов лазеров на основе нового композитного материала - нанопористое стекло - полимер (НПСП).

В серии публикаций (см., например, [958, 969-972] и ссылки в них) было показано, что материал обладает повышенной механической и лучевой прочностью, высокими термооптическими характеристиками, обеспечивающими работоспособность в режимах многоимпульсного излучения. При отработке режимов получения НПСП, разумеется, возникают некоторые технологические трудности, связанные, например, с усадкой полимера при его синтезе, которая может сопровождаться формированием дополнительных микропор, приводящим к значительному светорассеянию. Кроме того, при изготовлении нанопористых стекол (хотя технология их производства достаточно известна [973-975]), по-видимому, довольно высок процент отбраковки, связанный с неравномерностью распределения пор по размерам.

Основную часть этих проблем, увеличивающих затратность изготовления образцов композитов, по-видимому, уже удалось решить, поскольку появились сообщения о создании лазерного излучателя с набором сменяемых активных элементов на основе НПСП [976, 977].

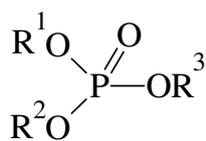
Завершающая часть наших исследований по модификации полимерных материалов с целью повышения их лазерной стойкости с помощью

функциональных низкомолекулярных соединений была посвящена изучению влияния на этот параметр и некоторые другие эксплуатационные характеристики ряда представителей некоторых классов фосфорорганических соединений (ФОС).

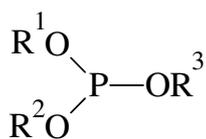
К моменту проведения этих исследовательских работ уже был известен [978] оптически прозрачный полимерный материал с повышенной лазерной прочностью на основе монозамещенных ω -оксикарбонилоксиэтилен- α -метакрилата (ПМОК) с общей формулой: $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{OR}$, где $\text{R}=\text{Me}$, Et , Pr , трет.- Bu , c-Hex , Ph .

Такой полимерный материал характеризуется высокой многократной лазерной прочностью: при интенсивности излучения $J = 0,8 J_d$ (J_d -лазерная прочность при однократном воздействии) многократная лазерная прочность $N \geq 200$ импульсов излучения. В то же время, этому полимерному материалу присущ существенный недостаток - низкая стабильность геометрических характеристик элементов на его основе в диапазоне температур от -50 до $+50$ °C (см. таблицу 71), что связано с низкой температурой размягчения полимерного материала. Этот недостаток в сильной степени ограничивает возможности использования ПМОК для изготовления элементов силовой оптики, к которым предъявляются достаточно жесткие требования по стабильности геометрических характеристик при резком перепаде температур. Целью этой части исследований являлось создание полимерного материала для элементов силовой оптики лазеров, обеспечивающего стабильность геометрических характеристик элементов в диапазоне температур от $+50$ до -50 °C и высокую многократную лазерную прочность.

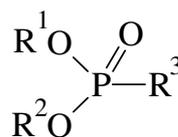
Поставленная цель достигалась тем, что в качестве полимерного материала использовали ПММА, модифицированный добавкой, выбранной из классов триалкил- и диалкилфосфатов, средних и кислых фосфонатов, тетраалкилалкилендифосфатов и тетраалкилалкилендифосфонатов приведенных ниже общих формул:



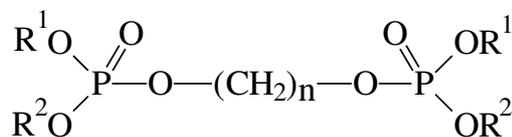
Алкилфосфаты



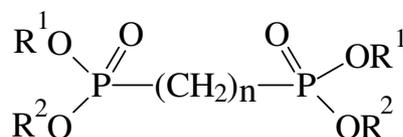
Алкилфосфиты



Алкилфосфонаты



Алкилендифосфаты



Алкилендифосфонаты

где $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{CH}_3 \div \text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3 \div \text{C}_5\text{H}_{11}$, $\text{R}^3 = \text{CH}_3 \div \text{C}_5\text{H}_{11}$, $n = 2 \div 6$ при следующем соотношении компонентов, об. %:

Модифицирующая добавка	5-25
ПММА	остальное

Использование предложенных полимерных составов позволяет существенно повысить стабильность геометрических характеристик элементов на их основе в диапазоне температур от -50 до $+50$ °С при обеспечении высокой многократной лазерной прочности (см. табл. 70) [979].

Указанные составы полимерного материала могут быть получены блочной радикальной полимеризацией смеси, состоящей из метилметакрилата (ММА), модифицирующей добавки и инициатора, например, перекиси бензоила (0,1 вес. %), при температуре $50-100$ °С в течение 5-12 час. Многократная лазерная прочность $P_d(N)$ полученных образцов полимерного материала различного состава оценивалась [979] по плотности энергии излучения, приводящей к образованию макроразрушений размером >100 мкм за 200 импульсов облучения. Методика получения полимерного материала приведена в экспериментальной части. Синтез и основные физико-химические свойства использованных ФОС, а также результаты ТСХ в нескольких элюирующих системах различной полярности и их вязкостно-температурные характеристики описаны нами в [86-90, 842, 843, 980].

Таблица 71. Компонентный состав, геометрические характеристики элементов при различных температурах и данные о многократной лазерной прочности.

N n/n	Состав полимерного материала (ПММА=100%-[добавка]%)						P _d (N)* , Дж/ см ²	Геометрические характеристики элемента**						
	Модифицирующая добавка					Содер- - жание , об. %		Тип эле- мента	Температура					
	Класс	R ¹	R ²	R ³	n				Комнат- ная		+50°C		-50°C	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	□	N	□	N	□	N
1	Фос- фаты	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	20	20	Линза	F=100		F=100		F=100	
2	Фос- фаты	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	20	23	Плас- тинка	0,5	3	0,5	3	0,5	3
3	Фос- фаты	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	20	22	Плас- тинка	1	2	1	2	1	2
4	Фос- фаты	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	10	7	Плас- тинка	0,5	2	0,5	2	0,5	2
5	Фос- фаты	C ₃ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	-	20	15	Клин	α=2°		α=2°		α=2°	
6	Фос- фаты	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	-	5	3	Плас- тинка	0,5	1	0,5	1	0,5	1
7	Фос- фаты	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CH ₃	-	25	30	Линза	F=100		F=100		F=100	
8	Фос- фиты	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	10	6	Плас- тинка	0,2	4	0,2	4	0,2	4
9	Фос- фиты	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	10	8	Плас- тинка	0,2	5	0,2	5	0,2	5
10	Фос- фиты	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	5	4	Плас- тинка	0	1	0	1	0	1
11	Фос- фиты	C ₃ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	-	25	18	Линза	F=100		F=100		F=100	
12	Фос- фиты	C ₂ H ₅	CH ₃	CH ₃	-	10	7	Плас- тинка	1	3	1	3	1	3
13	Фос- фо- наты	H	CH ₃	CH ₃	-	10	10	Плас- тинка	0,6	2	0,6	2	0,6	2
14	Фос- фо- наты	CH ₃	CH ₃	CH ₃	-	10	9	Плас- тинка	0,3	4	0,3	4	0,3	4
15	Фос- фо- наты	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	-	10	8	Плас- тинка	0,5	5	0,5	5	0,5	5

16	Фос- фо- наты	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	-	10	5	Плас- тина	0,5	5	0,5	5	0,5	5
17	Фос- фо- наты	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	CH ₃	-	5	3	Плас- тина	1	1	1	1	1	1
18	Фос- фо- наты	C ₅ H ₁₁	C ₂ H ₅	CH ₃	-	25	27	Клин	$\alpha=2^\circ$		$\alpha=2^\circ$		$\alpha=2^\circ$	
19	Дифос- фаты	-	CH ₃	CH ₃	2	10	10	Плас- тина	0	2	0	2	0	2
20	Дифос- фаты	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2	10	7	Плас- тина	0,5	3	0,5	3	0,5	3
21	Дифос- фаты	-	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	2	10	5	Плас- тина	0,6	3	0,6	3	0,6	3
22	Дифос- фаты	-	C ₂ H ₅	CH ₃	4	10	8	Плас- тина	0,3	2	0,3	2	0,3	2
23	Дифос- фаты	-	C ₂ H ₅	CH ₃	6	10	10	Плас- тина	0	5	0	5	0	5
24	Дифос- фаты	-	C ₂ H ₅	CH ₃	2	5	2	Плас- тина	1	4	1	4	1	4
25	Дифос- фаты	-	C ₂ H ₅	CH ₃	2	25	28	Клин	$\alpha=2^\circ$		$\alpha=2^\circ$		$\alpha=2^\circ$	
26	Дифос фонат ы	-	CH ₃	CH ₃	2	10	8	Плас- тина	0,5	4	0,5	4	0,5	4
27	Дифос- фона- ты	-	CH ₃	C ₂ H ₅	2	10	7	Плас- тина	0,6	0	0,6	0	0,6	0
28	Дифос- фона- ты	-	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	2	10	5	Плас- тина	0,5	2	0,5	2	0,5	2
29	Дифос- фона- ты	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4	10	9	Плас- тина	0,3	1	0,3	1	0,3	1
30	Дифос- фона- ты	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	6	10	10	Плас- тина	1	4	1	4	1	4
31	Дифос- фона- ты	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2	5	4	Плас- тина	0,5	5	0,5	5	0,5	5
32	Дифос- фона- ты	-	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	2	25	30	Линза	F=100		F=100		F=100	
Прототип- ω - оксикарбонилоксиэтилен- α - метакрилат (ПМОК)					-	100	15	Плас- тина	$\square=0,5$		$\square=1,0$		$\square=0,5$	
					-	100	15	Плас- тина	N \geq 3		N>300		N=3	

Данные о составе, геометрических характеристиках элементов при различных температурах и многократной лазерной прочности приведены в табл. 71, в которой приняты следующие обозначения:

* $P_d(N)$ - минимальное значение прочности энергии излучения, при которой в образце возникают разрушения за 200 облучений;

** F - фокусное расстояние линзы (см);

α - угол клиновидной пластины (град);

\square - непараллельность рабочих поверхностей (угл. мин);

N - неплоскостность рабочих поверхностей.

Как следует из данных, приведенных в табл. 71, применение заявленных в [979] составов для изготовления элементов силовой оптики лазеров (например, линзы, призмы, пластинки и др.) обеспечивает неизменность геометрических характеристик элементов в диапазоне температур от -50 до $+50^\circ\text{C}$, в отличие от полимерной композиции сравнения (ПМОК), избранной в качестве прототипа, для которой геометрические характеристики существенно изменяются (N -в 100 раз, \square - в 2 раза). В то же время, заявленные составы обладают требуемой многократной лазерной прочностью. Все это делает весьма перспективным применение подобных композиций на основе ПММА, модифицированного функциональными добавками низкомолекулярных ФОС, для изготовления элементов силовой оптики мощных лазеров.

11. Экспериментальная часть

Использованные растворители очищали и обезвоживали с применением распространенных стандартных способов. Все синтезы с использованием лабильных соединений, особенно производных фосфора (III), осуществляли в атмосфере сухого аргона.

Регистрация спектров ПМР производилась на приборах Bruker-250 (250,13 МГц) и Bruker AMX-400 (400,13 МГц). Для записи спектров использовались дейтерированные растворители CDCl_3 и DMSO-d_6 ; в качестве внутреннего эталона применен тетраметилсилан (ТМС). Для более компактного описания ЯМР спектров употреблены следующие аббревиатуры мультиплетности: с (синглет), д (дуплет), т (триплет), кв (квадруплет), м (мультиплет), уш (уширенный сигнал).

Спектры ЯМР ^{13}C снимали с использованием прибора Bruker Avance-600 (150,96 МГц), регистрация спектров ЯМР ^{31}P осуществлялась на приборе Bruker WP-80SY с рабочей частотой 32,4 МГц (внутренний стандарт – 85%-ная H_3PO_4).

Для снятия ИК спектров применяли фурье-спектрометр ФСМ-1201, УФ спектров – спектрофотометр Specord M-40. Спектры люминесценции записаны на флуориметре Fluorolog (Spex), а также на аттестованной установке, собранной в Физическом институте РАН на основе монохроматора МДР-3.

Измерение квантовых выходов флуоресценции Φ_F производилась сравнительным методом с применением в качестве стандарта раствора Родамина 6G в этаноле ($\Phi_F = 0.94$); краситель Оксазин 1 в этиленгликоле использовался как флуоресцентный счетчик квантов.

Измерение генерационных параметров проведено с накачкой излучением второй и третьей гармоник неодимового лазера, как правило, с поперечным способом накачки. Установлены дифференциальные к.п.д. и пороги генерации при использовании короткого неселективного резонатора. Для наиболее эффективных лазерных красителей измерены перестроечные кривые и установлены перестроечные диапазоны по длинам волн.

Масс-спектрометрические исследования проведены по методу электронного удара (прибор Kratos MS 890). Данные элементного анализа получены на анализаторе Perkin-Elmer 2400.

[4-[(5,5-Диметил-1,3,2-диоксафосфинан-2-ил)окси]фенил]фенилметанон ; 2-(4-Бензоилфенокси)-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфинан (II z)

К 7,58 г (38 мМ) 4-оксибензофенона, 170 мл абсолютного эфира и 3,1 г (39 мМ) пиридина при перемешивании при 0-5°C в течение 0,5 часа добавляли 6,4 г (38 мМ) 2-хлор-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфоринана Iг (неопентиленхлорфосфита). Перемешивали 1 час при комнатной температуре и 1 час при кипении реакционной смеси, затем оставляли на ночь. На следующий день выпавший осадок хлоргидрата пиридина отфильтровывали, промывали осадок. Из объединенных фильтратов отгоняли растворитель, маслообразный остаток перегоняли на высоковакуумной установке для молекулярной перегонки. Т.кип. 185-187°C (т. бани) при 10⁻³ мм рт. ст. Выход густого масла 6,96 г (57,2%), n_D^{20} 1.5810. C₁₈H₁₀O_yP (320.24). Выч.,%: С 65.51; Н 5.76; Р 9.38. Найд.,%: С 64.66; Н 5.71; Р 9.24. λ_{max}^{DMSO} (EtOH): 271 нм, $\epsilon=1.54 \cdot 10^4$ л/М*см. ЯМР ³¹P (ДМСО): $\delta_p=114.7$ м.д.

Аналогично из циклических хлорангидридов фосфористой кислоты, полученных по [25], получены и другие фосфиты п-оксибензофенона Па-в,д. Физико-химические характеристики этих соединений представлены в табл. 2.

[Фосфинилидинтрис(окси-4,1-фенилен)трис[фенилметанон]; Три(4-бензоилфенил)фосфит (III)

Получен аналогично соединениям Па-д из треххлористого фосфора и пара-оксибензофенона. Продукт очищали колоночной хроматографией на силикагеле (элюент – бензол: этилацетат, 4:1 по объему). Выход составил 38,8%, т.пл. 113-114°C. C₃₉H₂₇O₆P (622.61). Выч.,%: С 75.23; Н 4.37; Р 4.97. Найд.,%: С 74.90; Н 4.40; Р 4.98. Спектр ³¹P ЯМР (ДМСО): $\delta_p = 125.0$ м.д.

Три(4-бензоилфенил)тионфосфат (IVa)

К раствору 6.22 г (10 мМ) фосфита III в 35 мл абсолютного диоксана при перемешивании при комнатной температуре по частям добавляли 0,5 г (15 мМ) тонко измельченной серы. Реакционную смесь перемешивали 1 час при комнатной

температуре и 2 часа при кипении. После отгонки растворителя маслообразный остаток растворяли в бензоле. Раствор последовательно промывали водой, насыщенным раствором соды до исчезновения желтого окрашивания водного слоя и еще несколько раз водой. Органический слой сушили над прокаленным сульфатом натрия, удаляли растворитель. Маслообразный остаток закристаллизовался при стоянии. После перекристаллизации из петролейного эфира с активированным углем получили 2,4 г (36,8%) белых кристаллов с т.пл. 109,5-111,5°C. $C_{39}H_{27}O_6PS$ (654.68). Выч.,%: С 71.55; Н 4.16; Р 4.73; S 4.89. Найд.,%: С 71.52; Н 4.20; Р 4.75; S 4.94.

Три(4-бензоилфенил)фосфат (IVб)

Через раствор 3,11 г (5 мМ) фосфита III в 20 мл сухого хлороформа в течение 2 часов пропускали ток озон-кислородной смеси с содержанием озона 2-5% до исчезновения пятна III по ТСХ и появлением нового пятна с более низким R_f (азеотропная смесь бензола и диоксана, 88:12). Отгоняли растворитель, остаток кристаллизовали из изопропанола с активированным углем. Выход белых кристаллов 2,88 г (90,3 %), т. пл. 134-135°C. $C_{39}H_{27}O_7P$ (638.61). Выч.,%: С 73.35; Н 4.26; Р 4.85. Найд.,%: С 73.40; Н 4.22; Р 4.82. Спектр ^{31}P ЯМР ($CHCl_3$): $\delta_p=19.2$ м.д.

[4-[(5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфинан-2-ил)окси]фенил]фенилметанон, Р-оксид; 2-Оксо-2-(4-бензоилфенокси)-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфинан (VI а)

А) К 1,98 г (0,01М) 4-оксибензофенона в 100 мл абс. ацетонитрила добавляли 2,76 г (0,02М) безводного K_2CO_3 . К пожелтевшему раствору при кипении приливали раствор 1,85 г (0,01 М) неопентилхлорфосфата (2-оксо-2-хлор-5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфинана) (Va) в 30 мл абс. ацетонитрила и перемешивали при кипении в течение 1 часа. Осадок отфильтровывали, отгоняли ацетонитрил, остаток кристаллизовали из эфира. Выход белых кристаллов 2,03 г (58%), т. пл. 106-107°C. $C_{18}H_{19}O_5P$ (346.32). Выч.,%: С 62.42; Н 5.52; Р 8.94. Найд., %: С 62.36; Н 5.43; Р 8.73.  (EtOH): 260 нм, $\epsilon = 2.28 \cdot 10^4$ л/М*см. Спектр ^{31}P ЯМР ($CHCl_3$): $\delta_p=14.41$ м. д.

Б) К суспензии 4,42 г (20мМ) натриевого производного 4-оксибензофенона в 150 мл сухого бензола при кипении и интенсивном перемешивании в течение 30

минут добавляли 3,7 г (20мМ) хлорангидрида (Va) в 50 мл абсолютного бензола. Реакционную смесь перемешивали при кипении с обратным холодильником в течение 6 часов. К концу реакции желтый осадок натриевого производного 4-оксибензофенона заменяется на белый мелкокристаллический осадок NaCl. Осадок отфильтровывали, фильтры промывали последовательно водой, насыщенным раствором соды до исчезновения желтого окрашивания водного слоя и еще раз водой. Органический слой сушили безводным сульфатом натрия. После отгонки растворителя остаток перекристаллизовывали из смеси этанол-эфир, 1:10. Получили 3.5 г (50%) соединения (VIa), идентичного по физико-химическим характеристикам фосфату (VIa), полученному по способу А; у смешанной пробы отсутствует депрессия температуры плавления. Аналогично из хлорангидридов Vб,в, полученных по [95] , и 4-оксибензофенона синтезированы соединения VIб,в (табл.3). Соединения VIIа-в (на основе 2,4-диоксибензофенона) и IXа-г (на основе 2,2',4,4'-тетраоксибензофенона) получены, в основном, по методу А. Основные физико-химические характеристики соединений представлены в табл. 4.

Бис[(5,5-диметил-1,3,2-диоксафосфинан-2-ил)окси]-9H-ксантен-9-он (X)

К раствору 2,3 г (10 мМ) 3,6-дигидроксиксантона [82] в 100 мл абсолютного ацетонитрила добавляли 2,76 г (20 мМ) безводного поташа. К пожелтевшему раствору при кипении прикапывали неопентилхлорфосфат Va (3,8 г, 21 мМ) в 35 мл сухого ацетонитрила и перемешивали при кипении с обратным холодильником 2 часа. Отфильтровывали осадок, отгоняли растворитель из фильтрата, остаток кристаллизовали из изопропанола с активированным углем. Выход белых кристаллов X 3,52 г (67,1%), т. пл. 236-237°C. C₂₃H₂₆O₁₀P₂ (524.41). Выч.,%: С 52.67; Н 5.00; Р 11.81. Найд.,%: С 52.45; Н 5.02; Р 11.68. $\lambda_{\text{полл макс}}$ (EtOH): 396 нм, $\epsilon = 2.17 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 450 нм. Масс-спектр, m/z: 524 [M⁺]. ³¹P ЯМР (CDCl₃): $\delta_p = 15$ м.д.

Диалкиловые эфиры 1,1':4',1''-терфенил-4,4''-дикарбоновой кислоты;

Диалкиловые эфиры 1,4-(ди(4-карбоксифенил)бензола (XIIIа-д) (общая методика).

К раствору 7,1 г (20мМ) дихлорангидрида пара-терфенил-4,4''-дикарбоновой кислоты XII, полученного по [144], в 300 мл сухого пиридина добавляли 50-55 мМ соответствующего свежеперегнанного спирта и кипятили с обратным холодильником

ником при перемешивании в течение 2-3 часов, затем выливали после охлаждения до комнатной температуры на смесь льда с 10% соляной кислотой. Осадок отфильтровывали, промывали водой (5×20 мл) и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 80°C в течение 3 часов. Дополнительно кристаллизовали из ДМФА с активированным углем. С выходом 49-58% получены следующие красители XIII.

XIIIа, выход 49%, т.пл. 315-316,5°C. Лит. [151] т.пл. 315°C (из ДМФА). C₂₂H₁₈O₄ (346.38). Выч.,%: С 76.29; Н 5.24. Найд.,%: С 75.97; Н 5.08. ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 3.84 (с, 6Н, 2 Ме), 7.54 (с_{уш}, 4Н_{аром}), 7.62 (д, 4Н, J =8.9 Гц, Н_{аром}), 8.09 (д, 4Н_{аром}, J=8.9 Гц).

XIIIб, выход 52%, т.пл. 324-325°C. Лит. [152] т.пл.>320°C. C₂₄H₂₂O₄ (374.43) Выч.,%: С 76.99; Н 5.92. Найд.,%: С 76.82; Н 5.84. ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.42 (т, 6Н, 2Ме, J =7 Гц), 4.41 (к, 4Н, J=7 Гц, СН₂), 7.69 (д, 4Н_{аром}, J =9 Гц), 7.72 (с_{уш}, 4Н_{аром}), 8.13 (д, 4Н_{аром}, J =9 Гц).

XIIIв, выход 58%, т.пл. 122-123°C, лит. [153] т.пл. 123°C. C₂₆H₂₆O₄ (402.49). Выч.,%: С 77.59; Н 6.51. Найд.,%: С 77.43; Н 6.41. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 309 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 372 нм. Квантовый выход флуоресценции Ф_F=0.89. ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.08 (т, 6Н, J =7.5 Гц, 2 Ме), 1.73 (т, 4Н, J =7.5 Гц, СН₂), 2.73 (т, 4Н, J =7.5 Гц, СН₂), 7.67 (д, 4Н, J =8 Гц), 7.71 (с_{уш}, 4Н_{аром}), 8.11 (д, 4Н_{аром}, J =8 Гц).

XIII г, выход 53%, т. пл. 96-97°C. C₂₈H₃₀O₄ (430.54). Выч.,%: С 78.11; Н 7.02. Найд.,%: С 77.98; Н 6.97. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 310 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 373 нм. Ф_F=0.92. ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.16 (т, 6Н, J=7.5 Гц, 2Ме), 1.2-1.8 (м, 8Н, СН₂), 4.24 (м, 8Н, СН₂), 7.65 (д, 4Н-Аг, J=7.5 Гц), 7.68 (д, 4Н-Аг, J =7.5 Гц), 8.12 (д, 4Н-Аг, J =7.5 Гц).

XIIIд, выход 57 %, т. пл. 79-80°C. C₂₈H₃₀O₄ (430.34). Выч.,%: С 78.11; Н 7.02. Найд.,%: 77.92; Н 6.94. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 309 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 373 нм, Ф_F=0.96 (EtOH). ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.47 (д, J =6.8 Гц, 6Н, Ме), 2.37 (м, 2Н, СН), 4.12 (д, J =6.8 Гц, СН), 7.68 (д, 4Н, J =7 Гц), 7.73 (с_{уш}, 4Н-Аг), 8.11 (д, 4Н-Аг, J =7 Гц). Масс-спектр, m/z: 430 [M⁺].

4,4`-Дибром-1,1` :4`,1``-терфенил; 4,4`-Дибром-п-терфенил (XIV)

Синтез осуществляли по модифицированной методике [985]. Раствор 12 г (52,1 мМ) *n*-терфенила в 100 мл бромбензола нагревали при перемешивании до

125-130°C, добавляли к нему несколько кристалликов йода, а затем по каплям прибавляли раствор 16 г (100 мМ) брома в 25 мл бромбензола, поддерживая температуру 125-130°C. В этом режиме смесь выдерживали при перемешивании в течение 1,5-2 часов до осветления, затем добавляли снова несколько кристалликов йода и дополнительное количество раствора брома в бромбензоле (9,7 г; 51,6 мМ в 10 мл). Перемешивали смесь при 125-130°C еще 12 часов, охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали выпавший коричневатый осадок, промывали 10% раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3x15 мл) и водой, сушили 2 часа при 75°C в вакуумном сушильном шкафу. Кристаллизовали из бромбензола. Выход дибромиды XIV 13,9 г (68,7%), $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{Br}_2$ (388,10). Белые кристаллы с т. пл. 298-300 °C. Вых., %: С 55,71; Н 3,12. Найд., %: С 55,84; Н 3,18. ^1H ЯМР (CDCl_3), б, м.д.: 7.47 (д, $J=8,4$ Гц, $4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.54 (д, $J=8,4$ Гц, $4\text{H}_{\text{аром}}$), 7.64 (с, $4\text{H}_{\text{аром}}$, $\text{Ar}_{\text{ц}}$).

[1,1':4,1''-Терфенил]-4,4-диилбисфосфоновая кислота, тетраэтиловый эфир ; 4,4-Диэтилфосфоно-п-терфенил (XV).

К раствору 7,86 г (20 мМ) 4,4'-дибром-п-терфенила XIV в 300 мл сухого 1,3,5-трихлорбензола в атмосфере сухого аргона добавляли 1,4 г (6,4 мМ) безводного NiBr_2 , а затем по каплям при перемешивании прибавляли 13,3 г (80 мМ) в 25 мл 1,3,5-трихлорбензола. Смесь нагревали при перемешивании в течение 23 часов при температуре 180-185°C, затем охлаждали до комнатной температуры, фильтровали, отгоняли растворитель и избыток фосфита в вакууме. Остаток (густое желтое масло) очищали на высоковакуумной установке для молекулярной перегонки, т. кипения 115-125 °C (температура бани) при $2 \cdot 10^{-4}$ мм Hg. Выход бесцветной густой жидкости 8,24 г (82 %), $n_{\text{д}}^{20}$ 1,5894. $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_6\text{P}_2$ (502,49). Выч., %: С 62,15; Н 6,42; Р 12,33. Найд., %: С 62,04; Н 6,23; Р 12,18. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1,21 – 1,42 (м, 12H, $4 \cdot \text{CH}_3$), 4,25- 3,97 (м, 8H, $4 \cdot \text{CH}_2$), 7,69- 7,42 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$), 7,78-7,68 (м, $4\text{H}_{\text{аром}}$), 7,86 (дд, $4\text{H}_{\text{аром}}$, $J=8,3$ Гц, $J=12,4$ Гц). ^{31}P ЯМР (CDCl_3), δ : одиночный сигнал 19,1 м.д. Масс-спектр, m/z : 502 [M^+]. $\lambda_{\text{полл макс}}$ (EtOH): 288 нм, $\epsilon = 2,38 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 351 нм.

4,9-Диметил-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[2,3-в][1,8]нафтиридин-2-он (XVIa)

Смесь 5 г (30 мМ) N-метил-7-гидрокси-1,2,3,4-тетрагидро-1,8-нафтиридина (получен по [155]), 4,2 г (32мМ) ацетоуксусного эфира, 0,5 г (8,8 мМ) бифторида аммония и 100 мл этиленгликоля перемешивали при нагревании до 120-130°C в течение 3 часов. После охлаждения до ~70°C выливали на холодную воду, отфильтровывали осадок, промывали несколько раз водой, сушили при 70°C в течение 3 часов. Хроматографировали на колонке с силикагелем, элюент – хлористый метилен. Получили 5,6 г (81%) желтых кристаллов с т.пл. 223-224°C C₁₃H₁₄N₂O₂ (230.26). Выч., %: С 67.81; Н 6.12; N 12.16. Найд.,%: С 67.49; Н 6.04; N 12.08. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 370 нм, $\epsilon=2.45 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 432 нм. Φ_F 0.85 (EtOH). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.78 (м, 2H, CH₂, H-7), 2.34 (д, 3H, J = 0.6 Гц, 4-Me), 2.7-3.1 (м, 2H, CH₂Ar), 3.24 (с, 3H, NMe), 3.7 (т, 2H, J = 6 Гц, NCH₂), 6.36 (с, 1H, H-3), 7.35 (к, 1H, J = 8 Гц, H-5). Масс-спектр, m/z: 230 [M⁺].

В аналогичных условиях были получены красители XVIб и XVIв.

N-Метил-4-(трет-бутил)-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[2,3-в][1,8]нафтиридин-2-он (XVIб).

Выход 72%, т.пл. 183-184°C. C₁₆H₂₀N₂O₂ (272.34). Выч., %: С 70.57; Н 7.40; N 10.28. Найд., %: С 70.41; Н 7.32; N 10.14. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 375 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 438 нм. Φ_F 0.90(EtOH). ¹H ЯМР(CDCl₃), δ , м.д.: 1.77 (м, 2H, CH₂), 2.36 (с, 9H), 2.91 (м, 2H, CH₂Ar), 3.23 (с, 3H, NCH₃), 3.71 (м, 2H, NCH₂), 6.37 (с, 1H, H-3), 7.36 (с_{уш}, 1H, H-5).

N-метил-4-трифторметил-6,7,8,9-тетрагидро-2H-пирано[2,3-в][1,8]нафтиридин (XVI в)

Выход 84%, т.пл. 176-177°C. C₁₃H₁₁F₃N₂O₂ (284.24). Выч.,%: С 54.93; Н 3.90; N 9.85. Найд.,%: С 54.81; Н 3.71; N 9.78. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 397 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 480 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.85$ (EtOH). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м.д.: 1.97-2.02 (м, 2H, CH₂), 2.92 (т, 2H, J=7 Гц, CH₂Ar, H-6), 3.04 (с, 3H, NMe), 3.32 (т, 2H, J = 7 Гц, NCH₂, H-8), 6.48 (с, 1H, H-3), 7.49 (с_{уш}, 1H, H-5).

5'-Амино-[1,1': 3',1''-терфенил]-4',6'-дикарбонитрил (XVIIa)

Смесь 2,16 г (14 мМ) бензилиденмалононитрила и 2,35 г (14 мМ) 2-фенил-1,1-дицианопр-1-ена слегка нагревали при перемешивании в 20 мл этанола до

полного растворения, затем добавляли 2 мл пиперидина и оставляли на 12 часов для завершения реакции и формирования кристаллов. Кристаллический осадок отделяли, промывали спиртом и эфиром. Выход 2,69 г (65%), т. пл. 236-237°C. Лит. т. пл.: 226°C [206,226]. $C_{20}H_{13}N_3$ (295.34). Выч.,%: С 81.34; Н 4.44; N 14.23. Найд.,%: С 81.12; Н 4.32; N 14.09. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 5.38 (с, 2H, NH_2), 6.91 (с, 1H, ArH, H-4), 7.51 (м, 5H, ArH), 7.58 (м, 5H, ArH). ИК(KBr): 3376 (NH_2), 2215 (CN), 1632 (NH_2) cm^{-1} . Масс-спектр, m/z: 295 [M^+]. $\lambda_{погл}^{полл}$ (EtOH): 365 нм; $\lambda_{макс}^{полл}$ (EtOH): 430 нм. $\lambda_{погл}^{полл}$ (ДМДИОС): 360 нм; $\lambda_{макс}^{полл}$ (ДМДИОС): 400 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.30$ (EtOH).

5'-Амино-4-метил-[1,1':3',1''-терфенил]-4',6'-дикарбонитрил; 3-Фенил-5-(4-метилфенил)-2,6-дицианоанилин (XVIIб)

Аналогично синтезу XVIIа, из 2,21г (14мМ) 2-(4-метилбензилиден-1,3-пропандинитрила и 2,35г (14мМ) 2-фенил-1,1-дицианопрор-1-ена получили 2,64г (61%) XVIIб в виде желтовато-оранжевых кристаллов с т. пл. 247-248°C. Лит. т. пл.: 207°C [206], 248°C [990]. $C_{21}H_{15}N_3$ (309.37). Выч.,%: С 81.53; Н 4.89; N 13.58. Найд.,%: С 81.46; Н 4.82; N 13.48. $\lambda_{погл}^{полл}$ (EtOH): 365 нм, $\lambda_{макс}^{полл}$ (EtOH): 430 нм; $\lambda_{погл}^{полл}$ (ДМДИОС): 360 нм, $\lambda_{макс}^{полл}$ (ДМДИОС): 400 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.35$ (EtOH). ИК(KBr): 3359, 3100 (NH_2), 2210, 2192 (CN), 1631 (NH_2) cm^{-1} . 1H ЯМР ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 1.33 (с, 3H, Me), 7.32 (м, 5H, ArH), 7.66 (м, 4H, ArH), 8.81 (с, 2H, NH_2). Масс-спектр, m/z: 309 [M^+].

Синтез флуорофоров XVII в-ж осуществлялся в аналогичных условиях. Физико-химические характеристики соединений совпадали с описанными в литературе [206, 207]. Спектральные свойства красителей представлены в табл. 14 и 15.

2-Дицианометил-3-циано-4-(1-нафтил)-6-фенилпиридин; 4-(1-нафтил)-6-фенил-2-дицианометилникотинитрил (XVIIIд)

Смесь 2,16 г (14 мМ) бензилиденмалонитрила, 3,06 г (14 мМ) 2-[1-(1-нафтил)этилиден]малонитрила [991] и 2 мл Et_3N в 60 мл эфира нагревали при перемешивании до слабого кипения и выдерживали в этом режиме в течение часа. Оставшийся после отгонки эфира ЦГДЕ (1-амино-3-(1-нафтил)-5-фенил-2,6,6-

трицианоциклогекса-1,3-диен) нагревали в 25 мл толуола и выдерживали при кипении 10 минут, затем добавляли еще 3 мл триэтиламина и кипятили с обратным холодильником еще 1 час. Декантировали верхний слой растворителя, к смолисту коричневому осадку добавляли 30 мл конц. HCl и тщательно затирали до полного отверждения. Осадок отфильтровывали, промывали водой, затем спиртом и эфиром, кристаллизовали из ледяной AcOH, кристаллы промывали этанолом и эфиром. Выход аналитически чистого продукта 2,65 г (51%), т.пл. 240-241°C. C₂₅H₁₄N₄ (370.42). Выч.,%: C 81.06; H 3.81; N 15.13. Найд.,%: C 80.69; H 3.72; N 14.98. ИК(KBr): 3218-3252 (отнесение затруднено, возможно, NH дигидропиридина), 2195, 2210 (CN) см⁻¹. Масс-спектр, m/z: 370 [M⁺].

Остальные соединения XVIII з-к синтезированы в аналогичных условиях при нагревании до кипения эквимолекулярной смеси нитрила α-циано-β-метилкоричной кислоты (или его замещенного производного) и соответствующего деривата бензилиденмалонитрила с последующим нагреванием полученного ЦГДЕ в толуоле или ксилоле. Основные физико-химические характеристики соединений XVIII д-к приведены в табл.17.

4-Нитро-N-(4-диалкилфосфатофенил)нафталимиды (XXIIIa-в) (общая методика)

15 мМ соответствующего диалкил-4-аминофенилфосфата XX [237] и 16 мМ 4-нитронафталевого ангидрида XXI растворяли в 70 мл ледяной уксусной кислоты, затем кипятили с обратным холодильником в течение 2 часов, затем еще 4 часа с постепенной отгонкой AcOH. Добавляли к смеси после охлаждения 60 мл этанола, фильтровали, отгоняли из фильтрата растворитель, остаток очищали кристаллизацией из этанола с активированным углем. Основные физико-химические и спектральные характеристики соединений приведены в табл.20 и 21.

4-Амино-N-(4-диалкилфосфатофенил)нафталимиды (XXIVa-в) (общая методика)

10 мМ 4-нитронафталимида XXIII растворяли в 120 мл этанола, нагревали до кипения, добавляли 5 мл гидразин-гидрата, затем порциями вносили в течение 0,5 часа никель Ренея. Реакционную смесь при перемешивании кипятили с обратным холодильником еще 7 часов, охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали скелетный катализатор, фильтрат упаривали. Красители XXIV

очищали колоночной хроматографией на силикагеле L 100/160, элюируя хлороформом. Основные физико-химические и спектральные свойства люминофоров представлены в табл.20-22.

4-Нитро-N-(4-диэтилфосфатофенил)-1,8-нафталиимид(XXIIIa) (встречный синтез)

К раствору 3,34 г (10 мМ) 1,8-нафталимида XXII [240], 1,65 г (12 мМ) диэтилфосфита и 1,85 г (12 мМ) четыреххлористого углерода в 100 мл сухого толуола добавляли по каплям при перемешивании раствор 1,3 г (12,8 мМ) триэтиламина в 15 мл толуола. Перемешивали 1 час, затем нагревали до 70-75°C и перемешивали еще 4 часа. Охлаждали до комнатной температуры, добавляли 25 мл гексана, отфильтровывали осадок хлоргидрата амина. Фильтрат упаривали, остаток кристаллизовали из этанола с активированным углем. Выход желтых кристаллов 2,92 г (62,1%), т. пл. 195-196°C. $C_{22}H_{19}N_2O_8P$ (470.37). Выч., %: С 56.17; Н 4.07; N 5.95; Р 6.58. Найд., %: С 55.85; Н 3.97; N 5.47; Р 6.45. ИК (KBr): 1350, 1525 (NO_2), 1670, 1715 (CONArCO), 1230, 1275 (P=O), 1025 (P-O-C) cm^{-1} . ^{31}P ЯМР ($CHCl_3$), δ : 6.42 м.д.

1,1,7,7-Тетраметил-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H-пиридо-[3,2,1-ij]-хинолин-9-карбальдегид, 8-гидрокси-1,1,7,7-тетраметил-9-формилюлолидин (XXX)

К раствору 15,2 г (62 мМ) 8-гидрокси-1,1,7,7-тетраметилюлолидина XXVII, полученного по [316], в 80 мл сухого ДМФА и охлажденному в ледяной бане, добавляли при интенсивном перемешивании раствор 10 г (6,1 мл, 65 мМ) $POCl_3$ в атмосфере сухого аргона. Смесь нагревали при 75-85°C в течение 3 часов, охлаждали до комнатной температуры. Реакционную смесь выливали на колотый лед, нейтрализовали насыщенным водным раствором NaOAc, отфильтровывали осадок, кристаллизовали из смеси этилацетат-гексан (9:1). Выход серо-голубоватых кристаллов 13,9 г (82%), т. пл. 76-77°C. $C_{17}H_{23}NO_2$ (273.37). Выч., %: С 74.69; Н 8.48; N 5.12. Найд., %: С 74.14; Н 8.40; N 4.97. ИК (KBr): 3075, 2823, 1658, 1597, 1379 cm^{-1} . 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.27 (с, 6H, 2 x Me), 1.47 (с, 6H, 2 x Me), 1.75 (с_{уш}, 4H, 2 x CH_2), 3.25 (дд, 4H, 2 x NCH_2 , J = 12 Гц и 7.1 Гц), 7.05 (с, 1H, 10-H), 12.1 (с, 1H, OH).

Этиловый эфир 2,3,5,6-тетрагидро-10-оксо-1H,4H,10H-11-окса-3a-азабензо[de]-антрацен-9-карбоновой кислоты (XXXI)

Приготовленный раствор 28,5 г (0,131M) 8-гидрокси-9-формил-юлолидина (XXIX) [318] и 45,7 г (0,278 M) малонового эфира в 50 мл диметилсульфоксида (ДМСО) с добавлением 12 мл пиперидина выдерживали при 75-85°C с интенсивным перемешиванием в течение 2 часов, добавляли к загустевшей смеси еще 20 мл ДМСО, вновь нагревали до 85°C и еще горячий раствор фильтровали в вакууме водоструйного насоса. После стояния в течение 10-12 часов осадок отфильтровывали, промывали дважды охлажденным этанолом (5-10°C, 2x35 мл). Осадок сушили в течение 5-6 часов при 75°C. Выход аналитически чистого продукта 36,52 г (89%), т. пл. желтых кристаллов 147-148 °C. После стояния из маточника удалось получить дополнительную порцию красителя, которую перекристаллизовали из ДМСО с активированным углем и объединяли с первой порцией соединения. Общий выход составил 37,52 г (91,4 %). C₁₈H₁₉NO₄ (313.35). Выч., %: С 68.99, Н 6.11, N 4.47. Найд., %: С 68.73, Н 5.99, N 4.42. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.37 (3H, J=7Гц, Me в OEt), 1.98 (м, 4H, 2 x CH₂), 2.76 (т, 2H, J = 6.5 Гц, CH₂Ar), 2.87 (т, 2H, J = 6.5 Гц, CH₂Ar), 3.33 (т, 2H, J = 6.5 Гц, NCH₂), 3.35 (т, 2H, J = 6.5 Гц, NCH₂), 4.32 (к, 2H, CH₂ в OEt), 6.93 (с, 1H, H-7), 8.32 (с, 1H, H-8). $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 436 нм ($\epsilon = 4,73 \cdot 10^4$ л/М·см), $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (AcOEt): 426 нм ($\epsilon = 4,62 \cdot 10^4$ л/М·см), $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (AcOEt): 461 нм, $\Phi_F = 0.79$ (EtOH). По аналогичной методике из 9-формил-1,1,7,7-тетраметил-8-гидроксиюлолидина (XXX) с выходом 79,7% был получен Кумарин 314Г (XXXII).

Этиловый эфир 2,3,5,6-тетрагидро-1,1,6,6-тетраметил-10-оксо-1H,4H,10H-11-окса-3a-азабензо[de]антрацен-9-карбоновой кислоты (XXXII)

C₂₂H₂₇NO₄ (369.46). Желто-оранжевые кристаллы с т. пл. 126-127°C. Выч., %: С 71.52, Н 7.36, N 3.79. Найд., %: С 71.28, Н 7.31, N 3.75. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.22 (т, 3H, J=7.1 Гц, OEt), 1.32 (с, 6H, C(CH₃)₂), 1.57 (с, 6H, C(CH₃)₂), 1.83 (м, 4H, 2-CH₂ и 5-CH₂), 3.42 (м, 4H, NCH₂), 4.32 (к, 2H, OEt), 6.93 (с, 1H, H-7), 8.26 (с, 1H, H-8). $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 435 нм ($\epsilon=4,74 \cdot 10^4$ л/М·см), $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 478 нм, квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.80$ (EtOH).

7-Диэтиламинокумарин-3-карбоновая кислота, этиловый эфир (XXXIII)

Выход 89%. $C_{16}H_{19}NO_4$ (289.34). Бесцветные кристаллы с т. пл. 75-76°C (лит. данные [286] – масло). Выч., %: С 66.42, Н 6.62, N 4.84. Найд., %: С 66.34, Н 6.37, N 4.81. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.18 (т, 6H, $J=8.0$ Гц, NCH_2CH_3), 1.29 (т, 3H, $J=7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 3.40 (к, 4H, $J = 8.0$ Гц, NCH_2CH_3), 4.31 (к, 2H, $J = 7.0$ Гц, OCH_2CH_3), 6.42 ($c_{уш}$, 1H, Н-8), 6,57 (д, 1H, $J = 9.0$ Гц, Н-6), 7.32 (д, 1H, $J=9.0$ Гц, Н-5), 8.42 (с, 1H, Н-4). ^{13}C ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 12.5 (NCH_2CH_3), 14.5 (OCH_2CH_3), 45.2 (NCH_2CH_3), 61.3 (OCH_2CH_3), 96.9 (С-8), 107.8 (С-10), 108.6 (С3), 109.5 (С-6), 131.2 (С-5), 149.3 (С-4), 153.1 (С-9), 158.4 (СО), 158.6 (С-2), 164.4 (С-7).

7-Гидрокси-3-карбоксит-2Н-1-бензопиран-2-он, 7-гидроксикумарин-3-карбоновая кислота (XXXV)

В условиях, аналогичных описанным для красителя XXXIX, из 13,81 г (100 мМ) 2,4-дигидроксибензальдегида и 11,55 г (111 мМ) малоновой кислоты после нагревания в присутствии 72,5% H_2SO_4 в течение 75 минут получили 16,6 г (80,5%) кристаллов XXXV с т. пл. 262-263°C. Лит. т. пл. 261-263°C [310], 259-260°C [312]. $C_{10}H_6O_5$ (206.15). Выч., %: С 58.26, Н 2.93. Найд., %: С 57.95, Н 2.87. $\lambda_{полл}$ (EtOH): 354 нм ($\epsilon=21812$ л/М·см), $\lambda_{фл}$ (EtOH): 404 нм. 1H ЯМР ($DMCO-d_6$), δ , м.д.: 6.82 (д, 1H, $J=2.2$ Гц, 8-Н), 6.89 (дд, 1H, $J=2.2$ Гц и 8.8 Гц, 6-Н), 7.81 (д, 1H, $J=8.8$ Гц, 5-Н), 8.74 (с, 1H, 4-Н), 11.1 ($c_{уш}$, 1H, ОН).

3-Карбоксит-7-метоксит-2Н-1-бензопиран-2-он, 7-метоксикумарин-3-карбоновая кислота (XXXVI)

В условиях, аналогичных описанным для соединения XXXIX, из 12,5 г (82 мМ) 2-гидрокси-4-метоксибензальдегида и 9 г (86 мМ) малоновой кислоты после нагревания в присутствии 72,5% H_2SO_4 в течение 1,2 часа получили бесцветные кристаллы с выходом после кристаллизации из спирта 14,3 г (79,3%). Т.пл. 194-195°C. Лит. т.пл. 192-194°C [310], 175-177°C [313]. $C_{11}H_8O_5$ (220.18). 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 12.21 ($c_{уш}$, 1H, ОН), 8.87 (с, 1H, 4-Н), 7.67 (д, 1H, $J=8.7$ Гц, 5-Н), 7.03 (дд, 1H, $J_1=8.7$ Гц, $J_2=2.5$ Гц, 6-Н), 6.95 (д, 1H, $J=2.5$ Гц, 8-Н), 3.96 (с, 3H, 7- OCH_3). Масс-спектр, m/z : 220 [M^+]. $\lambda_{полл}$ (EtOH): 352 нм, $\lambda_{фл}$ (EtOH): 402 нм.

3-Карбокси-7-морфолино-2Н-1-бензопиран-2-он,7-морфолинокумарин-3-карбоновая кислота (XXXVIII)

В условиях, сходных с получением красителя XXXIX, из 10,36 г (50 мМ) 4-морфолиносалицилового альдегида [384] и 5,95 г (57 мМ) малоновой кислоты после нагревания в течение 1,5 часа с 72,5% H₂SO₄ получили 10 г (72,8 %) оранжевых кристаллов XXXVIII с т. пл. 269-270°C. C₁₄H₁₃NO (275.26). Выч., %: С 61.09, Н 4.76, N 5.09. Найд., %: С 60.97, Н 4.69, N 5.01. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 3.31 (с, 4Н, 2 x NCH₂), 3.73 (с, 4Н, O(CH₂)₂), 6.68 (д, 1Н, J=2.4 Гц, 8-Н), 6.73 (дд, 1Н, J₁=2.4 Гц, J₂=8.7 Гц, 6-Н), 7.55 (д, 1Н, J=8.7 Гц, 5-Н), 8.68 (с, 1Н, 4-Н), 11.42 (с_{уш.}, 1Н, ОН). $\lambda_{\text{погл}}$ (EtOH): 424 нм (ε = 23114 л/М·см), $\lambda_{\text{фл}}$ (EtOH): 440 нм.

7-Диэтиламинокумарин-3-карбоновая кислота (7-Диэтиламино-3-карбокси-2Н-1-бензопиран-2-он) (XXXIX)

К 175 мл серной кислоты с плотностью 1,64 г/см³ (72,5%) добавляли при перемешивании 19,3 г (0,1 М) 4-диэтиламиносалицилового альдегида, 15,7 г (0,15 М) малоновой кислоты, затем нагревали в течение 75 минут при 60°C. Смесь охлаждали до комнатной температуры, затем осторожно выливали на 2 л воды с колотым льдом. Выпавший осадок отфильтровывали под вакуумом, промывали водой до нейтральной реакции, сушили при 60°C в течение 3 часов. Выход технического продукта 24,5 г (93,5%), т. пл 219-226°C. Кристаллизовали из 240 мл ДМФА с добавлением активированного угля, отфильтровывали осадок, промывали спиртом (2x50 мл). Выход 19 г (72,8%). Желтые кристаллы с т.пл. 232-233°C (с разл.). Лит. т.пл. 230-233°C [288]. C₁₄H₁₅NO₄ (226.28). Выч., %: С 64.36, Н 5.79, N 5.36. Найд., %: С 63.82, Н 5.63, N 5.18. ИК (KBr): 1739 (C=O), 3450 (ОН) см⁻¹. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.27 (т, 6Н, J=7.5 Гц, 2xCH₂CH₃), 3.51 (к, 4Н, J=7.5 Гц, 2xCH₂CH₃), 6.53 (д, 1Н, J=2.7 Гц, 8-Н), 6.71 (дд, 1Н, J₁=9.3 Гц, J₂=2.4 Гц, 6-Н), 7.46 (д, 1Н, J=9.2 Гц, 5-Н), 8.66 (с, 1Н, 4-Н), 12.41 (с_{уш.}, 1Н, ОН).

2,3,5,6-1Н,4Н-Тетрагидрохинолизино[9,9а,1-gh]кумарин-9-карбоновая кислота (2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1Н,5Н,11Н-[1]-бензопирано[6,7,8-ij]хинолизин-10-карбоновая кислота)(XL)

Аналогично синтезу красителя XXXIX, из 21,7 г (0,1 М) 9-формил-8-гидроксиюлолидина XXIX [318] и 15,7 г (0,15 М) малоновой кислоты после нагревания при 60°C в течение 1,5 часа был получен XL с выходом после кристаллизации из ДМФА 20,95 г (73,5%). Желто-оранжевые кристаллы с т. пл. 253-254°C (с разл.). Лит. т. пл. 253°C [315]. C₁₆H₁₅NO₄ (285.30). Выч., %: С 67.36, Н 5.30, N 4.91. Найд., %: С 67.12, Н 5.27, N 4.83. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 2.01 (м, 4Н, NCH₂CH₂CH₂), 2.78 (т, 2Н, J=6.1 Гц, NCH₂CH₂CH₂), 2.87 (т, 2Н, J=6.1 Гц, NCH₂CH₂CH₂), 3.38 (м, 4Н, NCH₂CH₂CH₂), 7.06 (с, 1Н, 7-Н), 8.51 (с, 1Н, 8-Н), 12.51 (с_{уш}, 1Н, ОН). ИК (KBr): 1742 (C=O), 3452 (ОН) см⁻¹.

1,1,7,7-Тетраметил-2,3,6,7-тетрагидро-1Н,5Н,11Н-[1]-бензопирано[6,7,8-ij]-хинолизин-10-карбоновая кислота (XLI)

Аналогично синтезу XXXIX, из 4,7 г (17 мМ) 9-формил-8-гидрокси-1,1,7,7-тетраметилюлолидина XXX и 1,98 г (19 мМ) малоновой кислоты при нагревании в присутствии 72% H₂SO₄ (1 час) получили желтые кристаллы хинолизинокумарин-10-карбоновой кислоты XLI. Выход 4,1 г (70,6%), т. пл. 228-229°C. Лит. [316] т. пл. 227-229°C. C₂₀H₂₈NO₄. Выч., %: С 70.36, Н 8.27, N 4.10. Найд., %: С 70.24, Н 8.13, N 4.01. $\lambda_{\text{полл макс}}$ (EtOH): 442 нм ($\epsilon=38500$ л/М·см), $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 478 нм. Масс-спектр, m/z: 341 [M⁺]. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.31 (с, 6Н, 2xCH₃), 1.64 (с, 6Н, 2xCH₃), 1.82 (дд, 4Н, J=12.1 Гц, 2xNCH₂CH₂CH₂), 3.83 (дд, 4Н, J=12.1 Гц, 2xNCH₂), 7.17 (с, 1Н, 8-Н), 7.83 (с, 1Н, 9-Н), 8.34 (с, 1Н, ОН).

7-Метокси-2Н-1-бензопиран-2-он (7-Метоксикумарин, герниарин) (XLIII)

10 г (65,7 мМ) 4-метоксисалицилового альдегида и 13,5 г (0,13м) малоновой кислоты в 70 мл 40% H₂SO₄ нагревали при кипении раствора (112°C) в течение 8 часов. Охлаждали до 25°C, выливали на смесь лед-вода, нейтрализовали 10% раствором NaOH. Отфильтровали осадок, промывали водой (2×10 мл), сушили 3 часа при 70°C. Кристаллизовали из смеси гексан – этилацетат (1:4). Выход 9,6 г (83%), т.пл. 120-121°C. Лит. т. пл.: 117-121°C [266]; 118-119°C [318, 331]; 120-121°C [332]. C₄H₈O₃(176.17). Выч.,%: С 68.18; Н 4.57. Найд.,%: С 68.01; Н 4.48. ИК(KBr): 1702 (C=O), 1230 (C-O-) см⁻¹. ¹Н ЯМР(CDCl₃), δ,м.д.: 3.85(с, 3Н, OMe),

6.25 (д, 1H, J=9.4 Гц, H-3), 6.81 (д, 1H, J=2.5 Гц, H-8), 6.84 (дд, 1H, J=8.5, 2.4 Гц, H-6), 7.36 (д, 1H, J=8.5 Гц, H-5), 7.63 (д, 1H, J=9.4 Гц, H-4). Масс-спектр, m/z: 176 [M⁺].

7-Гидрокси-2H-1-бензопиран-2-он (7-Гидроксикумарин, умбеллиферон)(XLIII)

Получен в условиях синтеза красителя XLIII из 13,8 г (100мМ) 2,4-дигидроксибензальдегида и 17,7 г (170мМ) малоновой кислоты с выходом 11,84 г (73%), т. пл. 231-232°C (из EtOH). Лит. [266] т. пл. 230°C, C₉H₆O₃ (162.14). Масс-спектр, m/z: 162 [M⁺]. ¹H ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.д.: 6.18 (д, 1H, J=9.4 Гц, H-3), 6.71 (д, 1H, J=2.3 Гц, H-8), 6.79 (дд, 1H, J=8.4, 2.3 Гц, H-6), 7.50 (д, 1H, J=8.5 Гц, H-5), 7.91 (д, 1H, J=9.4 Гц, H-4), 10.57 (с, 1H, 7-OH). ¹³C ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.д.: 103.1 (C-8), 111.8 (C-4a), 111.9 (C-3), 113.3 (C-6), 130.1 (C-5), 144.3 (C-4), 156.2 (C-8a), 160.8 (C-2), 162.1 (C-7). ИК (KBr): 3423 (-OH), 1733 (C=O), 1556 (-C=C-) см⁻¹.

7-Диэтиламино-2H-1-бензопиран-2-он; 7-Диэтиламино-2H-хромен-2-он (XLIV)

Готовили раствор 11 г (57 мМ) 4-диэтиламиносалицилового альдегида и 11 г (106 мМ) малоновой кислоты в 75 мл 40% серной кислоты, нагревали до кипения (112 °С). Кипячение раствора продолжали в течение 8 часов. После охлаждения до комнатной температуры добавляли 75 мл воды при внешнем охлаждении и перемешивании, нейтрализовали 10% раствором едкого натра при внешнем охлаждении и перемешивании (t < 30 °С). Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (2×15 мл), сушили при 60°C 3 часа. Выход технического продукта 11,2 г (90 %), т. пл. 87-89 °С. Для достижения аналитической чистоты кристаллизовали из октана, либо хроматографировали на колонке [Silperle, 100×160, элюент-толуол: этилацетат (4:1)]. Выход XLIV 10,4 г (84 %), т. пл. 90-91°C. Лит. т. пл. 90-90,5°C [314]; 90°C [333]. C₁₃H₁₅NO₂ (217.27). Выч., %: С 71.86; Н 6.96; N 6.45. Найд., %: С 71.34; Н 6.85; N 6.36. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7.53 (д, 1H, J=9.3 Гц, H-4), 7.23 (д, 1H, J=8.7 Гц, H-5), 6.57 (дд, 1H, J=2.4 Гц и 8.7 Гц, H-6), 6.49 (д, 1H, J=2.4 Гц, H-8), 6.04 (д, 1H, J=9.3 Гц, H-3), 3.42 (к, 4H, J=4.9 Гц, CH₂), 1.21 (т, 6H, J=6.9 Гц, 2×Me). ¹³C ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 162.25, 156.71, 150.57, 143.72, 128.74, 109.11,

108.61, 108.26, 97.49, 44.78, 12.42. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH):380нм, $\varepsilon = 2.38 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 454нм. $\Phi_F = 0.40$ (EtOH). Масс-спектр, m/z: 218[M+H⁺].

7-(Морфолин-4-ил)-2Н-1-бензотиран-2-он (7-Морфолино-2Н-хромен-2-он)(XLV)

8г (38,6мМ) 4-морфолиносалицилового альдегида [984] и 8г (76,9мМ) малоновой кислоты растворяли в 45 мл 50% H₂SO₄ и нагревали в течение 7 часов при 120°C. После охлаждения реакционную смесь выливали на колотый лед, нейтрализовали 10% NaOH, отфильтровали осадок, промывали 5% раствором NaHCO₃, водой до нейтральной реакции и сушили 3 часа при 65-70°C. Выход технического продукта 7,32 г(82%), т. пл. 147-149°C. После кристаллизации из 85% этанола т. пл. 151-152°C, выход чистого кумарина XLV 6,43 г (72%). Лит. т. пл. 150°C [334]. C₁₃H₁₃NO₃ (231.25). Выч.,%:С 67.52; Н 5.66; N 6.06. Найд.,%: С 67.29; Н 5.31; N 5.93. ¹Н ЯМР(ДМСО-d₆), δ , м.д.: 3.45(т, 4Н, J=4.5 Гц, 2×NCH₂), 3.71(м, 4Н, O(CH₂)₂), 6.17(д, 1Н, J=8.7 Гц, 3-Н), 6.87(д, 1Н, J=2.4 Гц, 8-Н), 7.05(дд, 1Н, J=2.2 и 8.7 Гц, Н-6), 7.57(д, 1Н, J=8.7 Гц, 5-Н), 8.65(с, 1Н, 4-Н). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH):360 нм, $\varepsilon=1.78 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH):445 нм. $\Phi_F = 0.27$ (EtOH). Масс-спектр, m/z: 231[M⁺].

2,3,5,6-Тетрагидро-1Н,4Н,10Н-11-окса-3а-аза-бензо[de]-антрацен-10-он (XLVI)

Готовили раствор 10 г (46 мМ) 8-гидрокси-9-формил-2,3,6,7-тетрагидро-1Н,5Н-бензо[ij]хинолизина XXIX [318] и 10г (96мМ) малоновой кислоты в 30 мл 75% H₂SO₄ и нагревали его 1 час при интенсивном перемешивании при 100°C, затем поднимали температуру бани до 125°C и продолжали нагрев при этой температуре еще 1 час. Охлаждали смесь до комнатной температуры, осторожно выливали на колотый лед, нейтрализовали 10% водным раствором NaOH. Выпавший осадок промывали водой(2×15мл), сушили 3 часа при 60-70°C. Получили 9,6 г (86,5 %) технического продукта с т. пл. 125-127°C. После кристаллизации из 85 % этанола с активированным углем выход аналитически чистого кумарина XLVI 8,43 г (76%).

$C_{15}H_{15}NO_2$ (241.29). Выч.,%: С 74.67; Н 6.27; N 5.81. Найд.,%:С 74.39; Н 6.14; N 5.63. Масс-спектр, m/z : 241 $[M^+]$. Т. пл. XLVI 130-131°C. Лит. [266] т.пл. 130-132°C. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 326 нм, $\varepsilon=2,51 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH):476нм. Квантовый выход флуоресценции Φ_F : 0.79(EtOH). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (ДМДИОС): 370 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМДИОС): 420 нм. 1H ЯМР($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.93(м,4Н, CH_2Ar), 2.79(м, 4Н, $2 \times CH_2$), 3.38(м, 4Н, $2 \times NCH_2$), 6.12(с, 1Н, 9-Н), 6.98(с, 1Н, Н-7), 8.13(с, 1Н, Н-8).

Хлорангидрид 2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1Н,5Н,11Н-[1]-бензопирано[6,7,8-ij]-хинолизин-10-карбоновой кислоты (XLVII)

К суспензии 5,7 г(20мМ) 10-карбоксихинолизинокумарина XL в 250 мл смеси, составленной из равных количеств хлороформа и циклогексана с добавлением 1 мл диметилформаида, добавляли по каплям при перемешивании раствор 3г (25мМ) хлористого тионила в 30 мл циклогексана. Затем нагревали смесь до кипения и выдерживали при этой температуре в течение 2 часов. Охлаждали смесь до комнатной температуры, упаривали в вакууме примерно вдвое, темно-красный раствор выдерживали в холодильнике несколько часов. Выпавшие кристаллы отфильтро-вывали, промывали циклогексаном (5 мл), затем эфиром. Выход 3.78 г (71%), т. пл. 210-211°C (запаянный капилляр, с небольшим разложением). Лит.[315] т. пл. 209-211°C. $C_{16}H_{14}ClNO_3$ (303.75). Вых.,%:С 63.27;Н 4.65;N 4.61.Найд.,%:С 63.35; Н 4.61; N 4.73.

Примечание. Все операции проводили в атмосфере сухого аргона и с обезвоженными свежеперегнанными растворителями.

Циклогексиловый эфир 2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1Н,5Н,11Н-[1]-бензопирано[6,7,8-ij]хинолизин-10-карбоновой кислоты (XLVIII)

В условиях, аналогичных синтезу красителя XLIX, из 1,7 г (5,6мМ) кумарина XLVII и 0,8 г(8 мМ) циклогексанола с добавлением 0,8 г триэтиламина (8 мМ) получили 1,79 г (87 %) светло-желтых кристаллов с т. пл. 175,5-176,5°C. $C_{22}H_{25}NO_4$ (367.45). Выч.,%: С 71.91; Н 6.86; N 3.81. Найд.,%: С 71.78; Н

6.74; N 3.75. $\lambda_{\text{двогл макс}}$ (EtOH): 435 нм, $\varepsilon = 2.86 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{Фл макс}}$ (EtOH): 484 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.79$ (EtOH). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1.23-1.98 (м, 10H, 5* CH_2 -циклогексил), 2.01 (м, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.91 (м, 4H, CH_2Ar), 3.36 (м, 4H, NCH_2), 6.97 (с, 1H, H-8), 7.95 (с, 1H, H-9). Масс-спектр, m/z: 367 [M^+].

При переэтерификации кумарина XXXI циклогексанолом при катализе п-толуолсульфокислотой в толуоле (6 часов нагрева при 70-75°C) выход XLVIII несколько ниже (59%), но приемлем при наличии готового кумарина XXXI.

N,N-Диэтил-2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1H,5H,11H-[1]-бензопирано[6,7,8-ij]-хинолизин-10-карбоксамид (XLIX)

К раствору 3,4 г (11,2 мМ) хлорангидрида хинолизинокумарин-10-карбоновой кислоты XLVII в 45 мл сухого хлористого метилена добавляли по каплям 2,5 г (34 мМ) диэтиламина в 35 мл хлористого метилена при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона. По окончании добавления кипятили смесь с обратным холодильником в течение 3 часов. Раствор промывали последовательно 10% HCl (2×25 мл), дистиллированной водой (3×25 мл), затем сушили над безводным Na_2SO_4 . Отгоняли растворитель, остаток кристаллизовали из смеси изопропанол-гексан, 10:1 по объему, с добавлением активированного угля. Выход желтых кристаллов после сушки в вакууме при 60°C в течение 2 часов 3,18 г (84 %), т. пл. 148-149°C. Лит. т.пл.: 148°C [298]. $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3$ (340.42). Выч., %: С 70.55; Н 7.10; N 8.25. Найд., %: С 70.32; Н 6.99; N 8.15. ИК (KBr): 1701 (N-C=O), 1619 (O-C=O) см^{-1} . $\lambda_{\text{двогл макс}}$ (EtOH): 432 нм, $\varepsilon = 2.81 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{Фл макс}}$ (EtOH): 481 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.65$ (EtOH). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1.20 (м, 6H, 2 CH_3), 1.96 (м, 4H, C-2, C-6), 2.75 (т, 2H, J=6 Гц, CH_2Ar , C-7), 2.86 (т, 2H, J=6.3 Гц, CH_2Ar , C-1), 3.30 (м, 6H, C3, C5, NEt), 3.53 (м, 2H, NCH_2CH_3), 6.86 (с, 1H, C-8), 7.71 (с, 1H, C-9). Масс-спектр, m/z: 341 [$\text{M}+\text{H}^+$].

N-Циклогексил-2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1H,5H,11H-[1]-бензопирано[6,7,8-ij]-хинолизин-10-карбоксамид (L)

В условиях, аналогичных синтезу красителя XLIX, из 1,52 г (5мМ) кумарина XLVII и 1,5 г (15мМ) циклогексиламина получили 1,41 г (77%) светло-желтых кристаллов красителя L с т. пл. 168-169°C. $C_{22}H_{26}N_2O_3$ (366.46). Выч., %: С 72.11; Н 7.15; N 7.64. Найд., %: С 71.99; Н 7.02; N 7.49. ИК(KBr): 1703 (NC=O), 1654(OC=O), 1608(C=C) cm^{-1} . 1H ЯМР($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.18-1.81 (м, 10H, CH_2 -циклогексил), 1.98 (м, 4H, $NCH_2CH_2CH_2$), 2.89 (м, 4H, CH_2Ar), 8.65 (м, 1H, N-H), 6.98 (с, 1H, H-8), 7.93 (с, 1H, H-9). $\lambda_{погл}^{max}$ (EtOH): 433нм, $\epsilon=2.79 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{фл}^{max}$ (EtOH): 481 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.67$ (EtOH). Масс-спектр, m/z: 366 [M^+].

3-(2-Бензотиазол-7-диэтиламино-2H-1-бензопиран-2-он или 3-(Бензотиазол-2-ил)-7-диэтиламино-2H-хромен-2-он (LI).

В 5-литровый стеклянный реактор с крышкой с 4 горловинами на шлифах (фирма Schott Glas) помещали 188 г (1,5 М) 2-меркаптоанилина и при наружном охлаждении (холодной водой или рассолом, не допуская нагрева выше 25-30 °С) в токе аргона при интенсивном перемешивании по каплям добавляли раствор 99,1 г (1,5 М) динитрила малоновой кислоты в 1,5 л этилового спирта и добавкой 3 мл концентрированного аммиака. После окончания добавления и последующего перемешивания в течение 90 минут прикапывали 130 мл концентрированной соляной кислоты, контролируя разогрев смеси не выше 25-30°C внешним охлаждением. Затем при перемешивании добавляли суспензию 290 г (1,5 М) 2-гидрокси-4-диэтиламинобензальдегида XXVIII в 800 мл этилового спирта, после чего прибавляли дополнительное количество (235 мл) конц. HCl, нагревали смесь до 65-75 °С и при этой температуре продолжали перемешивание в течение 1 часа, при этом смесь значительно густела. Для облегчения перемешивания загружали еще 0,8-1 литр этилового спирта, вновь нагревали реакционную массу до 65-75 °С и выдерживали при этой температуре в течение 3 часов. Затем загружали в реактор 123 г (1,5М) уксуснокислого натрия с продолжением перемешивания и нагрева (65-75 °С). Желто-оранжевый осадок отфильтровывали в вакууме водоструйного насоса, промывали холодной дистиллированной водой (3×75 мл), этанолом (2×50 мл) и сушили 6 часов при 70-75 °С. После сушки масса технического продукта

составляла 468 г (89%). Аналитическая чистота достигалась путем дополнительной кристаллизации с активированным углем из ДМФА. Получили 436,5 г (83%) желто-оранжевых кристаллов с т. пл. 214-215 °С. Лит. т. пл.: 204-204,5 °С [364]; 213-215 °С [367]. $C_{20}H_{18}N_2O_2S$ (350,45). Выч., %: С 68,55; Н 5,18; N 7,99. Найд., %: С 68,43; Н 5,09; N 7,89. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 8,94 (с, 1H, H-4), 8,02 (д, 1H, J=7,8 Гц, H-7'), 7,92 (д, 1H, j=7,8 Гц, H-4'), 7,51 (м, 2H, H-5', H-6'), 7,38 (т, 1H, H-5), 6,68 (дд, 1H, J=10 Гц, H-6), 6,59 (с, 1H, H-8), 3,43 (к, 4H, $CH_2 \times 2$, NEt_2), 1,27 (т, 6H, $2 \times Me$, NEt_2). ИК (KBr): 1714 cm^{-1} (C=O). $\lambda_{погл}^{полл}$ (CH_3CN): 455 нм, $\epsilon = 5,68 \times 10^4$ л/М*см; $\lambda_{макс}^{полл}$ (CH_3CN): 502 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0,64$. $\lambda_{погл}^{полл}$ (EtOH): 450 нм, $\epsilon = 5,82 \times 10^4$ л/М*см; $\lambda_{макс}^{полл}$ (EtOH): 505 нм. Φ_F (EtOH): 0,79. Масс-спектр, m/z: 350 [M^+].

По аналогичной методике однореакторного способа получения, с использованием 0,5 М количеств 8-гидрокси-9-формилюлолидина ХХІХ или 8-гидрокси-1,1,7,7-тетраметилюлолидин-9-карбальдегида ХХХ были получены красители Кумарин 545 (LII) и Кумарин 545Т (LIII).

10-(2-Бензотиазолил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-[1]бензопирано-[6,7,8-ij]-хинолизин-11-он (Кумарин 545) (LII) Выход 79,15% (148,2 г). $C_{22}H_{18}N_2O_2S$ (374,46). Оранжево – красные кристаллы с т. пл. 250-251 °С. Лит. т. пл. 250 °С (с разл.) [265]. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.85-2.14 (м, 4H, H-2, H-6), 2.73-3.04 (м, 4H, CH_2Ar), 3.35 (т, 4H, CH_2N), 6.93 (с, 1H, H-8), 7.54 (м, 2H, H-5', H-6'), 7.92 (д, 1H, H-4'), 8.02 (д, 1H, H-7'), 8.37 (с, 1H, H-9). $\lambda_{погл}^{полл}$ (EtOH): 480 нм, $\epsilon = 5,72 \times 10^4$ л/М*см, $\lambda_{макс}^{полл}$ (EtOH): 519 нм. $\Phi_F = 0,81$ (EtOH).

10-(2-Бензотиазолил)-2,3,6,7-тетрагидро-1,1,7,7-тетраметил-1H,5H,11H-[1]бензопирано [6,7,8-ij]хинолизин-1-он (Кумарин 545Т) (LIII) Выход 78% (167,6 г). $C_{26}H_{26}N_2O_2S$ (430,56). Оранжевые кристаллы с т. пл. 231-232 °С. Лит. [363] т. пл. 229-230 °С. 1H ЯМР ($CDCl_3$), δ м.д.: 1.34 (с, 6H, $C(CH_3)_2$), 1.58 (с, 6H, $C(CH_3)_2$), 1.78-1.85 (м, 4H, $NCH_2CH_2CH_2$), 3.42 (м, 2H, CH_2N), 3.48 (м, 2H, CH_2N), 7.16 (с, 1H, H-8), 7.45 (м, 2H, H-5', H-6'), 7.91 (д, 1H, H-4'), 7.98 (д, 1H, H-7'), 8.31 (с, 1H, H-9). $\lambda_{погл}^{полл}$ (EtOH): 480 нм, $\epsilon = 5,73 \times 10^4$ л/М*см, $\lambda_{макс}^{полл}$ (EtOH): 518 нм. $\Phi_F = 0,82$ (EtOH). $\lambda_{погл}^{полл}$ (ДМДИОС): 460 нм, $\lambda_{макс}^{полл}$ (ДМДИОС): 516 нм. Φ_F (ДМДИОС): 0,64. Масс-спектр, m/z: 431 [$M^+ + 1$].

3-(2-Бромацетил)-7-диэтиламино-2H-хромен-2-он; 3-(2-Бромацетил)-7-диэтиламинокумарин (LIV)

К нагретому до 70-75°C раствору 10,9 г (42 мМ) раствору кумарина CXV в 150 мл этанола добавляли в течение 3 часов по каплям тремя порциями в атмосфере аргона раствор 18,8 г (84мМ) CuBr₂ (предварительно высушенного при 85°C в течение 8 часов) в 100 мл спирта. После окончания прибавления кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 4 часов. Охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали осадок, промывали спиртом и этилацетатом, сушили 2 часа при 70°C. Выход технического продукта 10,5 г (74%) с т. пл. 210-212°C. После дополнительной кристаллизации из изопропанола с активированным углем и сушки выход аналитически чистого продукта составил 8,8 г (62%), т. пл. 212-213°C. C₁₅H₁₆BrNO₃(338.20). Лит. т. пл.: 211-214°C [36]. ИК (KBr):1722 (C=O), лактон), 1662 (C=O), бромацетил) см⁻¹. ¹H ЯМР (DMCO-d₆), δ, м.д.: 1.19 (т, 6H, J=7.2 Гц, 2×Me), 3.53 (к,4H,J=7.2 Гц,2×NCH₂),4.79 (с,2H,CH₂Br),6.60 (д,1H,J=2.1 Гц, H-8),6.83 (дд, J=2.2 Гц, J=9.0 Гц, H-6), 7.71 (д,1H,J=9 Гц, H-5), 8.61 (с,1H,H-4).

7-Диэтиламино-3-(2-метил-1,3-тиазол-4-ил)-2H-хромен-2-он; 3-(4-Метилтиазол-2-ил)-7-(N,N-диэтиламино)-2H-1-бензопиран-2-он (LV)

6,8 г (20мМ) бромацетилкумарина LIV и 1,8 г (24 мМ) тиоацетамида нагревали до кипения (~90°C) в смеси 25 мл этанола и 25 мл ДМФА при перемешивании. После 2 часов перемешивания при кипении смесь охлаждали, отфильтровывали выпавший желтый осадок, промывали спиртом и сушили 3 часа при 60°C. Выход 3,96 г (63%). Желтые кристаллы с т. пл. 164-165 °C. Лит. т. пл.: 141-142,5 °C [32], 163-165 °C [378]. C₁₇H₁₈N₂O₂S (314.41). Выч., %: С 64.94; Н 5.77; N 8.91. Найд.,%: С 64.72; Н 5.52; N 8.79. ИК(KBr): 1700 (C=O), 3142 (C-H тиазола) см⁻¹. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{ДМФА}}$ (EtOH): 408 нм, $\epsilon=3.87 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Фл}}$ (EtOH): 475нм. $\Phi_F=0.59(\text{EtOH})$. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.:1.22(т,6H,J=7.2Гц, 2×Me), 2.75(с,3H,Me), 3.43(к, 4H, J=7.2 Гц, NCH₂×2),

6.53(д, 1H, J=2.4 Гц, H-8), 6.63(дд, 1H, J=2.4 Гц, 8.9 Гц, H-6), 7.41 (д, 1H, J=8.9 Гц, H-5), 8.11(с, 1H, C₅-H тиазола), 8.58(с, 1H, H-4). Масс-спектр, m/z: 314 [M⁺].

7-Диэтиламино-3-[2-(1-метилэтил)-1,3-тиазол-4-ил]-2H-хромен-2-он (LVI)

Аналогично синтезу кумарина LV, из 6,8 г (20мМ) 3-(2-бромацетил)кумарина LIV и 2,5 г (24мМ) тиоизобутириламида получили 4,25 г (62%) желтых кристаллов LVI с т. пл. 132-133°C. Лит. т. пл.: 133°C [377]. C₁₉H₂₂N₂O₂S (342.45). Выч.,%: С 66.64; Н 6.47; N 8.18. Найд.,%: С 66.49; Н 6.39; N 8.07. УК(KBr): 1701 (C=O), 3141 (колебания C-H тиазола). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Фл}}(\text{EtOH})$: 410 нм, $\epsilon = 3.91 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{Фл}}(\text{EtOH})$: 478 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_{\text{F}}=0.61$ (EtOH). ¹H ЯМР(CDCl₃), δ , м.д.: 1.19(т, 6H, J=7.2 Гц, NCH₂CH₃), 1.29(д, 6H, J=7.2 Гц, CHMe₂), 3.24(м, 1H, CH), 3.42(к, 4H, J=7.2 Гц, 2CH₂, NEt₂), 6.52(д, 1H, J=2.3 Гц, H-8), 6.65(дд, 1H, J=2.4 Гц, 9 Гц, H-6), 7.38(д, 1H, J=9 Гц, H-5), 8.12(с, 1H, C₅-H тиазола), 8.62(с, 1H, H-4). Масс-спектр, m/z: 342[M⁺].

7-Диэтиламино-3-(2-фенил-1,3-тиазол-4-ил)-2H-хромен-2-он (LVII)

Аналогично синтезу кумарина LV, из 7,5 г (22мМ) 3-(2-бромацетил)кумарина LIV и 3,7 г (27мМ) тиобензамида получили 3,98 г (48%) желтых кристаллов LVII с т. пл. 134-135°C. Лит. т. пл.: 127-129°C [32]; 125-126°C [371]; 153-155°C [378]. C₂₂H₂₀N₂O₂S (376.51). Выч.,%: С 70.19; Н 5.35; N 7.44. Найд.,%: С 70.04; Н 5.29; N 7.40. ИК(KBr): 1705 (C=O), 3158 (колебания CH тиазола) см⁻¹. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Фл}}(\text{EtOH})$: 412 нм, $\epsilon=4.01 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{макс}}^{\text{Фл}}(\text{EtOH})$: 477 нм. $\Phi_{\text{F}}=0.37$ (EtOH). ¹H ЯМР(CDCl₃), δ , м.д.: 1.23 (т, 6H, J=7.3 Гц, 2×CH₃), 3.42 (к, 4H, J=7.3 Гц, CH₂, NEt₂), 6.52 (д, 1H, J=2.5 Гц, H-8), 6.62 (дд, 1H, J=2.5 Гц, 8.8 Гц, H-6), 7.3-8 (м, 2-Ph-H), 8.29 (с, 1H, C₅-H тиазол), 8.74 (с, 1H, H-4). Масс-спектр, m/z: 376 [M⁺].

10-Ацетил-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-b]пиридо-[3,2,1-ij]хинолин-11-он (Кумарин 521, Кумарин 334)

Получен в условиях, близких к синтезу красителя CXV, из 10 г (46мМ) 8-гидрокси-9-формиллололидина XXIX и 6,5 г (50мМ) этилацетоацетата с

добавлением 2 мл пиперидина, но при более продолжительном кипячении в 40 мл спирта (5 часов). Выход целевого соединения 76 % (9,9 г), т. пл. 183-184°C (EtOH). Лит. т. пл. 181-184°C [266]. $C_{17}H_{17}NO_3$ (283.32). Выч., %: С 72.07; Н 6.05; N 4.94. Найд., %: С 71.98; Н 5.91; N 4.73. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 452 нм, $\epsilon=4.13 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 492 нм. Масс-спектр, m/z : 283 [M^+]. ^1H ЯМР($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.98(м, 4Н, $2 \times CH_2$, Н-2, Н-6), 2.69(с, 3Н, Me), 2.87(т, 2Н, $J=6.5$ Гц, CH_2Ar), 2.9(т, 2Н, $J=6.5$ Гц, CH_2Ar), 3.34(м, 4Н, $2 \times NCH_2$), 6.98(с, 1Н, Н-8), 8.37(с, 1Н, Н-9). ИК(KBr): 1729 (карбонил лактона), 1668 (C=O, Ac) см^{-1} .

10-(2-Бромацетил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано-[2,3-f]-пиридо[3,2,1-ij]-хинолин-11-он (LVIII)

В условиях, аналогичных таковым для синтеза производного кумарина LIV, из 10,5 (37мМ) Кумарина 334 и 16,53 г (74мМ) двубромистой меди получили 9,25 г технического продукта (69 %), который дополнительно кристаллизовали из изопропанола с углем. Желтые кристаллы с т. пл. 259-261°C, выход 8,3 г (62 %). $C_{17}H_{16}BrNO_3$ (362.23). Масс-спектр, m/z : 362 [M^+]. ^1H ЯМР($CDCl_3$), δ , м.д.: 2.01(м, 4Н, $2 \times NCH_2CH_2$), 2.89(т, 2Н, $J=6.2$ Гц, CH_2Ar , Н-1), 2.93(т, 2Н, $J=6.2$ Гц, CH_2Ar , Н-7), 3.37(м, 4Н, $2 \times NCH_2$, 3-Н, 5-Н), 4.80(с, 2Н, CH_2Br), 7.05(с, 1Н, Н-8), 8.49(с, 1Н, Н-9). ИК(KBr): 1725 (C=O лактонного кольца), 1664 (C=O, 10- бромацетил) см^{-1} .

В дальнейшем, при проведении специальных экспериментов, было показано, что для последующих синтетических превращений вполне пригодны технические продукты LIV и LVIII, без специальной аналитической очистки.

10-(2-Метил-1,3-тиазол-4-ил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо-[3,2,1-ij]хинолин-11-он (LIX)

7,6 г (21мМ) (бромацетил)кумарина LVIII и 2 г (26,6мМ) тиоацетамида кипятили при перемешивании в течение 4 часов в 70 мл смеси этанол - ДМФА (1:1 по объему). После обычной обработки получили 4,76 г (65,5 %) желтых кристаллов с т. пл. 211-212,5 °С (бензол-гексан, 3:5). $C_{19}H_{18}N_2O_2S$ (338.43). Выч., %: С 67.43; Н

5.36; N 8.28. Найд.,%: С 67.31; Н 5.29; N 8.19. ИК(KBr): 1712 (C=O), 3165 (CH тиазола) см^{-1} . $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 412 нм, $\epsilon = 3.69 \cdot 10^4 \text{л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 486 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.68$. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{полл}}$ (ДМДИОС): 398 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{полл}}$ (ДМДИОС): 465 нм. $\Phi_F=0.71$ (ДМДИОС). ^1H ЯМР(CDCl_3), δ , м.д.: 1.98 (м, 4H, NCH_2CH_2), 2.64 (с, 3H, Me), 2.78 (т, 2H, $J=6.0$ Гц, CH_2Ar), 2.89 (т, 2H, $J=6.0$ Гц, CH_2Ar), 3.37 (м, 4H, $\text{NCH}_2 \times 2$), 7.14 (с, 1H, H-8), 8.12 (с, 1H, $\text{C}_5\text{-H}$ тиазол), 8.61 (с, 1H, H-9). Масс-спектр, m/z : 338 $[\text{M}^+]$.

В условиях, сходных с синтезом красителя LIX, были получены замещенные 10-тиазолилхинолизинокумарины LX и LXI.

10-[2-(1-Метилэтил)-1,3-тиазол-4-ил]-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (LX).

Выход 64 %, т. пл. 167-168°C (EtOH). $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (366.48). Выч.,%: С 68.82; Н 6.05; N 7.64. Найд.,%: С 68.71; Н 5.98; N 7.46. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1.32 (6H, д, $J=6.5$ Гц, CHMe_2), 1.97 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.77 (т, 2H, $J=6.5$ Гц, CH_2Ar), 2.88 (т, 2H, $J=6.5$ Гц, CH_2Ar), 3.24 (м, 4H, $2 \times \text{NCH}_2$), 3.31 (м, 1H, CHMe_2), 7.16 (с, 1H, H-8), 8.14 (с, 1H, $\text{C}_5\text{-H}$ тиазол), 8.62 (с, 1H, H-9). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{полл}}$ (EtOH): 427 нм, $\epsilon = 3.74 \cdot 10^4 \text{л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{полл}}$ (EtOH): 491 нм. $\Phi_F=0.71$ (EtOH). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{полл}}$ (ДМДИОС): 399 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{полл}}$ (ДМДИОС): 468 нм, $\Phi_F = 0.73$. Масс-спектр, m/z : 366 $[\text{M}^+]$.

10-(2-Фенил-1,3-тиазол-4-ил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (LXI)

Выход 50,2%, т. пл. 182-183°C (гексан – бензол, 3:1). $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (400.53). Выч.,%: С 71.97; Н 5.03; N 6.99. Найд.,%: С 71.85; Н 5.01; N 6.78. ИК(KBr): 1712 (C=O), 3164 (колебания CH тиазола) см^{-1} . ^1H ЯМР(CDCl_3), δ , м.д.: 2.01 (м, 4H, $2 \times \text{CH}_2$), 2.89 (м, 4H, CH_2Ar), 3.34 (м, 4H, $2 \times \text{NCH}_2$), 7.65 (м, H-Ar), 7.82 (с, 1H, H-8), 8.32 (с, 1H, $\text{C}_5\text{-H}$ тиазол), 8.87 (с, 1H, H-9). Масс-спектр, m/z : 400 $[\text{M}^+]$. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{полл}}$ (EtOH): 431 нм, $\epsilon = 3.86 \cdot 10^4 \text{л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{полл}}$ (EtOH): 498 нм, Φ_F (EtOH) = 0.61.

9-Метил-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо-[3,2,1-ij]хинолин-11-он (LXII)

Смесь 3,78 г (20мМ) 8- гидроксинулолидина, 2, 86 г (22мМ) этилацетоацетата и 0,5 г (8,5 мМ) кислого фтористого аммония нагревали в 50 мл этиленгликоля при перемешивании в течение 4 часов при температуре бани 135-145°C, с одновременной отгонкой летучих компонентов. Охлаждали смесь до комнатной температуры, выливали на холодную воду. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, холодным спиртом и сушили при 70°C в течение 2 часов. Технический продукт (4,55 г, 89%) кристаллизовали из водного спирта (~70%) с активированным углем. Выход 4,34 г (85%), т. пл. 153-154 °С. Лит. т. пл.: 154,1 °С [383]; 94-96 °С [426]. C₁₆H₁₇NO₂ (255.32). Выч.,%: С 75.27; Н 6.71; N 5.49. Найд.,%: С 75.09; Н 6.59; N 5.41. $\lambda_{\text{полн}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 388 нм, $\epsilon = 2.19 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 466нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.60(\text{EtOH})$. Масс-спектр, m/z: 255 [M]⁺. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.95-1.99 (м, 4H, 2-H,6-H), 2.30 (с, 3H, 9-CH₃), 2.77 (т, 2H, J=6.3 Гц, ArCH₂, 1-H), 2.88 (т, 2H, J=6.5 Гц, ArCH₂, 7-H), 3.20-3.28 (м, 4H, NCH₂, H-3, H-5), 5.89 (с, 1H, H-10), 6.98 (с, 1H, H-8).

9-Трифторметил-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]-хинолин-11-он (LXIII)

Смесь 50 г (254мМ) 2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H-бензо[ij]хинолизин-8-ола XXVI, 54 г (293мМ) этилтрифторацетоацетата, 4 г (67мМ) бифторида аммония и 250 мл этиленгликоля перемешивали при комнатной температуре 20 минут, затем нагревали до 125-135°C и перемешивали при этой температуре еще 4 часа. После охлаждения реакционной смеси до 80°C выливали ее в 600 мл холодной воды. Выпавший желтый осадок отфильтровывали, промывали холодной водой (3×250 мл), тщательно отжимали и сушили в течение 3 часов при 70°C. Выход технического продукта 67,1 г (82%), т.пл. 160-163°C. После кристаллизации из изопропилового спирта с активированным углем выход 63,8 г (78 %), т. пл. 167-168 °С. Лит. т.пл.: 167-168 °С [266]; 161.2-161.9 °С [364]. $\lambda_{\text{полн}}^{\text{Макс}}$ (CH₂Cl₂): 418 нм, $\epsilon =$

$2.14 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (CH₂Cl₂): 511 нм, $\Phi_F = 0.68$ (CH₂Cl₂). $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 422 нм, $\epsilon = 1.98 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 532 нм, $\Phi_F = 0.49$. C₁₆H₁₄F₃NO₂. (309.89). Выч.,%: C 62.02; H 4.55; N 4.52. Найд.,%: C 61.74; H 4.50; N 4.49. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.97-2.01 (м, 4H, H-2, H-6), 2.76 (т, 2H, J=6.4 Гц, CH₂Ar), 2.87 (т, 2H, J= 6.4 Гц, CH₂Ar), 3.21 (т, J=5.5 Гц, CH₂CH₂N), 3.28 (т, 2H, J=5.5 Гц, CH₂CH₂N), 6.26 (с, 1H, H-10), 7.18 (с, 1H, H-8). ИК(KBr): 1741 см⁻¹ (C=O). Масс-спектр, m/z: 310 [M⁺].

1,1,7,7,9-Пентаметил-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо-[3,2,1-ij]-хинолин-11-он (LXVIII)

Аналогично синтезу красителя LXII из 4,9 г (20мМ) тетраметильного аналога 8-гидроксиюлолидина XXVII, 3 г (23мМ) ацетоуксусного эфира и 0,5 г (8,8мМ) бифторида аммония в 120 мл этиленгликоля после нагревания в течение 3 часов при перемешивании при 125-130°C после схожей обработки получили 4,92 г (79 %) желтых кристаллов с т. пл. 153-154 °С. Лит. т. пл.: 149-151 °С [266]; 173,7 °С [383]. C₂₀H₂₅NO₂ (311.43). Выч.,%: C 77.13; H 8.09; N 4.50. Найд.,%: C 76.83; H 8.00; N 4.28. $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 388 нм, $\epsilon = 2.15 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 465 нм, квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.62$ (EtOH). ¹H ЯМР(CDCl₃), δ , м.д.: 1.34 (с, 6H, 2×CH₃), 1.57 (с, 6H, 2×CH₃), 1.76 (м, 2H, CH₂, H-6), 1.81 (м, 2H, CH₂, H-2), 2.35 (с, 3H, 9-Me), 3.18 (м, 2H, CH₂N, H-3), 3.28 (м, 2H, CH₂N, H-5), 5.98 (с, 1H, H-10), 7.21 (с, 1H, H-8).

2,3,6,7-Тетрагидро-9-пентафторэтил-1,1,7,7-тетраметил-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (LXX)

Аналогично синтезу красителя LXII из 4.9 г (20мМ) XXVII, 5,5 г (23,5мМ) этилперфторпропионилацетата [439] и 0,5 г (8,8 мМ) бифторида аммония в 130 мл этиленгликоля после нагревания в течение 3 часов при перемешивании при 125-130°C после обычной обработки получили 5,9 г (71%) желтых кристаллов с т. пл. 155-156 °С. Лит. т. пл.: 155-156°C [383]. C₂₁H₂₂F₅NO₂ (415.40). Выч.,%: C 60.72; H 5.34; N 3.37. Найд.,%: C 60.59; H 5.29; N 3.30. $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 434 нм, $\epsilon = 1.93 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 530 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.39$ (EtOH). $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (толуол): 408 нм, $\epsilon = 2.19 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (толуол): 463 нм, $\Phi_F = 0.82$ (толуол).

^1H ЯМР(CDCl_3), δ , м.д.: 1.51 (с, 6H, 2Me), 1.55 (с, 6H, 2Me), 1.76 (м, 2H, CH_2 , H-6), 1.82 (м, 2H, CH_2 , H-2), 3.22-3.25 (м, 2H, CH_2N , H-3), 3.34-3.37 (м, 2H, CH_2N , H-5), 6.29 (с, 1H, H-10), 7.37 (с, 1H, H-8). Масс-спектр, m/z : 415 [M^+].

Таким же способом получены 4-перфторалкилхинолизинокумарины LXIX и LXXI.

2,3,6,7-Тетрагидро-9-трифторметил-1,1,7,7-тетраметил-1H,5H,11H-пирано[2,2-f]-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (LXIX). Выход 64%. $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{F}_3\text{NO}_2$ (365.40). Т. пл. 106-107 °С, лит. т. пл.: 106-107 °С [266]; 105-106 °С [383]. Выч.,%: С 65.74; Н 6.07; N 3.83. Найд.,%: С 65.18; Н 5.93; N 3.79. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 421 нм, $\epsilon=1.96 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 532 нм, $\Phi_{\text{F}}=0.51$ (EtOH). ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1.27 (с, 6H, 2Me), 1.56 (с, 6H, 2Me), 1.74 (м, 2H, CH_2 , H-6), 1.82 (м, 2H, CH_2 , H-2), 3.24 (м, 2H, NCH_2 , H-3), 3.35 (м, 2H, NCH_2 , H-5), 6.27 (с, 1H, H-10), 7.31 (с, 1H, H-8).

2,3,6,7-Тетрагидро-9-нонафторбутил-1,1,7,7-тетраметил-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (LXXI). Выход 67%, т. пл. 121-122 °С. $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{F}_9\text{NO}_2$ (515.42). Выч.,%: С 53.60; Н 4.30; N 2.72. Найд.,%: С 53.38; Н 4.08; N 2.63. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 436 нм, $\epsilon = 1.91 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 528 нм, $\Phi_{\text{F}} = 0.39$ (EtOH). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (ДМДИОС): 401 нм, $\epsilon = 2.13 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (ДМДИОС): 464 нм, Φ_{F} (ДМДИОС) = 0.86. ^1H ЯМР (CDCl_3), δ , м.д.: 1.55 (с, 6H, 2Me), 1.61 (с, 6H, 2Me), 1.73-1.76 (м, 4H, CH_2 , H-2, H-6), 1.81-1.85 (м, 2H, NCH_2 , H-3), 3.35-3.38 (м, 2H, NCH_2 , H-5), 6.34 (с, 1H, H-10), 7.54 (с, 1H, H-8). Масс-спектр, m/z : 515 [M^+].

Аналогично проведен синтез красителей LXIV-LXVII с использованием бифторида аммония, 8-гидроксиюлолидина XXVI и соответствующих этилперфторалканоилацетатов, полученных в соответствии с работой [439]. Основные физико-химические характеристики синтезированных красителей и их спектрально-люминесцентные характеристики представлены в табл. 29 и 30.

7-Амино-4-трифторметил-2H-1-бензопиран-2-он (7-Амино-4-трифторметилкумарин) (LXXIII)

В условиях, близких к описанным при синтезе LXXII, из 6 г (55мМ) 3-аминофенола, 11г (60мМ) трифторацетоуксусного эфира, 3 г (53мМ) бифторида аммония после нагревания в 75 мл этиленгликоля в течение 3 часов получили 8,95

г (71%) кумарина LXXIII с т. пл. 223-224 °С (изопропанол). Т. пл.: 222-223°С [266], 222,5-223°С [425]. $C_{10}H_6F_3NO_2$ (229.16). Выч.,%: С 52.41; Н 2.64; N 6.11. Найд.,%: С 52.25; Н 2.51; N 6.03. ИК(КBr): 3461, 3359 (NH₂), 1712 (C=O) см⁻¹. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 7.45 (д, 1H, J=9 Гц, Н-5), 6.73 (дд, 1H, J=9 Гц, 2.7 Гц, Н-6), 6.63 (д, 1H, J=2.7 Гц, Н-8), 6.39 (с, 1H, Н-3), 5.91 (C_{уш}, 2H, NH₂). Масс-спектр, m/z: 229 [M⁺].

7-Диэтиламино-4-метил-2H-1-бензопиран-2-он (LXXIV).

Получен по методике [399] с выходом 83%. $C_{14}H_{17}NO_2$ (231.29); т.пл. 72-73°С. Лит. т. пл. 70-72 °С [399.431]. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 374 нм, $\epsilon = 2,35 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 453 нм, $\Phi_F = 0.73$ (EtOH). ЯМР ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.20 (т, 6H, J=6.9 Гц, NCH₂CH₃), 2.35 (д, J=1 Гц, 4-CH₃), 3.43 (к, 4H, J = 6.9 Гц, NCH₂), 5.98 (с_{уш}, 1H, Н-3), 6.57 (с, 1H, Н-8), 6.68 (д, 1H, J=9 Гц, Н-6), 7.35 (д, 1H, J = 9 Гц, Н-5).

7-Диэтиламино-4-трифторметил-2H-1-бензопиран-2-он (LXXV)

Синтезирован в условиях получения красителя LXIII из 4,2 г (25,4 мМ) 3 - диэтиламинофенола, 5 г (27,2мМ) этилтрифторацетоацетата и 0,5 г (8,8 мМ) бифторида аммония с выходом 3,56 г (49 %). $C_{14}H_{14}F_3NO_2$ (285.27), т. пл. 90-91°С. Лит. т. пл.: 78-80°С [364], 79-81°С [391], 90°С [425]. Выч.,%: С 58.94; Н 4.95; N 4.91. Найд.,%: С 58.79, Н 4.91; N 4.83. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 402 нм, $\epsilon = 2.17 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 510 нм. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (ДМДИОС): 376 нм, $\epsilon = 2.46 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (ДМДИОС): 434 нм, $\Phi_F = 0.81$ (ДМДИОС). ЯМР ¹H (CDCl₃), δ, м.д.: 1.18 (т, 6H, J=6.8 Гц, Me), 3.38 (к, 4H, J=7 Гц, NCH₂), 6.35 (с_{уш}, Н-3), 6.44 (с, Н-8, 1H), 6.56 (д, 1H, J=9.1 Гц, Н-6), 7.33 (д, 1H, J= 9.1 Гц, Н-5). В условиях синтеза LXXV синтезированы красители LXXVI и LXXVII с выходами 62 и 67 %, соответственно (табл. 31).

1-(2-Гидроксиэтил)-2,5-диметоксианилин (LXXVIII)

Смесь 64,4 г (0.42М) 2,5-диметоксианилина, 68 г (0.54М) этиленбромгидрина и 32 г (0,32М) карбоната кальция в 350 мл воды нагревали при кипении с обратным холодильником и интенсивном перемешивании в течение 5 часов. После охлаждения до комнатной температуры смесь фильтровали, фильтрат экстрагировали этилацетатом. Экстракт упаривали, перегоняли остаток в высоком вакууме, т. кип. 120-140°С/10⁻⁴ мм Hg (т. бани). При стоянии жидкость

закристаллизовалась, т. пл. 48-49 °С. Лит. т. пл.: 48,5 °С [435]. C₁₀H₁₅NO₃ (197.23). Выч.,%: С 60.91; Н 7.61; N 7.10. Найд.,%: С 60.78; Н 7.52; N 7.02. Выход 58,8 г (71 %).

1-Этил-5-гидрокси-8-метил-1,2,3,4-тетрагидрохиолин (LXXXII).

4,6г(30мМ) 3-Этиламино-4-метилфенола LXXXI,15мл (0,15 М) 1-бром-3-хлорпропана и 4 мл (16мМ) трибутиламина кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 4 часов. После охлаждения до комнатной температуры добавляли 15 мл конц. HCl. Отфильтровывали выпавший осадок, промывали этанолом (2×5 мл), сушили при 70°С в течение часа. Осадок растворяли в воде, нейтрализовали 10% раствором Na₂CO₃. Отфильтровывали осадок, промывали водой до нейтральной реакции, сушили при 70°С 3 часа. Выход 3,6г (73,2%) с т. пл. 161-162 °С (гептан). C₁₂H₁₇NO (191.27). Выч.,%: С 75.35; Н 8.96; N 7.32. Найд.,%: С 75.03; Н 8.76; N 7.21. Масс-спектр, m/z: 191 [M⁺].

4,6-Диметил-7-этил-7,8,9,10-тетрагидро-2H-пирано[2,3-f]-хиолин-2-он (LXXXIV)

Смесь 3,5 г (18,3 мМ) LXXXII, 2,6 г (20 мМ) этилацетоацетата и 0,5 г (8,5мМ) аммония фтористого кислого в 30 мл этиленгликоля нагревали при перемешивании в течение 5 часов при 135-145°С. Реакцию вели с отгонкой спирта, воды. По окончании охлаждали реакционную массу до 50-60°С и выливали в холодную воду. Отфильтровывали осадок, промывали водой, холодным спиртом и сушили 2 часа при 70°С. Технический продукт [3,2 г (68%)] кристаллизовали из толуола. Выход 2,83 г (60%), т. пл. 193-193,5 °С. C₁₆H₁₉NO₂ (257.34). Выч.,%: С 74.68; Н 7.44; N 5.44. Найд.,%: С 74.58; Н 7.21; N 5.21. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{МЭС}}$ (EtOH): 377 нм, $\epsilon=2.1 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{МЭС}}$ (EtOH): 448 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.72$ (EtOH). Масс-спектр, m/z: 257 [M⁺]. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.28 (т, 3H, J=6.4 Гц, NCH₂CH₃), 1.82 (м, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.17 (с, 3H, 6-Me), 2.35 (д, 3H, J=1Гц, 4-Me), 2.7–3.1 (м, 2H, CH₂Ar), 3.19 (м, 2H, NCH₂CH₃), 3.41 (т, 2H, J=6 Гц, NCH₂CH₂CH₂), 6.05 (с_{уш}, 1H, H-3), 6.98 (с, 1H, H-5).

4-Трифторметил-6-метил-7-этил-7,8,9,10-тетрагидро-2H-пирано[2,3-f]хинолин-2-он (LXXXV)

В условиях, аналогичных получению LXXXIV, из 5 г (26 мМ) LXXXII и 5,34 г (29 мМ) трифторацетоуксусного эфира в 35 мл этиленгликоля после 5 часов кипячения с обратным холодильником при перемешивании получили краситель LXXXV с выходом 5 г (69%), т. пл. 248,5-249°C. C₁₆H₁₆F₃NO₂ (279.29). Выч.,%: C 68.81; H 5.77; N 5.02. Найд.,%: C 68.53; H 5.65; N 4.98. $\lambda_{\text{полн}}$ (EtOH): 409 нм, $\epsilon=1.9 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{макс}}$ (EtOH): 513 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.79$ (EtOH). ПМР спектр (CDCl₃), δ , м.д.: 1.25 (т,3H, J=6.4Гц,NCH₂CH₃), 1.98 (м,2H,CH₂CH₂CH₂,H-9), 2.16 (с,3H,6-CH₃), 2.93 (м,2H,CH₂Ar), 3.11 (м,2H,NCH₂CH₃), 3.37 (т,2H,J=6Гц, NCH₂), 6.98 (с,1H,H-3), 7.26 (с,1H,H-5). Масс-спектр, m/z: 279 [M⁺].

3,4-Дигидро-2H-бензо[в][1,4]оксазин-6-ол (6-Гидроксibenзо-морфолин) (LXXXVI)

Кипятили с обратным холодильником при перемешивании 15 г (76 мМ) N-гидроксиэтил-2,5-диметоксианилина LXXVIII в 75 мл 48% водной HBr в течение 3 часов. Реакционную смесь охлаждали, выпавший осадок бромгидрата бензоморфолин-6-ола LXXXIII отфильтровывали, промывали спиртом и эфиром. Выход LXXXIII 12 г (68%). Для выделения основания к водному раствору 6 г LXXXIII добавляли водный 15% аммиак, осадок отфильтровывали, кристаллизовали из изопропанола с добавлением активированного угля, сушили 2 часа при 70°C. Выход 3,45 г (60%), т. пл. 115-116 °С. Лит. т. пл.: 115 °С (из толуола) [435]. C₈H₉NO₂ (151.17). Выч.,%: C 63.56; H 6.00; N 9.27. Найд.,%: C 63.42; H 5.88; N 9.19. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 3.28 (м, 2H, NCH₂), 4.18 (с_{вш}, 2H, OH и NH), 4.28 (м, 2H, CH₂O), 6.16 (д, 1H, J=2 Гц, H-8), 6.33 (дд, 1H, J= 2 Гц, H-5), 7.05 (д, 1H, J = 8 Гц, H-6).

3-(2,2,2-Трифторацетил)оксолан-2-он (α -Трифторацетил- γ -бутиролактон; 3-(2,2,2-Трифторацетил)-дигидро-2(3H)фуранон (LXXXIX)

К смеси 27,2 г (0,4М) этилата натрия и 1 г (2,77мМ) катализатора – дибензо-18-крауна-6 (12-дибензо-1,4,7,10,13,16-гексаоксациклооктадека-2,11-диена), что составляет 0,7 мол. %, в течение 1,2-1,6 часа по каплям при интенсивном перемешивании прибавляли смесь 34,4 г (0,4М) γ -бутиролактона и 113,7 г (0,8М) этилтрифторацетата (соотношение 1:2), следя за тем, чтобы температура смеси не превышала 70 °С. После окончания прибавления смеси перемешивали еще 1 час, охлаждали до комнатной температуры, обрабатывали 10% раствором HCl до pH 5,5-6. Краун-эфир отделяли фильтрованием, органический слой объединяли с экстрактом водной части четыреххлористым углеродом* и сушили над безводным Na₂SO₄. Отгоняли растворитель, остаток фракционировали в вакууме. Общая длительность процесса 4-4,5 часа. Выход 61,9 г (85 %), т. кипения 83-85 °С при 16 мм рт. ст.; n_D^{20} 1.4192; d_4^{20} 1.4561. C₆H₅F₃O₃ (182.11). Выч.,%: С 39.56; Н 2.74; F 31.31. Найд.,%:С 39.38; Н 2.59; F 31.17. ИК (KBr):1780 (C=O), 940 (C-O-C), лактон, 11150-1200 (C-F) см⁻¹. Масс-спектр, m/z:182 [M⁺].

*В случае экстрагирования водного слоя серным эфиром и упаривания органического слоя с эфирной вытяжкой в течение 1 часа на водяной бане происходит образование кристаллогидрата α -трифторацетил- γ -бутиролактона и затвердевание смеси. Кристаллизовали из смеси гексан – эфир, 4:1 по объему. Выход кристаллогидрата 75 %, т. пл. 97-98 °С. Лит. [443]: т. пл. 95-98 °С, выход 44%. ИК(KBr):1760-1780 (C=O, трифторацетил и лактон), 3450 (OH) см⁻¹.

7-Амино-3-(2-гидроксиэтил)-4-метил-2Н-1-бензопиран-2-он (ХС)

Смесь 3 г (27,5мМ) 3 – аминофенола, 3,9 г (30,4мМ) α – ацетил – γ – бутиролактона и 1,5 г (26,3 мМ) бифторида аммония нагревали при перемешивании в 60 мл этиленгликоля в течение 3 часов при температуре бани 130-140°С с одновременной отгонкой летучих компонентов. После охлаждения до комнатной температуры выливали реакцию смесь на холодную воду, отфильтровывали выпавший осадок, промывали водой, холодным спиртом, эфиром. После кристаллизации из водного спирта с активированным углем получили 3,92 г (65 %) светло-желтых кристаллов с т. пл. 196-197 °С. C₁₂H₁₃NO₃ (219.24). Выч.,%: С 65.74; Н 5.98;

N 6.39. Найд.,%: С 65.23; Н 5.93; N 6.29. Масс-спектр, m/z: 219 [M⁺]. ИК(KBr): 3421 (ОН), 3205, 3196 (N-H), 1660 (C=O) см⁻¹. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 356 нм, $\varepsilon=1.81 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 432 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.79$ (EtOH). ¹H ЯМР (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 2.31 (с,3H,Me), 2.51(с_{уш}, 2H, NH₂),2.85 (т, 2H,J=7.5 Гц, CH₂), 4.26 (т, 2H, J=7.5 Гц, CH₂O), 6.49 (м,2H, 6-Н, 8-Н),7.22 (с, 1H, 5-Н), 8.14 (с, 1H, ОН).

7-Диэтиламино-3-(2-гидроксиэтил)-4-трифторметил-2H-1-бензотиран-2-он (XCIII)

В условиях, близких к синтезу красителя ХС, из 3,3 г (20 мМ) 3-диэтиламинофенола, 3,9 г (30,4 мМ) λ -трифторацетил- γ -бутиролактона LXXXIX в 60 мл этиленгликоля с добавлением 0,6 г (10,5 мМ) бифторида аммония после нагрева в течение 3 часов при 130-140 °С при перемешивании после аналогичной обработки получили 4,45 г (71 %) красителя ХСIII с т. пл. 108,5 -109,5 °С. C₁₆H₁₈F₃NO₃ (313.32). Выч.,%: С 61.34;Н 5.79;N 4.47.Найд.,%: С 61.16; Н 5.52; N 4.41. ИК(KBr): 1731 (C=O) см⁻¹. Масс-спектр, m/z: 313[M⁺]. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.18 (т, 6H, j=6.1 Гц, 2Me), 3.12 (т, 2H, j=6.1 Гц, CH₂), 3.38 (к, 4H, J=6.2 Гц, NCH₂), 4.53 (т, 2H, J=6.2 Гц, CH₂O), 6.44 (с, 1H, Н-8), 6.53 (д, 1H, J=8.1 Гц, Н-6), 7.43 (д, 1H, J=8.1 Гц, Н-5), 7.76 (с, 1H, ОН). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 402 нм, $\varepsilon=1.98 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 512 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.31$ (EtOH).

2,3,6,7-Тетрагидро-10-(2-гидроксиэтил)-9-метил-1H,5H,11H-бензотирано-[6,7,8-ij]-хинолизин-11-он; 10-(2-Гидроксиэтил)-9-метил-2,3,6,7-тетрагидро-1H-тирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11(5H)-он (XCIV)

В условиях, близких к синтезу соединений ХС и ХСIII, из 3,8 г (20 мМ) 8-гидроксиюлолидина, 2,6 г (22 мМ) α -ацетил- γ -бутиролактона и 0,5 г (8,5мМ) бифторида аммония после нагревания при перемешивании в течение 3 часов после аналогичной обработки получили 3,23 г (53,8 %) желтых кристаллов с т. пл. 140-141 °С. C₁₈H₂₁NO₃ (299.37). Выч.,%: С 72.22; Н 7.07; N 4.68. Найд.,%: С 71.98; Н 7.01; N 4.53. Масс-спектр, m/z: 299 [M⁺]. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.93-1.99 (м, 4H, Н-2, Н-6), 2.31 (с, 3H, Me), 2.77-2.88 (м, 4H, CH₂Ar, Н-1, Н-7), 2.95 (м, 2H, CH₂Ar), 3.21-3.27 (м, 4H, 2NCH₂), 4.41 (т, J=6.1 Гц, CH₂O), 6.85 (с, 1H, Н-8), 8.12 (с, 1H,

ОН). $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 387 нм, $\epsilon=2.11 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 485 нм, квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.61$ (EtOH).

2,3,6,7-Тетрагидро-10-(2-гидроксиэтил)-9-трифторметил-1Н,5Н,11Н-бензопирано[6,7,8-ij]хинолизин-11-он; 10-(2-Гидроксиэтил)-9-трифторметил-2,3,6,7-тетрагидро-1Н-пирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11(5Н)-он (ХСV)

В условиях, близких к синтезу красителей ХС, ХСIII, ХСIV, из 3,8 г (20 мМ) 8-гидроксиололидина, 3,8 г (22 мМ) α -трифторацетил- γ -бутиролактона LXXXIX, 0,5 г (8,5 мМ) бифторида аммония в 60 мл этиленгликоля после нагревания при перемешивании в течение 3 часов после обычной обработки получили 4,57 г (64,7%) желтых кристаллов с т. пл. 184-185 °С. $C_{18}H_{18}F_3NO_3$ (353.35). Выч.,%: С 61.19; Н 5.13; N 3.96. Найд.,%: С 61.03; Н 5.04; N 3.91. Масс-спектр, m/z: 353[M⁺]. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.96 (м, 4Н, NCH₂CH₂CH₂), 2.82 (т, 2Н, j=6.2 Гц, Н-1, Н-7), 2.96 (м, 2Н, CH₂), 3.25 (м, 4Н, NCH₂CH₂CH₂), 4.42 (м, 2Н, CH₂O), 7.02 (с, 1Н, Н-8), 8.43 (с, 1Н, ОН). $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 423 нм, $\epsilon=1.91 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 531 нм, квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.42$ (EtOH).

2,3,6,7-Тетрагидро-10-(2-морфолиноэтил)-9-метил-1Н,5Н,11Н-бензопирано[6,7,8-ij]-хинолизин-11-он (ХСVIII)

Смесь 4,1 г (11,3 мМ) 10-(2-бромэтил)хинолизинокумарина ХСVI и 25 мл морфолина (28,7 мМ) нагревали при перемешивании и слабом кипении в течение 2 часов. Охлаждали до комнатной температуры, выливали на воду, отфильтровывали осадок, промывали водой, сушили. Растворяли осадок в 50% уксусной кислоте и переосаждали 5% раствором NaOH в воде. Отфильтровывали осадок, промывали водой до нейтральной реакции, сушили 2 часа при 70 °С до постоянного веса. Выход технического продукта 4 г (96,1 %), т. пл. 134-137 °С. После кристаллизации из гептана с окисью алюминия получили 3,36 г (84%) аналитически чистого вещества с т.пл. 137,5-138,5 °С. $C_{22}H_{28}N_2O_3$ (368.47). Выч.,%: С 71.71; Н 7.66; N 7.60. Найд.,%: С 71.66; Н 7.51; N 7.49. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 390 нм, $\epsilon=2.16 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 475 нм. Масс-спектр, m/z: 368 [M⁺]. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.97 (м, 4Н, CH₂, Н-2, Н-6), 2.35 (с, 3Н, Me), 2.52-2.62 (м, 6Н, CH₂N(CH₂)₂), 2.78 (т, 2Н, J=6.5 Гц, ArCH₂, Н-7), 2.92 (т, 2Н, J=6.5 Гц, CH₂Ar, Н-1),

3.25 (м, 2H, NCH₂, H-5), 3.42 (м, 2H, CH₂), 3.66-3.71 (м, 4H, O(CH₂)₂, 3H, 5H морфолина), 6.88 (с, 1H, H-8).

4,6-Диметил-3-(2-морфолинометил)-7-этил-7,8,9,10-тетрагидро-2H-пирано-[2,3-f]хинолин-2-он (C)

Смесь 1,8 г (7 мМ) кумарина LXXXIV, 0,7 г (8 мМ) морфолина, 1 мл 37% водного раствора параформальдегида (12 мМ) в 25 мл ледяной уксусной кислоты нагревали при перемешивании при температуре 95-100°C в течение 3 часов. Охлаждали до комнатной температуры, выливали на воду, отфильтровывали осадок, промывали 10% раствором NaOH, затем водой (4×15 мл) и сушили при 60°C в течение 2 часов. Очищали колоночной хроматографией на силикагеле L 100/160, элюируя хлороформом. Выход аналитически чистых желтых кристаллов 1,77 г (71 %), т. пл. 168,5-169,5 °С, C₂₁H₂₈N₂O₃ (356.46). Выч.,%: С 70.76; Н 7.92; N 7.86. Найд.,%: С 70.48; Н 7.81; N 7.77. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.25 (т, 3H, J=6.5 Гц, NCH₂CH₃), 1.83 (м, 2H, 9-H), 2.16 (с, 3H, 6-CH₃), 2.32 (с, 3H, 4-CH₃), 2.51 (м, 4H, N(CH₂)₂, 2-H, 6-H морфолина), 2.91 (м, 2H, H-10, CH₂Ar), 3.18 (м, 2H, NCH₂), 3.37-3.42 (м, 4H, NCH₂, H-3, H-8), 3.75 (м, 4H, O(CH₂)₂, 3H, 5H морфолина), 6.97 (с, 1H, H-5). Масс-спектр, m/z: 356 [M⁺]. $\lambda_{\text{двгл макс}}$ (EtOH): 383 нм, $\epsilon=2.51 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 466 нм, квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.66$ (EtOH).

2,3,6,7-Тетрагидро-5H-[1,4]оксазино[2,3,4-ij]хинолин-8-ол; 2,3,5,6-Тетрагидро-4H-1-окса-3a-азафенален-9-ол (CI)

Смесь 15,2 г (100 мМ) 6-гидроксибензоморфолина LXXXVI, 17 мл (71,3 мМ) трибутиламина и 150 мл (1,5М) 1-бром-3-хлорпропана нагревали в течение 12 часов при перемешивании при слабом кипении. Охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали осадок бромгидрата CI, промывали ацетоном и сушили 2 часа при 60 °С. Выход технического продукта 25,4 г (93,4 %). Бромгидрат растворяли в воде, фильтровали, к фильтрату добавляли ацетат натрия до нейтральной реакции. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой, сушили и перекристаллизовывали из толуола. Выход CI 14,7 г (82,3 %), т. пл. 120-121 °С. C₁₁H₁₃NO₂ (191.23). Выч.,%: С 69.09; Н 6.85; N 7.33. Найд.,%: С 68.97; Н 6.49; N 7.21. Масс-спектр, m/z: 191 [M⁺]. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.98 (м, 2H, H-2),

2.71 (т, 2H, J=6.8 Гц, H-5), 3.32 (т, 2H, J=6.7 Гц, ArCH₂, H-6), 3.73 (т, 2H, J=5.5 Гц, NCH₂), 4.03 (т, 2H, J=5.5 Гц, NCH₂), 4.31 (с_{уш}, 1H, OH), 6.17 (д, 1H, J=7.1 Гц, H-7), 6.47 (д, 1H, J =7.1 Гц, H-8).

2-(1-Метилэтил)-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]-пиридо[3,2,1-ij]-хинолин-11-он (CVI)

В условиях синтеза красителя LXII из 3,78 г (20 мМ) 8-гидрокси-юлолидина, 3,5 г (22 мМ) этилового эфира изобутирилуксусной кислоты после нагревания при 135-145°C в течение 4 часов в растворе этиленгликоля (50 мл) с добавлением 0,5 г (8,5 мМ) бифторида аммония получили 3,37г (59,4 %) красителя CVI (C480D), т. пл. 158-159 °С. C₁₈H₂₁NO₂ (283.38). Выч.,%: С 76.30; Н 7.47; N 4.94. Найд.,%: С 76.11; Н 7.43; N 4.83. $\lambda_{\text{полл макс}}$ (EtOH): 395 нм, $\epsilon=2.153 \cdot 10^4 \text{ л/М} \cdot \text{см}$; $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 468 нм. Φ_{F} (EtOH): 0.81. Спектр ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.27 (д, 6H, 2Me), 1.94-1.98 (м, 4H, C-2, C-6), 2.73 (т, 2H, J=6.1 Гц, ArCH₂, C-1), 2.85 (т, 2H, J=6.1 Гц, ArCH₂, C-7), 3.18-3.25 (м, 4H, NCH₂, C-3, C-5), 3.32 (м, 1H, CHMe₂), 5.84 (с, 1H, C-10), 6.94 (с, 1H, C-8). Масс-спектр, m/z: 283 [M⁺].

7-Диэтиламинокумарин-3-карбальдегид (7-Диэтиламино-3-формил-2H-1-бензопиран-2-он) (CXIV)

15 мл (193,7 мМ) сухого ДМФА добавляли при охлаждении ледяной водой и перемешивании в атмосфере сухого аргона к 15 мл (160,9 мМ) хлорокиси фосфора. После окончания добавления перемешивали еще 0,5 часа с получением красного раствора комплекса. К нему добавляли раствор 7-аминокумарина XLIV (4,88 г, 22,46 мМ) в 50 мл ДМФА. Нагревали смесь 3 часа при 75-80°C, затем еще 3 часа продолжали перемешивание при 25°C. Выливали на смесь колотый лед-вода, нейтрализовали 10% NaOH, отфильтровывали выпавший осадок, сушили 3 часа при 70°C. Технический продукт кристаллизовали из этанола с активированным углем. Выход желтовато-оранжевых кристаллов 3,97 г (72%), т.пл. 162-163°C. Лит. [337] т. пл. 135°C, 160-161°C [466], 159-160 °С [36]. C₁₄H₁₅NO₂ (245.28). Выч., %: С 68.56, Н 6.18, N 5.76. Найд., %: С 68.15, Н 6.16, N 5.70. ПМР спектр (CDCl₃), δ , м.д.: 1.26 (т, 6H, Me), 3.49 (м, 4H, CH₂), 6.51 (с, 1H, H-8), 6.67 (дд, 1H, J=8.7 Гц и 2.4 Гц,

H-6), 7.43 (д, 1H, J=8.7 Гц, 5-H), 8.27 (с, 1H, 4-H), 10.15 (с, 1H, H-CHO). ИК (KBr), cm^{-1} : 1713, 1675 (C=O). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 448 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 495 нм, $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (DMCO): 450 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (DMCO): 508 нм. Масс-спектр, m/z: 245 [M⁺].

3-Ацетил-7-диэтиламино-2H-хромен-2-он; 3-Ацетил-7-(диэтиламино)кумарин (CXV)

Раствор 11 г (57 мМ) 4-диэтиламиносалицилового альдегида XXVIII и 8 г (63 мМ) ацетоуксусного эфира в 40 мл этанола с добавлением 2 мл пиперидина кипятили при перемешивании с обратным холодильником в течение 1 часа. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывали желтый осадок, промывали (2×5 мл) холодным спиртом. Технический продукт (13,2 г, 89,3%) кристаллизовали из спирта с активированным углем, получили 12,86 г (87 %) аналитически чистого соединения в виде желтых кристаллов с т. пл. 152-153 °С. Лит. т. пл.: 151-153 °С [453], 152-153 °С [495]. C₁₅H₁₇NO₃ (259.31). Выч., %: С 69.48; Н 6.61; N 5.40. Найд., %: С 69.12; Н 6.37; N 5.26. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 431 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 482 нм. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (DMCO): 433 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (DMCO): 489 нм. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.24 (т, 6H, J=7.1 Гц, 2×Me), 2.68 (с, 3H, Me), 3.46 (к, 4H, J=7.1 Гц, 2×NCH₂), 6.47 (д, 1H, J=2.2 Гц, H-8), 6.61 (дд, 1H, J=9 Гц, 2.4 Гц, H-6), 7.40 (д, 1H, J=9 Гц, H-5), 8.44 (с, 1H, H-4). ИК (KBr): 1726 (C=O, лактон), 1665 (C=O, ацетил) cm^{-1} . Масс-спектр, m/z: 259 [M⁺].

2,3,5,6-Тетрагидро-10-оксо-1H,4H,10H-11-окса-3а-аза-бензо[de]-антрацен-9-карбальдегид (9-Формилхинолизинокумарин) (CXVI)

В условиях, аналогичных таковым для получения 3-формилкумарина CXIV, из 10 г (41,4 мМ) незамещенного аминокумарина XLVI получили 9,37 г (84%) оранжевых кристаллов красителя CXVI, т. пл. 201-202 °С. Лит. [40] т. пл. 108-112 °С, 203 °С [467], 190-195 °С [495]. C₁₆H₁₅NO₃ (269.30). Выч., %: С 71.36, Н 5.61, N 5.20. Найд., %: С 71.30, Н 5.44, N 5.12. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.98 (м, 2H, 2xCH₂Ar), 2.76 (м, 2H, CH₂), 2.85 (м, 2H, NCH₂CH₂CH₂), 3.38 (м, 4H, 2xNCH₂), 7.42 (с, 1H, H-7), 7.58 (с, 1H, H-8), 10.19 (с, 1H, H-CHO). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 470 нм,

$\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 512 нм, $\lambda_{\text{Погл}}^{\text{Макс}}$ (ДМСО): 471 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (ДМСО): 517 нм, $\lambda_{\text{Погл}}^{\text{Макс}}$ (толуол): 447 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (толуол): 483 нм. Масс-спектр, m/z: 269 [M⁺].

(Дифенилфосфато)гидразон 7-диэтиламино-2-оксо-2H-хромен-3-карбальдегида (CXIX)

Смесь 1,96 г (8мМ) кумарин-3-альдегида CXIV и 2,64 г (10мМ) дифенилфосфата гидразина в 100 мл этилового спирта нагревали в этом режиме в течение 1,5 часа. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывали выпавший осадок, промывали небольшим количеством спирта. После кристаллизации из спирта с активированным углем получили аналитически чистый образец ярко-желтых кристаллов с т. пл. 221,5-222 °С. Выход 2,68 г (68 %). C₂₆H₂₆N₃O₅P (491.40). Выч.,%: С 63.54; Н 5.33; N 8.55; Р 6.30. Найд.,%: С 63.24; Н 5.30; N 8.32; Р 6.15. ИК(CHCl₃): 1710 (C=O), 3332 (NH) см⁻¹. Спектр ЯМР ³¹P (ДМСО), δ: 8.09 м.д. $\lambda_{\text{Погл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 430 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 500 нм. Квантовый выход флуоресценции Φ_F = 0.64 (EtOH).

[(Дифениламида)фосфато]гидразон 7-диэтиламино-2-оксо-3-формил-2H-хромена (CXXI)

Кипятили с обратным холодильником при перемешивании смесь 1,96 г (8мМ) кумарина CXIV и 2,62 г (10мМ) гидразида дианилидофосфорной кислоты в течение 1 часа. После охлаждения отфильтровывали выпавший осадок, промывали на фильтре небольшим количеством спирта. Для аналитической очистки кристаллизовали из этанола с активированным углем. Желтые кристаллы с т. пл. 101-102 °С. Выход 2,47 г (63 %). C₂₆H₂₈N₅O₃P (489.51). Выч.,%: С 68.10; Н 6.16; N 15.27; Р 6.33. Найд.,%: С 67.88; Н 6.06; N 15.23; Р 6.17. ИК(CHCl₃): 1715 (C=O), 3358 (NH) см⁻¹. ЯМР ³¹P (ДМСО), δ: 2.38 м.д. $\lambda_{\text{Погл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 433 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 502 нм. Квантовый выход флуоресценции Φ_F = 0.61 (EtOH).

(Диэтилфосфато)гидразон 9-формил-2,3,5,6-тетрагидро-1H,4H-10-оксо-11-окса-3a-азабензо[de]антрацена (CXXVII)

К теплomu (45-50 °С) раствору 2,15 г (8 мМ) 10 – формилхинолизинокумарина CXVI в 120 мл этанола добавляли по каплям раствор 1,68 г (10 мМ) N –

(диэтилфосфато)гидразина в 30 мл спирта при перемешивании. Нагревали до кипения и перемешивали еще 1 час. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывали осадок, промывали небольшим количеством этанола. Осадок для аналитической очистки кристаллизовали из этанола с активированным углем. Выход желтых кристаллов 2,28 г (64 %), т. пл. 231-232 °С. $C_{20}H_{26}N_3O_5P$ (419.42). Выч.,%: С 57.27; Н 6.25; N 10.02; Р 7.38. Найд.,%: С 56.99; Н 6.17; N 9.97. $\lambda_{\text{погл макс}}$ (EtOH): 446 нм, $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 512 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F=0.68$ (EtOH). ИК($CHCl_3$): 1710 (C=O), 3163 (NH) cm^{-1} . ЯМР ^{31}P (DMCO), δ : 2.11 м.д. Синтез красителей CXVIII, CXX, CXXII-CXXVI, CXXVIII осуществлялся в условиях, аналогичных описанному выше получению флуорофоров CXIX, CXXI, CXXVII. Физико – химические и спектральные характеристики этих соединений приведены в табл.37 и 38, соответственно.

Гидразид 2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1H,5H,11H-тирано[2,3-f]пиридо[3,2,1-ij]-хинолин-10-карбоновой кислоты (CXXIX) (модифицированная методика [986])

К раствору 2,51 г (8 мМ) кумарина XXXI в 200 мл этилового спирта добавляли при перемешивании и охлаждении баней с колотым льдом раствор 13 мл гидрата гидразина (398 мМ) в 25 мл этанола. Перемешивание с охлаждением продолжали еще 6 часов, отделяли сформировавшийся осадок фильтрованием, промывали водой (4×15 мл), затем холодным спиртом (2×15 мл). Для аналитической очистки хроматографировали на колонке с силикагелем L 100/160, элюируя хлороформом. Выход светло-желтых кристаллов 1,61 г (67 %), т. пл. 212-213 °С. $C_{16}H_{17}N_3O_3$ (299.33). Вых.,%: С 64.20; Н 5.72; N 14.05. Найд.,%: С 64.03; Н 5.67; N 13.98. Протонный спектр ($CDCl_3$), δ , м.д.: 1.86 (м, 4H, 1H, 7H, CH_2Ar), 2.74 (м, 4H, 2-H, 6-H, CH_2), 3.24 (м, 4H, 3-H, 5-H, NCH_2), 4.23 (с, 2H, NH_2), 7.22 (с, 1H, H-8), 7.39 (с, 1H, H-9), 9.65 (с, 1H, NH). $\lambda_{\text{погл макс}}$ (EtOH): 437 нм, $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 481 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.34$ (EtOH).

Бис[(1-метил)этил][{2-[2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1H,5H,11H-[1]-бензотирано-[6,7,8-ij]хинолизин-10-ил)карбонил}гидразино}(фенил)метил]-фосфонат (CXXX)

Готовили раствор 1,5 г (5мМ) карбогидразида CXXIX, 1,17 г (7мМ) бис[1-метил)этил]фосфита и 0,75 г (7мМ) бензальдегида в 50 мл о-ксилола

последовательным их внесением в указанной последовательности. Реакционную массу кипятили с перемешиванием в течение 2 часов. Охлаждали до комнатной температуры, выливали на воду, экстрагировали толуолом. Промывали органический слой 10% раствором NaOH в воде (для удаления избытка кислого фосфита), водой до нейтральной реакции и сушили над сульфатом натрия. После удаления растворителя в вакууме остаток очищали колоночной хроматографией (сорбент – SiO₂ L 100/160, элюент – хлористый метилен). Получили 1,78 г (64 %) ярко-желтых кристаллов с т. пл. 250-251 °С. ЯМР ³¹P (ДМСО), δ: 11.7 м.д. C₂₉H₃₆N₃O₆P (553.59). Выч.,%: С 62.92; Н 6.55; N 7.59; Р 5.59. Найд.,%: С 62.45; Н 6.48; N 7.50. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 455 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 493 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.71$ (EtOH). ИК (KBr): 3147, 3120 (NH), 1718 (C=O), 1238 (P=O), 1025 (P-OAlk) см⁻¹.

N-(Диэтилфосфато)гидразид 2,3,6,7-тетрагидро-11-оксо-1H,5H,11H- [1]-бензотирано[6,7,8-ij]хинолизин-10-карбоновой кислоты (СXXXI)

Готовили при перемешивании раствор 2,4 г (8 мМ) карбогидразида СХХIX, 1,7 г (11мМ) безводного четыреххлористого углерода, 1,52 г (11мМ) диэтилового эфира фосфористой кислоты в 55 мл сухого толуола, затем в течение 15 минут добавляли к реакционной смеси раствор 1,4 г (13,8 мМ) безводного Et₃N в 15 мл сухого толуола. Доводили смесь при перемешивании до слабого кипения и выдерживали в этих условиях 2 часа. Охлаждали до комнатной температуры, добавляли при перемешивании 30 мл легкого петролейного эфира (для полноты осаждения хлоргидрата триэтиламина), отфильтровывали осадок, из фильтрата отгоняли в вакууме растворитель. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем L 100/160, элюируя хлористым метиленом. После очистки получили 2,27 г (65,2 %) ярко-желтых кристаллов с т. пл. 168-169 °С. C₂₀H₂₆N₃O₆P (435.43). Выч.,%: С 55.16; Н 6.02; N 9.65. Р 7.11. Найд.,%: С 55.03; Н 5.93; N 9.43; Р 6.97. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 443 нм, $\epsilon = 4.56 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 489 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.78$ (EtOH). ЯМР ³¹P (ДМСО), δ: 0.38 м.д.

Примечание. Менее перспективен другой осуществленный вариант синтеза СХХХI [452] гидразинолизом Кумарина 314 (10-карбэтоксихинолизинокумарина

XXXI диэтилфосфатом гидразина. Вследствие неоднозначного и затрудненного протекания реакции, целевой продукт CXXXI получили лишь после нескольких операций очистки со значительно меньшим выходом (32%). Физико – химические свойства и спектральные характеристики полученного соединения идентичны таковым у красителя, синтезированного по схеме Атертона-Тодда.

2-(1-(7-(Диэтиламино)-2-оксо-2Н-хромен-3-ил)этилиден)пропандинитрил;
3-(2,2-Дициано-1-метилвинил)-7-диэтиламино-2Н-1-бензотиран-2-он (CXXXII)

Смесь 3,12 г (12мМ) 3-ацетилкумарина CXV и 0,8 г (12,1мМ) малонодинитрила в 30 мл этилового спирта с добавлением 1 мл пиперидина нагревали до кипения при перемешивании и выдерживали в этом режиме в течение 1,5 часа до окончания реакции (контроль по ТСХ). Растворитель отгоняли в вакууме, остаток кристаллизовали из изопропилового спирта с углем. Выход целевого продукта 2,99 г (81 %), т. пл. 167-168 °С. C₁₈H₁₇N₃O₂ (307.35). Выч.,%: С 70.34; Н 5.58; N 13.67. Найд.,%: С 70.12; Н 5.43; N 13.56. ИК(KBr): 2982 (C-H_{алиф}), 2224 (CN), 1579 (C=O), 1502 (C=C), 1134, 767 см⁻¹. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 518 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 575 нм; $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 527 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 583 нм. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.24 (т, 6Н, J=7.1 Гц, 2Me), 2.36 (с, 3Н, Me), 3.44 (к, 4Н, J=7.0 Гц, 2CH₂), 6.53 (м, 3Н, Н-5, Н-6, Н-8), 7.63 (с, 1Н, Н-4).

3-[2,2-(Дициано)винил]-7-диэтиламино-2Н-хромен-2-он; 7-Диэтиламино-3-дицианометилен-2Н-1-бензотиран-2-он (CXXXIII)

К раствору 3,68 г (15 мМ) кумарин-3-альдегида CXIV и 0,9 г (15 мМ) динитрила малоновой кислоты в 75 мл абс. этанола добавляли 2 мл пиперидина и нагревали с перемешиванием при слабом кипении смеси в течение 1 часа. Охлаждали до комнатной температуры, отгоняли примерно половину растворителя, красный осадок продукта отфильтровывали, промывали спиртом (2×5 мл) и сушили. Выход 3,26 г (74 %), т. пл. 175-176 °С. C₁₇H₁₅N₃O₂ (293.32). Выч.,%: С 69.61; Н 5.15; N 13.67. Найд.,%: С 69.38; Н 5.06; N 13.56. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 525 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 578 нм; $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (ДМСО): 530 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМСО): 595 нм. ¹Н ЯМР (ДМСО), δ , м.д.: 1.18 (т, 6Н, J = 7.1 Гц, 2Me), 3.57 (к, 4Н, J = 6.1 Гц, 2CH₂), 6.71 (д,

1H, J = 2.3 Гц, H-8), 6.88 (дд, 1H, J₁ = 2.3 Гц, j₂=8.9 Гц, H-6), 7.61 (д, 1H, J = 9.1 Гц, ArH, H-5), 8.03 (с, 1H, H_{винил}), 8.59 (с, 1H, H-4).

3-[(2,2-Дикарбэтокси)винил]-7-диэтиламино-2H-хромен-2-он (СХХХIV)

Раствор 3,68 г (15 мМ) кумарина СХIV, 2,4 г (15 мМ) диэтилового эфира малоновой кислоты и 2 мл пиперидина в 75 мл абс. этанола кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение часа. Отгоняли растворитель, остаток хроматографировали на колонке с силикагелем L 100/160, элюируя хлористым метиленом. Выход целевого продукта 3,95 г (68 %), т. пл. 91-92 °С. Лит. т. пл.: 90-92 °С [533]. C₂₁H₂₅NO₆ (387.44). Выч.,%: С 65.10; Н 6.50; N 3.62. Найд.,%: С 64.96; Н 6.41; N 3.55. Масс-спектр, m/z: 388 [M+H]⁺. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 455 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 512 нм; $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (ДМСО): 472 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (ДМСО): 524 нм. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.24 (т, 6H, j=7.1 Гц, 2×CH₃), 1.34 (т, 6H, 2×CH₃), 3.45 (м, 4H, CH₂×2), 4.31 (м, 4H, 2×CH₂), 6.48 (с, 1H, H-8), 6.61 (д, 1H, J=8.7 Гц, H-6), 7.25 (д, 1H, H-5), 7.71 (с, 1H), 7.78 (с, 1H, ArH, H-4).

7-Диэтиламино-3-(2-нитровинил)-2H-1-бензотиран-2-он; 7-Диэтиламино-3-(2-нитроэтенил)-2H-хромен-2-он (СХХХVI)

Раствор 3,68 г (15 мМ) кумарин-3-альдегида СХIV, 13 г (0,21 мМ) свежеперегнанного нитрометана и 2 мл пиперидина в 80 мл изопропанола кипятили при перемешивании с обратным холодильником в атмосфере аргона в течение 2 часов с контролем по ТСХ за исчезновением пятна альдегида. После отгонки растворителя остаток очищали хроматографией на колонке (силикагель L 100/160, элюент – хлороформ. Выход темно-красных кристаллов 3,16 г (73 %), т. пл. (EtOH): 133-134 °С. C₁₅H₁₆N₂O₄ (288.31). Выч.,%: С 62.49; Н 5.59; N 4.86. Найд.,%: С 62.32; Н 5.50; N 4.73. Масс-спектр, m/z: 288 [M⁺]. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.20 (т, 6H, J = 7.1 Гц, NCH₂CH₃), 3.56 (к, 4H, J = 7.1 Гц, NCH₂CH₃), 6.68 (д, 1H, J=2.3 Гц, ArH, H-8), 6.91 (дд, 1H, J=2.4 Гц и 8.7 Гц, H-6), 7.52 (д, 1H, J=8.9 Гц, H-5), 8.03 (д, 1H, J = 13.7 Гц, -CH=CH), 8.14 (д, 1H, J = 12.9 Гц, -CH=CH), 8.49 (с, 1H, ArH, H-4). $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 541 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (EtOH): 633 нм; $\lambda_{\text{полл}}^{\text{Макс}}$ (ДМСО): 558 нм, $\lambda_{\text{Фл}}^{\text{Макс}}$ (ДМСО): 645 нм.

10-[2,2-(Дикарбэтокси)метилен]-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он (СХХХVII)

В условиях, аналогичных синтезу красителя СХХХIV, из 3,23 г (12 мМ) кумарина СХVI, 2,24 г (14 мМ) диэтилмалоната, 2 мл пиперидина после кипячения в течение 2 часов в атмосфере аргона в 85 мл абс. этанола после обычной обработки и хроматографирования на колонке (SiO₂, элюент – хлористый метилен) получили 3,41 г (69 %) аналитически чистого соединения СХХХVII, т. пл. 179-180 °С. C₂₃H₂₅NO₆ (411.46). Выч.,%: С 67.14; Н 6.12; N 3.40. Найд.,%: С 67.02; Н 6.02; N 3.36. Масс-спектр, m/z: 412 [M+H]⁺. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 486 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 558 нм. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 496 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 562 нм. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.32 (м, 6H, 2CH₃), 1.95 (м, 4H, CH₂Ar), 2.70-2.81 (м, 4H, 2H₂-2, CH₂-6), 3.28-3.35 (к, 4H, J=6.1 Гц, NCH₂, CH₂-3, CH₂-5), 4.35-4.41 (к, 2H, J = 7.1 Гц, CH₂), 6.84 (с, 1H, H-8), 7.65 (с, 1H, CH=C), 7.81 (с, 1H, H-9).

10-[2,2-(Дициано)винил]-2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H,11H-пирано[2,3-f]-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-11-он; 9-Дицианометилен-2,3,5,6-тетрагидро-10-оксо-1H,4H,10H-11-окса-3a-азабензо[de]антрацен (СХХХVIII)

Раствор 2,69 г (10мМ) хинолизинокумарин-10-альдегида СХVI, 0,67 г (11мМ) динитрила малоновой кислоты, 2 мл пиперидина в 70 мл абс. этанола нагревали при перемешивании в атмосфере аргона до слабого кипения и выдерживали в этом режиме в течение 2 часов до исчезновения пятна СХVI по ТСХ. Отгоняли растворитель, остаток хроматографировали на колонке (SiO₂, L 100/160, элюент – хлористый метилен). Выход аналитически чистого красителя СХХХVIII 2,6 г (82 %), т. пл. 206-207 °С (из EtOH). C₁₉H₁₅N₃O₂ (317.35). Выч.,%: С 71.91; Н 4.76; N 13.24. Найд.,%: С 71.83; Н 4.39; N 13.16. Масс-спектр, m/z: 318 [M+H]⁺. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (ДМСО): 551 нм, $\epsilon=5.14 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМСО): 605 нм. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 545 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 595 нм. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 1.94 (м, 4H, CH₂Ar), 2.76-2.85 (м, 4H, CH₂-2, CH₂-6), 3.39-3.45 (м, 4H, CH₂N), 6.89 (с, 1H, H-8), 7.73 (с, 1H, CH=C), 7.95 (с, 1H, H-9).

Соединения СXXXV, СXXXIX-СXLII получены в условиях, аналогичных таковым при синтезе СXXXII-СXXXIV, СXXXVI-СXXXVIII; основные физико-химические характеристики и спектральные свойства красителей представлены в табл.38 и 39, соответственно.

2-(3,5,5-Триметилциклогекс-2-ен-1-илиден)-1,3-пропандинит-рил[3-(2,2-дициановинил)-1,5,5-триметилциклогекс-1-ен](CXL)

Кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании в атмосфере аргона раствор 13,6 г (98,4 мМ) изофорона (3,5,5 - триметил-2-циклогексен-1-она) и 6,5 г (98,4 мМ) динитрила малоновой кислоты в 75 мл изопропанола с добавлением 2 мл морфолина. После охлаждения до комнатной температуры выливали на воду, экстрагировали этилацетатом. Объединенные органические экстракты сушили над безводным сульфатом натрия и упаривали в вакууме. Остаток кристаллизовали из смеси изопропанол-гексан, 10:1, с добавлением активированного угля. Выход 16,72 г (21,2 %), т. пл. 78-79 °С. Лит. т. пл. [987] 70°С. C₁₂H₁₄N₂ (186.25). Выч.,%: С 77.38; Н 7.58; N 15.04. Найд.,%: С 77.12; Н 7.43; N 15.08. ИК(KBr): 2202 (C≡N) см⁻¹. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.01 (с, 6H, 2×Me), 2.04 (с, 3H, 3-Me), 2.16 (с, 2H, CH₂), 2.52 (с, 2H, CH₂, C-4), 6.62 (с, 1H, =CH-).

3-(2-Бензимидазол)-7-диэтиламино-2H-1-бензотиран-2-он; 3-(2-Бензимидазол)-7-диэтиламинокумарин, Кумарин 7 (CXLIII)

Смесь 12,5 г (115,6 мМ) 1,2-фенилендиамина, 70 мл 50% серной кислоты и 14,6 г (140,3 мМ) малоновой кислоты нагревали при перемешивании в атмосфере аргона при 118-122°С в течение 14 часов (исчезновение пятна о-фенилендиамина при ТСХ).* Охлаждали реакционную смесь до 45-50°С и прибавляли при перемешивании 24,2 г (125,2 мМ) 4-диэтиламиносалицилового альдегида и вновь нагревали смесь до 90-95 °С и продолжали перемешивание при этой температуре в течение 4 часов. После охлаждения до комнатной температуры выливали на холодную воду (10-12°С, 600-650 мл) и добавляли к раствору 110 мл 30% NaOH при 15-20 °С. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (4×15 мл) и

сушили в течение 3 часов при 70 °С. Выход технического продукта 27,1 г (70,3%), т. пл. 229-232°С. Кристалл-лизовали продукт из хлорбензола, затем из изопропанола с углем. Выход аналитически чистого соединения 24,8 г(64,3%), т.пл.235-236°С. С₂₀H₁₉N₃O₂ (333.38). Лит. т. пл.: 234-237 °С [264]. Выч.,%: С 72.06; Н 5.74; N 12.60. Найд.,%: С 71.96; Н 5.62; N 12.48. Масс-спектр, m/z: 333 [M⁺]. ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 1.12 (т, 6Н, 2Ме, J=7 Гц), 3.42 (к, 4Н, J=7 Гц, NCH₂CH₃), 6.61 (д, 1Н, J=1.7 Гц, Н-8), 6.73 (дд, 1Н, J=8.9 Гц, j=1.7 Гц, Н-6), 7.11-7.58 (м, 4Н, Н-Аг), 7.65 (д, 1Н, J=8.9 Гц, Н-5), 8.85 (с, 1Н, Н-4), 12.19 (с, 1Н, NH). ИК(KBr): 3338 (NH), 1692 (C=O). $\lambda_{\text{полгл макс}}$ (EtOH): 433 нм, $\epsilon=5.06 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 494 нм.

**Примечание.* Если процесс остановить на этой стадии и выделить 1Н-бензимидазол-2-уксусную кислоту после обычной обработки и перекристаллизации из изопропанола с активированным углем, а далее проводить процесс с небольшим избытком 4 – диэтиламиносалицилового альдегида, как описано выше, то продукт получается с несколько меньшим суммарным выходом (57,7% при тех же загрузках), однако, более высокого качества, чем при однореакторном способе синтеза CXLIII.

1Н-Бензимидазол-2-уксусная кислота (2-Карбоксиметил-1Н-бензимидазол)

Выход 73 %, т. пл. 228-229 °С (с разл.)(i-PrOH). С₉H₈N₂O₂ (176.17). Выч.,%: С 61.36; Н 4.57; N 15.90. Найд.,%: С 61.25; Н 4.51; N 15.71. ¹Н ЯМР (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.48 (с, 2Н, CH₂COOH), 7.11 (м, 2Н, Ar-H), 7.38 (с_{уш}, Ar-H), 7.46 (с_{уш}, 1Н, Ar-H), 12.12 (с_{уш}, 1Н, NH).

4-[(Диоктилфосфоно)метил]амино-N-фенилиимид 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты; Диоктил{[(1,3-диоксо-2-фенил-2,3-дигидро-1Н—бензо-[de]изохинолин-6-ил)амино]метил}фосфонат (CXLVIII)

Смесь 3 г (10,4 мМ) АФНИ, 4 г (13мМ) диоктилфосфита и 0,6 г (20 мМ) параформа в 75 мл о-ксилола нагревали при перемешивании в течение 2 часов при кипении с обратным холодильником с контролем по ТСХ за полным

исчезновением исходного 4-амино-N-фенилнафталимида и появлением более интенсивно флуоресцирующего зеленого пятна красителя CXLVIII. После отгонки растворителя в вакууме и охлаждения до комнатной температуры остаток обрабатывали 50 мл 10% водного раствора NaOH для нейтрализации и удаления избытка кислого фосфита. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой (4×25 мл), сушили в течение 3 часов при 70°C. Аналитически чистый образец получили после колоночной хроматографии на силикагеле L 40/100 (элюент – хлористый метилен). Выход 3,28 г (52 %), т. пл. 201-202 °С. C₃₅H₄₇N₂O₅P (606.74). Выч.,%: С 69.29; Н 7.81; N 4.62; Р 5.10. Найд.,%: С 69.21; Н 7.14; N 4.56; Р 5.01. ³¹Р ЯМР(ДМСО), δ: 23.2 м.д. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 435 нм, ε=1.58*10⁴ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 531 нм. Квантовый выход флуоресценции Φ_F=0.56 (EtOH). ИК(KBr): 754 (P-C_{алиф}), 1238 (P=O), 3371 (N-H) см⁻¹.

4-[(Дибутилфосфоно)бензил]амино-N-фенилиимид 1,8-нафталиндикарбоновой кислоты; Дибутил{[(1,3-диоксо-2-фенил-2,3-дигидро-1H-бензо-[de]изохинолин-6-ил)амино](фенил)метил}фосфонат (CLII)

3 г (10,4 мМ) АФНИ, 1,4 г (13,2 мМ) свежеперегнанного бензальдегида в 20 мл (100мМ) дибутилфосфита (фосфит – реагент и растворитель) нагревали с перемешиванием при температуре 135-140 °С. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и обрабатывали 60 мл 10% водного раствора едкого натра. Осадок отфильтровывали в вакууме, промывали водой (4×35 мл) и сушили в течение 2 часов при 70°C. Дополнительно очищали продукт колоночной хроматографией на силикагеле Silpearl, элюировали хлористым метиленом. Выход желтых кристаллов CLII 3,27 г (55 %), т. пл. 170-171 °С. C₃₃H₃₅N₂O₅P (570.62). Выч.,%: С 69.46; Н 6.18; N 4.91; Р 5.43. Найд.,%: С 69.32; Н 6.16; N 4.85; Р 5.32. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 419 нм, ε=1.67*10⁴ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 530 нм. Квантовый выход флуоресценции Φ_F(EtOH):0.67. Спектр ³¹Р ЯМР (ДМСО), δ: 21.4 м.д. Масс-спектр, m/z: 570 [M⁺]. ИК (KBr): 748 (P-C_{алиф}), 1240 (P=O), 3379 (N-H) см⁻¹.

По приведенным методикам синтеза красителей CXLVIII и CLII, которые использовали в качестве образцовых, были получены красители CXLVI, CXLVII, CXLIX – CLI; их физико-химические характеристики представлены в табл.46.

3-(Диэтилфосфоно)метиламинобензантрон; Диэтил{[(7-оксо-7Н-бензо[de]-антрацен-3-ил)амино]метил}фосфонат (CLIV)

К раствору 2,45 г (10 мМ) 3-аминобензантрона в 200 мл сухого диоксана прибавляли 0,33 г (11 мМ) параформа и 1,6 г (11,5 мМ) диэтилфосфита. Реакционную массу при перемешивании кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. После отгонки растворителя остаток растворяли в хлороформе и хроматографировали на колонке с окисью алюминия, элюируя хлороформом. Выход фосфоната CLIV 52 % (2,1 г), т. пл. 148,5-149 °С. C₂₂H₂₂NO₄P (395.39). Выч., %: С 66.83; Н 5.61; N 3.54; Р 7.83. Найд., %: С 66.45; Н 5.54; N 3.46; Р 7.29. Спектр ³¹Р ЯМР (CHCl₃), δ: 23.5 м.д. ИК(KBr): 754 (Р-С_{алиф}), 1239(Р=О), 3372 (N-H) см⁻¹. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 514 нм, log ε = 4.18; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 655 нм. Квантовый выход флуоресценции Φ_F=0.13. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (толуол): 472 нм, log ε = 4.21; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (толуол): 560 нм, Φ_F(толуол) = 0.82.

3-[(Дибутилфосфоно)бензил]аминобензантрон; Дибутиловый эфир [(7-оксо-7Н-бензо[de]антраценил)амино](фенил)метилфосфоновой кислоты (CLVIII)

Раствор 2,95 г (12 мМ) 3-аминобензантрона, 1,5 г (14 мМ) свежеперегнанного бензальдегида и 2,72 г (14 мМ) дибутилфосфита в 200 мл сухого диоксана перемешивали при кипении в течение 3 часов. Отгоняли растворитель, остаток растворяли в хлороформе и очищали на колонке с Al₂O₃. Выход темно-красных кристаллов CLVIII 3,23 г (51 %), т. пл. 141-142 °С. C₃₂H₃₄NO₄P (527.60). Выч., %: С 72.85; Н 6.50; N 2.66; Р 5.87. Найд., %: С 72.37; Н 6.50; N 2.66; Р 5.87. Найд., %: С 72.37; Н 6.36; N 2.59; Р 5.76. ³¹Р ЯМР (CHCl₃), δ: 21.4 м.д. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 490 нм, log ε=4.31; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 600 нм, квантовый выход флуоресценции Φ_F=0.66. ИК(KBr): 761 (Р-С_{алиф}), 1244 (Р=О), 3388 (N-H) см⁻¹.

Синтезы красителей CLIII, CLV-CLVII, CLIX, CLX осуществлены в условиях, аналогичных получению люминофоров CLIV и CLVIII с выходами 46-59%. Основные физико-химические характеристики новых фосфонатных и фосфинатных производных 3-аминобензантрона и их спектрально-люминесцентные характеристики представлены в табл. 46 и 48, соответственно.

6-(Диэтилфосфоно)метиламино-1-фенален-1-он (CLXI)

Смесь 2,4 г (12,3мМ) АФ, 0,45 г (15мМ) параформальдегида и 25 мл (180мМ) диэтилфосфита (реагент и растворитель) нагревали при перемешивании в течение 2 часов при 135-140°C. После охлаждения до комнатной температуры делали обработку реакционной смеси 85 мл 10% раствора NaOH в воде для нейтрализации избыточного диэтилфосфита и его удаления. После фильтрации выпавшего осадка делали его промывку холодной водой до нейтральной реакции, затем сушили при 70°C в течение 2 часов. Технический продукт наносили на колонку с силикагелем Silpearl, элюировали хлористым метиленом. Выход вишнево – красных кристаллов 2,89 г (68 %), т. пл. 87,5-88,5 °С. C₁₈H₂₀NO₄P (345.34). Выч.,%: С 62.60; Н 5.84; N 4.06; Р 8.97. Найд.,%: С 61.87; Н 5.75; N 3.98; Р 8.85. ИК(KBr): 766 (P-C_{алиф}), 1238 (P=O), 3385 (NH) ³¹P ЯМР (DMCO), δ: 21.5 м.д. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 528 нм, ε=1.65*10⁴ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 614 нм. Квантовый выход флуоресценции Φ_F=0.47 (EtOH).

6-[(Диэтилфосфоно)(1-нафтил)метил]амино-1Н-фенален-1-он (CLXVIII)

Смесь 2,3 г (11,8 мМ) АФ, 2,1 г (13,4 мМ) 1-формилнафталина, 1,85 г (13,4 мМ) кислого фосфита в 60 мл ксилола кипятили с обратным холодильником при перемешивании в течение 3 часов. После охлаждения реакционную смесь разбавляли еще 100 мл толуола и промывали 10% водным NaOH (3×50 мл), затем водой до нейтральной реакции. Органический слой сушили над сульфатом натрия, фильтровали, отгоняли в вакууме растворитель; остаток, растворенный в хлороформе, подвергали хроматографической очистке на колонке с силикагелем Silpearl, элюируя хлороформом. Получили 2,4 г (43,2 %) вишневых кристаллов с т. пл. 121-122 °С. C₂₈H₂₆NO₄P (471.50). Выч.,%: С 71.33; Н 5.56; N 2.97; Р 6.57.

Найд.,%: С 71.01; Н 5.44; N 2.76; Р 6.44. ИК(KBr): 759,3 (P-C_{алиф}), 1232,1 (P=O), 3379 (NH) см⁻¹. ³¹P ЯМР, δ: 21.9 м.д. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 501 нм, ε=1.73*10⁴ л/М*см; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 583 нм; Квантовый выход флуоресценции Φ_F=0.34 (EtOH).

В рабочих условиях методик получения красителей CLXI и CLXVIII синтезированы фосфонаты CLXII-CLXVII и CLXIX. Физико-химические свойства и спектральные характеристики этого типа красителей сведены в таблицах 47 и 49, соответственно.

6-N,N-Диметиламино-1Н-фенален-1-он (CLXX)

Смесь 2,4 г (12,3мМ) 6-аминофеналенона и 20 мл (218мМ) диметилфосфита (растворитель и алкилирующее средство) нагревали в закрытой металлической ампуле из нержавеющей стали с завинчивающейся крышкой на песчаной бане при 135-140°C в течение 5 часов. Обработывали содержимое ампулы 10% водным раствором едкого натра, осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, небольшим количеством спирта. Осадок растворяли в хлористом метиле, наносили на колонку с силикагелем «Silpearle», элюируя хлористым метилом. Выход вишнево – красных кристаллов 1,76 г (64 %), т. пл. 108-109 °С. Лит. т. пл. 108-109 °С [626]. C₁₅H₁₃NO (223.28). Выч.,%: С 80.69; Н 5.87; N 6.27. Найд.,%: С 80.23; Н 5.43; N 5.95. Масс-спектр, m/z: 223 [M⁺]. ИК(KBr): 1575 (C=C), 1656 (C=O), 2811, 2945 (C-H). $\lambda_{\text{полл}}$ (EtOH): 497 нм, $\epsilon = 1.61 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{\text{фл макс}}$ (EtOH): 589 нм, $\Phi_F = 0.34$ (EtOH).

6-Бензилиденамино-1Н-фенален-1-он; 6-[(Фенилметил)амино]-1Н-фенален-1-он (CLXXI)

2,5 г (12,8 мМ) 6-аминофеналенона и 1,5 г (14,1 мМ) свежеперегнанного бензальдегида в 75 мл изопропанола перемешивали при кипении в течение 5 часов, осадок отфильтровывали, промывали серным эфиром. Выход 2,65 г (73 %), т. пл. 145-146 °С. C₂₀H₁₃NO (283.33). Выч.,%: С 84.78; Н 4.62; N 4.94. Найд.,%: С 84.51; Н 4.46; N 4.79. ИК(KBr): 1568 (C=C), 1651 (C=O), 1625 (CH=N), 789 (CH_{аром}) см⁻¹.

2-[(4-Неопентиленгликольфосфато)фенил]-6-[(трифенилфосфин)имино]-1Н-бензо[de]изохинолин-1,3-дион (CLXXVI)

Смесь 2,72 г (6мМ) 4-амино-N-(4-неопентиленгликольфосфато)фе-нилимида 1,8 – нафталиндикарбоновой кислоты XXIVв (получен нами ранее [237]) 1,84 г (7 мМ) трифенилфосфина, 1,54 г (10 мМ) безв. CCl₄ и 30 мл 1,2 – дихлорбензола перемешивали при слабом нагреве (55-60 °С) в течение 3-5 минут, затем быстро нагревали до слабого кипения смеси и выдерживали при перемешивании и кипении в течение 3-4 минут. После охлаждения смесь фильтровали, осадок промывали горячим дихлорбензолом. Из фильтрата отгоняли растворитель, остаток очищали колоночной хроматографией на силикагеле Silpearl, элюируя хлористым

метиленом. Выход CLXXVI 1,92 г (38,5 %), т. пл. 235-236 °С. $C_{41}H_{34}N_2O_6P$ (712.68). Выч.,%: С 69.09; Н 4.81; N 3.93; Р 4.35. Найд.,%: С 68.41; Н 4.77; N 3.26; Р 4.23. ^{31}P ЯМР (ДМСО), δ : 10.25 м.д. ИК(KBr): 1001.9 (Ph-P), 1179,5 (P=N) cm^{-1} . $\lambda_{полл}^{max}$ (EtOH): 450 нм, $\epsilon=2.21 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{фл}^{max}$ (EtOH): 537 нм. Квантовый выход флуоресценции $\Phi_F = 0.56$ (EtOH).

6-[(Трифенилфосфин)имино]-1Н-фенален-1-он; 6-Трифенилфосфазофеналенон (CLXXIX)

2,75 г (14 мМ) 6-АФ, 3,55 г (15 мМ) гексахлорэтана, и 3.95 г (15 мМ) Ph_3P в 75 мл 1,2,4-трихлорбензола нагревали при перемешивании в атмосфере аргона до 50-60°C в течение 5-7 минут, затем быстро нагревали до слабого кипения реакционной смеси, используя для этой цели либо спиртовую горелку, либо предварительно нагретую высокотемпературную баню. Выдерживали при перемешивании и кипении смеси 10-12 минут, отслеживая исчезновение по ТСХ флуоресцирующего пятна исходного аминафеналенона. После охлаждения до комнатной температуры отфильтровывали осадок, промывали его горячим 1,2-дихлорбензолом. После отгонки растворителя из фильтрата остаток очищали на колонке с силикагелем L 100/160 (элюент-хлороформ). Выход аналитически чистого продукта 3,83 г (60,1 %). Темно-красные кристаллы с т. пл. 149-150 °С. $C_{31}H_{22}NOP$ (455.49). Выч.,%: С 81.74; Н 4.87; N 3.08; Р 6.80. Найд.,%: С 81.18; Н 4.73; N 2.95; Р 6.61. ИК(KBr): 1183.3 (P=N), 999.1 (P – Ar). $\lambda_{полл}^{max}$ (EtOH): 550 нм, $\epsilon=1.07 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{фл}^{max}$ (EtOH): 610 нм. Квантовый выход флуоресценции (EtOH) $\Phi_F=0.83$. $\lambda_{полл}^{max}$ (толуол): 495 нм, $\epsilon=0.95 \cdot 10^4$ л/М*см; $\lambda_{фл}^{max}$ (толуол): 570 нм, $\Phi_F = 0.92$ (толуол). Спектр ^{31}P ЯМР (ДМСО), δ : 8.27 м.д. Масс-спектр, m/z: 455 [M^+].

Остальные органические люминофоры с трифенилфосфиниминным фрагментом были синтезированы в условиях предложенных выше методик получения красителей CLXXVI (флуорофоры CLXXII-CLXXV) и CLXXIX (соединения CLXXVII-CLXXX). Физико-химические характеристики и спектральные свойства этого типа красителей представлены в таблицах 51 и 52, соответственно. Предпринятый нами [665, 666] для подтверждения структуры

встречный синтез этих красителей по известным схемам - реакциям Кирсанова в варианте Хорнера – Одигера (через трифенилдибромфосфоран) и Штаудингера (через неописанные ранее азиды аминопериинденонов) оказался менее предпочтительным, ввиду более сложной очистки целевых соединений.

2,3,6,7-Тетрагидро-1Н,5Н-пиридо[3,2,1-ij]хинолин-9-карбальдегид (9-формилюлолидин) (CLXXXIIIe)

К охлажденному в бане со льдом раствору 10,5 г (60,6 мМ) юлолидина в 70 мл сухого диметилформамида добавляли по каплям при перемешивании 5,7 мл (62,3 мМ) хлорокси фосфора, полученную смесь нагревали при 75-85 °С в течение 3 часов. Охлаждали до комнатной температуры и выдерживали при перемешивании еще 4 часа. Выливали смесь на колотый лед, нейтрализовали до pH 6-8 добавлением насыщенного раствора ацетата натрия. Отфильтровывали осадок технического продукта, промывали водой (2x25 мл), петролейным эфиром (2x10 мл) и сушили. После кристаллизации из смеси CH₂Cl₂-гексан (1:9) с активированным углем получили 8,79 г (72%) 9-формилюлолидина. C₁₃H₁₅NO (201.26). ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.98 (м, 4Н, 2xCH₂), 2.77 (т, 4Н, J=6.2 Гц, 2xCH₂Ar), 3.27 (т, 4Н, J=5.9 Гц, 2xCH₂N), 7.26 (с, 2Н, Ar), 9.59 (с, 1Н, CHO). Масс-спектр, m/z: 202 [M⁺].

4-(Дицианометилен)-2-метил-6-(4-(диалкиламино)стирил-4Н-пираны (CLXXXIVa-в) и их структурные аналоги (CLXXXIVг-з)

Растворяли 0,1 М замещенного пирона CLXXXVII и 0,11 М (7,26 г) динитрила малоновой кислоты в 85 мл Ac₂O и кипятили с обратным холодильником при интенсивном перемешивании 3-4 часа, охлаждали до комнатной температуры, фильтровали. Осадок промывали (2x10 мл) холодного спирта. Кристаллизовали из этанола. Продукты получены с выходом 63-68%. Основные физико-химические характеристики сведены в табл. 57, опто-физические характеристики – в табл. 58. Данные ¹H ЯМР спектров (CDCl₃, δ, м.д.) и ИК спектров (KBr) для некоторых красителей приведены ниже.

CLXXXIVa: 2.34 (с, 3H, Me), 3.08 (с, 6H, 2xMe), 6.45, 7.36 (д, 2H, J=15.8 Гц, CH=CH), 6.55 (с, 1H, 5-H), 6.71 (с, 1H, 3-H), 6.58, 7.46 (д, 4H, Ar-H). ИК: 2915 (C-H), 2198 (CN), 1652 (C=C), 1547 (-CH=) cm^{-1} .

CLXXXIVб: 1.25 (т, 6H, 2xMe, NEt₂), 2.38 (с, 3H, Me-2), 3.45 (к, 4H, 2xCH₂, NEt₂), 6.38 (с, 1H, 5-H), 6.51, 7.43 (д, 2H, -CH=, J=15.8 Гц), 6.55 (с, 1H, 3-H), 6.66, 7.45 (д, 4H, Ar-H). ИК: 2963 (C-H), 2201 (CN), 1651 (C=C), 1548 (-CH=) cm^{-1} .

CLXXXIVв: 0.92 (м, 6H, 2xMe), 1.28 (м, 2OH), 1.61 (м, 4H), 2.38 (с, 3H, Me), 3.33 (м, 4H), 6.41 (с, 1H, 5-H), 6.67, 7.44 (д, 2H, CH=CH, J=15.8 Гц), 6.55 (с, 1H, 3-H), 6.68, 7.71 (д, 4H, Ar-H). ИК: 2965 (C-H), 2206 (CN), 1651 (C=C), 1554 (-CH=) cm^{-1} .

CLXXXIVг: 2.37 (с, 3H, Me), 3.36 (с, 4H, N(CH₂)₂), 3.78 (с, 4H, O(CH₂)₂), 6.34 (с, 1H, 5-H), 6.38, 7.55 (д, 2H, -CH=, J=15.8 Гц), 6.55 (с, 1H, 3-H), 6.72-7.56 (м, 4H, Ar-H).

CLXXXIVе: 1.96 (м, 4H, 2xCH₂, J=6.1 Гц), 2.37 (с, 3H, Me-2), 2.78 (т, 4H, 2xCH₂Ar, J=6.1 Гц), 3.27 (т, 4H, 2xNCH₂, J=6.1 Гц), 6.41, 7.31 (д, -CH=, J=15.8 Гц), 6.46 (с, 1H, 3-H), 6.59 (с, 1H, H-5), 7.02 (с, 2H, H-Ar). ИК: 2971 (C-H), 2209 (CN), 1653 (C=C), 1556 (-CH=) cm^{-1} .

4-Гидрокси-3-[3-(4-диэтиламино)фенил]акрилоил-6-метил-2H-пиран-2-он
(CLXXXVIб)

3,87 г (23 мМ) дегидроацетовой кислоты (ДГА) и 4,1 г (23,1 мМ) 4-диэтиламинобензальдегида в смеси 40 мл бутилового спирта и 5 мл морфолина кипятили при перемешивании в течение 1 часа. Упаривали смесь на роторном испарителе, остаток кристаллизовали из этанола. Получены красновато-вишневые кристаллы с т. пл. 150-151°C. Выход 4,91 г (65,2 %). Лит. [738] т. пл. 150°C. C₁₉H₂₁NO₄ (327.38). Выч., %: С 69.71, Н 6.47, N 4.28. Найд., %: С 69.39, Н 6.35, N 4.15. $\lambda_{\text{полл}}^{\text{ФЛ}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 478 нм, $\lambda_{\text{полл}}^{\text{ФЛ}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$: 576 нм, $\lambda_{\text{полл}}^{\text{ФЛ}}(\text{ДМФА})$: 481 нм, $\lambda_{\text{полл}}^{\text{ФЛ}}(\text{ДМФА})$: 600 нм. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 1.25 (м, 6H, 2xCH₃), 3.52 (м, 4H, N(CH₂CH₃)₂), 2.27 (с, 3H, 6-CH₃), 5.88 (с, 1H, 5-H), 7.15 (м, 4H, Ar), 7.77 (д, 1H, α-H, J=13.1 Гц), 8.17 (д, 1H, β-H, J=13.1 Гц), 17.9 (с, 1H, 4-OH). ИК (KBr), cm^{-1} : 3645-3150, 1736-1692, 1619-1552, 1536-1420, 1345, 1310, 1260, 1240, 1182, 1150, 1071, 1020, 992, 951, 873, 821, 745. Электронный спектр (CH₂Cl₂) (log ε), нм: 237.2 (3.29), 328.2 (3.24). Масс-спектр, m/z: 327 [M⁺].

4-Гидрокси-3-[3-(4-диоктиламино(фенил)]акрилоил-6-метил-2H-пиран-2-он (CLXXXVIв)

В условиях, схожих с синтезом красителя CLXXXVIб, из 3,87 г (23 мМ) ДГА и 8,3 г (24 мМ) 4-(N,N-диоктиламино)бензальдегида получили 7,1 г (62,2 %) густого вишнево-красного масла, которое закристаллизовать не удалось. $C_{31}H_{45}NO_4$ (495.71). Выч., %: С 75.11, Н 9.15, N 2.83. Найд., %: С 75.01, Н 9.02, N 2.75. $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ (CH_2Cl_2): 479 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (CH_2Cl_2): 580 нм, $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 480 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 595 нм, $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 482 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМФА): 607 нм. ПМР спектр (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 0.93 (м, 6H, 2xCH₃), 1.37 (м, 20H, 10xCH₂), 1.71 (м, 4H), 2.27 (с, 3H, 6-Me), 3.43 (м, 4H), 6.18 (с, 1H, H-5), 7.32 (м, 4H, Ar), 7.93, 8.15 (д, 2H, α -H, β -H, J=18.82 Гц), 18.5 (с, 1H, 4-OH). Масс-спектр, m/z: 495 [M⁺].

4-Гидрокси-6-метил-3-[3-(4-морфолинилфенил)акрилоил]-2H-пиран-2-он (CLXXXVIг)

В условиях синтеза красителя CLXXXVIб из 2,72 г (16,2 мМ) ДГА и 3,17 г (16,5 мМ) 4-морфолинобензальдегида CLXXXIIг получили 3,04 г (55%) красно-фиолетовых кристаллов с т. пл. 241-242 °С. Лит. [745] т. пл. 241-242 °С. $C_{19}H_{19}NO_5$. Выч., %: С 66.85, Н 5.61, N 4.10. Найд., %: С 66.46, Н 5.46, N 4.02. $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ (CH_2Cl_2): 438 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (CH_2Cl_2): 576 нм. ПМР спектр (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.23 (с, 3H, CH₃), 3.34 (с, 4H, 2xNCH₂), 3.77 (с, 4H, O(CH₂)₂), 6.22 (с, 1H, 5-H), 7.07 (д, 1H, H-Ar, J=8.1 Гц), 7.64 (д, 1H, J=8.1 Гц), 7.95, 8.06 (д, -CH=, J=15.8 Гц), 18.2 (с, 1H, 4-OH).

4-Гидрокси-6-метил-3-[3-(2,3,6,7-тетрагидро-1H,5H-бензо[ij]хинолизин-9-ил)акрилоил]-2H-пиран-2-он (CLXXXVIе)

В условиях, аналогичных синтезу CLXXXVIб, из 2,72 г (16,2 мМ) ДГА и 3,32 г (16,5 мМ) альдегида CLXXXVIе получили 3,14 г (55,1 %) вишнево-красных кристаллов с т. пл. 294-295 °С. $C_{21}H_{21}NO_4$ (351.41). Выч., %: С 70.14, Н 5.89, N 4.31. Найд., %: С 70.06, Н 5.78, N 4.16. $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ (CH_2Cl_2): 510 нм, $\lambda_{\text{макс}}^{\text{фл}}$ (CH_2Cl_2): 605 нм, $\lambda_{\text{погл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 516 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (EtOH): 612 нм, ϵ (EtOH): $4.82 \cdot 10^4$ л/М·см. ПМР спектр (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.95 (т, 4H, CH₂Ar, J=6.2 Гц), 2.26 (с, 3H, 3-CH₃), 2.75 (т, 4H, 2xCH₂, J=6.2 Гц), 3.21 (т, 4H, NCH₂x2, J=6.2 Гц), 6.36, 7.28 (д, 2H, α -H, β -H, J=15.8 Гц), 6.25 (с, 1H, H-5), 7.08 (с, 2H, H-Ar), 18.4 (с, 1H, 4-OH).

4-Гидрокси-6-метил-3-[3-(2,3,5,6-тетрагидро-10-оксо-1H,4H, 10H-11-окса-3-аза-бензо[de]антрацен-9-ил)акрилоил]-2H-пиран-2-он (CLXXXVIз)

Аналогично синтезу красителя CLXXXVIб, из 4,2 г (25 мМ) ДГА и хинолизинокумарин-9-карбальдегида CXVI (7 г, 26 мМ) получили в аналитически чистом виде 6,1 г (58,1 %) коричнево-красных кристаллов с т. пл. 232-233 °С. C₂₄H₂₁NO₆ (419.44). Выч., %: С 68.72, Н 5.05, N 3.34. Найд., %: С 68.13, Н 5.01, N 3.18. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (CH₂Cl₂): 492 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (CH₂Cl₂): 605 нм, $\Phi_F=0.48$; $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (ДМДИОС): 472 нм, $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (ДМДИОС): 552 нм, $\Phi_F=0.78$. Масс-спектр, m/z: 419 [M⁺]. ¹H ЯМР (ДМСО-d₆), δ , м.д.: 1.92 (м, 4H, 2xCH₂Ar), 2.31 (с, 3H, 6-CH₃), 2.83 (м, 4H, 2xNCH₂CH₂), 3.28 (т, 4H, 2xNCH₂), 6.29, 7.18 (д, α -H, β -H, J=15.81 Гц), 6.18 (с, 1H, 5-H), 7.36 (с, 1H, 8-H), 7.54 (с, 1H, 9-H), 18.4 (с, 1H, 4-OH).

4-Гидрокси-6-метил-3-[3-(4-метоксифенил)акрилоил]-2H-пиран-2-он (CLXXXVIu)

В условиях методики, приведенной для красителя CLXXXVIб, из 3,7 г (22 мМ) ДГА и 3,1 г (22,8 мМ) пара-анисового альдегида получили 5,11 г бесцветных кристаллов (81,1%) с т. пл. 208-209 °С. Лит. т. пл. 208-209 °С [744], 205-206 °С [745]. C₁₆H₁₄O₅ (286.29). Найд., %: С 67.01, Н 4.76. Выч., %: С 67.12, Н 4.93. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (CH₂Cl₂): 245.1 нм (log $\epsilon=3.81$), 384 нм (log $\epsilon=4.17$), $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (CH₂Cl₂): 498 нм. ¹H ЯМР спектр (CDCl₃), δ , м.д.: 2.35 (с, 3H, 6-CH₃), 3.96 (с, 3H, 4-OCH₃), 6.10 (с, 1H, 5-H), 7.88 (м, 4H, Ar), 8.15 (д, 1H, α -H, J=15.0 Гц), 8.48 (д, 1H, β -H, J=15.0 Гц), 17.9 (с, 1H, 4-OH).

4-Гидрокси-6-метил-3-[3-(3-метоксифенил)акрилоил]-2H-пиран-2-он (CLXXXVIк)

В условиях синтеза красителя CLXXXVIб из 3,87 г (23 мМ) ДГА и 3,15 г (23,1 мМ) 3-метоксибензальдегида целевой продукт получен с выходом 66% (4,35 г) с т. пл. 149-150 °С. C₁₆H₁₄O₅ (286.29). Выч., %: С 67.12, Н 4.93. Найд., %: С 67.04, Н 4.81. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (CH₂Cl₂) (log ϵ): 215 нм (3.74), 364 нм (3.83), 382 нм (3.91); $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (CH₂Cl₂): 502 нм. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 2.28 (с, 3H, 6-Me), 3.75 (с, 3H, OCH₃), 5.95 (с, 1H, 5-H), 7.86 (м, 4H, Ar), 7.97 (д, 1H, α -H, J=14.1 Гц), 8.28 (д, 1H, β -H, J=14.1 Гц), 17.16 (с, 1H, 4-OH).

Красители CLXXXVIa,д,з синтезированы также в условиях синтеза CLXXXVIб, их основные физико-химические характеристики и спектрально-люминесцентные свойства приведены в таблицах 55 и 56, соответственно.

2-[2-[4-(Диметиламино)фенил]винил]-6-метил-4H-пирон-4-он (CLXXXVIIa)

10,5 г (35 мМ) акрилоилпирона CLXXXVIa в 150 мл концентрированной HCl кипятили в течение 5 часов с обратным холодильником при перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры смесь нейтрализовали 15% водным раствором KOH. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали водой до нейтральной реакции, сушили 4 часа при 70°C. Перекристаллизовывали из смеси бензол-диоксан, 88:12 (по объему). Желто-коричневатые кристаллы с т. пл. 156-157 °С. Лит. [738] т. пл. 156 °С. C₁₆H₁₇NO₂ (255.32). Выход 7,5 г (84 %). Выч., %: С 75.27, Н 6.71, N 5.49. Найд., %: С 75.14, Н 6.33, N 5.41. $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (толуол): 382 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (толуол): 470 нм; $\lambda_{\text{полгл}}^{\text{макс}}$ (спирт): 405 нм; $\lambda_{\text{фл}}^{\text{макс}}$ (спирт): 545 нм. ¹H ЯМР (CDCl₃), δ , м.д.: 2.23 (с, 3H, Me), 3.06 (с, 6H, 2xCH₃), 6.27 (с, 1H, 5-H_{пирон}), 6.37 (с, 1H, 3-H_{пирон}), 6.72 (д, 2H, Ar-H), 7.57 (д, 2H, Ar-H), 7.84, 7.97 (д, CH=CH, J=15.4 Гц). Масс-спектр, m/z: 255 [M⁺]. Сходным образом были синтезированы и другие 2-метил-6-стирил-4-пироны CLXXXVII с выходами 63-84 % (см. табл. 57). Данные спектрально-люминесцентных исследований представлены в табл. 58.

3-(4-(Диметиламино)фенил)-1-(2-гидроксифенил)проп-2-ен-1-он (CLXXXVIII)

К 100 мл 60 % водного раствора NaOH добавляли раствор 7,22 г (53 мМ) 2'-гидроксиацетофенона в 100 мл этанола. Охлаждали до комнатной температуры и добавляли 7,91 г (53 мМ) 4-(диметиламино)бензальдегида. Смесь перемешивали в течение 12 часов при комнатной температуре, затем выливали в разбавленную соляную кислоту с кусочками колотого льда (pH раствора около 2). Выпавший осадок отфильтровывали, растворяли в хлористом метиле (250 мл), промывали 5% водным раствором NaHCO₃ (2x130 мл), затем водой до нейтральной реакции. Органический слой сушили над Na₂SO₄, фильтровали и отгоняли растворитель, остаток кристаллизовали из этанола. Светло-желтые кристаллы с т. пл. 172-173 °С. Выход 10,23 г (72,2%). Лит. т. пл. 160 °С [982]. C₁₇H₁₇NO₂ (267.12). Найд., %: С 76.31, Н 6.18, N 5.08. Выч., %: С 76.44, Н 6.41, N 5.24. Электронный спектр:

 (этанол), нм (log ε): 246 (0.475), 347 (1.281). ИК (KBr), см⁻¹: 3302 (C-N), 3082 (-OH), 1605 (C=O), 1302-1400 (C=C), 600-900 (C-H_{аром}). ПМР спектр (CDCl₃), δ, м.д.: 3.06 (с, 6H, -N(CH₃)₂), 6.69 (д, 1H, α-H), 6.98 (с_{уш}, 1H, Ar-OH), 7.43-7.62 (м, 8H, Ar-H), 7.91 (д, 1H, β-H). Масс-спектр, m/z: 267 [M⁺].

1-Фенил-1,3,5-гексантрион (СХСІа)

Раствор 2,61 г (14 мМ) 2-метил-6-фенил-4-пирона (СХСІІа) в 130 мл этанола, содержащего 4,8 г (85 мМ) едкого кали, перемешивали в течение 6 часов при комнатной температуре, экстрагировали толуолом (4x50 мл), объединенные экстракты последовательно промывали водой (2x50 мл), насыщенным водным раствором NaHCO₃, снова водой до нейтрального pH и сушили над Na₂SO₄. После упаривания раствора технический продукт кристаллизовали из водного спирта (~90%). Выход 2,48 г (86,9%). Бесцветные кристаллы с т. пл. 97-98 °С. Лит. т. пл. 97-98 °С [791, 981]. C₁₂H₁₂O₃ (204.22). Найд., %: С 70.17, Н 6.68. Выч., %: С 70.58, Н 5.92. Электронный спектр:  (этанол), нм (log ε): 247 (3.71), 344.5 (4.15). ИК (KBr), см⁻¹: 1634, 1604, 1578.

2-Метил-6-фенил-γ-пирон (СХСІІІа)

Синтез осуществляли в однолитровой 3^х-горлой колбе с подводом аргона, оборудованной мешалкой, возвратным холодильником и капельной воронкой. В колбу вносили 250 мл сухого толуола и 13,8 г (0,6 М) металлического натрия, который мелко измельчали при энергичном перемешивании в кипящем растворителе и постепенном охлаждении до 35-40 °С. При этой температуре с продолжением перемешивания прибавляли по каплям 46 мл (0,6 М) 2-пропанола до окончания растворения натрия. Прибавляли к смеси 1.1 г (3,1 мМ) дибензо-18-крауна-6, нагревали смесь почти до кипения (102-105 °С) и по каплям добавляли смесь 72,1 г (0,6 М) ацетофенона и 160 г (0,9 М) 3-этиленацетата этилацетоацетата CLXXXIX, отгоняя при этом смесь выделяющихся 2-пропанола и этанола. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры, добавляли 170 мл 57% HClO₄ в 170 мл воды. После удаления органического слоя при перегонке с водяным паром разогретый водный слой охлаждали до 15-20 °С, отфильтровывали образовавшийся осадок перхлората пирилия СХСІа, промывали эфиром. Осадок

обрабатывали разбавленным водным раствором (5 %) бикарбоната натрия, фильтровали, тщательно промывали водой до нейтральной реакции, затем выдерживали при 70 °С в вакуумном сушильном шкафу в течение 5 часов до постоянного веса. Выход аналитически чистого целевого соединения 63,4 г (54 %), т. пл. 82-83 °С. C₁₂H₁₀O₂ (186.21). Найд., %: С 77.16, Н 5.29. Выч., %: С 77.40, Н 5.41. ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.: 2.06 (с, 3Н, CH₃), 5.83, 6.23 (с, 2Н, -CH=), 6.98, 7.36 (м, 5Н, фенил-Н). По аналогичной методике получены 2-алкил-6-арил-4-пироны СХСШб-д; основные физико-химические характеристики этих соединений приведены в табл. 59. Данные ПМР-спектров (CDCl₃), δ, м.д.:

СХСШб: 1.35 (т, 3Н, CH₃), 2.05 (с, 3Н, CH₃), 4.12 (к, 2Н, CH₂), 5.82, 6.22 (с, 2Н, -CH=), 8.88, 7.38 (м, 4Н, фенил-Н);

СХСШв: 2.05 (с, 3Н, CH₃), 5.84, 6.25 (с, 2Н, -CH=), 7.16, 8.19 (м, 7Н, нафтил-Н);

СХСШг: 2.03 (с, 3Н, CH₃), 5.82, 6.23 (с, 2Н, -CH=), 7.12, 7.93 (м, 7Н, нафтил-Н);

СХСШд: 2.11 (с, 3Н, CH₃), 2.96, 3.25 (м, 4Н, CH₂), 5.45 (с, 1Н, 3-Н_{пирон}), 7.21, 7.48 (м, 4Н, Ar-Н).

*4-Дицианометилен-2-арил-6-метил-4Н-пираны (СХСIVа-г) и 2-(2-метил-5,6-дигидро-4Н-нафто[1,2-*b*]пиран-4-илиден)пропандинитрил (СХСIVд) (общая методика)*

Раствор пирона СХСIV (0,1 М) и 7,26 г (0,11 М) малононитрила в 85 мл уксусного ангидрида кипятили при перемешивании с обратным холодильником 3 часа, охлаждали до 5°С ледяной водой, осадок фильтровали, промывали небольшим количеством холодного этанола и серным эфиром. Для анализа дополнительно кристаллизовали из спирта. Выходы составляли 68-77% (табл. 59). Ниже приведены данные спектров ¹Н ЯМР (CDCl₃), δ, м.д.:

СХСIVа: 2.14 (с, 3Н, Me), 6.51, 7.03 (с, 2Н, -CH=), 7.03, 7.51 (м, 5Н, фенил-Н);

СХСIVб: 1.3 (с, 3Н, CH₃), 2.07 (с, 3Н, CH₃), 4.13 (к, 2Н, CH₂), 6.63, 7.12 (с, 2Н, -CH=), 6.98, 7.47 (м, 4Н, H-фенил);

СХСIVв: 2.14 (с, 3Н, Me), 6.52, 7.12 (с, 2Н, -CH=), 7.16, 8.18 (м, 7Н, H-нафтил);

СХСIVг: 2.15 (с, 3Н, Me), 6.51, 7.12 (с, 2Н, -CH=), 7.15, 8.17 (м, 7Н, H-нафтил);

СХСIVд: 2.17 (с, 3Н, Me), 2.87, 3.25 (м, 4Н, CH₂), 5.93 (с, 1Н, 3-Н_{пирон}), 7.25, 7.45 (м, 4Н, Н-фенил).

4-Дицианометилен-2-арил-6-[(4-диметиламино)стирил]-4Н-пираны (СХСVa-з) и 4-дицианометилен-6-[(4-диметиламино)-стирил]-5,6-дигидро-4Н-нафто[1,2-в]пиран (СХСVд) (общая методика)

Кипятили в течение 1,5-2 часов смесь дицианометиленпирана СХСIV (0,1 М), 4-диметиламинобензальдегида (16,4 г; 0,11 М) в смеси 80 мл бутанола и 10 мл морфолина. После охлаждения выпавшие кристаллы отделяли фильтрованием, промывали этилацетатом (2x10 мл), 5 % водной HCl (2x10 мл), затем теплой дистиллированной водой. После сушки (6 часов при 70 °С) красители СХСV кристаллизовали из циклогексана. Выходы продуктов составляли 88-91 % (см. табл. 59). Спектрально-люминесцентные характеристики красителей сведены в табл. 60. Данные ПМР спектров (CDCl₃, δ, м.д) приведены ниже.

СХСVa: 3.08 (с, 6Н, Me), 6.56, 7.47 (д, 2Н, J=16 Гц, CH=CH), 6.67 (с, 1Н, 5-Н_{пиран}), 7.07 (с, 1Н, 3-Н_{пиран}), 6.73, 7.89 (д, 4Н, фенилен-Н), 7.05, 7.58 (м, 5Н, фенил-Н);

СХСVб: 1.35 (т, 3Н, Me), 3.08 (с, 6Н, Me), 4.12 (к, 2Н, CH₂), 6.55, 7.42 (д, 2Н, J=16 Гц, CH=CH), 6.69 (с, 1Н, 5-Н_{пиран}), 7.07 (с, 1Н, 3-Н_{пиран}), 6.75, 7.89 (д, 4Н, фенилен-Н), 7.05, 7.58 (м, 4Н, фенилен-Н);

СХСVв: 3.08 (с, 6Н, Me), 6.57, 7.49 (д, 2Н, J=16 Гц, CH=CH), 6.66 (с, 1Н, 5-Н_{пиран}), 7.07 (с, 1Н, 3-Н_{пиран}), 6.72, 7.88 (д, 4Н, фенилен-Н), 7.14, 8.16 (м, 7Н, нафтил-Н);

СХСVг: 3.08 (с, 6Н, Me), 6.57, 7.49 (д, 2Н, J=16 Гц, CH=CH), 6.66 (с, 1Н, 5-Н_{пиран}), 7.06 (с, 1Н, 3-Н_{пиран}), 6.73, 7.87 (д, 4Н, фенилен-Н), 7.15, 8.16 (м, 7Н, нафтил-Н);

СХСVд: 2.98, 3.27 (м, 4Н, CH₂), 3.07 (с, 6Н, Me), 6.53, 7.45 (д, 2Н, J=16 Гц, CH=CH), 6.72 (с, 1Н, 5-Н_{пиран}), 6.72, 7.88 (д, 4Н, фенилен-Н), 7.25, 7.38 (м, 4Н, фенил-Н).

Общая методика определения антихолинэстеразной активности образцов ФОС по бутилхолинэстеразе (БуХЭ)

Для определения ферментативной активности БуХЭ был использован колориметрический метод Хестрина [857] в модификации [850]. Эксперименты проводили с применением следующих реактивов:

1. Раствор БуХЭ в воде с концентрацией 0,5 мг/мл. Использована БуХЭ третьего класса активности из сыворотки крови лошади производства Московского НИИ вакцин и сывороток им. И.И.Мечникова.

2. 0,004М раствор бутирилхолиниодида в фосфатном буфере, который готовят смешением 7 объемных частей раствора $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (23,752 г/л) и 3 объемных частей раствора KH_2PO_4 (18,156 г/л).

3. 2М раствор солянокислого гидроксиламина.

4. 3,5М раствор NaOH.

5. Щелочной раствор гидроксиламина готовят смешением равных объемов растворов (3) и (4) непосредственно перед употреблением.

6. 0,37М раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 0,1н растворе HCl.

7. HCl с удельным весом 1,17-1,19 г/см³ разбавляют двумя объемами воды.

В пробирки помещают по 0,1 мл ФОС и добавляют по 0,9 мл раствора БуХЭ. Одновременно ставят холостую и контрольную пробы, помещая в пробирки вместо ФОС по 0,1 мл фосфорного буфера. Смесь инкубируют в течение 1 часа при температуре 25°C. Затем в каждую пробирку (кроме контрольных) добавляют по 1 мл раствора бутирилхолиниодида и выдерживают смесь 40 мин при той же температуре. После этого во все пробирки добавляют по 4 мл щелочного раствора гидроксиламина. Через 5-10 мин в контрольные пробирки приливают по 1 мл раствора бутирилхолиниодида. Затем во все пробирки добавляют по 2 мл раствора соляной кислоты, после чего приливают по 2 мл раствора хлорного железа и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре СФ-26 (или аналогичном) на длине волны 540 нм. Так как окраска раствора изменяется во времени, измерение оптической плотности проводят сразу же после прибавления раствора хлорного железа. В следующую пробирку раствор хлорного железа добавляют лишь после того, как закончено измерение оптической плотности предыдущей пробы.

Для расчета активности БуХЭ используют формулу [850]: $A = 4(1 - \frac{Э_0}{Э_K})$, где А – активность БуХЭ, выраженная в микромолях бутирилхолиниодида; Э_к – экстинция контрольной пробы, Э_о – экстинция опытной пробы. Расчет процента угнетения

ведут по формуле: $Y = \frac{A_x - A_0}{A_x} \cdot 100$, где Y – угнетение, в %; A_x – активность БУХЭ холостой пробы; A_0 – активность БУХЭ опытной пробы.

В описанных условиях можно установить величину молярной концентрации ФОС, вызывающую 50%-ное угнетение БУХЭ (I_{50}) при инкубировании фермента в течение часа при температуре 25°C с образцом исследуемого ФОС.

Триэтиловый эфир фосфонуксусной кислоты (диэтиловый эфир этоксикарбонилметилфосфоновой кислоты)

66,5 г (0,4 М) триэтилфосфита добавляли по каплям к 49,1 г (0,4 М) этилхлорацетата, затем смесь кипятили с обратным холодильником в течение 3 часов. После вакуумной перегонки триэтилфосфонацетат был получен в виде бесцветной жидкости. т.кип. 143-145°C/12 мм рт.ст., n_D^{20} 1.4315, d_4^{20} 1.1257. Лит. т.кип. 107-108°C/2 мм рт.ст. [986]. $C_{18}H_{17}O_5P$ (224.19). Выч., %: С 42.86, Н 7.64, Р 13.81. Найд., %: С 42.65, Н 7.38, Р 13.49. ЯМР 1H ($CDCl_3$), δ , м.д.: 4.18 (м, 6Н, OCH_2CH_3), 2.97 (д, 2Н, $J=20$ Гц, $P(O)CH_2C(O)$), 1.35 (т, 6Н, $J=7$ Гц, $P(O)OCH_2CH_3$), 1.29 (к, 3Н, $J=7$ Гц, $C(O)OCH_2CH_3$). ЯМР ^{31}P ($CHCl_3$): 19.6 м.д.

Дихлорангидрид диметиламидотионфосфорной кислоты (диметиламино-тиофосфорилдихлорид)

К 169,4 г (1 М) тиохлорокиси фосфора в 400 мл смеси толуол-петролейный эфир (40-70°C) в соотношении, соответственно, 3:1 по объему, добавляли по каплям при перемешивании и охлаждении до 3-5°C 135 мл (95 г, 2,1 М) диметиламина. Добавление осуществляли в 3 приема, загружая в капельную воронку предварительно охлажденный в смеси сухой лед-ацетон жидкий диметиламин. После окончания добавления довели температуру смеси до комнатной при перемешивании, затем перемешивали еще 0,5 часа. Отфильтровывали хлоргидрат амина, промывали петролейным эфиром, фильтрат упаривали. Перегоняли остаток в вакууме 77-78°C при 10 мм рт.ст. Бесцветная жидкость со слабым органическим запахом, d_4^{20} 1.3753, n_D^{20} 1.5402. Выход 155,95 г (87,6%). Лит. т.кип. 85-90°C при 16 мм рт.ст. [983]. $C_2H_6Cl_2NPS$ (178.03). Выч., %: С 13.49, Н 13.4, N 7.87, Р 17.4. Найд., %: С 13.9, Н 3.21, N 7.83, Р 17.01. ЯМР ^{31}P : -64.1 м.д.

Общая методика изготовления полимерных образцов с добавлением некоторых типов модифицирующих фосфорорганических соединений

Способ получения модифицированных полимерных композиций проиллюстрирован нами на примере получения образца ПММА с добавлением в качестве низкомолекулярной модифицирующей добавки (НД) триэтилфосфата (пример 1 в табл. 70).

В коническую колбу, снабженную обратным холодильником, вносили требуемые количества ММА, НД и (при изготовлении полимерных активных элементов) лазерного красителя. В случае примера 1 полимеризационная смесь состояла из 80 мл ММА (80 об.%), 20 мл (20 об.%) триэтилфосфата ($R^1=R^2=R^3=C_2H_5$) и 0,1 вес.% перекиси бензоила. Растворение проводили при 30-40 °С с помощью магнитной мешалки. Полноту растворения контролировали визуально с помощью осветителя ОИ-19 в проходящем свете. Обычное количество инициатора в приготовленном растворе 0,1 вес %. Полученную полимеризационную смесь фильтровали через стеклянный фильтр с размером пор 1,6 мкм в ампулы из молибденового стекла емкостью 100 мл, снабженные шлифом и толстостенной перетяжкой. Удаляли кислород методом «замораживания-размораживания» на специальной вакуумной установке для дегазации, после чего ампулы отпаивали. Полимеризацию проводили в водяном термостате в следующем режиме: при 50°С в течение 24 часов, при 70 °С – в течение 3 часов. Окончательную стадию полимеризации проводили в сушильном шкафу при температуре 90°С в течение 2 часов. После завершения полимеризации ампулы разбивали и извлекали твердый полимер. Из полученного полимерного материала изготавливали методом шлифовки и полировки линзу со следующими характеристиками: диаметр 30 мм, фокусное расстояние $F=100$ см. В диапазоне температур +50 и -50°С линза имела характеристики, представленные в табл. 70. Многократная лазерная прочность полученного полимерного материала $P_d(N)$ оценивалась по плотности энергии излучения, приводящей к образованию макроразрушений размером >100 мкм за 200 импульсов облучения. Методика получения полимерных материалов, описанных в других примерах в табл. 70, аналогична вышеприведенной. Данные о составе, геометрических характе-

ристиках силовых лазерных оптических элементов при различных температурах и параметрах многократной лазерной прочности приведены в табл. 70.

Общая методика испытаний 2-дицианометил-3-циано-4,6-диарилпиридинов в качестве компонентов для вакуумных фотолитографических процессов

Наносили зеркальный слой испытуемого соединения толщиной 1 мкм в вакууме 10^{-5} торр методом сублимации при различных температурах испарителя (155-175°C) на три вида подложек (кремниевую, стеклянную и стеклянную, покрытую слоем алюминия), которые были исследованы как в обычных условиях, так и при низких температурах (-20°C и -70°C). Полученный зеркальный слой образца в вакууме 10^{-5} торр засвечивали через маску ртутной лампой ПРК-120 в течение 5 минут (доза облучения $\geq 0,7$ Дж/см²). Проэкспонированный образец проявляли погружением 2-4 раза в толуол или смесь толуола с бензолом в равных долях по объему при комнатной температуре. При этом засвеченные участки светочувствительного слоя оставались на подложке, а незасвеченные - вымывались растворителем. После высушивания при 25°C на подложке получался рельеф, соответствующий негативному изображению маски. После этого рельефное негативное изображение маски на подложке вновь подвергали воздействию излучения лампы ПРК-120 в течение 10 минут (задубливали светом), затем в установке <<Плазма- 600Т>> подвергали действию фреоновой плазмы (газ - Хладон-14). Результаты испытаний представлены в таблице 18.

Выводы.

1. Разработаны методы синтеза фосфорилированных производных нескольких типов гидроксibenзофенонов. Выявленные в процессе исследования физико-химические характеристики делают их перспективными функциональными соединениями при создании новых композиционных теплоносителей и полимерных материалов для лазерной и электронной техники.
2. Синтезированы новые типы флуоресцирующих красителей коротковолнового спектрального диапазона на основе п-терфенила и 8-азакумаринов с различными вариантами структурного замещения. Экспериментально подтверждена их пригодность в качестве эффективных люминофоров и генерирующих красителей для жидкостных и полимерных сред.
3. На основании изучения оптофизических характеристик синтезированных замещенных 2,6-дицианоанилинов и 4,6-диарилпиридинов установлены несколько типов этих красителей, применимых в качестве новых вакуумных фоторезистов для микролитографических световых технологий с широким диапазоном практического использования.
4. Впервые предложено использовать для улучшения термо- и фотостабильности и модификации спектральных характеристик флуоресцирующих красителей введение фосфорсодержащих группировок. Наиболее интересные результаты получены с аминопроизводными пери-нафтинденонов при синтезе на их основе соответствующих трифенилфосфазосоединений и разновариантных аминотилфосфонатов. Подробно изучены спектрально-люминесцентные свойства новых красителей в нескольких средах, прослежены закономерности, связывающие оптофизические свойства со структурой красителей. Рекомендован для практического использования ряд флуорофоров с высоким КПД генерации и фотостойкостью
5. Проведенное систематическое исследование 7-аминокумариновых красителей, включая соединения с жестко закрепленным атомом азота, позволило разработать

технологически значимые варианты синтеза как нескольких известных лазерных красителей, так и большого массива новых флуорофоров этого типа с разновариантным замещением, в том числе соединений, полученных с использованием вновь предложенных исходных и промежуточных веществ. Впервые осуществлен синтез флуоресцирующих кумаринов с фрагментом гидразина, в том числе полученных по различным схемам фосфатных и фосфонатных производных. В результате генерационных испытаний установлен ряд соединений с высокими параметрами лазерной активности, пригодных для практического использования.

6. Отработаны методы получения мероцианиновых флуоресцирующих красителей группы DCM, предложены новые схемы их синтеза, обеспечивающие высокий выход и спектральную чистоту новых красителей. Среди них выявлены эффективно генерирующие соединения для малоосвоенной красной области спектра, пригодные для использования в жидкостных и полимерных средах. На основе синтезированных кумариновых красителей и флуорофоров типа DCM подобраны композиции соединений для межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения (метод каскадной люминесценции), используемые в качестве комплектующих выпускаемых наборов для люминесцентного неразрушающего контроля важных узлов и деталей в авиа- и машиностроении.

7. Предложен механизм образования свободного углерода под действием мощного светового излучения. В развитие концептуальных представлений о высокотемпературном разогреве микрочастиц углерода при взаимодействии с интенсивными потоками лучистой энергии предложен и клинически опробован новый способ бесшовной лазерной сварки в присутствии наночастиц углерода и альбуминового биоприпоя.

8. В результате целенаправленного поиска новых органических высокотемпературных теплоносителей для световой, лазерной и электронной техники для практического использования после комплекса испытаний найдены несколько

типов кремний- и фосфорорганических соединений, для которых разработаны технологии получения и налажен промышленный выпуск.

9. Отобрано несколько типов низкомолекулярных добавок для полимерных материалов на основе эфиров фосфорной, фосфоновых, алкилендифосфорных и алкилендифосфоновых кислот различной структуры, снижающие эффект накопления и увеличивающие многократную лазерную прочность акрилатных полимеров для силовой оптики лазеров.

Литература

1. Functional molecules for electronics and optoelectronics (special issue). // *Adv. Mater.*, 2012, vol. 24, № 5, pp. 569-703.
2. Pron A., Gawrys P., Zagorska M. et al. Electroactive materials for organic electronics: preparation strategies, structural aspects and characterization techniques.// *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, № 7, p. 2577-2632.
3. Майер Г. В., Копылова Т. Н. Органические материалы для оптических технологий. // *Изв. вузов, сер. физика*, 2003, т. 46, № 8, с. 5-13.
4. Horiuchi S., Hasegawa T., Tokura Y. Molecular donor-acceptor compounds as perspective organic electronics materials.//*J. Phys. Soc. Japan*, 2006, vol.75, № 5, p. 051016-051016-14.
5. Wuerthner F., Kaiser T.E., Saha-Moeller C.R. J-aggregates:from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, vol. 50, № 15, p. 3376-3410.
6. Подгаецкий В.М. Свойства жидкостных теплоносителей и светофильтров для лазеров. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1994, т. 58, № 6, с. 94-101.
7. Mohapatra S.C, Loikits D. Advances in liquid coolant technologies for electronics cooling. // *Proc. Semicond. Therm. Measur. Manag. Sympos.*, 2005, p. 354-360.
8. Chen Y.Z., Liu Z., Rumala Y.S. et al. Direct liquid cooling of room-temperature operated quantum cascade laser.//*Electronic Lett.*, 2006, vol. 42, № 9, pp. 534-535.
9. Kim S.-H. Functional dyes. Amsterdam: Elsevier, 2006, 650 pp.
10. Chemistry of functional dyes. Eds. Yoshida Z., Kitao T. Tokyo: Mita Press, 1989, 631 pp.
11. Chemistry of functional dyes. Eds. Yoshida Z., Shirota Y. Tokyo: Mita Press, 1993, 869 pp.
12. McArdle. Functional dyes in electro-optic and imaging applications. // *Pure Appl. Chem.*, 1996, vol. 68, № 7, p. 1389-1394.
13. Красовицкий Б. М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. Л.:Химия, 1976, 344 с.
14. Okawara M., Kitao T., Hirashima T. et al. Organic colorants. A handbook of data of selected dyes for electro-optical applications. Amsterdam: Elsevier, 1988, 487 pp.
15. El-Shishtawy R. M. Functional dyes, and some Hi-Tech applications. // *Int. J. Photoenergy*, 2009, № 9, article ID 434897, 21 pp.
16. Chen Z., Lohr A., Saha-Moeller C. R. et al. Self-assembled π -stacks of functional dyes in solution: structural and thermodynamic features. //*Chem. Soc. Rev.*, 2009, vol. 38, № 2, p. 564-584.
17. Maeda M. Laser dyes:properties of organic compounds for dye lasers. New York: Academic Press, 1984, 335 p.
18. Gregory P. High technology application of organic colorants. London: Plenum Press, 1991, 293 p.
19. Pavlopoulos T. G. Laser dyes: structure and spectroscopic properties. Ed. Freeman H. S., Peters

- A. T.; Amsterdam: Elsevier Sci., 2000, p. 275-337.
20. Klick D. Dye laser principles with applications. Ed. Durarte F. J., Hillman L. W.; Boston: Academic Press, 1990, p. 345-412.
 21. Deligeorgiev T., Vasilev A., Kaloyanova S. et al. Styryl dyes-synthesis and applications during the last 15 years.//Color.Technol., 2010, vol.126, № 2, p. 55-80.
 22. Sekar N., Gehlot V. Y. Metal complex dyes for dye-sensitized solar cells: recent developments. // Resonance, 2010, vol. 15, № 9, p. 819-826.
 23. Зволинский В. П. Физико-химические основы синтеза органических люминофоров и лазерных красителей.//Дисс.докт. хим. наук, 1994, 258 с.
 24. Аксенова Н.А. Особенности функциональных свойств солюбилизованных плурониками фотоактивных соединений, введенных в полимерные матрицы. // Дисс. канд. хим. наук, 2010, 126 с.
 25. Химические добавки к полимерам (справочник). М.: Химия, 1981, 264 с.
 26. Моро У. Микролитография, ч. 1, пер. с англ. М. : Мир, 1990, 605 с.
 27. Музафаров А. М., Мышковский А. М., Мешков И. Б. и др. Кремнийорганические фторсодержащие функциональные соединения и способ их получения. // Пат. РФ 2 344 139, Кл. СО7F7/12, 5 с. (2007).
 28. Griffiths J. The functional dyes - definition, design, and development. // Chimia, 1991, vol. 45, № 10, p. 304-307.
 29. Лукьянец Е.А., Титов В.В. Красители в новых областях техники. //В сб. "Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов". Ленинград: ЛТИ им. Ленсовета, 1987, с. 142-158.
 30. Каляя О.Л., Лукьянец Е.А Функциональные красители.//Наука и жизнь,1995,№ 7, с.53-56.
 31. Mietzsch F., Klarer J. Azo compounds and their production. // Deutsch. Reichspatent 607 537 (1932); Frdl. 1934, vol. 21. p. 557.
 32. Domagk G. Ein Beitrag zur Chemotherapie der bakteriellen Infektionen. // Deutsch Med. Wochensch., 1935, vol. 61, p. 250-253.
 33. Chen C.H., Fox J.E. Novel phosphorus-containing coumarins. // Eur. Pat. 240275, Cl. C07f9/655, 9 pp. (1987).
 34. Christie R.M. Fluorescent dyes.//Rev. Prog. Color.,1993, vol. 23, № 1, p.1-18.
 35. Padmanabhan S., Peri R., Triggler D.J. Formation of chromenes and coumarin derivatives from salicylaldehydes and 2-pentenedioate:facile route to 3-formylcoumarins.//Synth. Commun., 1996, vol. 26, № 4, p. 827-841.
 36. Takechi H., Oda Y., Nishizono N. et al. Screening search for organic fluorophores: synthesis and fluorescent properties of 3-azolyl-7-diethylaminocoumarin derivatives.//Chem. Pharm. Bull.,2000,

- vol.48, № 11, p.1702-1710.
37. Grabchev I., Bojinov V., Moneva I. The synthesis and application of fluorescent dyes on 3-aminobenzanthrone. // *Dyes Pigments*, 2001, vol. 48, № 2, p. 143-150.
 38. Jasinski J. P., Li Y. 10-(1,3-Benzothiazol-2-yl)-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-[1]benzopyrano[6,7,8-ij]quinolizin-11-one. // *Acta Cryst. E*, 2002, vol. 58E, p. o1312-o1314.
 39. Wrobel D., Boguta A., Mykowka E. et al. Photothermal properties of 3-substituted benzanthrone dyes. // *Mol. Cryst. Liquid Cryst.*, 2005, vol. 427, № 1, p. 57-69.
 40. Простота Я.О., Качковський О.Д., Кропачев О.В. и др. Polymethine dyes - derivatives of the 7-N,N-dialkylaminocoumarins. // *Ucrain. Bioorg. Acta*, 2007, vol. 1, № 1, p. 32-42.
 41. Kirilova I.M., Kalnina I., Kirilov G.K. et al. Spectroscopic study of benzanthrone 3-N-derivatives as new hydrophobic fluorescent probes for biomolecules. // *J. Fluorescence*, 2008, vol. 18, № 3-4, p. 645-648.
 42. Etukala J.R., Yadav J.B. Synthesis of 1-(phenylsulfanyl/phenoxy)-3H-naphtho[1,2,3-de]quinoline-2,7-dione. // *Heteroatom Chem.*, 2008, vol. 19, № 2, p. 221-227.
 43. Wilson J.R.H., Sullivan A. C., Man S.P. et al. Substituted phosphonate fluorescent sensors and use thereof. // *US Pat. 7 629 379, Cl. 514-456*, 21 p. (2009).
 44. Kirilova E. M., Belyakov S. V., Kirilov G. K. et al. Luminescent properties and crystal structure of novel benzanthrone dyes. // *J. Luminescence*, 2009, vol. 129, № 12, p. 1827-1830.
 45. Dumas S., Grabchev I., Stoikova P. et al. Synthesis of benzanthrone derivatives for selective detection by fluorescence of copper ions. // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2009, vol. 201, № 2-3, p. 237-242.
 46. Abrunhosa-Thomas I., Coudray L., Montchamp J.-L. et al. Synthesis and reactivity studies of α, α -difluoromethylphosphonate. // *Tetrahedron*, 2010, vol. 66, № 25, p. 4434-4440.
 47. Sherma J. Planar chromatography. // *Anal. Chem.*, 2010, vol. 82, № 12, p. 4895-4910.
 48. Siddlingeshwar B., Hanagodimath S. M., Kirilova E. M. et al. Photophysical characteristics of three novel benzanthrone derivatives: experimental and theoretical estimation of dipole moments. // *J. Quant. Spectr. Rad. Transfer*, 2011, vol. 112, № 3, p. 448-456.
 49. Kirilova E., Ivanova I. Novel benzanthrone dyes: synthesis and comparison of luminescent properties. // *Sci. J. Riga Techn. Univ.*, 2011, vol. 23, № 1, p. 29-33.
 50. Ануфрин С. С., Тарковский В. В., Сазонко Г. Г. и др. Новые лазерные красители на основе производных 3-имидазопиридинилкумаринов. // *Ж. прикл. спектр.*, 2012, т. 79, № 1, с. 53-59.
 51. Chaudet J.H., Newland G.C., Patton H.W., Tamblyn J.W. Mechanisms of ultraviolet stabilization of plastics. // *Polym. Eng. Sci.*, 1961, vol. 1, № 1, p. 26-30.
 52. Fisher K. 2 Final report on the safety assessment of benzophenones-1,3,4,5,9, and 11. // *J. Am. Coll. Toxicol.*, 1983, vol. 2, № 5, p. 35-77.

53. Tanimoto S., Toshimitsu A. Synthesis of ultraviolet absorbers having 2-hydroxybenzophenone moiety as the functional group. // Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 1991, vol. 69, № 5, p. 560-570.
54. Bojinov V., Grabchev I. Synthesis and application of new combined 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-2-hydroxybenzophenone 1,3,5-triazine derivatives as photostabilizers for polymer materials. // J. Photochem. Photobiol., 2002, vol. 146, № 3, p. 199-205.
55. Zweifel H., Maier R.D., Schiller M. Plastic additives handbook. Munich: Carl Hanser Verlag, 2009, 1221 p.
56. Oda H. Development of UV absorbers for sun protective fabrics. // Text. Res. J., 2011, vol.81, № 20, p. 2139-2148.
57. Dixit B.C., Patel H.M., Desai D.J., Dixit R.B. Studies on dyeing performance of novel acid azo dyes and mordent acid azo dyes based on 2,4-dihydroxybenzophenone. //E-Journal Chem., 2009, vol. 6, № 2, p. 315-322.
58. Hecht S., Frechet J.M.J. Light-driven catalysis within dendrimers: designing amphiphilic singlet oxygen sensitizers. // J. Am. Chem. Soc., 2001, vol. 123, № 28, p. 6959-6960.
59. Chang C.J., Jaworski J., Nolan E.M. et al. A tautomeric zinc sensor for ratiometric fluorescence imaging: application to nitric oxide-induced release of intracellular zinc. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 2004, vol. 101, № 5. p. 1129-1134.
60. Kwon E.M., Kim C.G., Goh A.R. et al. Preparation of benzoyloxy benzophenone derivatives and their inhibitory effects of ICAM-1 expression. // Bull. Korean Chem. Soc., 2012, vol. 33, № 6, p. 1939-1944.
61. Jabeen I., Pleban K., Rinner U. et al. Structure-activity relationships, ligand efficiency, and lipophilic efficiency profiles of benzophenone-type inhibitors of the multidrug transporter P-glycoprotein. // J. Med. Chem., 2012, vol. 55, № 7, p. 3261-3273.
62. Toldi A. Synthesis and application of reactive organophosphorous flame retardants. // Ph. D. Thesis, 2007, Budapest Univ. Techn. Econ., 108 pp.
63. Durairaj R.B., Jesionawski G.A. Benzoylresorcinol-based phosphate ester compounds as flame retardants.// US Pat. 7439289, Cl. 524/140, 16 pp. (2008).
64. Tada Y., Inoue T. Cyanato group-containing cyclic phosphazene compound and method for producing the same. // US Pat. Appl. 2009/0170983, Cl. 524/95, 34 pp. (2009).
65. Rakotomalala M., Wagner S., Doering M. Recent developments in halogen free flame retardants. // Materials, 2010, vol. 3, № 8, p. 4300-4327.
66. Taylor G.W., Wood D.H. Phosphorous acid derivatives as polypropylenc stabilizers. // Brit. Pat. 1 066 404, Cl. CO7f, 4 pp. (1967); C.A. 1967. vol. 67, № 4, p.1175, 12147z.
67. Dressler H., Reabe K.G. Ultraviolet light stabilizers for plastic materials. // US Pat.3389099,Cl.260-

- 8.65, 2 pp.(1968); C.A. 1968, vol.69, № 8, p. 2653, ref. 28330f.
68. Taylor G.W., Wood D.H. 2-Hydroxybenzophenone containing phosphorous acid esters.// US Pat. 3450 802. Cl. 260-946, 3 pp. (1969); C. A. 1969, vol. 71, № 11, p. 348, ref. 49542h.
69. R.Cowling. 2-(3-Hydroxy-4-benzophenoxy)-4-methyl-1,3,2-dioxaphosphorinane 2-oxide as stabilizer. // Ger. Pat. 1 964 467, Cl. C07db, C08k, 10 pp. (1970); C. A. 1970, vol. 73, № 14, p. 28, ref. 67310a.
70. Sasa T., Kawaguchi M., Yukitomi M. et al. Light- ad heat-stable poly(vinyl chloride). Jap. Pat. Appl. 70-30568, Cl. 25H 05, 9 pp.(1970); C. A. 1971, vol. 74, № 26, ref. 142877t.
71. Шляпинтох В.Я. Фотохимические превращения и стабилизация полимеров. М.: Химия, 1979, с. 194-258.
72. Нурмухаметов Р.Н., Бетин О.И., Шигорин Д.Н. Фотохимические пути дезактивации энергии электронного возбуждения и механизм светостабилизации полимеров о-оксибензофенонами // Докл. АН СССР, 1997, т. 234, № 5, с. 1128-1131.
73. Лебедева Е.П., Матюшин Г.А., Мезенцева Г.А., Тавризова М.А., Файн В.Я. Средние квантовые выходы фотораспада бензофенонов при облучении их растворов импульсной лампой // Ж. прикл. спектр., 1979, т. 31, вып. 1, с. 104-108.
74. Хролова О.Р., Комлев И.В. Светостойкие органические фильтрующие добавки для фильтров неодимовых лазеров.// Сб. научн. тр. XVIII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2007, т. 18, с. 146-150.
75. Чекмачева О.И., Суербаев Х.А., Комлев И.В., Дахнов П.П., Хролова О.Р., Мاستрюкова Т.А. Фосфорилированные производные оксибензофенонов. I. Синтез и свойства фосфорилированных производных п-оксибензофенона. //Ж. общ. химии, 1983, т. 53, вып. 2, с.281-285.
76. Нифантьев Э.Е., Комлев И.В. Способ получения кислых фосфатов и фосфонатов. // Авт. свид. СССР 186469, Кл. C07F, 2с. (1964); Бюлл., 1966, т. 43, № 19, с. 31.
77. Нифантьев Э.Е. Химия фосфорорганических соединений. Изд. МГУ, 1971, 352 с.
78. Кабачник М.И. Химия и применение фосфорорганических соединений. Тр. IV конф. М.: Наука, 1972, с. 57-69.
79. Турро Н. Молекулярная фотохимия. М.: Мир, 1967, с. 167-185.
80. Чекмачева О.И., Суербаев Х.А., Комлев И.В., Хролова О.Р., Мастрюкова Т.А. Фосфорилированные производные оксибензофенонов. II. Синтез и свойства фосфорилированных производных о-оксибензофенонов.//Ж. общ. химии, 1983, т. 53, вып. 4, с. 749-753.
81. Royer R., Lechartier J.P., Demerseman P. Reaction induced by pyridine hydrochloride. VII. The preparation of xanthenes from 2,2'-dimethoxybenzophenones. // Bull. Soc. Chim. Fr., 1971, № 5, p. 1707-1710.
82. Chen Q., Espey M.G., Sun A.Y. et al. Ascorbate in pharmacologic concentrations selectively

- generates ascorbate radical and hydrogen peroxide in extracellular fluid in vivo. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 2007, vol. 104, № 21, p. 8749-8754.
83. Файн В.Я., Чекмачева О.И., Кувшинова Н.Н. О влиянии природы заместителя на положение максимумов поглощения 4-R- и 2-окси-4-R-бензофенонов.// Сб.«Анилино-красочная промышленность». , М.:НИИТЭХим., 1974, вып. 1, с. 12-19.
 84. Stockinski A.W., Smith J.L., Knudson K.A. Qualitative analysis of some phenolic benzophenones and diphenylmethanes by thin-layer chromatography.//J. Chromatogr., 1979, vol. 170, № 2, p. 495-497.
 85. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И., Комлев И.В. Синтез и некоторые химические свойства кислых оксиалкилфосфонитов.//Ж. общ. химии, 1967, т. 37, № 11, с. 2497-2500.
 86. Иванова Н.Л., Завалишина А.И., Фурсенко И.В., Насоновский И.С., Коняева И.П., Комлев И.В., Нифантьев Э.Е. Хроматографирование органических соединений трехвалентного фосфора в тонком слое сорбента.//Ж. общ. химии, 1972, т. 42, № 1, с. 91-93.
 87. Комлев И.В., Дахнов П.П., Троицкая Л.М. Азеотропные смеси растворителей - подвижная фаза для тонкослойной хроматографии фосфорорганических соединений.//Ж. анал. хим., 1978, т. 33, № 10, с. 2046-2052.
 88. Комлев И.В., Дахнов П.П., Троицкая Л.М. Тонкослойная хроматография эфиров кислот фосфора.// Вест. МГУ, сер. хим., 1980, т. 21, № 2, с. 197; Деп.ВИНИТИ № 3845 от 19.12.78 г.
 89. Чекмачева О.И., Хролова О.Р., Комлев И.В., Мاستрюкова Т.А. Фосфорилированные производные оксибензофенонов. III. Тонкослойная хроматография фосфорсодержащих производных оксибензофенонов.// Ж. общ. химии, 1983, т. 53, вып. 5, с. 1028-1031. .
 90. Комлев И.В., Троицкая Л.М., Кувшинова Н.Н., Дахнов П.П. Изучение тонкослойного хроматографирования полных эфиров и амидов фосфорной кислоты.// Изв. высш. уч. зав., сер. хим. хим. технол., 1982, т. 25, № 3, с. 278-291.
 91. Durisinova L., Bellus D. Thin-layer chromatography of 2-hydroxybenzophenones. // J. Chromatogr. A, 1968, vol. 32, № 1, p. 584-587.
 92. Leibman K.C., Ortiz E. A colorimetric method for determination of glycols. // Anal. Chem., 1968, vol. 40, №1, p. 251-252
 93. Vaskovsky V.E., Kostetsky E.Y., Vasendin I.M. An universal reagent for phospholipid analysis. // J. Chromatogr., 1975, vol. 114, p. 129-134.
 94. Durisinova L., Manasek Z., Bellus D. Ultraviolet absorbing polycondensates of tri -and tetrahydroxybenzophenones with β,β' -thiodipropionic acid. // Plaste Kaut., 1967, vol. 14, № 6, p. 387-391.
 95. Нифантьев Э.Е., Завалишина А.И. Химия элементоорганических соединений (спецпрактикум). М.: МГПИ им. Ленина. 1980, 92 с.

96. Miyamoto T., Mohri T., Shigeoka S. et al. 2-Aminophenol derivatives, methods for their preparation and composition containing the same. // Eur. Pat. Appl. 65874, Cl. CO7C 97/10, 84 pp. (1982).
97. Kubo K., Ohyama S.-I., Shimizu T. et al. Synthesis and structure-activity relationship for new series of 4-phenoxyquinoline derivatives as specific inhibitors of platelet-derived growth factor receptor tyrosine kinase. // Bioorg. Med. Chem., 2003, vol. 11, № 11, p. 5117-5133.
98. Castro G.T., Blanco S.E., Ferretti F.H. Inhibition of xanthine-oxidase by 2,4-dihydroxybenzophenone. // Internet Electron. J. Mol. Des., 2004, vol. 3, p. 684-703.
99. Ustinov A.V., Shmanai V.V., Patel K. et al. Reactive trityl derivatives: stabilized carbocation mass-tags for life sciences applications. // Org. Biomol. Chem., 2008, vol. 6, № 24, p. 4593-4608.
100. Cao Y., Song F., Xu L. et al. One-pot synthesis of aromatic hydroxyketones under microwave irradiation and solvent-free conditions. // Intern. J. Chem., 2011, vol. 3, № 1, p. 123-128.
101. Susanto W., Chu C.-Y., Ang W.J. et al. Development of a fluorous, oxime-based palladacycle for microwave-promoted carbon-carbon coupling reaction in aqueous medium. // Green Chem., 2012, vol. 14, № 1, p. 77-80.
102. Dakhnov P.P., Komlev I.V., Podgaetsky V.M., Reznichenko A.V. Liquid cooling agents and optical filters for laser, light and electronic technologies. // Сб. научн. тр. XI Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине», М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2000, т. XI, с. 33-34.
103. Волынкин В.М., Мак А.А., Михайлов Ю.Н., Погодаев А.К., Степанов А.И. Фотохимическая устойчивость неодимового стекла. // Оптико-механическая промышленность, 1968, т. 35, с. 65-66; С. А. 1969, vol. 69, p. 3606, ref. 38408 b.
104. Волынкин В.М., Погодаев А.К. Коррозионная активность раствора нитрита натрия, используемого в лазере. // Квант. электроника (Москва), 1971, т. 21, № 3, с. 115-117.
105. Белостоцкий Б.Р., Любавский Ю.В., Овчинников Ю.М. Основы лазерной техники. Твердотельные ОКГ. // М.: Сов. Радио, 1972, 408 с.
106. Подгаецкий В.М., Волынкин В.М., Комлев И.В., Резниченко А.В. Органические теплоносители для лазеров. // Прикл. физика, 2003, № 1, с. 123-142.
107. Бялко Н.Г., Дахнов П.П., Комлев И.В., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Николаева Н.Н., Подгаецкий В.М., Сорокин И.Н., Стрункин В.А. Теплоноситель для лазеров. // Патент РФ 2031499, Кл. HO1S3/04, 4с. (1981); Бюлл. 1995, № 8.
108. Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Тавризова М.А., Тюрин А.И. Жидкостный теплоноситель-светофильтр для лазеров. // Авт. свид. СССР 2307433, Кл. HO1S 3/04, 3с. (2007); Бюлл. 2007, № 27, с. 24.
109. Бялко Н.Г., Ветчинкин М.Н., Дахнов П.П., Комлев И.В., Матюшин Г.А., Подгаецкий В.М., Семин В.Н., Стрункин В.А., Фирсов А.П. Состав жидкостного светофильтра для поглощения

- УФ составляющей спектра излучения.// Авт. свид. СССР 173703, Кл. HO1S 3/04, 3 с. (1981).
110. Нифантьев Э.Е., Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В., Тавризова М.А., Подгаецкий В.М., Севастенков К.М. Поиск новых фильтрующих компонент жидкостных теплоносителей для лазеров.// Сб. научн.тр.XVII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине», М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2006, т. 17, с. 72-74.
 111. Нифантьев Э.Е., Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В., Хролова О.Р. Жидкостный теплоноситель-светофильтр для лазеров.// Заявка на патент РФ 2010124302 ,Кл. HO1S 3/04, 5 с. (2010).
 112. Allen N.S., Ortiz R.A., Anderson G.J., Sasaki M. Comparison of the thermal and light stabilising action of novel aromatic phosphites substituted with 2-hydroxybenzophenone and hindered piperidine moieties in polyolefins. // Pol. Degrad. Stab., 1994, vol. 46, № 1, p. 75-84.
 113. Allen N.S., Ortiz R.A., Anderson G.J. Interaction in the thermal and light stabilising action of novel aromatic phosphites substituted with 2-hydroxybenzophenone and hindered piperidine stabiliser in polyolefin films. // Pol. Degrad. Stab., 1995, vol. 48, № 2, p. 231-235.
 114. Inoue K., Takahata H., Tanigaki T. Novel UV absorbers prepared from 2,4-dihydroxybenzophenone and hexachlorocyclotriphosphazene. // J.Appl. Pol. Sci., 1993, vol. 50, № 11, p. 1857-1862.
 115. Carriedo U.G.A., Garcia A.F.J., Gomez E.P., Fernandez G.L. Procedimiento de preparacion de varios compuestos derivados del hexaclorociclotrifosfazeno. // Spain Pat. 2100787, Cl. CO1B21/098, 5 pp. (1998).
 116. Ozen F., Cil E., Arslan M. Synthesis of novel oxime and oxime derivatives phosphazenes from hexachlorocyclotriphosphazene. // J.Chem. Soc. Pak., 2012, vol. 34, № 3, p. 690-698.
 117. Nakacho Y., Yabuhara T., Tada Y., Nishioka Y. Crosslinked phenoxyphosphazene compounds, flame retardants, flame-retardant resin compositions, and molding of flame-retardant resins. // US Pat. 6596893, Cl. 558/157, 22 pp. (2003).
 118. Carriedo G.A., Alonso F.J.G., Garcia J.L. et al. Synthesis and ^1H -, ^{15}N -, ^{31}P -, ^{183}W -multinuclear magnetic resonance study of the cyclotriphosphazenes $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})_2(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_2]$ and $[\text{N}_3\text{P}_3(\text{dobp})(\text{OC}_5\text{H}_4\text{N-4})_4]$ and their $\text{W}(\text{CO})_5$ complexes (dobp=2,2-dioxybiphenyl). // Eur. J. Inorg. Chem., 1999, № 6, p. 1015-1020.
 119. Абеле Э., Абеле Р., Лукевиц Э. Оксимы шестичленных гетероциклических соединений с двумя и тремя гетероатомами. II. Реакции и биологическая активность. //Хим. гетероцикл.соед., 2010, № 8, с. 1123-1153.
 120. Quiroga A.G., Cubo L., de Blas E. et al. Trans platinum complexes design: one novel water soluble oxime derivative that contains aliphatic amines in trans configuration. // J. Inorg. Biochem., 2007, vol. 101, № 1, p.104-110.
 121. Абеле Э., Абеле Р., Рубина К., Лукевиц Э. Хинолиновые оксимы: синтез, реакции и

- биологическая активность. //Хим. гетероцикл. соед., 2005, № 2, с. 163-191.
122. Liu Y.L. Phosphorous-containing epoxy resins from a novel synthesis route. // J.Appl. Pol. Sci., 2002, vol. 83, № 8, p. 1697-1701.
 123. Liu Y.L. Epoxy resins from novel monomers with a bis-(9,10-dihydrooxa-10-oxide-10-phosphaphenanthrene-10-yl-)substituent.//J. Pol. Sci.: Part A, 2002, vol. 40, № 3, p. 359-368.
 124. Wang C.-S., Shieh J.-Y. Synthesis and properties of epoxy resins containing 2-(6-oxid-6H-dibenz<c,e><1,2>oxaphosphorin-6-yl)-1,4-benzenediol.// Polymer, 1998, vol. 39, № 23, p. 5819-5826.
 125. Liu Y.L., Hsiue G.H., Chiu Y.S. et al. Phosphorus containing epoxy for flame retardant II: Curing reaction of bis-(3-glycidyl-oxy)phenylphosphine oxide. // J. Appl. Polym. Sci., 1996, vol. 61, № 10, p. 1789-1796.
 126. Pahnke J., Ruehe J. Attachment of polymer films to aluminium surfaces by photochemically active monolayers of phosphonic acids.// Macromol. Rapid Commun., 2004, vol. 25, № 15, p. 1396-1401.
 127. Steiner G., Sablinskas V., Savchuk O. et al. Characterization of self assembly layers of octodecanephosphonic acid by polarization modulation FT-IRRA spectroscopy mapping.// J.Mol.Str., 2003, vol. 661-662, p. 429-435.
 128. Cooper R.J., Camp P.J., Henderson D.K. et.al. The binding of phosphonic acids at aluminium oxide surfaces and correlation with passivation of aluminium flake.// J.Chem. Soc., Dalton Trans., 2007., №13, p. 1300-1308
 129. Dorman G., Prestwich G.D. Benzophenone photophores in biochemistry.// Biochemistry, 1994, vol, 33, № 19, p. 5661-5673.
 130. Prucker O., Naumann C.A., Ruehe J. et al. Photochemical attachment of polymer films to solid surfaces via monolayers of benzophenone derivatives.//J. Am. Chem. Soc., 1999, vol. 121, № 38, p. 8766-8770.
 131. Dahm M., Chang B.-J., Prucker O. et al. Surface attached ultrathin polymer monolayers for control of cell adhesion.// Ann. Thorac. Surg., 2001, vol. 71, № 2, p. 437-440.
 132. Marcovic D.Z. Photolysis of incorporated benzophenone derivatives inside compressed lipid monolayers.// J. Serb. Chem. Soc., 2001, vol. 66, № 5, p. 309-322
 133. Griep-Raming N., Karger M., Menzel H. Using benzophenone-functionalized phosphonic acid to attach thin polymer films to titanium surfaces.// Langmuir, 2004, vol. 20, № 26, p. 11811-11814
 134. Hotchkiss P., Marder S., Giordano A., Anthopoulos T.D. Electronic devices comprising novel phosphonic acid surface modifiers.// US Pat. Appl., 2012/0114974, Cl.428/702, 20p.(2012)
 135. Luk'yanetz E. A. New laser dyes. // Mol. Mat., 1992, vol. 1, № 1, p. 15-28.
 136. Вредные вещества в промышленности. Справочник в трёх томах. Изд. 7. Том 2. Органические вещества. Под ред. Лазарева Н. В., Левиной Н. Э. Л.: Химия, 1976, с. 460-462.

137. Wirth H. O., Herrmann F. U., Herrmann G., Kern W. On the correlations between constitution and scintillation properties of the p-oligophenylene series. // *Mol. Crystals*, 1968, vol. 4, №№ 1-4, p. 321-342.
138. Berlman I. B., Wirth H. O., Steingraber O. J. Systematics of the electronic spectra of the p-oligophenylenes and their substituted analogs. // *J. Phys. Chem.*, 1971, vol. 75, № 3, p. 318-327.
139. Rinke M., Guesten H., Ache H. J. Photophysical properties and laser performance of photostable laser dyes. // *J. Phys. Chem.*, 1986, vol. 90, № 12, p. 2661-1665.
140. Kauffman J. M., Kelley C. J., Ghiorghis A. et. al. Cyclic ether auxofluors on oligophenylene lasers dyes. // *Laser Chem.*, 1988, vol. 8, №№ 2-4, p. 335-348.
141. Shes K. J., Loy D. A., Webster O. Arylsiloxane gels and related materials. New hybrids of organic and inorganic networks. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, vol. 114, № 7, p. 6700-6710.
142. Schneider D. J., Landies D. A., Fleitz P. A. et. al. Characterization of new excimer pumped UV laser dyes. 1. Para-terphenyls. // *Laser Chem.*, 1991, vol. 11, № 1, p. 49-62.
143. Pavlopoulos T. G., Hammond P. R. Spectroscopic studies of some laser dyes. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, vol. 96, № 31, p. 6568-6579.
144. Campbell T. W. Dicarboxylation of terphenyl. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, vol. 82, № 12, p. 3126-3128.
145. Chernova N., Loseva M., Pozhidaev E. et. al. Synthesis and ferroelectric properties of some chiral dopants with a terphenyl central core. // *Ferroelectrics*, 1993, vol. 138, № 1, p. 95-101.
146. Loseva M., Chernova N., Vorflusev V. et. al. Synthesis and physical properties of novel terphenyl type ferroelectric liquid crystals. // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1995, vol. 260 A, № 1, p. 261-267.
147. Beresnev L. A., Chernova N. I., Chigrinov V. G. et. al. Ferroelectric liquid crystal cell. // *US Pat.* 5770109, 252/299.65, 7 pp., 1998.
148. Kopylova T.N., Reznichenko A.V., Mayer G.V., Komlev I.V., Tavrizova M.A., Loseva M.V., Dolotov S.M., Ponomarenko E.P., Samsonova L.G., Svetlichny V.A., Kuznetsova R.T. Blue-green radiation of solid-state laser media. // *Book papers Int. Conf. "Chemichromics'97 – Color Change and Functional Dyes"*, Manchester: Spring Innov., 1997, p. 222-226.
149. Kopylova T.N., Mayer G.V., Samsonova L.G., Svetlichny V.A., Kuznetsova R.T., Reznichenko A.V., Komlev I.V., Loseva M.V., Dolotov S.M. Solid state gain media pumped with XeCl-laser. // *Techn. digest Int. Conf. Lasers Electro-Optics-Europe "CLEO/Europe'98"*. Glasgow: SECC, 1998, p. 164-165.
150. Долотов С.М., Комлев И.В., Копылова Т.Н., Лосева М.В., Майер Г.В., Пономарева О.В., Резниченко А.В., Самсонова Л.Г., Светличный В.А. Твердотельные активные среды лазеров на красителях. // *Тезисы докл. XI Межд. научно-техн. конф. "Лазеры в науке, технике, медицине"*. М.: МНТОРЭС им. А. С. Попова, 2000, т. 11, с. 7-8.

151. Dines M. B., Griffith P. C. Synthesis and characterizations of layered metal terphenyl mono- and bis-phosphonates. // *Polyhedron*, 1983, vol. 2, № 7, p. 607-611.
152. Minami T., Nishimura K., Hirao I. Reactions of vinylphosphonates. 2. Synthesis of functionalized dienes, trienes, and their analogs. Synthetic application to regioselectively functionalized benzene derivatives. // *J. Org. Chem.*, 1982, vol. 47, № 12, p. 2360-2363.
153. Demus D., Richter L., Ruerup C.-E. et al. Synthesis and liquid crystalline properties of 4,4'-disubstituted biphenyls. // *J. Phys.*, 1975, vol. 36, № 3, colloq. C1, p. 349-356.
154. Bhattacharya S., Rao V. N., Sarkar S. et al. Unusual emission from norbornene derived phosphonate molecule – a sensor from Fe(III) in aqueous environment. // *Nanoscale*, 2012, vol. 4, № 22, p. 6962-6966.
155. Граник В.Г., Переслени Е.М., Беляев О.Я. и др. Ацетали лактамов и кислых амидов. XXV. Лактим-лактамный таутомеризм 6-диалкиламино-3-циано-2-пиридиновых производных. // *ХГС*, 1977, № 6, с. 793-797.
156. Комлев И. В., Копылова Т. Н., Резниченко А. В., Тавризова М. А. Генерационные характеристики азакумариновых красителей. // *Сб. научн. тр. XIII Межд. научно-техн. конф. “Лазеры в науке, технике, медицине”*. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2002, т. 13, с. 210-211.
157. Kopylova T. N., Reznichenko A. V., Mayer G. V. et al. Blue-green laser radiation from dyes in matrix. // *Proc. SPIE – Int. Soc. Photoinstr. Eng.*, 1998, vol. 3403, p. 182-185.
158. Копылова Т. Н., Майер Г. В., Резниченко А. В. и др. Генерация излучения в УФ и видимой областях спектра при накачке красителей в полимерных матрицах. // *Квант. электроника (Москва)*, 2000, т. 30, № 5, с. 387-392.
159. Копылова Т. Н., Резниченко А. В., Светличный В. А. и др. Органические соединения в матрицах – новые материалы для оптических применений. // *Тез. докл. Межд. научно-техн. конф. “Лазеры в науке, технике, медицине”*. М.: МНТОРЭС им. Попова А. С., 2001, т. 12, с. 160-161.
160. Kopylova T. N., Mayer G. V., Reznichenko A. V. et al. Solid-state active media of tunable organic compound lasers pumped with a laser. I. An XeCl laser. // *Appl. Phys. B*, 2001, vol. 73, № 1, p. 25-29.
161. Копылова Т. Н., Кузнецова Р. Т., Майер Г. В. и др. Фотоника сложных молекул в условиях нелинейного поглощения при мощном лазерном возбуждении. I. Особенности спонтанного и вынужденного излучения молекул в мощных световых полях. // *Опт. атмосфер. океана*, 2001, т. 14, № 5, с. 367-373.

162. Кузнецова Р. Т., Копылова Т. Н., Майер Г. В. и др. Фотоника сложных молекул в условиях нелинейного поглощения при мощном лазерном возбуждении. II. Фотопревращение органических молекул. // *Опт. атмосф. океана*, 2001, т. 14, № 5, с. 374-379.
163. Кузнецова Р. Т., Шапошников А. А., Филинов Д. Н. и др. Поляризационные характеристики вынужденного излучения органических молекул, возбуждённых интенсивным излучением ХеС1 лазера. // *Опт. спектроск.*, 2003, т. 95, № 3, с. 480-488.
164. Копылова Т. Н., Майер Г. В., Резниченко А. В. и др. Твердотельные активные среды на основе аминокумаринов. // *Квант. электроника (Москва)*, 2003, т. 33, № 6, с. 498-502.
165. Мешалкин Ю. П., Светличный В. А., Резниченко А. В. и др. Двухфотонное возбуждение красителей в полимерной матрице фемтосекундным излучением титан-сапфирового лазера. // *Квант. электроника (Москва)*, 2003, т. 33, № 9, с. 803-806.
166. Светличный В. А., Копылова Т. Н., Майер Г. В., Лапин И. Н. Наведенное поглощение органических молекул при мощном лазерном возбуждении. // *Изв. ВУЗов, сер. физика*, 2005, т. 48, № 9, с. 12-16.
167. Henry R.A., Hammond P.R. Some derivatives of 1,8-naphthyridine, 1,2-dihydropyrido[2,3-b][1,8]-naphthyridine and 2H-pyrano[2,3-b][1,8]-naphthyridine. // *J. Heterocyclic Chem.*, 1977, vol. 14, № 6, p. 1109-1114.
168. Hammond P.R., Henry R.A. Substituted 6,7,8,9-tetrahydropyridino- and 2H-pyrano[2,3-b][1,8]-naphthyridines, stable efficient laser dyes. // *US Pat. 4202981, Cl. 546-82*, 7 pp., 1980.
169. Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П. и др. Взаимодействие лазерного излучения с оптическими полимерами. // *Труды ИОФАН*, 1991, т. 33, № 1, с. 144-149.
170. Dyumaev K. M., Manenkov A. A., Maslyukov A. P. et al. Dyes in modified polymers: problems of photostability and conversion efficiency at high intensities. // *J. Opt. Soc. Amer. B*, 1992, vol. 4, № 1, p. 143-151.
171. Ye C., Lam K. S., Lam S. K., Lo D. Dye-doped sol-gel derived silica laser tunable from 352 nm to 387 nm. // *Appl. Phys. B*, 1997, vol. 65, № 1, p. 109-111.
172. Xia C., Advincula R. C. Ladder-type oligo(p-phenylene)s tethered to a poly(alkylene) main chain: the orthogonal approach to functional light-emitting polymers. // *Macromolecules*, 2001, vol. 34, № 20, p. 6922-6928.
173. Ciaris M., Gravalos K. G., Stachatos E. et. al. Amplified spontaneous emission and laser action from solution of substituted p-oligophenylenes. // *Opt. Mat.*, 2001, vol. 18, № 3, p. 351-354.
174. Imai Y., Takeuchi A., Watanabe S. et. al. Synthesis and properties of new N-methylated aliphatic-aromatic polyamides derived from N,N'-dimethyl-alkylenediamine and 4,4'-p-terphenyl-dicarboxylic acids. // *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, vol. 202, № 1, p. 26-30.

175. Meriet S., Birau M., Wang Z. Y. Synthesis and characterization of highly fluorescent indenofluorenes. // *Org. Lett.*, 2002, vol. 4, № 13, p. 2157-2159.
176. Yang L., He H., Cao H. et al. Synthesis and characterization of a blue light emitting rod-coil diblock digomer. // *Chin. J. Pol. Sci.*, 2002, vol. 20, № 5, p. 401-407.
177. Mabbls R., Nijegorodov N., Downey W. S. Fluorescence and laser properties of D₂-, C₂- and D₃ symmetry series oligiphenylenes. // *Spectrochim. Acta. A*, 2003, vol. 59, № 6, p. 1329-1339.
178. Wang Z., Heising J. M., Clearfield A. Sulfonated microporous organic-inorganic hybrids as strong Bronsted acids. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, № 34, p. 10375-10383.
179. Hsiao S.-H., Chang Y.-M. Synthesis and properties of novel soluble polyamides having ether linkages and laterally attached p-terphenyl units. // *J. Pol. Sci. A*, 2004, vol. 42, № 16, p. 4056-4062.
180. Wu C.-J.J., Xue C., Kuo Y.-M. et al. Preparation and photoluminescence of p-terphenyl derivatives containing cyano groups. // *Tetrahedron*, 2005, vol. 61, № 20, p. 4735-4741.
181. Bergamini G., Ceroni P., Balzani V. et al. A photophysical study of terphenyl core oligosulfonimide dendrimers exhibiting high steady-state anisotropy. // *Chem. Phys. Chem.*, 2006, vol. 7, № 9, p. 1980-1984.
182. Fan Y.-F., He H.-F., Wan X.-h. et al. Blue light-emitting coil-rod-coil block oligomers with rigid p-hexaphenyl as chromophore. // *Chin. J. Pol. Sci.*, 2006, vol. 24, № 2, p. 115-124.
183. Fang X., Pisula V., Muellen K. From helical to staggered stacking of zigzag nanographenes. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2007, vol. 129, № 46, p. 14116-14117.
184. Matsuda T., Kadowaki S., Goya T. et al. Synthesis of silafluorenes by imidium-catalyzed[2+2+2] cycloaddition of silicon-bridged with alkynes. // *Org. Lett.*, 2007, vol. 9, № 1, p. 133-136.
185. Li L., Xiang J., Xu C. Synthesis of novel ladder bis-silicon-bridged p-terphenyls. // *Org. Lett.*, 2007, vol. 9, № 23, p. 4877-4879.
186. Shimizu M., Tatsumu H., Mochida K. et al. Silicon-bridged effects on photophysical properties of silafluorenes. // *Chem. Asian J.*, 2008, vol. 3, №№ 8-9, p. 1238-1247.
187. Zhou Q., Zhang J., Ren Z. et al. A stable and high-efficiency blue-light emitting terphenyl-bridged ladder polysiloxane. // *Macromol. Rapid Commun.*, 2008, vol. 29, № 14, p. 1259-1263.
188. Chen R.-F., Zhu R., Fan Q.-L. et al. Synthesis structure, and optoelectronic properties of phosphafluorene copolymers. // *Org. Lett.*, 2008, vol. 10, № 13, p. 2913-2916.
189. Banerjee M., Shukla R., Rathore R. Synthesis optical and electronic properties of soluble poly-p-phenylene oligomers as models for molecular wires. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, № 5, p. 1780-1786.
190. Modjewski M., Lindeman S. V., Rathore R. A versatile preparation of Gelaender-type p-terphenyls from a readily available diacetylenic precursor. // *Org. Lett.*, 2009, vol. 11, № 20, p. 4656-4659.

191. Li L., Xu C. Li S. New types of fluorescent polymers with bis-silicon-bridged p-terphenyls as a building unit. // *Macromol. Chem. Phys.*, 2009, vol. 210, №№ 13-14, p. 1097-1103.
192. Ureshino T., Yoshida T., Kuninobu Y. et. al. Rhodium-catalyzed synthesis of silafluorene derivatives via cleavage of silicon-hydrogen and carbon-hydrogen bonds. // *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, vol. 132, № 41, p. 14324-14326.
193. Oldfield E., Song Y., Zhang Y., Sanders M. Biphosphonate compounds and methods. // *US Pat.* 7687482, Cl. 514-102, 47 pp., 2010.
194. Oh S., Lee K. H., Seo J. H. et. al. Synthesis and characterization of 9,9'-diethyl-2-diphenylaminofluorene derivatives as blue fluorescent materials for OLEDs. // *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2011, vol. 32, № 5, p. 1593-1598.
195. Jimenez-Garcia L., Kaltbeizel A., Enkelmann V. et. al. Organic proton-conducting molecules as solid-state separator materials for fuel cell applications. // *Adv. Funct. Mater.*, 2011, vol. 21, № 12, p. 2216-2224.
196. Luo Z., Zhu H., Song G. et. al. Synthesis and photophysical properties of a series of thermally stable terphenyl-bridged bisbenzimidazoles. // *Dyes Pigments*, 2011, vol. 88, № 3, p. 274-279.
197. Chang J., Jiang P., Luo Z. et. al. Terphenyl-bridged double benzimidazoles compound as well synthesis method and application thereof. // *Chin. Patent Appl.*, 201010018165, Cl. CO7D 235/20, 12 pp., 2010.
198. Luo Z., Shi H., Zhu H. et. al. A new blue light-emitting terphenyl-bridged benzimidazolium salts: synthesis crystal structure, and photophysical properties. // *Dyes Pigments*, 2012, vol. 92, № 1, p. 596-602.
199. Khromov-Borisov N. V., Torf S. F., Cherepanova U. P. et. al. p,p''-Bis-quaternary ammonium salts of p-terphenyl and method of preparing same. // *US Pat.* 4137239, Cl. 260/326.82, 7 pp., 1979.
200. Хромов-Борисов Н. В., Торф С. Ф., Черепанова В. П. и др. Синтез и курареподобная активность *n,n*-бис-четвертичноаммониевых производных п-терфенила. // *Хим.-фарм. ж.*, 1979, т. 13, № 7, с. 34-39.
201. Данилов А. Ф., Малыгин В. В., Старшинова Л. А., Хромов-Борисов Н. В. и др. Теркуроний – новый недеполяризующий миорелаксант с высокой активностью и избирательностью действия. // *Фармакол. и токсикол.*, 1979, т. 42, вып. 5, с. 478-481.
202. Старшинова Л. А. Фармакологические свойства теркурония и других аммониевых соединений курареподобного действия. // *Автореф. канд. дисс.*, Л., 1983, 17 с.
203. Каменская М. А. Нейротоксины в физиологических исследованиях. *Итоги науки и техники. Серия: Физиология человека и животных.* М., 1982, т. 26, 197 с.
204. Граник В. Г. *Основы медицинской химии.* М.: Вузовская книга, 2001, с. 201-202.

205. Хролова О. Р., Абраменко Ю. Т., Кунавин Н. И., Комлев И. В., Шаранин Ю. А., Калиниченко В. Н. Спектрально-люминесцентные свойства некоторых 3,5-дизамещенных 2,6-дицианоанилинов. // Ж. прикл. спектр., 1983, т. 39, вып. 1, с. 155; Деп. ВИНТИ, рег. № 1601-83 Деп.
206. Шаранин Ю. А., Баскаков Ю. А., Абраменко Ю. Т. и др. Циклизация нитрилов. III. Синтез о-цианоанилинов по реакции Торпа. // Ж. орг. химии, 1980, т. 16, № 10, с. 2192-2204.
207. Абраменко Ю.Т. Циклические енаминонитрилы и продукты их превращений. Синтез и биологическая активность. // Дисс. канд. хим. наук, 1980, 144 с. (Москва, ВНИИХСЗР).
208. Lui J. H., McGlynn S. P. Electronic spectroscopy of highly polar aromatics. XI. Luminescence of the cyanoanilines. // J. Luminescence, 1975, vol. 10, № 2, p. 113-121.
209. Findley G.L. Garsey T.P. McGlynn S.P. Systematic in the electronic spectra of polar molecules. 2. Ortho-, meta- disubstituted benzenes. // J. Am. Chem. Soc., 1979, vol. 101, № 16, p. 4511 – 4517.
210. Kuthan J., Nesvadba P., Popl M. et al. Some 3-cyano-4,6-diaryl-2-pyridones with luminescent properties. // Coll. Czech. Chem. Commun., 1979, vol. 44, № 8, p. 2409 – 2416.
211. Griffiths J., Lockwood M., Roozpeikar B. Orientation effects in the benzene chromophore bearing one donor and two acceptor groups. Electronic absorption spectra of the dicyanoanilines. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, 1977, № 12, p. 1608-1620.
212. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 1963, 590с.
213. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярные спектроскопия триплетного состояния. М.: Мир, 1972, с. 283-304.
214. Balter A., Nowak W., Milart P., Sepiol J. Steric effects in the electronic spectra of the 3,5-diarylaminobenzene derivatives. // Z. Naturforsch. A, 1986, vol. 42A, № 11, p. 1311-1314.
215. Kolek P., Pirowska K., Gora M. et al. LIF excitation spectra of 2,6 – dicyanoanilines. // Chem. Phys., 2002, vol. 285, № 1, p. 55-72.
216. Pirowska K., Kolek P., Goclon J., Najbar J. Geometry changes upon $S_0 \rightarrow S_1$ electronic excitation of aniline derivatives. // Chem. Phys. Lett., 2004, vol. 367, № 1-3, p. 165-175.
217. Cui S.-L., Lin X.-F., Wang Y.-G., Parallel synthesis of strongly fluorescent polysubstituted 2,6-dicyanoanilines via microwave-promoted multicomponent reaction // J. Org. Chem., 2005, vol. 70, № 7, p. 2866-2869.
218. Oshima J., Yoshihara T., Tobita S. Water-induced fluorescence quenching of mono-and dicyanoanilines. // Chem. Phys. Lett., 2006, vol. 423, № 4-6, p. 306-311.
219. Jozefowicz M., Aleksiejew M., Heldt J. R. et al. Spectroscopic properties of ethyl 5-(4-aminophenyl)-3-amino-2,4-dicyanobenzoate. // Chem. Phys., 2007, vol. 338, № 1, p. 53-61.
220. Yi C., Blum C., Liu S.-X. et al. An efficient and facile synthesis of highly substituted 2,6-dicyanoanilines. // J. Org. Chem., 2008, vol. 73, № 2, p. 3596-3599.

221. Szczepanic B., Styrz S., Gora M. Protolytic dissociation of cyanoanilines in the ground and excited state in water and methanol solutions. // *Spectrochim. Acta A*, 2008, vol. 71, № 2, p. 403-409.
222. Sawargave S. P., Kudale A. S., Deore J. V. et al. One-step synthesis of 4-alkyl-3-aryl-2,6-dicyanoanilines and their use in the synthesis of highly functionalized 2,3,5,6,7 – and 2,3,4,5,7-substituted indoles. // *Tetrahedron Lett.*, 2011, vol. 52, № 42, p. 5491-5493.
223. Jozefowicz M. Fluorescence self and external quenching by aniline of ethyl 5-(4-aminophenyl)-3-amino-2,4-dicyanobenzoate. // *Опт. спектр*, 2011, т. 110, № 3, с. 406-413.
224. Jozefowicz M., Heldt J.R. Excitation-wavelength dependent fluorescence of ethyl 5-(4-aminophenyl)-3-amino-2,4-dicyanobenzoate. // *J. Fluorescence.*, 2011, vol. 21, № 1, p. 239-245.
225. Galievsky V. A., Druzhinin S. I., Demeter A. et al. Presence and absence of excited state intramolecular charge transfer with the six isomers of dicyano-N,N-dimethylaniline and dicyano-(N-methyl-N-isopropyl)aniline. // *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, № 40, p. 10823-10845.
226. Gewalt K., Schill W. Zur Addition von Alkylidenmalonitrilen an aktivierte C=C-Doppelbindungen. // *J. Prakt. Chem.*, 1971, vol. 313, № 4, p. 678-685.
227. Валиев К. А., Раков А. В. Физические основы субмикронной литографии в микроэлектронике. М. : Радио и связь, 1984, 352 с.
228. Боков Ю. С. Фото-, электроно- и рентгенорезисты. М. : Радио и связь, 1982, 136 с.
229. Беднарж Б., Ельцов А. В., Заховал Я., Краличек Я., Юрпе Т.А. (под ред. Ельцова А.В.) // *Светочувствительные полимерные материалы*. Л.: Химия, 1985, 296 с.
230. Kuznetsov V. N. Dry film photoresist. // Патент ФРГ 2 736 058, Cl. G03C1/68, 36 pp. (1978); С. А. 1978, vol. 89, № 14, p. 775, ref. 120917p.
231. Цейтлин Г. М., Кузнецов И. В. Сухой пленочный фоторезист. // Патент РФ 2190870, Кл. G03F7/037, 4 с. (2002).
232. Карякин Н. В. Негативный фоторезист. // Авт. свид. СССР 630610, Кл. C03C1/68 (1978); Бюлл. 1978, № 40, с. 150.
233. Васильев А. И., Балабанов Е. И., Калошкин Е. П. и др. Вакуумный фоторезист. // Авт. свид. СССР 1126581, Кл. C09B47/30; С. А. 1985, vol. 102, № 16, p. 600, ref. 140901 u.
234. Petrashov U.T., Abramenko Y.T., Zarubin U.A. et al. Nanolithography with NOVER (negative organic vacuum electron-beam resist). // *Phys. Low-Dim. Struct.*, 1994, № 11/12, p. 103-108.
235. Petrashov U.T., Abramenko Y.T., Koval Ju.I. et al. Nanolithography with NOVER (negative organic vacuum E-beam resist). // *Microelectronic Eng.*, 1997, vol. 35, № 1, p. 161-163.
236. Коваль Ю.И., Петрашов В.Т. Влияние электронного облучения вакуумного резиста NOVER-1 на его стойкость к ионно-лучевому травлению. // *Ж. техн. физики*, 1998, т. 68. № 1, с. 140-142.

237. Мезенцева Г. А., Комлев И. В., Родионова Г. Н. Фосфорилированные производные N-фенилнафталимида. // Ж. общ. химии, 1986, т. 56, вып. 6, с. 1254-1257.
238. Красовицкий Б. М., Афанасиади Л. М. Препаративная химия органических люминофоров. // Харьков: Фолио, 1997, 205 с.
239. Красовицкий Б. М., Гринев Б. В., Винецкая Ю. М., Богданова Л. И. Спектры органических люминофоров (атлас). // Харьков: Ин-т монокристаллов, 2001, т. 1, 139 с.
240. H. Kuwata. Fluorescent dyes. I. Fluorescent dyes from acenaphthene. // Hiroshima Daigaku Kogakubu Kenkyu Hokoku (Bulletin of the Faculty of Engineering, Hiroshima University), 1962, vol. 11, № 1, p. 23-29; C. A. 1962, vol. 57, № 13, ref. 16794a.
241. Боканов А. И., Эдельман Т. Г. Фосфорсодержащие красители. // Техн. орг. веществ (Итоги науки и техники), 1973, т. 3, с. 27-53.
242. Кормачев В. В., Солодова К. В., Ворожева Т. Н. и др. Фосфорсодержащие промежуточные продукты и красители. VII. Аминоарилфосфоновые кислоты и красители на их основе. // Ж. общ. химии, 1984, т. 54, вып. 5, с. 1004-1007.
243. Жмурова И. Н., Юрченко Р. И., Кирсанов А. В. Ауксохромное действие фосфазогруппы. // Ж. общ. химии, 1969, т. 39, вып. 5, с. 982-986.
244. Luo W., Zhu Z., Yao Z. et. al. Novel laser dyes: some bridged pentamethine phosphinines. // Dyes Pigments, 1990, vol. 14, № 3, p. 211-216.
245. Красовицкий Б. М., Хотинская Е. Е. Конденсация нафталяного ангидрида и его производных с ароматическими аминами. II. Конденсация 4-нитронафталяного ангидрида с ароматическими аминами. // Тр. научно-иссл. ин-та химии и хим. фак-та Харьк. гос. ун-та им. Горького А. М., 1954, т. 11, с. 151-156.
246. Маленковская М. А., Белоцветов А. В. Синтез N-арилнафталимидов и N-арил-4-нитронафталимидов и изучение их электронных спектров. // Изв. ВУЗов, сер. хим. технол., 1973, т. 16, № 4, с. 581-585.
247. Nishizaki S. Infrared spectra of N-substituted naphthalimides. // Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.), 1965, vol. 86, № 7, p. 696-699; C. A. 1966, vol. 64, № 3, ref. 3321e.
248. Grabchev I., Moneva I., Vojinov V. et. al. Synthesis and properties of fluorescent 1,8-naphthalimide dyes for application in liquid crystal displays. // J. Mater. Chem., 2000, vol. 10, № 6, p. 1291-1296.
249. Grabchev I., Staneva D. Photophysical properties of new polymerizable 1,8-naphthalimides and their copolymers with methylmethacrylate. // Z. Naturforsch., 2003, vol. 58A, №№ 9-10, p. 558-562.

250. Grabchev I., Bojinov V., Petkov Ch. Infrared absorption studies of some new 1,8-naphthalimides. // *Chem. Heterocycl. Comp.*, 2003, № 2, p. 179-183.
251. Bojinov V. B., Simeonov D. B. Synthesis of highly photostable blue-emitting 1,8-naphthalimides and their acrylonitrile copolymers. // *Polym. Degrad. Stab.*, 2010, vol. 95, № 1, p. 43-52.
252. Khosravi A., Moradian S., Gharanjig K. et. al. Synthesis and characterization of some monoazo disperse dyestuffs based on naphthalimide derivatives for dyeing of polyester fabrics. // *J. Chem. Soc.*, 2005, vol. 52, № 3, p. 495-502.
253. Cao H., Chang V., Hernandez R., Heagy M. D. Matrix screening of substituted N-aryl-1,8-naphthalimides reveals new dual fluorescent dyes and unusually bright pyridine derivatives. // *J. Org. Chem.*, 2005, vol. 70, № 13, p. 4929-4934.
254. Paudel S., Nandhikonda P., Heagy M. D. A comparative study into two dual fluorescent mechanisms via positional isomers of N-hydroxyarene-1,8-naphthalimides. // *J. Fluoresc.*, 2009, vol. 19, № 4, p. 681-691.
255. Nandhikonda P., Begaye M. P., Cao Z. et. al. Discovery of dual fluorescent 1,8-NI dyes based on balanced Seesaw photophysical model. // *J. Chem. Soc. (London), Chem. Commun.*, 2009, № 33, p. 4941-4943.
256. Nandhikonda P., Begaye M. P., Cao Z. et. al. Frontier molecular orbital analysis of dual fluorescent dyes: predicting two-color emission in N-aryl-1,8-naphthalimides. // *Org. Biomol. Chem.*, 2010, vol. 8, № 14, p. 3195-3201.
257. Cao Z., Nandhikonda P., Penuela A., et. al. N-arylarenedicarboximides as tunable panchromatic dyes for molecular solar cells. // *Int. J. Photoenergy*, 2010, article ID 264643/1-7 pp.
258. Duke R. M., Velae E. B., Preffer F. M. et. al. Colorimetric and fluorescent anion sensors: an overview of recent developments in the use of 1,8-naphthalimide-based chemosensors. // *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, № 10, p. 3936-3053.
259. Elmes R. B. P., Erby M., Bright S. Photophysical and biological investigation of novel cleft-like luminescent Ru(II)-polypyridyl based 1,8-naphthalimide Troeger's based as DNA binders and cellular imaging agents. // *J. Chem. Soc. (London), Chem. Commun.*, 2012, № 20, p. 2588-2590.
260. Campos I. B., Brochsztain S. Inclusion complexes of cyclodextrins with 4-amino-1,8-naphthalimides. // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 2002, vol. 44, №№ 3-4, p. 207-211.
261. Ott I., Qian X., Xu Y. et. al. A gold (I) phosphine complex containing ligand functions as a TrxR inhibiting antiproliferative agent and angiogenesis inhibitor. // *J. Med. Chem.*, 2009, vol. 52, № 3, p. 763-770.
262. Brana F. M., Mitonafida y amonafida (mitonafide y amonafide). // *Ars. Pharm.*, 1995, vol. 36, № 3, p. 377-415.

263. Urig S., Fritz-Wolf K., Reau R. et al. Undressing of phosphine gold (I) complexes as irreversible inhibitors of human disulfide reductase. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2006, vol. 45, № 12, p. 1881-1886.
264. Brackmann U. *Lambdachrome laser-grade dyes*. Goettingen: Lambda Physik AG, 2000.
265. *Exciton Laser Dyes*. Dayton: Exciton, Inc., 2011. (www.exciton.com).
266. *Dyes, indicators and intermediates*. Milwaukee: Aldrich chemical company, Inc., 1995, 120p.
267. Кузнецова Н.А., Каляя О.Л. Фотохимия кумаринов. // *Усп. химии*, 1992, т. 61, вып. 7, с. 1243-1267.
268. Lu L., Wang R.-T., Chang R.-C. et al. The application of coumarin derivatives in industry // *Chemistry (Taipei)*, 2000, vol. 58, № 3, p. 367-385.
269. *Растительные лекарственные средства* (под ред. Максюткиной Н.П.) Киев : Здоров'я, 1985, 280 с.
270. *Гетероциклические соединения* (под ред. Эльдерфильда Р.). М.:ИЛ, 1954, т. 2, с. 161.
271. Крымова А.И., Петухов В.А., Попов М.Б. Исследование генерационных характеристик новых лазерных красителей для зеленой и красной областей спектра. // *Квант.электронике* (Москва), 1985, т. 12, № 10, с. 2163-2166
272. Iakovlev A., Broberg A., Stenlid J. Fungal modification of the hydroxyl radical detector coumarin-3-carboxylic acid. // *FEMS Microbiology Ecology*, 2003, vol. 46, № 2, p. 197-202.
273. Kunimoto K., Kura H., Oka' H., Ohwa M. Oxime ester photoinitiators. // *Eur. Pat. 1 778 636, Cl. C07D 209/86* (2005).
274. Pope E.J.A. Sol-gel optical nanocomposites: design and applications // *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, vol. 2, № 1-3, p. 712-722.
275. Attia S.M., Wang J., Wu G. et al. Review on sol-gel derived coatings: process, techniques and optical applications // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2002, vol. 18, № 3, p. 211-218.
276. Vo-Dinh T., Scaffidi J.P., Chada V.G. L. et al. Non-invasive energy upconversion methods and systems for in situ photobiomodulation. // *US Pat Appl. 2011/0021970, Cl. 604/20*; www.freepatents-online.com.
277. Хролова О.Р., Пономарева О.В., Тавризова М.А., Соколова Л.Н. Пенетрант для капиллярной люминесцентной дефектоскопии. // *Патент РФ N 2296982* (2006); *Бюлл.*, 2007, N10, с. 541.
278. Khrolova O.R., Tavrizova M.A., Ponomareva O.V., Komlev I.V. Penetrants with cascade luminescence in luminescent testing method. // *Eur. Conf. Non-Destr. Testing, Moscow, 2010, June 7-11. Book of abstracts. Moscow: Spektr, 2010, p. 289-290.*
279. Комлев И.В., Пономарева О.В. Тавризова М.А., Петухов В.А., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. Эффективный способ синтеза 3-карбэтокси-7-аминокумаринов с закрепленным атомом

- азота.// Сб. научн.тр. XXII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине», М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2011, т. 22, с. 138-141
280. Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В., Тавризова МЛ., Петухов В.А., Нифантьев Э.Е. Тонкослойная хроматография лазерных красителей и полупродуктов с использованием в качестве элюента азеотропных смесей растворителей. // Изв. вузов, сер хим. хим. техниол., 2009, т. 52, вып. 1, с. 50-56.
281. Hoegberg T., Vora M., Drake S.D. et al. Structure-activity relationships among DNA-gyrase inhibitors. Synthesis and antimicrobial related to oxolinic acid.// Acta Chem. Scand. B, 1982, vol. 38B, № 3, p. 359-366.
282. Besson T., Coudert G., Guillaument G.. Synthesis and fluorescent properties of some heterobifunctional and rigidized 7-aminjcoumarins.//J. Heterocyclic Chem., 1991, vol. 28, № 6, p. 1517-1523
283. Corrie J.E.T. Thiol-reactive fluorescent probes for protein caballing. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 , 1994, № 20 , p. 1447-1455.
284. Corrie J.E.T., Munasinghe V.R.N., Retting W. Synthesis and fluorescent properties of substituted 7-aminocoumarin-3-carboxylate derivatives.// J. Heterocyclic Chem., 2000, vol. 37, № 6, p. 1447-1455.
285. Luan X.H., Cerqera I.B.Q.F., Oliveira A. et al. Synthesis of fluorescent 3-benzoxazol-2-ylcoumarins. //Adv. Color Sci. Technol., 2002, vol. 5, № 1, p. 18-23
286. Brunet E., Garcia-Losada P., Rodriguez-Ubis J.-C. et al. Synthesis of new fluorescent dyes derived from monoazacrown ether and coumarin nucleus. // Can. J. Chem., 2002, vol. 80, № 2, p. 169-174
287. Berthelov T., Lain G., Latxague L. et al. Synthesis of novel fluorogenic α -Fmoc lysine derivatives as potential tools for imaging cells. //J. Fluorescence, 2004, vol. 14, № 6, p. 671-675
288. Berthelov T., Talbot J.-C., Lain G. et al. Synthesis of N^{ϵ} -(7-diethyl-aminocoumarin-3-carboxyl)- and N^{ϵ} -(7-methoxycoumarin-3-carboxyl)- α -Fmoc lysine as tools for protease cleavage detection by fluorescence. // J. Peptide Sci., 2005, vol. 11, № 3, p. 153-160
289. Creaven B.S., Egan D.A., Kavanagh K. et al. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of a series of substituted coumarin-3-carboxylato-silver (I) complexes. // Inorg. Chem. Acta, 2006, vol. 359, № 12, p. 3976-3984
290. Felorzabihi N., Haley J.C., Bardajee G.R. et al. Systematic study of the fluorescence decays of aminocoumarin dyes in polymer matrices. // J. Pol. Sci. B , 2007, vol. 45, № 17 , p. 2333-2343
291. Haugland R.P. Molecular probes. Handbook of fluorescence probes and research chemicals. //Eugene: Molecular probes, Inc., 1989, 235pp.

292. Webb M.R., Corrie J.E.T. Fluorescence coumarin-labeled nucleotides to measure ADP release from actomyosin. // *Biophys. J.*, 2001, vol. 81, № 3, p. 1562-1569.
293. Kojima K., Kitada S., Ogishima T. et al. A proposed common structure of substrates bound to mitochondrial processing peptidase.// *J. Biol. Chem.*, 2001, vol. 276, № 3, p. 2115-2121
294. Poole L.B., Zeng B.B., Knaggs S.A. et. Al. Synthesis of chemical probes to map sulfenic acid modifications on proteins.// *Bioconjug. Chem.*, 2005, vol. 16, № 6, p. 1624-1628.
295. Yu T., Zhang P., Zhac Y. et al. Synthesis, characterization and high-efficiency blue electroluminescence based on coumarin derivatitives of 7-diethylaminocoumarin-3-carboxamide.// *Org. Electronics*, 2009, vol. 10, № 3, p. 653-660.
296. Lo L.-C., Liao Y.-C., kuo C.-H., Chen C.-T. A novel coumarin-type derivatizing reagent of alcohols : application in the CD exciton chirality method for microscale structural determination.// *Org.Lett.*, 2000, vol. 2, № 5, p. 683-685.
297. Ma Y., Luo W., Quinn P.J. et. al. Design, synthesis, physicochemical properties, and evaluation of novel iron chelates with fluorescencent sensors.//*J. Med. Chem.*, 2004, vol.47, № 25,p. 6349-6362.
298. Maton L., Taziaux D., Soumillion J.-P. et al. About the use of an amide groupe as a linker in fluoroioophores: competition between linker and ionophore acting as chelating groups.// *J. Mater. Chem.*, 2005, vol. 15, № 27-28, p. 2928-2937.
299. Santos H.M., Pedras B., Tamayc A. et al. New chemosensors based on thiamacrocycle –containing coumarin-343 fluoroionophor : X-ray structures and previous results on the effect of cation binding on the photophysical properties.// *Inorg. Chem. Commmun.*, 2009, vol. 12, № 11, p. 1128-1134.
300. Lis S., Staninski K., Grzyb T. Electrochemiluminescence study of europium (III) complex with coumarin-3-carboxylic acid.//*Int. J. Photoenergy*, 2008, vol. 10, article ID13702(6 pp.).
301. Mizoguchi Y., Fujihara S. Fabrication and dye-sensitized solar cell performance of nanostructured NiO/Coumarin 343 photocathodes.// *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008, vol.11 № 8, p. K78-K80.
302. Adronov A., Robello D.R., frechet J.M.J. et al. Light harvesting and energy transfer within coumarin-labeled polymers. //*J. Polymer Sci. A.*, 2001, vol. 39, № 9, p. 1366-1373
303. Wachtveitl J., Huber R., Spoerlein S. et al. Ultrafast photoinduced electron transfer in coumarin 343 sensitized TiO₂-colloidal solution.//*Int. J. Photoenergy*,1999, vol. 1, p. 153-156
304. Pant D., Le Guennec M., Illien B., Girault H.H. The pH dependent adsorption of Coumarin 343 at the waterf dichloroethane interface.// *Phys Chem Chem Phys.*, 2004, vol. 6, № 12, p. 3140-3146.
305. Pant D.,joshi S., Girault H.H., Surface second harmonic generation from coumarin 343 dye-attached TiO₂ nanoparticles at liquid - liquid interface./ *J. Nanopart. Res.*, 2011, vol.14, № 12, p. 7057-7064.
306. Wu W., Cao Z., Zhao Y. Theoretical studies on absorption,emission, and resonance Raman spectra of coumarin 343 isomers.// *J. Chem. Phys.*, 2012, vol. 136, article 114305.

307. Chatterjee A., Maity B., Seth D. The photophysics of 7-(N,N -7-diethylamino)coumarin-3-carboxylic acid in water/AOT/isooctane reverse micelles : an excitation wavelength dependent study. // *PhysChemChemPhys.*, 2013, vol. 15, № 6, p. 1894-1906
308. Thati B., Noble A., Creaven B.S. et al. *In vitro* antitumour and cyto-selective effects of coumarin-3- carboxylic acid and three of its hydroxylated derivatives, along with their silver-based complexes, using human epithelial carcinoma cell lines. // *Cancer Lett.*, 2007, vol. 248, № 2, p. 321-331.
309. Irvine M.W., Costa B.M., Volianskis A. et al. Coumarin -3- carboxylic acid derivatives as potentiators and inhibitors of recombinant and native N- methyl-d-aspartate receptors.// *Neurochem. Intern.*, 2012, vol. 61, № 4, p. 593-600.
310. Song A., Wang X., Lam K.S. A convenient synthesis of coumarin-3-carboxylic acid via Knoevenagel condensation of Meldrum`s acid with ortho-hydroxyaryl aldehydes or ketones.// *Tetrahedron Lett.*, 2003, vol. 44, № 9, p. 1755-1758
311. Shaabant A., Ghadari R., Rahmati A. et al. Coumarin synthesis via Knoevenagel condensation reaction in 1,1,3,3- N,N,N',N`,- tetramethyl-guanidinium trifluoroacetate ionic liquid. // *J. Iran. Chem. Soc.*, 2009, vol. 6, № 4, p. 710-714
312. Karami B., Farahi M., Khodabakhshi S. Rapid synthesis of novel and know coumarin-3-carboxylic acid using stannous chloride dihydrate under solvent-free conditions. // *Helv. Chim. Acta*, 2012, vol. 25, № 3, p. 455-460
313. Sharma D., Kumar S., Makrandi J.K. Water mediated green synthesis of coumarin-3-carboxylic acid under microwave irradiation condition. // *Chem. Sci. Trans.*, 2013, vol. 2, № 2, p. 403-406.
314. Ткач И.И., Резниченко А.В., Лукьянец Е.А. Реакция 4-диэтиламиносалицилового альдегида с малононитрилом. // *Хим. гетероцикл.соед.*, 1992, № 8, с. 1043-1052.
315. Van Gompel J., Schuster G.B. Chemiluminescence of organic peroxides : intramolecular electron-exchange luminescence from a secondary perester. // *J. Org. Chem.*, 1987, vol. 52, № 8, p.1465-1468.
316. Fox J.L., Chen C.H. Benzopyrano [6,7,8- ij]quinolizine-II-one lasing dyes and intermediates for their preparation. // *US Pat. 4 736 032, Cl.546/66 (1985).*
317. Armstrong V., Soto O., Valderrama J.A. et al. Synthesis of 3-carboxycoumarins from o – methoxybenzylidene Meldrum`s acid. // *Synth. Commun.*, 1988, vol. 18, № 7, p. 717-725
318. Широкова Е.А., Сегаль Г.М., Торгов И.В. Применение кислоты Мельдрума в синтезе низкомолекулярных биорегулянтов. 3. Синтез кумарин-3-карбоновых кислот и их производных. // *Биоорг. химия*, т. 14, № 2, с. 236-242.
319. Knoevenagel E. condensation von malonsaeuren unther dem einfluss von Ammoniak und organischen Aminen. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1898, vol. 31, № 31, p. 2596-26

320. Berhenke L.F., Monroe E., Britton E.C. Preparing of coumarin-3-carboxylic acid. // US Pat. 233 569, Cl. 549-287, 3pp.(1944).
321. Jones G. Organic reactions. Wiley : N. Y., 1967, vol. 15, p.204-599
322. Абышев А.З., Бродский И.В., Денисенко П.П. Синтез и фармако-логия мономерных кумаринов и их сополимеров. // Хим. фарм. ж., 1977, № 3, с. 42-48.
323. Chen J., Liu W., Ma J. et al. Synthesis and properties of fluorescence dyes: tetracyclic pyrazolo[3,4- b]pyridine-based coumarin chromophores with intramolecular charge transfer character. // J. Org. Chem., 2012, vol. 77, № 7, p. 3475-3482
324. Sanap K.K., Samant S.D. Regiospecific normal Diels-Alder reactions of trans-1,2-biscoumarinylethenes. // Synlett., 2012, vol. 23, № 15, p. 2182-2194
325. Sanap K.K., Samant S.D. Synthesis of coumarin based fluorescent compounds. // Tetrahedron Lett., 2012, vol. 53, № 40, p. 5407-5410.
326. Tsai T.-W., Wang E.-C. A new synthesis of angelicin from 7-hydroxycoumarin via C-propenation-O-vinylation and ring-closing metathesis.// J.Chin.Chem. Soc., 2004, vol. 51, № 5A, p.1019-1023.
327. Maucher A., von Angerer E. Antitumor activity of coumarin and 7-hydroxycoumarin against 7,12-dimethylbenz[a]anthracene-induced rat mammary carcinomas. // J. Cancer Res. Clin. Oncol., 1994, vol. 120, № 8, p. 502-504.
328. Matsubara T., Otsubo S., Yoshihara E. Biotransformation of coumarin derivatives. 2. Oxidative metabolism of 7-alkoxycoumarin by microsomal enzymes and a simple assay procedure for 7-alkoxycoumarin O-dealkylase. // Jap. J. Pharmacol., 1983, vol. 33, № 1, p. 41-56
329. Reen R.K., Ramakanth S., Wiebel M.P. et al. Dealkylation of 7-methoxy-coumarin as assay for measuring constitutive and Phenobarbital-inducible cytochrome P450s. // Anal.Biochem., 1991, vol. 194, № 2, p. 243-249
330. Wells G., Suggitt M., Coffils M. et al. Fluorescent 7-diethylaminocoumarin pyrrolbenzodiazepine conjugates : Synthesis, DNA interaction cytotoxicity and differential cellular localization. // Bioorg. Med. Chem. Lett., 2008, vol. 18, № 6, p. 2147-2151
331. Baba K., Matsuyama Y., Ishida T. et al. Studies on coumarins from the root of *Angelica pubescens* Maxim. V. Stereochemistry of angelols AH. // Chem. Pharm. Bull., 1982, vol. 30, № 6, p. 2036-2044.
332. Murray R.D.H. The natural occurring coumarins. / Vienna : Springer Verlag, 2002, 619 pp
333. Горохин С.К., Кирпиченок М.А., Ключев Н.А. и др. Масс-спектрометрическое изучение замещенных 7-диэтиламинокумаринов. // Изв. ТСХА, 1986, вып. 4, с. 151-157.
334. Карандашева Л.А., Паталаха Н.С., Курапов П.Б. и др. Спектрально-люминесцентные свойства 7-аминокумаринов. // Изв. ТСХА, 1988. вып. 1, с. 188-191.
335. Barooah N., Mohanty J., Pal H. et al. Non-covalent interactions of coumarin dyes with cucurbit

- [7]uril macrocycle modulation of ICT to TICT state conversion. // *Org. Biomol. Chem.*, 2012, vol. 10, № 26, p. 5055-5062.
336. Комлев И.В., Тавризова М.А., Хролова О.Р., Михайлова Т.А. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства гидразонов 3-формил- и 3-ацетил-7-диэтиламинокумаринов. // *Ж. общ. химии*, 1985, т. 55, вып. 4, с. 888-892.
337. Ray D., Bharadway P.K. A coumarin-derived fluorescence probe selective for magnesium. // *Inorg. Chem.*, 2008, vol. 47, № 7, p. 2252-2254.
338. Ishii H., Ishihawa T., Wada H. et al. Synthetic studies of naturally occurring coumarins. II. Synthesis of 6,7-dimethoxy- and 7,8-dimethoxy-5-[(E)-3-oxo-1-butenyl]coumarins. // *Chem. Pharm. Bull.*, 1992, vol. 40, № 10, p. 2614-2619.
339. Feuster E.K., Glass T.E. Detection of amines and unprotected amino acids in aqueous conditions by formation of highly fluorescent iminium ions. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, № 52, p. 16174-16175.
340. Lemieux G.A., de Graffenried C.L., Bertozzi C.L. A fluorogenic dye activated by the Staudinger ligation. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, № 16, p. 4708-4709.
341. Pochet L., Doucet C., Dive G. et al. Coumarinic derivatives as mechanism-based inhibition of alpha-chymotrypsin and human leucocyte elastase. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2000, vol. 8, № 6, p. 1489-1501.
342. Alvim J., Dias R.L.A., Castilho M.S. et al. Preparation and evaluation of a coumarin library towards the inhibitory activity of the enzyme gGAPDH from *Trypanosoma cruzi*. // *J. Braz. Chem. Soc.*, 2005, vol. 16, № 4, p. 763-773.
343. Mangana-Vergara N.E., Martinez-Martinez F.J., Padilla-Martinez I.I. et al. N-Cyclohexyl-2-oxo-2H-1-benzopyran-3-carboxamide. // *Acta Cryst. E*, 2004, vol. 60E, № 12, p. 2396-2308.
344. Garcia-Baez E.V., Martinez-Martinez F.J., Hoepfl H. et al. π -Stacking interactions and C-H-X (X=O, Ar) hydrogen bonding as directing features of the supramolecular self-association on 3-carboxy- and 3-amidocoumarin derivatives. // *Cryst. Growth Des.*, 2003, vol. 3, № 1, p. 35-45.
345. Gilat S.L., Adronov A., Frechet J.M.J. Modular approach to the accelerated convergent growth of laser dye-labeled poly(aryl ether)dendrimers using a novel hypermonomer. // *J. Org. Chem.*, 1999, vol. 64, № 20, p. 7474-7484.
346. Takadate A., Yagashiro I., Irikura M. et al. (7-Methoxycoumarin-3-carbonyl)- and 3-(7-dimethylaminocoumarin-3-carbonyl)-2-oxazolones as new fluorescent labeling reagents for high-performance liquid chromatography. // *Chem. Pharm. Bull.*, 1989, vol. 37, № 2, p. 373-376.
347. Yu T., Zhang P., Zhao Y. et al. Synthesis characterization and high-efficiency blue electroluminescence based on coumarin derivatives of 7-diethylaminocoumarin-3-carboxamide. // *Org. Electronics*, 2009, vol. 10, № 4, p. 653-660.

348. Gustafson T.P., Metzger G.A., Kutateladze A.G. Photochemically amplified detection of molecular recognition events :an ultra-sensitive fluorescence turn-off binding assay. // *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, № 13, p. 4752-4755.
349. Yao C.-F., Zeng H.P. Synthesis and spectroscopic study of coumarin derivatives. // *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2011, vol. 27, № 4, p.599-603.
350. Duarte F.J., Liao L.S., Vaeth K.M. et al. Widely tunable green laser emission using the coumarin 545 tetramethyl dye as the gain medium. // *J. Opt A: Pure Appl. Opt*, 2006, vol. 8, № 2, p. 172-174.
351. Duarte F.J. Coherent electrically excited organic semiconductors coherent or laser emission? // *Appl. Phys. B, Laser Optics*, 2008, vol. 90, № 1, p. 101-108.
352. Cheng J.-A, Chang C.-P., Chen C.H. High fluorescent quantum efficiency of copolymers containing coumarin - 6 at the side chain. // *J. Polymer Res.*, 2005, vol. 12, № 1, p. 53-59.
353. Lee M.-T., Yen C.-K., Yang W.-P. et al. Efficient green coumarin dopants for organic light-emitting devices. // *Org. Lett.*, 2004, vol. 6, № 8, p. 1241-1244.
354. Chen C.H., Tang C.W., Shi J., Klubek K.P. Green organic electroluminescent devices. /US Pat. 6 020 078, Cl. H05B 33/14,2000; Google Patent Search, file-on-line.
355. Kiyohara S., Fujiwara M., Mitsubayashi F. et al. Organic light-emitting microdevices fabricated by nanoimprinting technology using diamond molds // *Jap. J. Appl. Phys.*, 2005,vol. 44, № 6, p. 3686-3690.
356. Wagner B.D. The use of coumarins as environmentally-sensitive fluorescent probes of heterogeneous including systems. // *Molecules*, 2009, vol. 14, № 1, p. 210-237.
357. Inokuchi Y., Hironaka K.L., Fujisawa T. et al. Physicochemical properties affecting retinal drug coumarin 6 delivery from nanocarrier systems via eyedrop administration. // *Invest. Ophthalm. Visual Sci.*, 2010, vol. 51, № 6, p. 3162-3170.
358. Mayr T., Borisov S.M., Abel T. et al. Light harvesting as a simple and versatile way to enhance brightness of luminescent sensor. // *Anal. Chem.*, 2009, vol. 81, № 15, p. 6541-6545.
359. Makwana P.K., Jethva P.N., Roy I. Coumarin 6 and 1,6-diphenyl-1,3,5-hexatriene (DPH) as fluorescent probes to monitor protein aggregation. // *Analyst*, 2011, vol. 136, № 10, p. 2161-2167.
360. Alavez S., Vantipalli M.C., Zucker D.J.S. et al. Amyloid-binding compounds maintain protein homeostasis during ageing and extend lifespan. // *Nature*, 2011, vol. 472, № 7342, p. 226-229.
361. Sato K. Yellow coumarin dyes. / *Jap. Pat Appl.* 73-80122, 1973; *Chem. Abstr.*, 1973, vol. 80, ref. 84703u.
362. Chao R.Y., Ding M.-F., Chen J.-Y. et al. Preparation and characterization of substituted 3-benzothiazol-2-ylcoumarins. // *J. Chin. Chem. Soc.*, 2010, vol. 57, № 2, p. 213- 221.
363. Taniguchi Y., Koyama T., Adachi C. et al. 4-Cyanocoumarin derivatives and uses thereof. / US Pat. 7 375 225, Cl. 546/71, 2008; Google Patent Search, file-on-line.

364. Li S., Gao Y. Series of coumarin laser dyes. // *Кехуе Tongbao (Sci. Bulletin)*, 1988, vol. 13, № 19. p. 1617-1623; *Chem. Abstr.*, 1988, vol. 111, ref. 136000t.
365. Комлев И. В., Пономарева О. В., Тавризова М. А., Петухов В. А., Белов С. П., Нифантьев Э. Е. (2-Бензотиазолил)кумарины: новый эффективный одnoreакторный способ получения в трехкомпонентной системе. // *Сб. науч. тр. XXII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине»*. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2011, т. 22, с. 141-145.
366. Lee D.-N., Kim D. Y., Ghil S. H. et. al. Coumarin-benzothiazoline conjugate as a fluorescence turn-on probe for reactive oxygen species and its cellular expression. // *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2011, vol. 32, № 8, p. 3109-3112.
367. Min M., Kim B., Hong S. Direct C-H cross-coupling approach to heteroaryl coumarins. // *Org. Biomol. Chem.*, 2012, vol. 10, № 13, p. 2692-2698.
368. Koelsch C. F. Bromination of 3-acetocoumarin. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, vol. 72, № 7, p. 2993-2995.
369. Zhuravel I. O., Kovalenko S. M., Vlasov S. V. et. al. Solution phase synthesis of a combinatorial library of 3-[4(coumarin-3-yl)-1,3-thiazol-2-ylcarbamoyl]-propanoic acid amides. // *Molecules*, 2005, vol. 10, № 2, p. 444-456.
370. Kini D., Ghate M. Synthesis and oral hypoglycemic activity of 3-[5'-methyl-2'-aryl-3'-(thiazol-2''-ylamino)thiazolidin-4'-one]coumarin derivatives. // *E-J. Chem.*, 2011, vol. 8, № 1, p. 386-390.
371. Menta E., Da Re G., Grugni M. Derivatives of chromen-2-one as inhibitors of vegf production in mammalian cells. // *US Pat. Appl.*, 2006/0122387, Cl. 544-60, 69 pp., 2006.
372. Osman H., Arshad A., Lam C. K. et. al. Microwave-assisted synthesis and antioxidant properties of hydrazinyl coumarin derivatives. // *Chem. Centr. J.*, 2012, vol. 6, № 1 (10 pp.).
373. Siddiqui N., Arshad M. F., Khan S. A. Synthesis of some new coumarin incorporated thiazolyl semicarbazones as anticonvulsants. // *Acta Polon. Pharm.-Drug Res.*, 2009, vol. 66, № 2, p. 161-167.
374. Fulaktakidou K., Hadjipavlou-Litina D., Litinas K. et. al. Natural and synthetic coumarin derivatives with anti-inflammatory/antioxidant activities. // *Curr. Pharm. Des.*, 2004, vol. 10, № 30, p. 3813-3833.
375. Nakasugi N., Matsumoto Y. Photocurable fixture for orthopedic surgery. // *US Pat.* 8 030 227, Cl. 442/104, 24 p., 2011.
376. Кузів Я. Б., Ищенко В. В., Хиля В. П. и др. Синтез реагентов на основе 7-замещенных 3-тиазолилкумаринов для ковалентной метки олигонуклеотидов. // *Ukr. Bioorg. Acta*, 2008, т. 6, № 1, с. 3-12.
377. Czerney P., Hartmann H. 3- α -Bromoacetyl coumarins as synthones for heterocyclic substituted coumarins. // *J. Prakt. Chem.*, 1983, vol. 325, № 4, p. 551-560.

378. Белоконь Я. В., Коваленко С. Н., Силян А. В. и др. Ансамбли циклов с кумариновым звеном. 1. Синтез 3-(2-R-тиазол-4-ил)- и 3-(4-R-тиазол-2-ил)кумаринов. // Хим. гетероцикл. соед., 1997, т. 33, № 10, с. 1345-1355.
379. Дорошенко А. О., Посохов Е. А., Белоконь А.В. и др. Ансамбли циклов с кумариновым звеном. 2. Спектрально-люминесцентные свойства и спин-орбитальное взаимодействие в молекулах 3-(2-R-тиазол-4-ил)- и 3-(4-R-тиазол-2-ил)кумаринов. // Хим. гетероцикл. соед., 1997, т. 33, № 10, с. 1356-1363.
380. Kopylova T. N., Samsonova L. G., Gadirov R. M. et. al. The nature of photoprocesses in the new 7-hydroxycoumarins. // Proc. SPIE-Soc. Photo-Instr. Eng., 2007, vol. 6938, article 693806, 6 pages.
381. Suzuki K., Ubukata T., Yokoyama Y. Dual-mode fluorescence switching of photochromic bisthiazolylcoumarins. // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2012, vol. 48, № 5, p. 765-767.
382. Fletcher A. N., Bliss J. M., Kauffman J. M. Lasing and fluorescent characteristic of nine, new, flash-lamp pumpable, coumarin dyes in ethanol and ethanol : water. // Opt. Commun., 1938, vol. 47, № 1, p. 57-61.
383. Park S.-Y., Ebihara M., Kubota Y. et. al. The relationship between solid-state fluorescence intensity and molecular packing of coumarin dyes. // Dyes Pigments, 2009, vol. 82, № 3, p. 258-267.
384. Clancy S. O., Padmaperuma A. B., Harper A. W. Energy transfer studies of polyphenylene-type polymers to a series of dyes. // MRS Proc., 2003, vol. 771, p. 71-76.
385. Chen J., Mizuno H., Kawano H. et. al. Two-photon pumping of random by picosecond and nanosecond lasers. // Appl. Phys. B, 2006, vol. 85B, № 1, p. 45-48.
386. Lopez-Avila V., Yefchak G. Mass-spectral fragmentation studies of coumarin-type compounds using GC high resolution MS. // Open Anal. Chem. J., 2011, vol. 5, № 1, p. 27-36.
387. Hammond P. R., Schimitschek E. J., Trias J. A. 7-Anino coumarin dyes for flash-lamp-pumped dye lasers. // US Pat. 4 051 062, Cl. 252/301.17, 3 pp., 1977.
388. Rampal J. B., Berlin K. D., Pantaleo N. S. et. al. Carbon-phosphorus heterocycles. Synthesis of phosphorus-containing cannabinoid precursors and a single-crystal analysis of 1,2,3,4-tetrahydro-10-hydroxy-8-n-pentyl-5H-phosphorino[3,4-c][1]benzopyran-5-one 3-oxide. // J. Am. Chem. Soc., 1981, vol. 103, № 8, p. 2032-2036.
389. Steinfuerer T., Hantschmann A., Pietsch M. et. al. Heterocyclisch [c]-annelierte Coumarine aus 4-Azido-3-cumarincarbaldehyden. // Liebigs Ann. Chemie, 1992, № 1, p. 23-28.
390. Scimitschek E. J., Trias J. A., Hammond P. R. et. al. Laser performance and stability of fluorinated coumarin dyes. // Optics Commun., 1974, vol. 11, № 4, p. 3452-355.
391. Schimitschek E. J., Trias J. A., Celto J. E. Lasing dyes. // US Pat. 3 891 569, Cl. 252/301.2, 4 pp., 1975.

392. Hammond P. R., Fletcher A. N., Henry R. A. et. al. Search for efficient, near CN lasing dyes. // *Appl. Physics*, 1975, vol. 8, № 4, p. 315-318.
393. Atkins R.L., Bliss D.E. Substituted coumarins and azacoumarins. Synthesis and fluorescent properties. // *J. Org. Chem.*, 1978, vol. 43, № 10, p. 1975-1980.
394. Jones G., Jackson W. R., Kanoktanaporn S. Solvent effects on photophysical parameters for coumarin laser dyes. // *Optic Commun.*, 1980, vol. 33, № 3, p. 315-320.
395. Ягупольский Л. М., Ильченко А. Я., Гандельсман Л. З. Фторсодержащие красители. // *Усп. химии*, 1983, т. 52, № 10, с. 1732-1759.
396. Fletcher A. N., Pietrak M. E., Bliss D. E. Laser dye stability, part 11. The fluorinated azacoumarin dyes. // *Appl. Phys. B*, 1987, vol. 42, № 1, p. 79-83.
397. Васильева Н. Ю., Соколова И. В., Копылова Т. Н. и др. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства азакумаринов. // *Изв. Вузов, физика*, 1998, т. 31, № 9, с. 98-99.
398. Возный Я. В., Каличева И. С., Галоян А. А. Синтез гликозидов 4-трифторметил-умбеллиферона. // *Биоорг. химия*, 1989, т. 15, № 8, с. 1107-1112.
399. Matsui M., Shibata K., Muramatsu H. et. al. Synthesis, fluorescence, and photostabilites of 3-(perfluoroalkyl)coumarins. // *Chem. Ber.*, 1992, vol. 125, № 2, p. 467-471.
400. Sun W.-G., Gee K. R., Haugland R.P. Synthesis of novel fluorinated coumarins: excellent UV-light excitable fluorescent dyes. // *Biorg. Med. Chem. Lett.*, 1998, vol. 8, № 22, p. 3107-3110.
401. Moog R. S., Davis W. W., Ostrowski S. G. et. al. Solvent effects on electronic transition in several coumarins. // *Chem. Phys. Lett.*, 1999, vol. 299, №№ 3,4, p. 265-271.
402. Matsui M. Functionality of fluorine-containing dyes. // *J. Fluorine Chem.*, 1999, vol. 96, № 1, p. 65-69.
403. Sekar N. Fluorine containing colorants-dichroic and NLOphoric. // *Colourage*, 2009, vol. 56, № 6, p. 54-61.
404. Chen X-B., Xi H.-T., Sun X.-Q. et. al. Synthesis and fluorescent probes of a coumarin-based piperazine containing fluorine. // *Chin. J. Org. Chem.*, 2011, vol. 31, № 4, p. 544-547.
405. Huber A., Behnke T., Wuerth C. et. al. Spectroscopic characterization of coumarin-stained beads: quantification of the number of fluorophores per particle with solid-state ¹⁹F-NMR and measurement of absolute fluorescence quantum yields. // *Anal. Chem.*, 2012, vol. 8, № 8, p. 3654-3661.
406. Filler R., Kobayashi Y., Yagupolskii L. Organofluorine compounds in medical chemistry and biomedical applications. Amsterdam : Elsevier, 1993, 381 p.
407. Kalkhambkar R. G., Kulkarni G. M., Kamanovalli C. M. et. al. Synthesis and biological activities of some new fluorinated coumarins and 1-azacoumarins. // *Eur. J. Med. Chem.*, 2008, vol. 43, № 10, p. 2178-2188.

408. Sahoo S. S., Shukla S., Nandy S. et. al. Synthesis of novel coumarin derivatives and its biological evaluation. // *Eur. J. Exp. Biol.*, 2012, vol. 2, № 4, p. 899-908.
409. Nikhil B., Shikha B., Anil P. et. al. Diverse pharmacological activities of 3-substituted coumarins: a review. // *Intern. Res. J. Pharm.*, 2012, vol. 3, № 7, p. 24-29.
410. Monga P. K., Sharma D., Dubey A. Comparative study of microwave and conventional synthesis and pharmacological activity of coumarins. // *J. Chem. Res.*, 2012, vol. 4, № 1, p. 822-850.
411. Sindhu R., Tiwari A. K., Mishra L. C. et. al. Spectroscopic interaction of a coumarin derivatives with bovine serum albumin. // *Cancer Biother. Radiopharm.*, 2012, vol. 27, № 7, p. 452-456.
412. Yegorov A. M., Markaryan A. N., Vozniy Y. V. et. al. 4-trifluoromethyl-umbelliferyl- β -D-galactopyranoside: its synthesis and application as the fluorogenic substrate of β -galactosidase *E. coli* for screening monoclonal antibodies by immunosorbent Elisa. // *Anal. Lett.*, 1988, vol. 21, № 2, p. 193-209.
413. Bissell E.R., Mitchell A.R., Smith R.E. Synthesis and chemistry of 7-amino-4-(trifluoromethyl)coumarin and its amino acid peptide derivatives. // *J. Org. Chem.*, 1980, vol. 45, № 12, p. 2283-2287.
414. Cohen J. D., Thomas S., Ting A. Y. Structure-guided engineering of a Pacific Blue fluorophore ligase for specific protein imaging in living cells. // *Biochemistry*, 2011, vol. 50, № 38, p. 8221-8225.
415. Ягупольский Л. М. Ароматические и гетероциклические соединения с фторсодержащими заместителями. // Киев: Наукова думка, 1988, 320 с.
416. Фурин Г. Г. Фторсодержащие гетероциклические соединения. // Новосибирск: Наука, 2001, 304 с.
417. Bayer V., Pastor R., Cambon A. Synthese et etude spectrale de F-alkyl-4-coumarines. // *J. Fluorine Chem.*, 1982, vol. 20, № 2, p. 187-202.
418. Bose D. S., Rudradas A. P., Babu M. H. The indium (III) chloride-catalyzed von Pechmann reaction: a simple and effective procedure for the synthesis of 4-substituted coumarins. // *Tetrahedron Lett.*, 2002, vol. 43, № 50, p. 9195-9197.
419. Chizhov D. L., Sosnovskikh V. Y., Pryadeina M. V. et. al. The first synthesis of 4-unsubstituted 3-(trifluoroacetyl)coumarins by the Knoevenagel condensation of salicylaldehydes with ethyl trifluoroacetate followed by chromene-coumarin recyclization. // *Synlett*, 2008, vol. 19, № 2, p. 281-285.
420. Возный Я. В., Декаприлевич М.О., Юфит Д.С. и др. Синтез производных 4-трифторметил-7-гидроксикумарина. Структура 3-циано-4-трифторметил-7-ацетоксикумарина. // *Изв. РАН, сер. хим.*, 1992, № 6, с. 1371-1375.

421. Holling D., Sandford G., Batsanov A. S. et. al. Direct fluorination of coumarin, 6-methylcoumarin and 7-alkyloxy coumarins. // *J. Fluorine Chem.*, 2005, vol. 126, №№ 9-10, p. 1377-1383.
422. Huang B., Liu J., Huang W. Direct perfluoroalkylation of coumarins by perfluoroalkyl iodides in the presence of sodium hydroxymethanesulfinate (rongalite). // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1990, № 24, p. 1781-1782.
423. Huang B.-N., Liu J.-T., Huang W.-Y. Studies on sulfinatodehalogenation. Part 30. Synthesis of 3-perfluoroalkylated coumarins, thiocoumarins and 2-quinolones by direct perfluoroalkylation with perfluoroalkyl iodides and sodium hydroxymethanesulfinate. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1994, № 1, p. 101-104.
424. Zhang C.-P., Chen Q.-Y., Guo Y. et. al. Progress in fluoroalkylation of organic compounds via sulfinatodehalogenation initiation system. // *Chem. Soc. Rev.*, 2012, vol. 41, № 12, p. 4536-4559.
425. Грандберг И. И., Денисов Л. К., Мельникова Л. М. и др. Синтез и генерационные характеристики ряда 7-аминокумаринов. // *Изв. ТСХА*, 1984, вып. 4, с. 149-152.
426. Frere S., Thiery V., Besson T. Microwave acceleration of the Pechmann reaction on graphite/montmorillonite K10 : application to the preparation of 4-substituted 7-aminocoumarins. // *Tetrahedron Lett.*, 2001, vol. 42, № 15, p.2791-2794.
427. Karimi B., Zareyee D. Design of a highly efficient and water-tolerant sulfonic acid nanoreactor based on tunable ordered porous silica for the von Pechmann reaction. // *Org. Lett.*, 2008, vol. 10, № 18, p. 3982-3992.
428. Mandhane P. G., Joshi R. S., Ghawalkar A. R. et. al. Ammonium metavanadate: a mild and efficient catalyst for the synthesis of coumarins. // *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2009, vol. 30, № 12, p. 2969-2972.
429. Niralwad K. S., Shingate B. B., Shingare M. S. Microwave-induced one-pot synthesis of coumarins using potassium dihydrogen phosphate as a catalyst under solvent-free condition. // *J. Korean Chem. Soc.*, 2011, vol. 55, № 3, p. 486-489.
430. Montazeri N., Khaksar S., Nazari A. et. al. Pentafluorophenylammonium triflate: an efficient, metal-free and reusable catalyst for the von Pechmann reaction. // *J. Fluorine Chem.*, 2011, vol. 132, № 7, p. 450-452.
431. Umemoto H., Kitao T., Konishi K. Fluorescent whitening agents for synthetic fibers. XIII. Fluorescence of some coumarins as whitening agents. // *Kogyo Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.)*, 1970, vol. 73, № 6, p. 1146-1151; *Chem. Abstr.*, 1970, vol. 73, № 26, p. 47, ref. 131949w.
432. Шиян С. Д., Насонов В. В., Бовин Н. В. и др. Молекулярны формы α_1 -кислого гликопротеина сыворотки крови человека. Различия в содержании ди-, три- и тетраантенных N-углеводных цепей. // *Биоорг. химия*, 1991, т. 17, № 5, с. 663-670.

433. Shiyani S.D., Bovin N.V. Carbohydrate composition and immunomodulatory activity of different glycoforms of α_1 -acid glycoprotein. // *Glycoconj. J.*, 1997, vol. 14, № 5, p. 631-638.
434. Шиян С. Д., Зуева В.С., Насонов В.В. и др. Сиалилирование N-углеводных цепей гликопротеинов с помощью иммобилизованной транссиалидазы *Trypanosoma cruzi*. // *Биоорг. химия*, 2004, т. 30, № 4, с. 400-408.
435. Bugaut A., Estradier F. Hydroxy 3,4-dihydro-2H-1,4-benzoxazines and benzthiazines. // *US Pat.* 3 817 995, Cl. 260/244R, 4pp. (1970); *Chem. Abstr.*, 1970, vol. 73, № 8, p. 58, ref. 36576p.
436. Becker K.H., Boltze K.H., Dell H.D. et al. Coronary dilatin [N-(4-methyl-3-(2-morpholinoethyl)-2-oxo-2H-1-benzopyran-7-yl)-4-morpholine-carboxamide. // *German Pat. Appl.* 2 035 536, Cl. C07D, A61k, 10 pp. (1972); *Chem. Abstr.*, 1972, vol. 76, № 21, p. 499, ref. 127000z.
437. Bergman E. Decarboxylation of perfluoroacid esters. // *J. Org. Chem.*, 1958, vol. 23, № 3, p. 476-477.
438. Burdon J., McLoudhlin V.C.R. The sodium-promoted Claisen ester condensation of ethyl perfluoroalkancarboxylates. // *Tetrahedron*, 1964, vol. 20, № 10, p. 2163-2166.
439. McBee E. T., Pierce O. R., Kilbourne H. W., Wilson E. R. The preparation and reactions of fluorine-containing acetoacetic esters. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, № 13, p. 3152-3153
440. Кнунянц И. Л., Челинцев Г.В., Осетрова Е.Д. Новый синтез ацетилпропилового спирта. // *Докл. АН СССР*, 1934, т. 1, № 6, с. 312-314.
441. Летунова А. Б., Шапс И. А., Насырова Л. М. Получение γ -ацетопропилового спирта из γ -бутиролактона. // *Хим. – фарм. ж.*, 1977, т. 11, № 12, с. 121-123; *Chem. Abstr.*, 1978, vol. 88, № 13, p. 469, ref. 89041b.
442. Vitali T., Plazzi V., Bordini F. et al. Studies on N-alkyl-2-(5-methyl-4-imidazolyl)ethylamines. Synthesis and effect on gastric secretion. // *Farmaco Ed. Sci.*, 1979, vol. 34, № 1, p. 41-51; *Chem. Abstr.*, 1979, vol. 90, № 15, p. 29, ref. 114931t.
443. Archer S., Perianayagam C. An attempt to apply letha synthesis to the design of chemotherapeutic agents. Fluorinated 5 β -(hydroxyethyl)-4-methylthiazole. // *J. Med. Chem.*, 1979, vol. 22, № 3, p. 306-309.
444. Бутова Т.Д., Чумаченко Т.К., Манаева Т.И., Тавризова М.А., Резниченко А.В., Комлев И.В. Способ получения α -трифторацетил- γ -бутиролактона. // *Авт. свид. СССР* 1 773 912, Кл. C07D 07/32, 4 с.; *Бюлл.* 1992, № 41.
445. Соколов А.В., Кирпиченок М.А., Паталаха Н.С. и др. Синтез, спектрально-люминесцентные свойства и кислотно-основные характеристики 3-аминометил-7-диалкиламинокумаринов. // *Хим. гетероцикл. соед.*, 1991, № 11, с. 1494-1501.
446. Kocaokutgen H., Heren Z. Thermal behaviour of some azo dyes containing sterically hindered groups. // *Turk. J. Chem.*, 1998, vol. 22, № 4, p. 403-408.

447. Chen C.H., Tang C.W., Shi J., Klubek K.P. Recent developments in the synthesis of red dopants for Alq₃ hosted electroluminescence. // *Thin Solid Films*, 2000, vol. 363, №№ 1,2, p. 321-327.
448. Yao Y.-S., Zhou Q.-X., Wang X.-S. et al. A DCM-type red-fluorescent dopant for high-performance organic electroluminescent devices. // *Adv. Func. Mater.*, 2007, vol. 17, № 1, p. 91-100.
449. Guo Z., Zhu W., Tian X. Dicyanomethylene-4H-pyran chromophores for OLED emitters, logic gates and optical chemosensors. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, № 49, p. 6073-6084.
450. Kroeker E.H., McElvain S.M. The preparation of ethyl α -carbethoxy- α -isobutyryl- β -phenyl glutarate. Some observations on the retrogression of the Michael reaction. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, vol. 56, № 5, p. 1171-1173.
451. Денисов Л.К., Ужинов Б.М. Гетероциклические соединения – активные среды лазеров. // *Хим. гетероцикл. соед.*, 1980, № 6, с. 723-746.
452. Комлев И.В., Пономарева О.В., Калиниченко В.Н., Хролова О.Р., Тавризова М.А., Нифантьев Э.Е. Синтез и оптические характеристики новых флуоресцентных красителей сине-зеленого спектрального диапазона на основе 2H-пиран-2-онов. // *Сб. научн. трудов XX Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине»*. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2009, т. 20, с. 161-163.
453. Czerney P., Hartmann H. Einfache Darstellung von N-(2'-Hydroxyarylidennitroanilines als Cumarin-Synthese. // *J. Prakt. Chem.*, 1982, vol. 324, № 1, p. 21-28.
454. Boehm T., Schumann G., Hansen H.H. Untersuchungen in der Kuminreihe. 2. Synthese einiger Kumininaldehyde; Bemerkungen ueber die katalytische Hydrirung der Saeurechloride. // *Arch. Pharm.*, 1933, vol. 271, № 8, p.490-513; *Chem. Abstr.*, 1934, vol. 28, № 4, ref. 1033²-1034⁷.
455. Harnisch H. Cumarinverbindungen. // *German Pat.* 2413281, Cl. C07D 311/16, 58p. (1975); *Chem. Abstr.*, 1976, vol. 84, № 4, ref. 19193z.
456. Rene L., Lefebvre A., Auzou G. An easy conversion of 2H-chromenes into coumarins. An entry to 3-formyl coumarins. // *Synthesis*, 1986, № 7, p. 567-569.
457. Auzou G., Rene L. Obtention de dialkylamino-2-cyano-3-2H-chromenes. // *J. Heterocycl. Chem.*, 1986, vol. 23, №3, p. 955-956.
458. Lutrell W.E., Giles C.B. Toxic tips: osmium tetroxide. // *J. Chem. Health Safety*, 2007, vol. 14, № 5, p. 40-41.
459. Švorc L., Tomčík P., Durdiac J. et al. Analytical methods for the detection of osmium tetroxide: a review. // *Pol. J. Environ. Stud.*, 2012, vol. 21, № 1, p. 7-13.

460. Matsuya Y., Hayashi K., Nemoto H. A new protocol for the consecutive α - and β -activation of propiolates to of tertiary amines and intramolecular silyl migration. // Chem. Eur. J., 2005, vol. 11, № 18, p. 5408-5418.
461. Olomola T.O., Klein R., Kaye P.T. Convenient synthesis of 3-methylcoumarins and coumarin-3-aldehydes. // Synth. Commun., 2012, vol. 42, № 2, p. 251-257.
462. Lin W., Yuan L., Feng J. et al. A fluorescence enhanced chemodosimeter for Fe^{3+} based on hydrolysis of bis(coumarinyl) Schiff base. // Eur. J. Org. Chem., 2008, № 16, p. 2689-2692.
463. Акчурин И.О., Бочков А.Ю., Травень В.Ф. Универсальный метод синтеза 3-формилкумаринов. // Тез. докл. IV Междун. конф. Росс. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева: ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. 2012, т. 2, с. 10-12.
464. Van Es T., Staskun B. Aldehydes from aromatic nitriles: 4-formylbenzenesulfonamide. // Org. Synthesis, 1988, Coll. vol. 6, p. 631-632.
465. Fringuelli F., Piermatti O., Pizzo F. One-pot synthesis of 3-carboxycoumarins *via* consecutive Knoevenagel and Pinner reactions in water. // Synthesis, 2003, № 15, p. 2331-2334.
466. Ткач И.И., Михайлова Т.А., Саввина Л.П., Лукьянец Е.А. Синтез, люминесценция и спектральные характеристики 7-диэтиламино-3-(2-арилэтенил)кумаринов. // Хим. гетероцикл. соед., 1992, № 9, с. 1171-1175.
467. Кирпиченок М.А., Бакулев В.М., Карандашева Л.А., Грандберг И.И. Синтез и спектрально-люминесцентные свойства 3-формил-7-диалкиламинокумаринов. // Хим. гетероцикл. соед., 1991, № 11, с. 1480-1487.
468. Kim M.H., Jang H.H., Yi.S. et al. Coumarin-derivative-based off-on catalytic chemodosimeter for Cu^{2+} ions. // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2009, № 32, p. 4838-4840.
469. Kele P., Li X., Link M., Nagy K. et al. Clickable fluorophores for biological labeling – with or without copper. // Org. Biomol. Chem., 2009, vol. 7, № 17, p. 3486-3490.
470. Huang L., Cheng J., Xie K. et al. Cu^{2+} - selective fluorescent chemosensor based on coumarin and its application in bioimaging. // J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2011, vol. 40, № 41, p. 10815-10817.
471. Advances in chemical sensors (ed. Wen Wang). Open access book (www.intechopen.com), 2012, p. 121-151.
472. Sheng R., Wang P., Liu W. et al. A new colorimetric chemosensor for Hg^{2+} based on coumarin azine derivatives. // Sensors Actuators B, 2008, vol. 128, № 2, p. 507-511.
473. Xuan W., Chen C., Cao Y. et al. Rational design of a ratiometric fluorescent probe with a large emission shift for the facile detection of Hg^{2+} // J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2012, vol. 48, № 58, p. 7292-7294.

474. Ezeh V.C., Harrop T.C. Synthesis and properties of arsenic(III)-reactive coumarin-appended benzothiazolines: a new approach for inorganic arsenic detection. // *Inorg. Chem.*, 2013, vol. 52, № 5, p. 2323-2334.
475. Kim G.-J., Kim H.-J. Doubly activated coumarin as a colorimetric and fluorescent chemodosimeter for cyanide ions. // *Tetrahedron Lett.*, 2010, vol. 51, № 1, p. 185-187.
476. Kim G.-J., Kim H.-J. Coumarinyl aldehyde as a Michael acceptor type of colorimetric and fluorescent probe for cyanide in water. // *Tetrahedron Lett.*, 2010, vol. 51, № 21, p. 2914-2916.
477. Li G.-Y., Song P., He G.-Z. TDDFT study on different sensing mechanisms of similar cyanide sensors based on Michael addition reaction. // *Chin. J. Chem. Phys.*, 2011, vol. 24, № 3, p. 305-310.
478. Sun Y.-Q., Chen M., Liu J. et al. Nitroolefin-based coumarin as a colorimetric and fluorescent dual probe for biothiols. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2011, vol. 47, № 39, p. 11029-11031.
479. Zhao W., Liu W., Ge J. et al. A novel fluorogenic hybrid material for selective sensing of thiophenols. // *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, № 35, p. 13561-13568.
480. Wu M.-Y., Li K., Hou J.-T. et al. A selective colorimetric and ratiometric fluorescent probe for hydrogen sulfide. // *Org. Biomol. Chem.*, 2012, vol. 10, № 41, p. 8342-8347.
481. Feuster E.K., Glass T.E. Detection of amines and unprotected amino acids in aqueous conditions by formation of highly fluorescent iminium ions. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2003, vol. 125, № 52, p. 16174-16175.
482. Hara K., Sato T., Katoh R. et al. Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells. // *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol. 107, № 2, p. 597-606.
483. Hara K., Kurashige M., Dan-oh Y. et al. Design of new coumarin dyes having thiophene moieties for highly efficient organic-dye-sensitized solar cells. // *New J. Chem.*, 2003, vol. 27, № 5, p. 783-785.
484. Hara K., Tachibana Y., Ohga Y. et al. Dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells based on novel coumarin dyes. // *Solar Energy Mater. Solar Cells*, 2003, vol. 77, № 1, p. 89-103.
485. Wang Z.-S., Hara K., Dan-oh Y. et al. Photophysical and (photo)electrochemical properties of a coumarin dye. // *J. Phys. Chem. B*, 2005, vol. 109, № 9, p. 3907-3914.
486. Beccalli E.M., Contini A., Trimarco P. Substituted coumarin amidines: useful building block for the preparation of [1]benzopyrano[4,3-b]pyridine-5-one and [1]benzopyrano[4,3-d]pyrimidin-5-one derivatives. // *Tetrahedron*, 2005, vol. 61, № 21, p. 4957-4964.
487. Prasad J.V., Reddy J.S., Kumar N.R. et al. An efficient ultrasound promoted catalyst-free protocol for the synthesis of chromeno[4,3-b]quinolin-6-ones. // *J. Chem. Sci.*, 2011, vol. 123, № 5, p. 673-679.
488. Donovalova J., Cigan M., Stankovicova H. et al. Spectral properties of substituted coumarins in solution and polymer matrices. // *Molecules*, 2012, vol. 17, № 3, p. 3259-3276.

489. Ohno S. Silver halide photographic material. // US Pat. 5 223 382, Cl. 430/522, 10 pp.(1993).
490. Flasič R., Stankovićová H., Gaplovský A. et al. Synthesis and study of novel coumarin derivatives potentially utilizable as memory media. // *Molecules*, 2009, vol. 14, № 12, p. 4838-4848.
491. Ashwell G.J., Whittam A.J., Amiri M.A. et al. An improved efficiency/ transparency trade-off for second-harmonic generation by extending the π -electron bridge of an optically nonlinear dye. // *J. Mater. Chem.*, 2001, vol.11, № 5, p. 1345-1350.
492. Parameshwar R., Ranganath Y.S., Babu V.H. et al. Synthesis and antifungal screening of some novel coumarin linked imidazole derivatives. // *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 2011, vol. 2, № 3, p. 514-520.
493. Bangar Raju B., Varadarajan T.S. Substituent and solvent effects on the twisted intramolecular charge transfer of three new 7-(diethylamino)coumarin -3-aldehyde derivatives. // *J. Phys. Chem.*, 1994, vol. 98, № 36, p. 8903-8905.
494. Aktoudianakis E., Dicks A.P. Convenient microscale synthesis of a coumarin laser dye analog.// *J. Chem. Educ.*, 2006, vol. 83, № 2, p. 287-289.
495. Bogdal D. Coumarins - fast synthesis by the Knoevenagel condensation under microwave irradiation. // *J. Chem. Res. (S)*, 1998, № 8, p. 468-469.
496. Комлев И.В., Тавризова М.А., Хролова О.Р., Матрьюкова Т.А. Фосфорилирование некоторых органических люминофоров. // *Ж. общ. химии*, 1983, т. 53, вып. 8, с. 1718-1720.
497. Хролова О.Р., Кунавин Н.И., Комлев И.В., Тавризова М.А., Трофимова С.И., Мадий В.А., Петухов В.А. Спектрально-люминесцентные свойства фосфорилметильных производных 3-аминобензантрона. // *Ж. прикл. спектр.*, 1984, т. 41, вып. 1, с. 53-57.
498. El-Deek M., El-Sawi E., Mohamed M. Hydrazinophosphorus compounds. 5. Reaction of 1,3-dicarbonyl compounds with diarylphosphoro- and diphenylthiophosphinohydrazides.// *J. Chem. Eng. Data*, 1981, vol. 26, № 3, p. 340-342.
499. Флегонтов С.А., Титова З.С., Бузыкин Б.И., Китаев Ю.П. Гидразоны. Сообщение 49. Стерическая структура бензоилгидразонов ароматических альдегидов. // *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1976, № 3, с. 559-565.
500. Цветков Е.Н., Лобанов Д.И., Малеванная Р.А. Электронный эффект фосфорсодержащих заместителей. // В кн. *Химия и применение фосфорорганических соединений. Труды IV Всесоюзн. конф.* М.: Наука, 1972, с. 268-278.
501. Жданов Ю.А., Минкин В.И. Корреляционный анализ в органической химии. Ростов: Изд. Ростовск. ун-та, 1966, с.82.
502. Введение в фотохимию органических соединений. / Под ред. Беккера Г.О. Л.: Химия, 1976, с. 268-278.

503. Стрюков М.Б., Ореховский В.С., Княжанский М.И. и др. Люминесценция и фотохимия азометинов. XI. Природа люминесценции гидразонов о-метоксибензальдегидов. // Ж. физ. химии, 1978, т. 52, вып. 4, с. 1075-1076.
504. Страхова И., Петрова М., Беляков С., Страхова А. Реакции 4-хлоро-3-формилкумарина с арилгидразинами. // Хим. гетероцикл. соед., 2003, № 12, с. 1827-1836.
505. Gudasi K.B., Shenoy R.V., Vadavi R.S. et al. Synthesis, characterization and biological evaluation of lanthanide (III) complexes with 3-acetylcoumarin-o-aminobenzoylhydrazone (ACAB). // Chem. Pharm. Bull., 2005, vol. 53, № 9, p. 1077-1082.
506. Upadhyay K.K., Mishra R.K., Kumar A. et al. Self assembled pseudo double helix architecture and anion sensing behavior of a coumarin based ICT probe. // J. Mol. Struct., 2009, vol. 963, №№ 2-3, p. 228-233.
507. Zhang Y.-N., Yang L.-L., Zhou P., Duan C.-Y. Fluorescent emission of coumaric aldehyde molecule enhanced by dihydrogen phosphate. // Chin. J. Luminescence, 2011, vol. 32, № 9, p. 962-967.
508. Wu J., Sheng R., Liu W. et al. Reversible fluorescent probe for highly selective and sensitive detection of mercapto biomolecules. // Inorg. Chem., 2011, vol. 50, № 14, p. 6543-6551.
509. Hu J., Wu T., Zhang G., Liu S. Highly selective fluorescence sensing of mercury ions over a broad concentration range based on mixed polymeric micelles. // Macromolecules, 2012, vol. 45, № 9, p. 3939-3947.
510. Cigan M., Filo J., Stankovicova H. et al. Spectral properties of binaphthalene - coumarins interconnected through hydrazine linkage. // Spectrochim. Acta A, 2012, vol. 89, № 1, p. 276-283.
511. Xu H., Wang X., Zhang C. et al. Coumarin-hydrazone based high selective fluorescence sensor for copper(II) detection in aqueous solution. // Inorg. Chem. Commun., 2013, vol. 34, p. 8-11.
512. Wu J., Liu W., Ge J. et al. New sensing mechanisms for design of fluorescent chemosensors emerging in recent years. // Chem. Soc. Rev., 2011, vol. 40, № 7, p. 3483-3495.
513. Song Y., Chen Z., Li H. Advances in coumarin-derived fluorescent chemosensors for metal ions. // Curr. Org. Chem., 2012, vol. 16, № 22, p. 2690-2707.
514. Nawrot-Modranka J., Nawrot E. Synthesis, spectroscopy and alkylating properties of Pd(II) complexes of phosphorohydrazone of coumarin and chromone with potential antibacterial activity. // Acta Polon. Pharm.- Drug Design, 2007, vol. 63, № 5, p. 429-434.
515. Monga P.K., Sharma D., Dubey A. Overview of synthesis and activity of coumarins. // E-Intern. Sci. Res. J., 2012, vol. 4, № 1, p. 16-37.
516. Peng X.-M., Damu G.L.V., Zhou C.-H. Current developments of coumarin compounds in medicinal chemistry. // Curr. Pharm. Design, 2013, vol. 19, № 21, p. 3884-3930.

517. Chandrasekhar V., Pandey M.D., Bag P., Pandey S. A modular ligand design for cation sensors:phosphorus-supported pyrene-containing ligands as efficient Cu(II) and Mg(II) sensors.// *Tetrahedron*, 2009, vol. 65, № 23, p. 4540-4546.
518. Chandrasekhar V., Bag P., Pandey M.D. Phosphorus-supported multidentate coumarin-containing fluorescence sensors for Cu²⁺.// *Tetrahedron*, 2009, vol. 65, № 47, p. 9876-9883.
519. Chandrasekhar V., Pandey M.D., Das B. et al. A phosphorus-supported coumarin-containing ligand as a fluorescence probe for detection of Cu(II) and Ag(I) ions. // *Indian J. Chem.*, 2011, vol. 50 A, №№ 3-4, p. 453-458.
520. Chandrasekhar V., Pandey M.D., Das B. et al. Synthesis, structure and photophysical properties of phosphorus-supported fluorescent probes. // *Tetrahedron*, 2011, vol. 67, № 36, p. 6917-6926.
521. Goetz H., Juds H. Ladungsverteilung und Reaktivitaet phosphororganischer Verbindungen. V. Dipolmomente und Molekuelnspektren von Triarylphosphazinen. // *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1966, vol. 698, № 1, p. 1-17.
522. Goetz H., Klabuhn B., Juds H. Ladungsverteilung und Reaktivitaet phosphororganischer Verbindungen. XII. π -Eletronen-Struktur, Dipolmomente und Elektronenspektren von Fluorenon-(9)-arylphosphazinen. // *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 1970, vol. 735, № 1, p. 88-98.
523. Zefirov N.S., Matveeva E.D. Catalytic Kabachnik-Fields reaction: new horizons for old reaction. // *Arkivoc*, 2008(i), № 1, p. 1-17.
524. Lien C.-L., Yeh S.-H., Hsu C.-T. Lewis acid mediated nucleophilic addition of dialkylphosphite to C=N double bond of hydrazones. // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Rel. Elements*, 2008, vol. 184, №4, p. 543-549.
525. Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Колесникова Т.Н., Зефиоров Н.С. Бензоилгидразоны в каталитическом гидрофосфорилировании. // *Изв. РАН, сер. хим.*, 2010, т. 59, № 2, с. 403-408.
526. Матвеева Е.Д., Подругина Т.А., Колесникова И.Н., Присяжной М.В., Каратеев Г.Г., Зефиоров Н.С.Каталитическое гидрофосфорилирование алкил-и ацилгидразонов. // *Изв. РАН, сер. хим.*, 2010, т. 59, № 2, с. 409-415.
527. Зык Н.В. Присоединение гидрофосфорильных соединений к азидам и гидразонам. // *Канд. дисс.*, 1975, МГУ, хим. факультет, 122с.
528. Komlev I.V., Mezentseva G.A., Reznichenko A.V., Tavrizova M.A., Khrolova O.R., Petukhov V.A., Semenov M.A. New efficient laser dyes for the green and red spectral regions with a broad wavelength tuning range. // *Proc. SPIE-Int. Soc. Photo-Instr. Eng. (IIth Conf. Photonics Transp.)*, 2002, vol. 4761, p. 188-195.
529. Griffiths J., Millar V., Bahra G.S. The influence of chain length and electron acceptor residues in 3-substituted 7-N,N-diethylaminocoumarin dyes. // *Dyes Pigments*, 1995, vol. 28, № 4, p. 327-339.

530. Raju B.B., Varadarayan T.S. Spectroscopic studies of 7-diethylamino-3-styrylcoumarins. // *J. Photochem. Photobiol. A*, 1995, vol. 85, № 3, p. 263-267.
531. Selim M.R. 3-(2,2-Dicyano-1-methylvinyl)coumarin in heterocyclic synthesis: synthesis of some new coumarin derivatives. // *J. Chem. Res. (S)*, 1998, № 2, p. 84-85.
532. O'Callaghan C.N., McMurry T.B.H. Dimerisation of Knoevenagel condensation products obtained from simple unconjugated and α,β -unsaturated ketones. // *J. Chem. Res. (S)*, 1999, № 8, p. 458-459.
533. Geoffroy-Chapotot C., Carre M.C., Baros F. et al. Three-dimensional fluorescence microscopy of endothelial cells labeled with coumarins. // *J. Fluorescence*, 2000, vol. 10, № 2, p. 203-207.
534. Tamam G.H., Bakeer H.M., Abdel- Motelab R.M. et al. Synthesis and some reactions of coumarin-3-yl crotononitrile derivatives. // *J. Chin. Chem. Soc.*, 2005, vol. 52, № 6, p. 1191-1199.
535. Jung H.S., Ko K.C., Kim G.-H., Lee A.-R. et al. Coumarin-based thiol chemosensor: synthesis, turn-on mechanism, and its biological application. // *Org. Lett.*, 2011, vol. 13, № 6, p. 1498-1501.
536. Gordo J., Avo J., Parola A.J. et al. Convenient synthesis of 3-vinyl and 3-styryl coumarins. // *Org. Lett.*, 2011, vol. 13, № 19, p. 5112-5115.
537. Jafarpour F., Zarei S., Olia M.B.A. et al. Palladium-catalyzed decarboxylative cross-coupling reactions: a route for regioselective functionalization of coumarins. // *J. Org. Chem.*, 2013, vol. 78, № 7, p. 2957-2964.
538. Chen Y., Zhu C., Yang Z. et al. A ratiometric fluorescent probe for rapid detection of hydrogen sulfide in mitochondria. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2013, vol. 52, № 6, p. 1688-1691.
539. Sun Y.-Q., Liu J., Zhang J. et al. Fluorescent probe for biological gas SO₂ derivatives bisulfite and sulfite. // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2013, vol. 49, № 26, p. 2637-2639.
540. Harnish H. Monomethine dyes. // *Ger. Pat. 2413371, Cl. C09B*, 42pp. (1975); *C.A.*, 1976, vol. 84, № 4, ref. 46052f.
541. Пономарева О.В., Комлев И.В., Петухов В.А., Калиниченко В.Н., Тавризова М.А., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики новых лазерных красителей для красного спектрального диапазона на основе производных 2Н- и 4Н-пиранов. // *Сб. научн. трудов XX Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине»*. М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2009, т. 20, с. 156-160.
542. Haidekker M.A., Theodorakis E.A. Environment-sensitive behavior of fluorescent molecular rotors. // *J. Biol. Eng.*, 2010, vol. 4, № 11, 14 pp.
543. Ужинов Б.М., Иванов В.Л., Мельников М.Я. Молекулярные роторы-люминесцентные сенсоры локальной вязкости и вязкого течения в растворах и организованных системах. // *Усп. химии*, 2011, т. 80, № 12, с. 1231-1243.

544. Zhou F., Shao J., Yang Y. et al. Molecular rotors as fluorescent viscosity sensors: molecular design, polarity sensitivity, dipole moments changes, screening solvents, and deactivation of the excited states. // *Eur. J. Org. Chem.*, 2011, № 25, p. 4773-4787.
545. Hosny N.A., Mohamedi G., Rademeyer P. et al. Mapping microbubble viscosity using fluorescence lifetime imaging of molecular rotors.// *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2013, vol. 110, № 23, p. 9225-9230.
546. Петухов В.А., Семенов М.А., Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В. Новые эффективные лазерные красители для красного диапазона спектра. // Сб .научн. тр. Межд. конф. «Фундаментальные проблемы оптики - 2012». СПб: НИУИТМО, 2012, с. 284-286.
547. Петухов В.А., Семенов М.А., Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В. Генерационные характеристики новых эффективных лазерных красителей.//Сб. научн.тр. II Всероссийской конф. «Фотоника и информационная оптика». М.: НИУ «МИФИ», 2013, с. 46-47.
548. Гридунова Г.В., Юфит Д.С., Стручков Ю.Т., Резниченко А.В., Хролова О.Р., Комлев И.В. Рентгеноструктурное исследование производных 7-аминокумарина: 2,3,5,6-тетрагидрохинолизино[9,9a,1-gh]кумарина и его 8-метилпроизводного. // *Кристаллография*, 1992, т. 37, вып. 2, с. 359-362
549. Messenger J.C., Delugeard Y. 7-Diethylamino-4-methylcoumarin. // *Cryst. Struct. Commun.*, 1974, vol. 3, № 3, p. 391-398.
550. Юфит Д.С., Кирпиченок М.А., Стручков Ю.Т. и др. Рентгеноструктурное и ¹³C ЯМР исследование 4,7-диаминокумаринов.// *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1991, № 4, с. 802-810
551. Гордеева Н.А., Кирпиченок М.А., Юфит Д.С. и др. Фотохимические реакции 7-аминокумаринов. 7. Реакция 3-иодо-4-метил-7-(диэтиламино)кумарина с олефинами. // *ХГС*, 1990, № 7, с. 1033-1041.
552. Паталаха Н.С., Юфит Д.С., Кирпиченок М.А. и др. Спектрально-люминесцентные и кислотно-основные характеристики 3-арил-7-диэтиламинокумаринов. // *ХГС*, 1991, № 1, с. 40-46.
553. Coosemans L., De Schryver F.C., Van Dormael A. Influence of solvent properties on fluorescence probes. 7-Amino- and 7-N,N-dimethylamino-4-methylcoumarin. // *Chem. Phys. Lett.*, 1979, vol. 65, № 1, p. 95-99.
554. Jones G., Jackson W.R. Medium effects on fluorescence quantum yields and lifetimes for coumarin laser dyes. // *Chem. Phys. Lett.*, 1980, vol. 72, № 2, p. 391-395.

555. Rettig W. Charge separation in excited states of decoupled systems twisted intramolecular charge transfer (TICT) compounds and implications regarding the development of new laser dyes and the primary process of vision and photosynthesis. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1986, vol. 25, № 11, p. 971-988.
556. Ramalingam A., Palanisamy P.K., Masilamani V. et al. Energy transfer technique to study the photophysics of TICT states of amino coumarin dyes. // *Proc. SPIE-Soc. Photo-Instr. Eng.*, 1995, vol. 2380, p. 306-317.
557. Grabowski Z.R., Rotkiewicz K. Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures. // *Chem. Rev.*, 2003, vol. 103, № 10, p. 3899-4031.
558. Satpati A.K., Kumbhakar M., Nath S., Pal H. Photophysical properties of coumarin-7 dye: role of twisted intramolecular charge transfer state in high polarity protic solvents. // *Photochem. Photobiol.*, 2009, vol. 85, № 1, p. 119-123.
559. Husain M.M., Sindhu R., Tandon H.C. Photophysical properties and estimation of ground and excited state dipole moments of 7-diethylamino- and 7-diethylamino-4-methylcoumarin dyes from absorption and emission spectra. // *Eur. J. Chem.*, 2012, vol. 3, № 1, p. 87-93.
560. Gavuzzo A., Mazza F., Giglio E. Determination of the molecular packing in the crystal of coumarin by means of potential energy calculations. // *Acta Cryst. B*, 1974, vol. 30B, part 5, p. 1351-1357.
561. Domenicano A. Substituted benzene derivatives. In *Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction* (Eds. I. Margilati, M. Hargittai), VCH Publishers : Weinheim, 1988, Ch. 7, part B, p. 281-304.
562. Кузнецова Л.И., Кирпиченок М.А., Бакулев В.М. и др. Дипольные моменты 7-аминокумаринов. // *Изв. ТСХА*, 1991, вып. 3, с. 169-174.
563. Летохов В.С. Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах М.: Наука, 1988, 408 с.
564. Drullinger R.E. Increased gain through identification and alleviation of dye self absorption in laser pumped dye lasers. // *Opt. Commun.*, 1981, vol. 39, № 4, p. 263-264.
565. Иванов А.Ю. Эффективный режим лазерной генерации смеси органических красителей на длинах волн 610 и 670 нм. // *Письма в ЖЭТФ*. 1999, т. 25, вып. 8, с. 1-6.

566. Sekatskii S.K., Shubeita G.T., Chergui M. et al. Towards the fluorescence resonance energy transfer (FRET) scanning near-field optical microscopy: investigation of nanolocal FRET processes and FRET probe microscope. // *Ж. экп. теор. физики*, 2000, т. 117, вып. 5, с. 885-894.
567. Inamdar S.R., Mulimani B.G., Savadatti M.I. et al. Energy transfer mechanisms in laser dye mixtures. // *Spectr. Lett.*, 2002, vol. 35, № 2, p. 293-307.
568. Mulder C.L., Reusswig P.D., Beyler A.P. et al. Dye alignment in luminescent solar concentrators.: II. Horizontal alignment for energy harvesting in linear polarizers. // *Opt. Express*, 2010, vol. 18, S1, p. A91-A99.
569. Toprak M., Arik M. An investigation of energy transfer between coumarin 35 and xanthene derivatives in liquid medium. // *Turk. J. Chem.*, 2010, vol. 34, № 2, p. 285-293.
570. Maslov V.V. Spectral characteristics of active medium for tunable dye laser. // *Funct. Mater.*, 2010, vol. 19, № 2, p. 226-232.
571. Ужинов Б.М., Дружинин С.И., Доленко Т.А., Резниченко А.В., Комлев И.В., Грецов Ю.В., Мезенцева Г.А., Власов И.И. Активная среда жидкостного лазера.// Патент РФ 2 012 118 Кл. H01S 3/213, 4 с.(1994); Бюлл., 1994, № 8.
572. Duning F.B., Stokes E.D. The generation of tunable IR radiation using a nitrogen laser pumped dye laser. // *Opt. Commun.*, 1972, vol. 6, № 2, p. 160-162.
573. Foerster Th. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluorescenz. // *Ann. Physik*, 1948, vol. 437, № 2, p. 55-75.
574. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии (пер с англ) М. : Мир, 1986, с. 306-313.
575. Зубова Н.Н., Савицкий А.П. Молекулярные клеточные сенсоры созданные на основе цветных флуоресцирующих белков/ I. Сенсоры pH ионов Cl^{-} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . // *Усп. биол. химии*, 2005, т. 45, с. 391-454.
576. Лазеры на красителях (под ред. Ф. П. Шеффера). М. : Мир, 1976, 329 с.
577. Горяева Е.М., Крашенинников А.А., Шабля А.В. Индуцированное излучение растворов органических соединений, участвующих в протолитических реакциях. // *Опт. спектр.*, 1979, т. 47, № 2, с. 284-290.

578. Деркачева Л.Д., Крымова А.И., Петухов В.А. Использование фотопротолитической реакции для расширения области перестройки длины волны генерации лазера на 3-метоксибензантроне. // Квант. электроника (Москва), 1983, т. 10, № 3 (129), с. 636-637.
579. Goryaeva E.M., Shablya A.V. Two-wavelength laser emission of dyes participating in photoprolytic reactions. // Proc. SPIE-Soc. Photo-Instr. Eng., 1984, vol. 2619, p. 166-174.
580. Королькова Н.В., Рева М.Г. Расширение спектрального диапазона перестройки лазерного излучения аминкумаринов в результате кислотно-основного взаимодействия. // Квант. электроника (Москва), 1987, т. 14, № 4, с. 837-840.
581. Ужинов Б.М., Дружинин С.И., Родченко Г.М. Фотохимические лазеры на основе реакции фотоиндуцированного переноса протонов арилоксазолов. // Ж. прикл. спектр., 1988, т. 48, № 5, с. 711-717.
582. Горяева Е.М., Шабля А.В. Люминесцентные исследования фотопротолитических реакций и конкурирующих процессов безызлучательной дезактивации в растворах органических красителей с двумя кислотно-основными центрами. // Опт. и спектр., 1997, т. 83, № 5, с. 853-859.
583. Горяева Е.М., Шабля А.В. Спектрально-люминесцентные исследования безызлучательных процессов, сопровождающих безызлучательную дезактивацию аммониевых форм сложных органических соединений. // Опт. и спектр., 1998, т. 85, № 4, с. 581-585.
584. Ужинов Б.М., Дружинин С.И. Фотохимические лазеры на основе реакций фотопереноса протона органических соединений. // Усп. химии, 1998, т. 67, № 2, с. 140-154.
585. Горяева Е.М., Горелик А.М., Доныгина В.Ф., Комлев И.В., Тавризова М.А., Резниченко А.В., Шабля А.В. Влияние структуры на спектральные характеристики кислотно-основных форм 7-аминокумаринов. // Ж. прикл. спектр., 1990, т. 52, № 2, с. 306-311.
586. Демяшкевич А.Б., Зайцев Н.К., Кузьмин М.Г. Деградация энергии электронного возбуждения при протолитических реакциях ароматических аминов. // Ж. прикл. спектр. 1978. т. 29, № 2, с. 318-323.
587. Денеш И. Титрование в неводных средах (пер.с англ.)М. : Мир, 1971, 413 с.
588. Кузнецова Р.Т. Особенности фотопревращений в органических соединениях при мощном лазерном возбуждении. // Дисс. докт. физ.-мат. наук, 2000. Томск:ТГУ, 325 с.

589. Foerster Th. Elektrolytische Dissoziation angeregter Molekuele. // Z. Elektrochem. Angew. Physik, 1950, vol. 54, № 1, p. 42-46.
590. Рубинов А.Н., Томин .ВИ. Оптические квантовые генераторы на красителях и их применение. Радиотехника. Итоги науки и техники. Квантовая радиотехника . М : ВИНТИ, 1976, т. 9, с. 5-127.
591. Кравченко В.И., Смирнов А.А., Соскин М.С. Лазер на растворе родамина 6G с повышенной спектральной яркостью и перестраиваемой частотой. // Докл. АН СССР, 1970, т. 193, № 1, с. 69-71.
592. Аристов А.В., Маслюков Ю.С. Влияние поглощения молекулами возбужденного органолюминофора на квантовый выход стимулированного излучения. // Опт. и спектр., 1980, т. 48, вып. 4, с. 815-818.
593. Mazzinghi P., Rivano V., Burlamacchi P. High-efficiency high-energy slab dye laser for photobiological experiments. // Appl. Opt., 1983, vol. 22, № 21, p. 3335-3337.
594. Ануфрик С.С., Мостовников В.А., Рубинов А.Н. и др Эффективность генерации ОКГ на растворах органических красителей с ламповой накачкой.// В кн. :Квантовая электроника и лазерная спектроскопия. Минск : Наука и техника, 1974, с. 5-29.
595. Ануфрик С.С., Гиневич Г.Р. Исследование влияния производных кумарина на спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики их растворов.// Квантовая и физическая электроника. Материалы Респ. конф. молодых ученых по физике. Минск : Институт физики АН БССР, 1975, с. 47-48.
596. Дзюбенко М.И., Маслов В.В., Науменко И.Г., Пелипенко В.П. Эффективная генерация в зеленой области на растворах красителей нового класса. // Опт. и спектр., 1980, т. 49, вып. 4, с. 764-767.
597. Uchiyama H., Jyumanji M. A 110J highly energetic flashlamp-pumped dye laser. // Opt. Rev., 1996, vol. 3, № 4, p. 282-286.
598. Pavlopoulos T.G. Sealing of dye lasers with improved laser dyes. // Progress Quant. Electr., 2002, vol. 26, №№ 4-5, p. 193-224.

599. Аристов А.В., Веселова Т.В., Козловский Д.А., Комлев И.В., Левин М.Б., Резниченко А.В., Тавризова М.А., Черкасов А.С. Генерационные исследования новых производных кумарина при лазерном и ламповом возбуждениях. // *Опт. и спектр.*, 1988, т. 65, вып. 3, с. 708-710.
600. Watkins A.N., Ingersoll C.M., Baker G.A. et al. A parallel multiharmonic frequency-domain fluorometer for measuring excited – state decay kinetics following one-, two-, or threephoton excitation. // *Anal. Chem.*, 1998, vol.70, № 16, p. 3384-3396.
601. O'Hagan W.J., McKenna M., Sherrington D.C. et al. MHz LED source for nanosecond fluorescence sensing. // *Meas. Sci. Technol.*, 2002, vol. 13, № 1, p. 84-91.
602. Winters B.H., Mandelberg H.I., Mohr W.B. Photochemical products in coumarin laser dyes.// *Appl. Phys. Lett.*, 1974, vol. 25, № 12, p. 723-725.
603. Jones G., Bergmark W.R. Photodegradation of coumarin laser dyes an unexpected singlet self-quenching mechanism. // *J. Photochem.*, 1984, vol. 26, №№ 2-3, p. 179-184.
604. Зиньковская О.В., Кузнецова Н.А., Каляя О.Л. Об участии синглетного кислорода в фотодеструкции воздушнонасыщенных растворов кумариновых красителей. // *Ж. прикл. спектр.*, 1984, т. 41, вып. 4, с. 626-630.
605. Teile H., Hueffer W., Basting D. The XeCl excimer laser : a powerful and efficient UV pumping source for tunable dye lasers. // *Opt. Commun.*, 1981, vol. 38, №№ 5-6, p. 402-406.
606. Chen C.H., Fox J.L., Duarte F.J. et al. Lasing characteristics of new coumarin - analog dyes : broadband and narrow-1 linewidth performance. // *Appl. Opt.*, 1988, vol. 27, № 3, p. 443-445.
607. Дегтяренко К.М., Ефремов А.Н, Копылова Т.Н. и др Преобразование излучения мощных ХеСІ-лазеров растворами органических соединений. // *Квант. электроника (Москва)*, 1995, т. 22 , № 5, с. 477-478.
608. Аристов А.В., Ковалева И.В. Спектрально-люминесцентные свойства водно-спиртовых растворов производных кумарина при добавлении хлорида лития. // *Ж. прикл. спектр.*, 1991, т. 54, № 6, с. 965-969.
609. Clancy S.O., Padmaperuma A.B., Harper A.W. Energy transfer from polyphenylene-type polymers to a series of coumarin and other acceptors. // *Proc.SPIE–Int.Soc. Photo-Instr. Eng.*, 2003, vol. 5224 (Nanomaterials and their optical applications), p. 113-120.

610. Lopez-Avila V., Yefchak G. Mass spectral fragmentation studies of coumarin-type compounds using GC high-resolution MS. // *Open Anal. Chem. J.*, 2011, vol. 5, № 1, p. 27-36.
611. Sukas S., Tiggelaar R.M., Desmet G. et al. Fabrication of integrated porous glass for microfluidic applications. // *Lab. Chip*, 2013, vol. 13, № 15, p. 3061-3069.
612. Baldini F., Vecchi P., Cianchi F. et al. Analysis of the optical properties of bile. // *J. Biomed. Opt.*, 2000, vol. 5, № 3, p. 321-329.
613. Афанасиади Л.Ш., Долгих Е.А., Комлев И.В., Подгаецкий В.М., Резниченко А.В., Савина Л.П., Сливка Л.К., Тавризова М.А., Толстая С.Б., Тур И.Н., Цаприлов А.С. Эффективность переизлучения в первую основную полосу поглощения ионов неодима растворов органических люминофоров. // *Электр. техника, сер. Лазерная техн. и оптоэлектр.*, 1990, вып. 4, с. 89-90.
614. Пашинин П.П., Подгаецкий В.М. Преобразование излучения накачки в люминесцирующих веществах. // *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1980, т. 44, № 8, с. 1691-1697.
615. Левин М.Б., Черкасов А.С. Повышение КПД лазеров с ламповой накачкой преобразованием спектрального состава возбуждающего излучения. // *Квант. электроника (Москва)*, 1989, т. 16, № 2, с. 242-252.
616. Fletcher A.N., Hollins R.A., Kubin R.F. et al. Luminescent coolants for solid-state lasers. // *Appl. Phys. B*, 1983, vol. 30 B, № 4, p. 195-202.
617. Fletcher A.N. Effect of flashlamp diameter on luminescent coolants for a solid-state laser. // *Appl. Phys. B*, 1985, vol. 37 B, № 1, p. 31-34.
618. Долгих Е.А., Каляя О.Л., Кузнецова Н.А. и др. Люминесцирующий жидкостный фильтр для неодимовых твердотельных лазеров. // Патент РФ 2 030 824, Кл. H01S3/04 (1995); *Бюлл.* 1995, №3.
619. Mungan C.E. Radiation thermodynamics with applications to lasing and fluorescent cooling. // *Am. J. Phys.*, 2005, vol. 73, № 4, p. 315-322.
620. Алехин О.Г., Беличенко А.С., Иванов В.И. и др. Импульсный фотометр для исследования люминесцентных фильтров. // В кн. : Люминесцентный анализ в медико-биологических исследованиях. Рига: РМИ, 1983, с. 89-93.

621. Левченко Н.Ф., Афанасиади Л.Ш., Остис Л.Л. Люминесценция и структура производных бензантрона. // В сб.: Сцинтилляторы и органические люминофоры. Харьков :ВНИИ монокристаллов, 1972, с. 17-23.
622. Афанасиади Л.Ш., Винецкая Ю.М., Левченко Н.Ф. и др. Люминесцентные свойства изомерных аминобензантронов и их ацильных производных. // Ж. прикл. спектр., 1974, т. 21, № 2, с. 258-261.
623. Nepras M., Machalicky O., Seps M. et al. Structure and properties of fluorescent reactive dyes: electronic structure and spectra of some benzanthrone derivatives. // Dyes Pigments, 1997, vol. 35, № 1, p. 31-44.
624. Мейровиц И.А., Ракшина Е.М. Азотсодержащие производные бензантрона. // Латв. хим. ж., 1999, № 2, с. 3-15.
625. Refat M.S., Megahed A.S., El-Deen I.M. et al. 3-N-2-hydroxyethylamine und 3-N-2-aminoethylbenzanthrone. Spectroscopic, thermal and biological studies on newly synthesized Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes. // J. Korean Chem. Soc., 2011, vol. 55, № 1, p. 28-37.
626. Кузнецова Н.А., Резниченко А.В., Кокин В.Н., Калия О.Л. Фотолиз 6-замещенных феналенонов в деаэрированных спиртовых средах. // Ж. орг. химии, 1982, т.18, № 3, с. 620-624.
627. Кунавин Н.И., Шамраев В.Н., Солодарь С.Л. Электронные спектры и структура молекул феналенона и его 6-метокси- и 6-диметиламинопроизводных. // Ж. прикл. спектр., 1986, т. 45, № 3, с. 449-453.
628. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Нарожная Л.Г. и др. Производные феналенона - активные среды для лазеров на красителях. // Опт. атмосф. океана, 2002, т. 15, № 3, с. 251-253.
629. Земский В.И., Колесников Ю.А., Мешковский И.К. Физика и техника импульсных лазеров на красителях. СПб.: СПбГУ ИТМО, 2005, 176с.
630. Кормачев В.В., Чалых С.Н., Васильева Т.В. и др. Фосфорсодержащие промежуточные продукты и красители. // В кн.:Труды VI конф. «Химия и применение фосфорорганических соединений». Киев: Наукова думка, 1981, с. 322-326.
631. Тавризова М.А., Комлев И.В., Хролова О.Р. Синтез и свойства фосфометилированных производных 3-аминобензантрона. // Тезисы докл. Всесоюзн. научно-техн. конф. «Синтез и

промышленное применение красителей и промежуточных продуктов». Рубежное: РПО «Краситель», 1981, с. 81-82.

632. Комлев И.В., Тавризова М.А., Мезенцева Г.А., Хролова О.Р. Синтез и свойства фосфорилированных производных некоторых классов органических люминофоров.// Тезисы докл. VII Всесоюзн. конф. по химии фосфорорганических соединений. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1982, с. 223.
633. Нифантьев Э.Е., Белов С.П., Комлев И.В., Мезенцева Г.А., Пономарева О.В., Тавризова М.А., Петухов В.А. Новые лазерные красители зеленого и красного свечения: фосфонометилированные и фосфазосоединения.// Сб. научн. тр. XVII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2006, т.17, с. 75-78.
634. Петухов В.А., Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В., Нифантьев Э.Е. Синтез и генерационные свойства новых эффективных лазерных красителей для красного диапазона спектра.// Сб. научн. тр. XVIII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2007, т. 18, с. 135-138.
635. Белов С.П., Комлев И.В., Петухов В.А., Нифантьев Э.Е. Новые эффективные лазерные красители красного диапазона спектра: фосфонометилированные производные 6-аминофеналенона (фолюмины).// Сб. научн. тр. XIX Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2008, т. 19, с. 133-135.
636. Нифантьев Э.Е., Белов С.П., Комлев И.В., Петухов В.А., Семенов М.А., Мезенцева Г.А., Тавризова М.А., Пономарева О.В. Синтез и исследование новых фосфорорганических красителей зеленого и красного свечения. // Ж. общ. химии, 2008, т. 78, вып. 3, с.400-407.
637. Белов С.П., Нифантьев Э.Е., Комлев И.В., Петухов В.А. Новые фосфорорганические флуоресцирующие красители зеленого и красного свечения.// В кн.: Актуальные проблемы естественных наук. Брянск: РИО БГУ, 2009, с. 143-156.
638. Белов С.П., Комлев И.В., Тавризова М.А., Петухов В.А., Нифантьев Э.Е. Азеотропные смеси - подвижная фаза для тонкослойной хроматографии органических флуоресцентных красителей. // Ж. общ. химии, 2008, т. 78, вып. 8, с. 1256-1261.
639. Проскурякова Н.С., Нурмухаметов Р.Н. Электронные спектры и структура молекул бензантрона и его 3-бром- и 3-метоксипроизводных. // Опт. и спектр., 1969, т. 27, № 2, с. 224-227.

640. Bhujle V.V., Karnik R.R., Padhye M.R. Absorption and fluorescence spectra of 4-hydroxybenzanthrone. // *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 1971, vol. 9, № 6, p.380-382; *Chem. Abstr.*, 1971, vol. 75, № 14, p. 295, ref. 92641j.
641. Bhujle V.V., Padhye M.R. Effect of solvents on absorption and fluorescence spectra of some substituted benzanthrones. // *Indian J. Chem.*, 1971, vol. 9, № 12, p. 1405-1406; *Chem. Abstr.*, 1972, vol. 76, № 20, p. 468, ref. 119262w.
642. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М. : Химия, 1971, 215с.
643. Крашенинников А.А., Шабля А.В., Ермолаев В.Л. Дезактивация нижних возбужденных состояний в комплексах с водородной связью.// В кн.: Спектроскопия фотопревращений в молекулах.Л.: Наука,1977, с. 46-61.
644. Bentley P., McKellar J.F., Phillips O.O. The photochemistry of benz[de]anthracen-7-ones. Part I. Electronic absorption and emission spectroscopy. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1974, № 5, p. 523-526.
645. Dabestani R., Sik R.H., Motten A.G. et al. Spectroscopic studies of cutaneous photosensitizing agents. XVII. Benzanthrone. // *Photochem. Photobiol.*, 1992, vol. 55, № 4, p. 533-539.
646. Борисевич Н.А., Грузинский В.В., Калоша И.И. и др. Генерация в растворах некоторых сложных молекул. // *Ж. прикл. спектр.*, 1969, т. 11, № 1, с. 173-174.
647. Wilson J.R.H., Sullivan A.C., Man S.P., Robson L. Substituted phosphonate fluorescent sensors and use thereof. // *US Patent 7 629 379*, Cl. 514/456, 13 pp. (2009).
648. Lis S., Pawlicki G. Spectroscopic studies of lanthanide (III) ion complexes with diethyl(phthalimidomethyl)phosphonate. // *J. Luminescence*, 2010, vol. 130, № 5, p. 832-838.
649. Bura T., Ziessel R. Water- soluble phosphonate-substituted BODIPY derivatives with tunable emission channels. // *Org. Lett.*, 2011, vol. 13, № 12, p. 3072-3075.
650. Lue J., Ma Z., Meng B., Sui D., Zhang B. et al. Phosphonate functionalized oxadiazole derivative as an efficient electron transporting material for solution-processed blue electrophosphorescent devices. // *Opt. Express*, 2011, vol. 19, № S6, p. A1241-A1249.
651. Battagliarin G., Davies M., Mackowiak S. et al. Ortho- functionalized perylenediimides for highly fluorescent water-soluble dyes. // *ChemPhysChem.*, 2012, vol. 13, № 4, p. 923-926.

652. Terpetschnig E.A., Patsenker L.D., Markova L. et al. Luminescent compounds.// US Pat. Appl. 2012/0035346, Cl. 530/345, 37 pp. (2012).
653. Ulrich G., Ziessel R., Haefele A. A general synthetic route to 3,5-substituted boron dipyrromethenes: application and properties. // J. Org. Chem., 2012, vol. 77, № 9, p. 4298-4311.
654. Крымова А.И., Петухов В.А. Получение широкой области перестройки длины волны генерации в зеленой и красной областях спектра на новых лазерных красителях. // Квант. электроника (Москва), 1986, т. 13. № 3, с. 657-658.
655. Воропай Е.С., Грузинский В.В., Кирсанов А.А. Характеристика новых активных сред лазеров на сложных органических соединениях. // Препринт № 595. Минск: Институт физики АН БССР им. Б.И. Степанова, 1990, 46с.
656. Johnson M.R., Kang M.C., Nemažany A.G. Benzanthrone compounds and antiviral uses thereof.// PCT WO 98/39287, Cl. C07C 249/00, 79 pp. (1998): Chem. Abstr., vol. 129, № 19, p. 676.
657. Мезенцева Г.А., Комлев И.В. Люминесцирующие фосфазосоединения. // Тезисы докл. Всесоюзн. научн. конф. «Химия и технология органических красителей и промежуточных продуктов». Л. : ЛТИ им. Ленсовета, 1985, с. 142.
658. Appel R. Tertiaeres Phosphan/ Tetrachlormethan, ein vielseitiges Reagens zur Chlorierung, Dehydratisierung and P-N-Verknuepfung. // Angew. Chemie, 1975, vol. 87, № 24, p. 863-874.
659. Appel R., Halstenberg M. Organophosphorus reagents in organic synthesis. London: Academic Press, 1970, 387p.
660. Horner L., Oediger H. Phosphinimino- Verbindungen aus Phosphindihalogeniden und primaeren Aminen. // Liebigs Ann. Chemie, 1959, vol. 627, № 1, p. 142-162.
661. Staudinger H., Meyer J. Ueber neue organische Phosphorverbindungen. II. Phosphazine. // Helv. Chim. Acta, 1919, vol. 2, № 1, p. 619-635.
662. Staudinger H., Hauser E. Ueber neue organische Phosphorverbindungen. IV. Phosphinimine. // Helv. Chim. Acta, 1921, vol. 4, № 1, p. 861-886.
663. Деркач Г.И., Жмурова И.Н., Кирсанов А.В., Шевченко В.И., Штепанек А.С. Фосфазосоединения. Киев: Наукова думка, 1965, 284с.
664. Horner L., Gross A. Die Verwendung der Phosphinimine zur Einfuehrung primaerer Amino-gruppen. IV. Tertiaere Phospine. // Liebigs Ann.Chemie, 1955, vol. 591, № 1, p. 117-134.

665. Белов С.П., Комлев И.В., Кузнецов С.В., Нифантьев Э.Е. Синтез трифенилфосфазо-периинденонов по реакции Штаудингера. // Ж. общ. химии, 2009, т. 79, № 12, с. 2061-2062.
666. Белов С.П., Комлев И.В., Кузнецов С.В., Нифантьев Э.Е. Синтез трифенилфосфазо-периинденоновых красителей по реакции Штаудингера. // В кн.: Актуальные проблемы естественных наук. Брянск: РИО БГУ. 2009, с.157-158.
667. Нифантьев Э.Е., Васянина Л.К. Спектроскопия ЯМР ^{31}P . М. : МГПИ им. В.И.Ленина, 1986, 148с.
668. Жмурова И.Н., Тухарь А.А., Юрченко Р.И. и др. Электронная природа триарил-фосфазогрупп. // В кн. : Труды V конференции «Химия и применение фосфорорганических соединений» М. : Наука, 1974, с. 381-385.
669. Вищакас Ю.К., Гульбинас В.Б., Кабелка В.И. Влияние сольватной оболочки на спектры наведенного синглетного поглощения молекул красителей. // Кн. «Лазеры и оптическая нелинейность». Вильнюс: Изд. ВГУ, 1987, с. 100-105; Chem. Abstr., 1988, vol.108, № 26, p. 465, ref. 228750p.
670. Вищакас Ю., Гульбинас В.Б., Кабелка В.И. и др. Влияние межмолекулярных взаимодействий на переходы между возбужденными состояниями молекул бензантронового красителя. // Опт. и спектр., 1988, т. 64, вып. 5, с. 1038-1041.
671. Бахшиев Н.Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий. Л.: Наука, 1972, 265с.
672. Комлев И.В., Мезенцева Г.А., Петухов В.А., Резниченко А.В., Семенов М.А., Тавризова М.А., Хролова О.Р. Генерационные характеристики ряда новых лазерных красителей.// Тезисы докл. XI Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2000, т. 11, с. 24-26.
673. Bell C.D., Bosworth N., Howse J.H. et al. Fluorescent compounds. // Eur. Pat. Appl. 913448, Cl. C09K 11/06, 22 p. (1995).
674. Mazieres M.-R., Fialon M.P., Payrastra C. et al. Phosphocyanine dyes. // Phosphorus, Sulfur, Silicon, 1996, vol. 109-110, №№ 1-4, p. 621-624.
675. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Васильев А.В., Резниченко А.В., Комлев И.В., Чекмачева О.И. Спектральные и генерационные свойства 1-аза-2-метил-6-аминопирена и его протолитических форм. //Тезисы докл. XI Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А. С. Попова, 2000, т. 11, с. 162-163.

676. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н., Васильев А.В., Резниченко А.В., Комлев И.В., Чекмачева О.И. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства 1-аза-2-метил-6-аминопирена и его протолитических форм. // Ж. прикл. спектр., 2001, т. 68, № 3, с. 328-331.
677. Кокин В.Н. Синтез и свойства 6-замещенных феноленонов и их аналогов.// Дисс. канд. хим. наук, 1985, НИОПиК, 135 с.
678. Babb V.E., Oakes F.T. Phenalemine fluorescent dyes and their use in analytical compositions, elements and methods.//Eur. Pat. Appl. 353 868,C1.C07C 251/24,15 pp.(1989).
679. Lu Y., Foo L.Y. Unusual anthocyanin reaction with acetone leading to pyranoanthocyanin formation. // Tetrahedron Lett., 2001, vol. 42, № 7, p. 1371-1373.
680. Anslyn E.V., Dougherty D.A. Modern Physical Organic Chemistry. Sausalito : University Science, 2006, ch. 10, p. 537-626.
681. Park H., Kim K.M., Lee A. et al. Bioinspired chemical inversion of L- amino acids to D- amino acids. // J. Amer. Chem. Soc., 2007, vol. 129, № 6, p. 1518-1519.
682. Iwasawa T., Hooley R.J., Rebek J. Stabilization of labile carbonyl addition intermediates by a synthetic receptor. // Science, vol. 317, p. 493-496.
683. Kim H., So S.M., Yen C.P.-H. et al. Highly stereospecific generation of helical chirality by imprinting with amino acids : an universal sensor for amino acid enantiopurity. // Angew. Chem. Int. Ed., 2008, vol. 47, № 45, p 8657-8660.
684. Enek S., Kopp F., Marahiel M.A. et al. The reversible macrocyclization of Tyracidine A aldehyde : a hemiaminal reminiscent of the tetrahedral intermediate of macrolactamization. // Org. Biomol. Chem., 2010, vol. 8, № 3, p. 559-563.
685. You L., Long S.R., Lynch V.M. et al. Dynamic multicomponent hemiaminal assembly. // Chem. Eur. J., 2011, vol. 17, № 39, p. 11017-11023.
686. Li H., Wang X., Wen M. et al. Computation insight into the mechanism of selective imine formation from amine catalyzed by the ruthenium(II)-PNP pincer complex. // Eur. J. Inorg. Chem., 2012, № 31, p. 5011-5020.
687. Heine A., DeSantis G.,Luz J.G. et al. Observation of covalent intermediates in an enzyme mechanism at atomic resolution. // Science, 2001, vol. 294, № 5541, p. 369-374.

688. Suni V., Pradhapachandra Kurup M.R., Nethaji M. Unusual isolation of a hemiaminal product from 4-cyclohexyl 3-thiosemicarbazide and di-2-pyridyl ketone structural and spectral investigations. // *J. Mol. Str.*, 2005, vol. 749, №№ 1-3, p. 177-182.
689. Dolensky B., Kvíčala J., Paleta O. Methyl 3,3,3-trifluoropyruvate hemiaminals : stability and transaminations. // *J. Fluorine Chem.*, 2005, vol. 126, № 5, p. 745-751.
690. Солодарь С.Л., Кочкин В.А. Феналеноазепинон при реакции 2,3-диаминофеналенона с ацетоном. // *Хим. гетероцикл. соед.*, 1982, № 6, с. 847.
691. Wittmann H., Mueller A., Wurm G., Ziegler E. Synthesis of heterocycles. CXLII. Synthesis of naphthophenoxazinones. // *Monatsh. Chem.*, 1970, vol. 101, № 2, p. 380-382.
692. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений . Л.: Наука, 1967, 618 с.
693. Малкин Я.Н., Кузьмин В.А . Фотохимия алифатических и ароматических аминов. // *Усп. химии*, 1985, т. 54, № 11, с. 1761-1768.
694. Tucker S.A., Griffin J.M., Acree W.E. et al. Effect that various electron donating and electron withdrawing functional groups have regarding nitromethane's ability to selectively quench fluorescence emission of alternant polycyclic aromatic hydrocarbons. // *Polycyclic Arom. Compds.*, 1994, vol. 4, № 3, p. 147-160.
695. Wang I., Dong I., Bian G.-R. et al. Using organic nanoparticles fluorescence to determine nitrite in water. // *Anal. Bioanal. Chem.*, 2005, vol. 382, № 5, p. 1300-1303.
696. Sato M., Harata A., Hatano Y. et al. Acid-base-equilibrium constants and distribution coefficients of aminopyrene between the surface and bulk of liquid water as studied by a laser two-photon ionization technique. // *J. Phys. Chem. B*, 2004, vol. 108, № 32, p. 12111-12115.
697. Miller E., Wysocky S., Jozwik D. Fluorescence studies of a silane gel to be applied as a carrier in optical sensors. // *Int. J. Photoenergy*, 2005, vol. 7, № 2, p. 47-49.
698. Mohammed O.F., Vauthey E. Ultrafast excited-state dynamics of aminopyrene and its protonated form observed by femtosecond absorption spectroscopy. // *Chem. Phys. Lett.*, 2010, vol. 487, №№ 4-6, p. 246-250.
699. Kalish N.B._M., Shandalov E., Kharlanov V. et al. Apparent stoichiometry of water in proton hydration and dehydration reactions in CH₃CN/H₂O solutions. // *J. Phys. Chem. A*, 2011, vol. 115, № 16, p. 4063-4075.

700. Tucker S.A., Acree W.E., Tanga M.J. Polycyclic aromatic nitrogen heterocycles. Part II. Effect of solvent polarity on the fluorescence emission fine structure of three azapyrene compounds. // *Appl. Spectr.*, 1991, vol. 45, № 1, p. 57-60.
701. Tucker S.A., Acree W.E., Tanga M.J. Polycyclic aromatic nitrogen heterocycles. Part III. Effect of solvent polarity and solvent acidity on the fluorescence emission behavior of select azapyrenes and phenanthroisoquinolines. // *Appl. Spectr.*, 1991, vol. 45, № 5, p. 911-915.
702. Nevstad G.O., Songstad J. Solvent properties of dichloromethane. II. The reactivity of dichloromethane to amines. // *Acta Chem. Scand., Sect. B*, 1984, vol. 38, № 6, p. 469-477.
703. Latowski T., Przytarska M., Zelent B. Photochemical studies on an aromatic amine – methane polychloro derivative system. Part IV. Photochemical reaction products of N,N-dimethylaniline in chloroform and methylene chloride. // *Rocz. Chem.*, 1977, vol. 51, № 5, p. 995-1003.
704. Mills J.E., Maryanoff C.A., Cosgrove R.M. et al. The reaction of amines with methylene chloride. Brief review. // *Org. Prep. Proc. Int.*, 1984, vol. 16, № 2, p. 97-114.
705. Errabalsells R., Frasca A.R. Photochemical reactions of aliphatic amines in dichloromethane solution. // *Austral. J. Chem.*, 1988, vol. 41, № 1, p. 103-110.
706. Lee J.-J., Stanger K.J., Noll B.C. et al. Rapid fixation of methylene chloride by a macrocyclic amine. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, № 12, p. 4184-4185.
707. Brandt S.D., Martins C.P.B., Freeman S. et al. Halogenated solvent interactions with N,N-dimethyltryptamine : formation of quaternary ammonium salts and their artificially induced rearrangements during analysis. // *Forensic Sci. Int.*, 2008, vol. 178, № 2, p. 162-170.
708. Ikeda N., Miyasaka H., Okada T. et al. Picosecond laser photolysis studies of deactivation processes of excited hydrogen bonding complexes. 3. Detection of the nonfluorescent charge-transfer state in the excited 1-aminopyrene-pyridine hydrogen bonded pair and related systems. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1983, vol. 105, № 16, p. 5206-5211.
709. Самсонова Л.Г., Копылова Т.Н. Влияние фотопродуктов на энергетические характеристики лазеров на красителях. // *Опт. атм. и океана*, 1993, т. 6, № 3, с. 265-268.
710. Кухто А.В., Галькин В.В. Влияние фотораспада на эффективность генерации в лазерах на растворах красителей. // *Опт. атм. и океана*, 2000, т. 13, № 3, с. 301-304.
711. Паркер С. Фотолюминесценция растворов (пер. с англ.). М. : Мир, 1972, 512 с.

712. Jones G., Jackson W.R., Choi C.Y., Bergmark W.R. Solvent effects on emission yield and lifetime for coumarin laser dyes. Requirements for a rotatory decay mechanism. // J. Phys. Chem., 1985, vol. 89, № 2, p. 294-300.
713. Hight m.R., Nolting D.D., McKinley D.T., Lander A.D. et al. Multispectral fluorescence imaging to assess pH in biological specimens. // J. Biomed. Opt., 2011, vol. 16, № 1, p.016007-1-016007-7 (7 pages).
714. Alves M.F., Araujo M.C., Juliano M.A. et al. A continuous fluorescent assay for the determination of plasma and tissue angiotensin I-converting enzyme activity. // Braz. J. Med. Biol. Res., 2005, vol. 38, № 6, p. 861-868.
715. Perez-Ruiz T., Martinez-Lozano C., Sanz A. et al. Determination of riboflavin, flavin mononucleotide and flavin adenine dinucleotide in biological tissues by capillary zone electrophoresis and laser-induced fluorescence detection. // Electrophoresis, 2001, vol. 22, № 6, p. 1170-1174.
716. Han J., Burgess K. Fluorescent indicators for intracellular pH. // Chem. Rev., 2010, vol. 110, № 5, p. 2709-2728.
717. Shimizu K., Del Amo Y., Brzezinski M.A. et al. A novel fluorescent silica tracer for biological silicification studies. // Chem. Biol., 2001, vol. 8, № 11, p. 1051-1060.
718. Jayaraman S., Song Y., Vetrivel L. et al. Noninvasive *in vivo* fluorescence measurement of airway-surface liquid depth, salt concentration, and pH. // J. Clin. Invest., 2001, vol. 107, № 3, p. 317-24.
719. Kyeongmee P.M., Jungyeon K.M., Sungjig L.M. Comparing fluorescence in situ hybridization and chromogenic in situ hybridization methods to determine the HER2/neu status in primary breast carcinoma using tissue microarray. // Mod. Pathol., 2003, vol. 16, № 9, p. 937-943.
720. Van Erp P.E.J., Jansen M.J.J.M., de Jongh G.J. et al. Ratiometric measurement of intracellular pH in cultured human keratinocytes using carboxy0SNARF-1 and flow cytometry. // Cytometry, 1991, vol. 12, № 1, p. 127-132.
721. Carmona A.K., Juliano M.A., Juliano L. The use of fluorescence resonance energy (FRET) peptides for measurement of clinically important proteolytic enzymes. // An. Acad. Bras. Cienc., 2009, vol. 81, № 3, p. 381-392.

722. Plata A., Torres M.M., Lopez R., Andrade R.E. Determination of the HER2 amplification status by in situ fluorescent hybridization and concordance with immunohistochemistry for breast cancer samples in Colombia. // *Colombia Med.*, 2013, vol. 44, № 2, p. 108-114.
723. Hammond P.R. Laser dye DCM, its special properties, synthesis and comparison with other dyes in the red. // *Opt. Commun.*, 1979, vol. 29, № 3, p. 331-333
724. Brooker L.G.S., Webster F.G. Polymethine sensitizing dyes and photographic emulsions. // *US Pat.* 2 965 486, Cl. 430-57, 12 pp. (1960); *C.A.* 1961, vol. 55, № 9, ref. 8131 h.
725. Луговский А.А., Алексеев Н.Н., Эрдман М.В., Воропай Е.С. Способ получения 4-дицианометилен-2-метил-6-п-диметиламиностирил-4Н-пирана. // *Авт. свид. СССР* 1 456 428, Кл. C07D 309/34 (1987); *Бюлл. изобрет.* 1989, № 5, с. 82.
726. Пономарева О.В., Резниченко А.В., Хролова О.Р. Способ получения 4-дицианометилен-2-метил-6-п-диметиламиностирил-4Н-пирана // *Авт.свид. СССР* 1 586 144, Кл. C07D 309/34 (1988); *Бюлл. изобрет.* 1990, № 30, с. 259.
727. Chen C.H., Fox J.L. Novel benzofuran dyes.//*Eur. Pat. Appl.* 341576,Cl.C09B 23/00 18 pp.(1989).
728. Ermer S., Valley J.F., Lytel R., Lovejoy S.M. DCM-polyimide system for triple-stack poled polymer electro-optic devices. // *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1993, vol. 1853 (Org. Biol. Optoelectronics), p. 183-192.
729. Kobayashi S., Matsumura S., Taniguchi N. et al. Pyran derivatives, photosensitive resin composition, and hologram recording medium using it. // *Eur. Pat.* 627426, C07D 302/34,28 pp. (1994).
730. Jun H.S., Hong S.I., Yoon S.S. et al. Fluorescent hydrophobic probes based on intramolecular charge transfer state for sensitive protein detection in solution. // *Chem. Lett.*, 2004, vol. 33, p. 690-691.
731. Ghanbari K., Aghajani H., Golbabase M. et al. Column chromatography : a facile and inexpensive procedure to purify the red dopant DCJ applied for OLEDs. // *Adv. Mat. Phys. Chem.*, 2011, vol. 1, № 1, p. 91-93.
732. Komlev I.V., Mezentseva G.A., Ponomareva O.V., Reznichenko A.V., Savvina L.P., Khrolova O.R., Petukhov V.A., Zhukovsky K.V. New efficient laser dyes for the red region: gamma-pyrone derivatives and phenalemines. // *Proc. SPIE - Int. Soc. Photo-Instrum. Eng. (Atomic and Molecular Pulsed Lasers)*, 1984, vol. 2619, p. 156-160

733. Komlev I.V., Mezentseva G.A., Ponomareva O.V., Reznichenko A.V., Savvina L.P., Khrolova O.R., Petukhov V.A., Zhukovsky K.V. New efficient laser dyes for the red region. // Int. Conf. «Chemichromics'97 - Color Change and Functional Dyes», Book Conf. Papers. Manchester: Spring Innov., 1997, p. 226 - 230.
734. Arndt F., Nachtwey P. Ueber Darstellung von Dehydracetsaure aus Acetessigester und ueber den Mechanismus dieser Reaktion. // Ber. Dtsch. Chem. Ges., 1924, vol. 57, № 8, p. 1489-1491.
735. Препаративная органическая химия. М.: Госхимздат, 1959, с. 635-636.
736. L.Woods, Dix P. Acylation, bromination and oxidation of 4-pyrones and pyranones. // J. Org. Chem., 1961, vol. 26, № 7, p. 2588-2590.
737. Iguchi S., Inoue A. Studies on pyrone derivatives, on the synthesis of dehydracetic acid analogue having aroyl group in the side chain. // Chem. Pharm. Bull., 1962, vol. 10, № 11, p. 1070-1075.
738. Wiley R.H., Jarboe C.H., Ellert H.G. 2-Pyrones. XV. Substituted 3-cinnamoyl -4- hydroxy-6-methyl-2-pyrones from dehydracetic acid. // J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, № 19, p. 5102-5105.
739. Вульфсон Н .С., Савенкова Е.В., Сенявина Л.Б. Реакция Кляйзена - Шмидта с гетероциклическим аналогами 2-гидроксиацетофенона. 2. Конденсация дегидрацетовой кислоты с ароматическими альдегидами. // Изв. АН СССР; сер. хим., 1966, № 9, с. 1660-1604.
740. Герасимова Т. Н., Константинова А. В. Способ получения 4-дицианометилен-2-метил-6-п-диметиламиностирил - 4Н –пирана (красителя DCM). // Сиб. хим. ж., 1993, вып. 1, с. 41-42.
741. Комлев И.В., Петухов В.А., Пономарева О.В., Хролова О.Р. Синтез и оптические характеристики новых лазерных красителей – производных DCM. // Сб. научн. трудов XVII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в пнауке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2006, т. 17, с. 135-139.
742. Петухов В.А., Белов С.П., Комлев ИВ., Пономарева О.В., Нифантьев Э.Е. Синтез и генерационные свойства новых эффективных лазерных красителей для красного диапазона спектра. // Сб. научн. трудов XVIII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2007, т. 18, с. 135-138.
743. Пономарева В.А., Петухов В.А., Комлев И.В., Калиниченко В.Н., Белов С П., Нифантьев Э.Е. Синтез, спектрально-люминесцентные и генерационные хараягеристики новых флуоресцирующих красителей для красного спектрального диапазона - пиранофталонов. //

- Сб. научн. трудов XX Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.:МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2009, т. 20, с. 169-171,
744. Манаев А.В., Тамбов К.В., Травень В.Ф. Синтез и реакции конденсации бордифторидного комплекса дегидрацетовой кислоты. // Ж. орг. хим., 2008, т. 44, № 7, с. 1064-1070.
745. Tykhanov D.A., Serikova I.I., Yaremenko F.G., Roshal A.D. Structure and spectral properties of cinnamoyl pyrones and their vinylogs. // Cent. Eur. J. Chem., 2010, vol. 8, № 2, p. 347 - 355.
746. Korte F., Buechel K. Neuere Methode der praeparativen organischen Chemie. 15. Die Acyl-Lacton-Umlagerung, ein Verfahren zur Darstellung heterocyclischer Ringsysteme. //Angew. Chemie, 1952, vol. 71, № 23, p. 709-722..
747. Yamada K. Infrared and ultraviolet spectra of alpha and gamma pyrones.// Bull. Chem. Soc. Japan, 1962, vol. 35, № 5, p. 1323-1329.
748. Митина В.Г., Кутуля Л.А., Сухоруков А.А. Проблемы физической органической химии. Харьков: Изд. ХГУ, 1989, с. 3-51.
749. Phelan N.F., Orchin M. Cross - conjugation . // J. Chem. Ed., 1968, vol. 45, № 10, p. 633-637
749. Robinet G., Rameau J.-P., Devillers J. Molecular mechanics : the cross-conjugated carbonyl group in heterocyclic compounds. 3. Parameterization (MM2) of the adjacent C=C bond: evaluation tests. // J. Mol. Model., 2001, vol. 7, № 4, p. 43-53.
750. Tykhanov D.O., Sanin E.V., Grygorovich O.V. et al. Photophysical and photochemical processes in cinnamoyl pyrones: influence on spectral properties and photostability. // Funct. Mater., 2011, vol. 18, № 3, p. 339-347.
751. Тиханов Д.А., Санин Э.В., Серикова И.И. и др. Спектральные свойства производных циннамоилпирона в жидких и твердых средах.//Ж. орг. та фарм. хім., 2011, т. 9, вип. 1, с. 65-70.
752. John B., D`Silva P.R., Lala A.K. Analysis of protein folding using polarity-sensitive fluorescent probes.//Curr. Sci., 2001, vol. 80., № 2, p. 287-290.
753. Marsch D. Reaction fields in the environment of fluorescent probes : polarity profiles in membrane. // Biophys. J., 2009, vol. 26, № 7, p. 2542-2558.
754. Parisio G., Marini A., Biancardi A. et al. Polarity-sensitive fluorescent probes in lipid bilayers: bridging spectroscopic behavior and microenvironment properties. // J. Phys. Chem. B., 2011. vol. 115, № 33., p. 9980-9989.

755. Prakash O., Kumar A., Singh S.P. Synthesis of heterocyclic compounds from the reaction of dehydracetic acid (DHA) and its derivatives. // *Heterocycles*, 2004, vol. 63, № 5, p. 1193-1220.
756. Ait-Baziz N., Rachedi Y., Silva M.S. Reactivity of some structural analogs of dehydracetic acid with o-phenylenediamine. // *Arkivoc*, 2010, vol. X, p. 86-97.
757. Muthukumar M., Viswanathamurthi P. Spectral, catalytic, and antifungal studies of ruthenium chalkone complexes. // *J. Coord. Chem.*, 2010, vol. 63, № 7, p. 1263-1272.
758. Patange V.N., Arbad B.R. Synthesis, spectral, thermal and biological studies of transition metal complexes of 4-hydroxy-3-[3-(4-hydroxyphenyl)acryloyl]-6-methyl-2H-pyran-2-one. // *J. Serb. Chem. Soc.*, 2011, vol. 76, № 9, p. 1237-1246.
759. Kaur N., Aggarwal A.K., Sharma N. et al. Synthesis and *in vitro* antimicrobial activity of pyrimidine derivatives. // *Int. J. Pharm. Sci. Drug Res.*, 2012, vol. 4, № 3, p. 199-204.
760. Xi M.Y., Sun Z.Y., Sun H.P., Jia J.M. et al. Synthesis and bioevaluation of a series of α -pyrone derivatives as potent activators of Nrf2/ARE pathway (part 1). // *Eur. J. Med. Chem.*, 2013, vol. 66, p. 364-371.
761. Tomigahara Y., Higachi K., Takahashi J. Cinnamoyl derivatives and use thereof. // *US Pat. 8 524 729*, Cl. 514-277, 51 pp. (2013)
762. Rehse K., Schinkel W., Siemann U. Gerinnungsphysiologisch aktive 4-hydroxy-2-pyrone. // *Arch. Pharm.*, 1980, vol. 313, № 4, p. 344-351.
763. Ramkumar K., Tambov K.V., Gundla R. et al. Discovery of 3-acetyl- 4-hydroxy-2-pyranone derivatives and their difluoridoborate complexes as a novel class of HIV-1 integrase inhibitors. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2008, vol. 16, № 19, p. 8988-8998.
764. Gupta K., Malviya V., Sakarkar S. N. Design and synthesis of anti-breast cancer agents. // *World J. Pharm. Res.*, 2012, vol. 1, № 1, p. 58-77
765. Mutekura H., Dan-Oh Y., Ooga Y. et al. Pyran derivatives and use thereof. // *Eur. Pat. Appl. 1 052 261*, Cl. C07D 405/14, 38 pp. (2000).
766. Mitsuya M., Suzuki T., Koyana T. et al. Bright red organic light-emitting diodes doped with a fluorescent dye. // *Appl. Phys. Lett.*, 2000, vol. 77, № 20, p. 3272-3274.
767. Bermejo A., Blazquez M.A., Rao K.S. et al. Styryl-pyrone from *Goniothalamus arvensis*. // *Phytochemistry*, 1998, vol. 47, № 7, p. 1375-1380.

768. Pizzolatti M.G., Mendes B.G., Cunha A., Jr. et al. Trypanocidal activity of coumarin and styryl-2-pyrones from *Polygata sabulosa* A.W. Bennett (*Polygalaceae*). // Rev. Bras. Farm., 2008, vol. 18, № 2, p. 177-182.
769. Lee I.-K., Yun B.-S. Styrylpyrones-class compounds from medicinal fungi *Phellinus* and *Inonotus* spp., and their medicinal importance.//J. Antibiotics, 2011, vol. 64, № 5, p. 349-359.
770. Копылова Т.Н., Светличный В.А., Самсонова Л.Г., Светличная Н.Н., Резниченко А.В., Пономарева О.В., Комлев И.В. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства производных пирана. // Квант. электроника (Москва), 2003, т. 33, № 9, с. 807-810.
771. Meyer M., Mialock J.C. Ground state and singlet excited state of laser dye DCM : dipole moments and solvent induced spectral shifts. // Opt. Commun., 1987, vol. 64, № 3, p. 264-268.
772. Schaller R.D., Lee L.F., Johnson J.C. et al. The nature of interchain excitation in conjugated polymers : spatially-varying interfacial solvatochromism in annealed MEH-PPV films studied by near-fields scanning optical microscopy. // J. Phys. Chem. B , 2002 , vol. 106, № 37, p. 9496-9506.
773. Бондарев С.Л, Кнюкшто В.Н., Степура В.И. и др. Флуоресценция и электронная структура лазерного красителя DCM в растворах и полиметилметакрилате.//Ж. прикл. спектр., 2004, т. 71, № 2, с. 179-186.
774. Sarkar R., Shaw A.K., Ghosh M. et al. Ultrafast photoinduced deligation and ligation dynamics: DCM in micelle and micelle-enzyme complex. //J. Photochem. Photobiol. B, 2006, vol. 83, № 3, p. 219-222.
775. Xu X., Zhang R., Cao Z. et al. Intramolecular charge transfer and protoisomerization of the DCM styrene dye: a theoretical study. // J. Theor. Comput. Chem., 2008, vol. 7, № 4., p. 719-736.
776. Chang Y.J., Chow T.J. Highly efficient red fluorescent dyes for organic light-emitting diodes.// J. Mater. Chem., 2011, vol. 21, № 9, p. 3091-3099.
777. Wang Y., Gwon S.-Y., Wang S. et al. The synthesis and spectral properties of a stimuli-responsive D- π -A charge transfer dye based on indole donor and dicyanomethylene acceptor moiety. // Spectrochim. Acta A., 2012 , vol. 86, № 1, p. 294-298.
778. El-Shishtawy R.M., Elroby S.A., Asiri A.M., Hilal R.H. Pyran-squaraine as photosensitizers for dye-sensitized solar cells: DFT/TDDFT study of the electronic structures and absorption properties.// Int. J. Photoenergy, 2014, vol. 2014, art. ID 136893, 11 pages;<http://dx.doi.org/10.1155/2014/136893>

779. Помогаев В.А., Светличный В.А., Помогаева А.В. и др. Теоретическое и экспериментальное исследование фотопроцессов в замещенных (дицианометилен)-пиранах. //Химия высоких энергий, 2005, т. 39, № 6, с. 462-466.
780. Koreeda M., Akagi H.A. Convenient synthesis of substituted γ - pyrones.// Tetrahedron Lett., 1980, vol. 21, № 13, p. 1197-1200.
781. Chen C.H., Tang C.W., Shi J. et al. Improved red dopants for organic electroluminescent devices. //Macromol. Symp., 1998. vol. 125, № 1, p. 49-58.
782. Yao Y.-S., Chuai Y.-T., Wang X.-S. et al. A cost-effective approach for 2-(t-butyl)-6-methyl-4H-pyrone - a key intermediate toward the synthesis of the red-emitting dyes for OLED applications.// Chin. J. Chem., 2006., vol. 24, № 12, p. 1672-1679.
783. Bondarev S.I., Knyukshto V.N., Tikhomirov S.A. et al. Photophysical and second-order nonlinear properties of push-pull fluorinated 4-(dicyanomethylene)-pyranes.//Proc.SPIE - Int. Soc. Photoinstr. Eng., 2002, vol. 2751 (Nonlinear Optical Phenomena and Nonlinear Dynamics of Optical System), p. 316-325.
785. Zhong G.Y., Xu Z., He J. et al. Aggregation and permeation of 4-(dicyano-methylene)-2-methyl-6-(p-dimethylaminostyryl)-4H-pyran molecules in Alq₃. // Appl. Phys. Lett., 2002, vol.81, № 6, p. 1122-1124.
786. Светличный В.А, Копылова Т.Н. Генерация замещенных DCM при двухфотонном возбуждении излучением Nd-YAG-лазера наносекундной длительности. // Оптика атм. и океана, 2006, т. 19, №№ 2,3, с. 130-133.
787. Lee K.H., Kim Y.K., Yoon S.S. Red fluorescent DCM derivatives with the bulky-substituents on pyran and julolidine moieties for organic light-emitting diodes (OLEDs). // Bull. Korean Chem. Soc., 2012, vol. 33, № 10, p. 3433-3436.
788. Jung H.S., Lee K.H., Lee S.J. et al. Red fluorescent DCM derivatives with the bulky adamantyl and bicyclo[2,2,2]octyl groups for organic light emitting diodes (OLEDs). // Electronic Mat. Lett., 2013, vol. 9, № 6, p. 759-761.
789. Ruhemann S. The formation of 4-pyrone compounds from acetylenic acids. // J. Chem. Soc., Trans.(London), 1908, vol. 93, p. 431-435.
790. Органические реакции (под ред. Р.Адамса). М.: ИЛ, 1956, сб. 8, с. 183-185.

791. Oster T.A., Harris T.M. Acetylation of strongly basic and nucleophilic enolate anions with N-methoxy-N-methylacetamide. // *Tetrahedron Lett.*, 1983, vol. 24, № 18, p. 1851-1854.
792. Zheglova D.Kh., Kavrakova I.L., Koltsov A.I., Ustynyuk Yu.A. Mutual influence of two intramolecular hydrogen bonds in 1,3,5-triketones. // *J. Mol. Str.*, 1982, vol. 195, № 1, p. 343-349.
793. Kishida Y., Hiraoka T., Yoshimoto M. Studies on acetylenic compounds. XLIX. Reaction of linear-conjugated diynones. // *Chem. Pharm. Bull.*, 1969., vol. 17, № 10, p. 2126-2134.
794. El-Kholy I.E.-S., Marei M.G., Mishrikey M.M. Synthesis of acetylenic β -diketones and their conversion into 4H-pyran-4-ones, pyrazoles, and 1-hydroxy-4-pyridones. // *J. Heterocyclic Chem.*, 1979, vol. 16, № 4, p. 737-743.
795. Kuranay Co.,Ltd. Fungicides for agriculture (pyrones). // Яп.заявка 80-102504,С1.А01N 43/08,11 pp. (1980); *Chem. Abstr.*, 1980, vol. 93, № 21, p. 206.
796. Пономарева О.В., Комлев И.В., Петухов В.А., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. Спектрально-люминесцентные свойства акрилатных мономеров и полимеров, допированных новыми красителями красного диапазона спектра. // Сб. научн. трудов XX Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2009, т. 20, с. 148-155.
797. Пономарева О.В., Комлев И.В., Петухов В.А., Хролова О.Р., Белов С.П., Нифантьев Э.Е. Спектрально-люминесцентные свойства красителей семейства DCM в акрилатных мономерах и полимерах и их композициях. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 2011, т. 54, вып. 2, с. 75-79.
798. Пономарева О.В., Луговский А.П., Луговский А.А., Самцов М.П., Комлев И.В., Нифантьев Э.Е. Синтез новых эффективных лазерных красителей красного спектрального диапазона, аналогов DCM, на основе 2-арил-6-метил-4H-пиранов. // *Ж. общ. химии*, 2011, т. 81, вып. 11, с. 1853-1864.
799. Collie J.N., Tickle T. The salts of dimethyl- γ -pyrone, and the quadrivalence of oxygen. // *J. Chem. Soc., Trans. (London)*, 1899, vol. 75, p. 710-717.
800. Baeyer A., Piccard J. Untersuchungen ueber das Dimethylpyrone. // *Liebigs Ann. Chem.*, 1911., vol. 75, № 2, p. 208-224.
801. Diels O., Alder K. Ueber eine neue Darstellungsmethode und neue Reaktionen von Pyryliumperchloraten. // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1927, vol. 60, № 3, p. 716-723.

802. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Модифицированные полимеры и перспективы их применения в лазерной технике. //Изв. АН СССР, сер. физ.,1987, т. 51, № 8, с. 1387-1398.
803. Волноводная оптоэлектроника (под ред.Т. Тамира). М. : Мир, 1991, 574 с.
804. Hsu H.-H., Ishigure T. High-density channel alignment of graded index core polymer optical waveguide and its crosstalk analysis with ray tracing method. // Opt. Express, 2010, vol. 18. № 13, p. 13368-13378.
805. Наний О.Е., Павлова Е.Г., Таначев И.А. Полимерное оптическое волокно: достижения и перспективы практического применения. // Lightwave (Russian edition), 2007, № 4, с. 30-34; www.lightwave-russia.com.
806. Park S.J., Cho K.S., Choi C.G. Effect of fluorine plasma on PMMA and their application to passive optical waveguides. // J. Colloid Interface Sci., 2003, vol. 258, № 2, p. 424-426.
807. Baskar S., Moorthy V., Saravanakumar S.A. Comparative analysis on PMMA and perfluorinated plastic optic fiber in orientation with its loss spectrum. // Intern. J. Advan. Res. Comput. Comm. Eng., 2012, vol. 1, № 10. p. 821-825.
808. Lv H., Ding Y., Liu A. et al. Theoretical research on chromatic aberration of gradient refractive index polymeric rod lenses. // J. Polym. Sci., 2013, vol. 51B, № 21, p. 1529-1532.
809. Ji S., Yin K., Mackey M. et al. Polymeric nanolayered gradient refractive index lenses: technology review and introduction of spherical gradient refractive index ball lenses. // Opt. Eng., 2013, vol. 52, № 11, art. 112105 (13 pp.).
810. Маненков А.А., Нечитайло В.С. Полимерная лазерная оптика. // Изв. АН СССР, сер. физ., 1992, т. 56, № 8, с. 188-198
811. Арефьев А.А. Определение профиля показателя преломления градиентных материалов.// Измер. техника, 1989, № 11, с. 40-41.
812. Дацко В.С. Метод модификации поверхности полимеров и перспективы его использования в экспериментальной физике. // Препринт ИФВЭ (Протвино) 97-54, 1997, 24 с.
813. Андрианова К.А., Амирова Л.М. Получение полимерных оптических сред с заданным распределением показателя преломления. // Сб. Структура и динамика молекулярных систем. Казань: КГТУ, 2003, вып. 10, ч. 1, с. 335-338.

814. Майер Г.В., Копылова Т.Н., Светличный В.А. и др. Активные полимерные волокна с органическими красителями. Генерация и усиление когерентного излучения. // Квант. электроника (Москва), 2007, т. 27, № 1. с. 53-59.
815. Афанасьев С.В., Колесников В.И., Малахов А.И. и др. Модуль сцинтилляционного электромагнитного калориметра с волоконно-оптическим съемом света. // Приб. техн. exper., 1992, № 5, с. 63-70.
816. Монич В.А., Кривошеина И.В., Малиновская С.И. и др. Возможность использования оптоволоконных люминесцентных источников света в медико-биологических исследованиях. // Мед. техника, 1993, т. 27, № 2, с. 13-14.
817. Монич В.А., Монич Е.В., Голиков В.М. и др. Устройство для облучения световым потоком объектов, преимущественно биологических. // Патент РФ № 2 007 202, Кл. А61N 5/00, 4с. (1994); Бюлл. 1994, № 6.
818. Долгушин С.А., Маслобоев Ю.П., Подгаецкий В.М. и др. Экспериментальная установка для трансмиссионной оптической томографии. // Сб. научн. тр. XV Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М : МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2004, т. 15, с. 91-94.
819. Белостоцкий Б.Р. Системы охлаждения оптических квантовых генераторов. Л. : ЛДНТП, 1971, 32 с.
820. Меркулов А.П. Вихревой эффект и его применение в технике. М. : Машиностроение, 1969, 185 с.
821. Вукалович М.П., Бабилов Ю.М., Рассказов Д.С. Теплофизические свойства органических теплоносителей. М. : Атомиздат, 1970, 239 с.
822. Огнестойкие турбинные масла (под ред. В.И. Иванова). М. : Химия, 1974, 166 с.
823. Бабилов Ю.М., Рассказов Д.С. Органические и кремнийорганические теплоносители. М.: Энергия, 1975, 272 с.
824. Негорючие теплоносители и гидравлические жидкости: свойства, коррозия, технология. Справ. руководство под ред. А.М. Сухотина. М. : Химия, 1979, 360 с.
825. Филатова А.В. Свойства, применение и перспективы развития высокотемпературных органических теплоносителей. // Молод. научно-техн. вестник (электр. журнал), 2013, стр. 6; электр. номер ФС 77-51038; <http://sntbul. bmstu. ru/ doc/643001. html>.

826. Байбородин Ю.В., Шапошников Б.В., Петренко Р.А. К вопросу выбора охлаждающей жидкости рубиновых оптических квантовых генераторов. // Вопр. радиоэлектроники, сер. общетехн., 1969, № 3, с. 131-144.
827. Ferguson G.D. High input power laser device. //US Pat.4 150 341, Cl.331/94.5., 5 pp.(1976).
828. Sargent J.W., LaZerte J.D. Fluorocarbon gases and volatile liquids:properties and applications.// Proc. Sympos. Electr. Insulat. Gages(ASTM Spec. Tech. Publ.),1964, № 346, p. 51-66; www.astm.org.
829. Sargent J.W., Seffle R.J. Properties of fluorinated liquids. // Fed. Proc., 1970, vol. 29, № 5, p. 1699-1703.
830. Design note on laser cooling. // Laser Focus,1967, vol. 3, № 2, p. 35-36.
831. Acharekar M.A., Kaplan M.M. Laser apparatus and method.//US Pat. 4 445 217, Cl. 372/35, 6 pp.(1981).
832. Acharekar M.A., Kaplan M.M. Ultraviolet photooxidation of ethylene glycol laser coolant by laser flashlamp. // Opt. Eng., 1982, vol. 82, № 6, art. 216057 (8 pp.).
833. Phillips P.E., Srtattan L.A., Desai V.D. Method and structure for impingement cooling a laser rod.//US Pat. 5 471 491, Cl. 372/35, 6 pp.(1995).
834. Schlie L.A., Rathge R.D., Dunkle E.A. High UV,visible and near infrared transmissive liquid coolant for high power microwawe plasma tubes. // Rev. Sci. Instrum.,1991, vol. 62, № 2. p. 381-391.
835. Daknov P.P., Komlev I.V., Podgaetsky V.M., Reznichenko A.V, Liquid coolants for lasers.//Int.Conf «Chemichromics`97-Color Change and Functional Dyes», Book of Conf. Papers. Manchester : Spring Innov.,1997, p. 231-236.
836. Волинкин В.М, Подгаецкий В.М., Комлев И.В., Резниченко А.В. Жидкостные теплоносители для лазеров//Тез. докл. IV Всеросс. конфер. «Проблемы создания лазерных систем». 2002, Радужный, с. 78-80.
837. Dakhnov P.P., Komlev I.V., PodgaetskyV.M., Reznichenko A.V. Liquid coolants and optical filters for laser-, light – and electronic technologies. // Proc.SPIE -Int. Soc. Photo-Instrum. Eng., 2002., vol. 4761) (II Int. Conf. Photonics for Transportation), p. 196-205.

838. Волынкин В.М., Комлев И.В., Комлева Л.Н., Подгаецкий В.М., Резниченко А.В. Поиск перспективных органических соединений для лазерных жидкостных теплоносителей. // Сб. научн. тр. XIII Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине» .М. : МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2002, т. 13., с. 213-214.
839. Комлев И.В., Комлева Л.Н., Чекман И.В. Исследование острой токсичности лазерных красителей и полупродуктов.//Сб. научн. тр. XIV Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине». М. : МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2003, т. 14, с. 221-222.
840. Волынкин В.М., Горбачевская О.Р., Михайлов Ю.Т. Жидкостный теплоноситель – светофильтр твердотельных лазеров.//Патент РФ 2 503 043, Кл. H01S3/042,4 с.(2013) ;Бюлл., 2013, № 12, с. 27.
841. Ding P., Wang B. Heating means triethyl phosphate.// Кит. заявка (CN Pat. Appl.) 203 043 960, Cl. B01 JG/00., 3 pp.(2013)
842. Дахнов П.П., Комлев И.В., Николаева Н.Н. Эфиры фосфорных и алкилфосфоновых кислот. // Научно-техн. реф. сб. «Анилино-красочная промышленность».М: НИИТЭХИМ, 1981, вып. 5, с. 17-24.
843. Гольберг С.М., Дахнов П.П., Кувшинова Н.Н., Комлев И.В. Вязкость средних эфиров и амидов кислот фосфора. // Научно-техн. реф. сб. «Анилино-красочная промышленность». М:НИИТЭХИМ,1982, вып. 3, с. 1-4.
844. Комлев И.В., Горчакова Н.А., Чекман И.С..Токсикологические характеристики некоторых полупродуктов и красителей. //Сб. научн. тр. XVII Межд. научно-техн. конф.«Лазеры в науке,технике,медицине». М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2006, т. 17, с. 86-88.
845. Heath D.F. Organophosphorus poisons : anticholinesterases and related compounds. NY : Pergamon Press,1961, 403 pp.
846. О`Брайн. Токсические эфиры кислот фосфора. М. : Мир, 1964, 631 с.
847. Bracha P., O`Brien. Trialkylphosphate and phosphorothiolate anticholinesterases.//II.Effects of chain length on potency. //Biochemistry, 1968, vol. 7., № 4, p. 1555-1559.
848. Cheymol J., Chabrier P., Murad J. et al. Conrtibutton to the chemical and pharmacological study of derivatives of orthophosphoric acid. III. Chemical composition and anticholinesterase activity//Therapie, 1960, vol. 15., № 2, p. 237-241.

849. Feldman A.T., Dapson R.W. Relative effectiveness of various solvents for oil red O. // *Med. Lab. Technol.*, 1974, vol. 31, № 4, p. 335-341.
850. Fleisher J.H., Pope E.T. Colorimetric method for determination of red blood cell cholinesterase activity in whole blood. // *Arch. Ind. Hyg. Occup. Med.*, 1954, vol. 9, № 3, p. 323-324.
851. Gubmann M.R., Williams S.N. Anticholinesterase activity of triethyl phosphate resulting from an impurity. // *J. Agric. Food Chem.*, 1970, vol. 18, № 1, p. 76-77.
852. Aldridge W.N. The differentiation of true and pseudo cholinesterase by organophosphorus compounds. // *Biochem. J.*, 1953, vol. 53., № 1, p. 62-67.
853. Kosolapoff G.M., Maier L. *Organic phosphorus compounds*. N.Y. :1973, v. 6, 577 pp.
854. Евдаков В.П., Мизрах Л.И., Сизова Г.П. Способ получения пирофосфатов и пирофосфонатов. // Авт. свид. СССР 170496, Кл. С07С, 3с.(1965); Бюлл. 1965, № 9, с. 22.
855. Комлев И.В., Кувшинова Н.Н. К оценке антихолинэстеразной активности триэтилфосфата *in vitro*. // *Гигиена труда и проф. заболевания*, 1979, вып. 11, с. 54-55; *Chem.Abstr.*, 1979, vol. 92, № 5, p. 214, ref. 35459h.
856. Brown D.R., Murphy S.D. Factors influencing dimethoate and triethyl phosphate-induced narcosis in rats and mice. // *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 1971, vol. 18, № 4, p. 895-896.
857. Hestrin S. The reaction of acetylcholine and other carboxylic acid derivatives with hydroxylamine, and its analytical application. // *J. Biol. Chem.*, 1949, vol. 180, № 1, p. 249-261.
858. Smith M.I. The pharmacologic action of some alcoholic phosphoric esters. // *Nat. Inst. Health. Bull.*, 1935, vol. 165, № 2, p. 11-25.
859. Hanna P.J., Dyer K.F. Mutagenicity of organophosphorus compounds in bacteria and *Drosophila*. // *Mut. Res.*, 1975, vol. 28., № 3, p. 405-420.
860. Marzully F.N., Callahan J.F., Brown D.W. Chemical structure and skin penetration capacity of a short series of organic phosphate and phosphoric acid. // *J. Invest. Dermatol.*, 1965, vol. 44, № 5, p. 339-344.
861. Blumbach K., Paehler A., Deger H.M et al. Biotransformation and male-rat-specific renal toxicity of diethyl ethyl- and dimethyl methylphosphonate. // *Toxicol. Sci.*, 2000, vol. 53, № 1, p. 24-32.
862. Prysak M.F., Joesten M.D. Metal complexes of ethyl dimethylamidopyrophosphates. // *Inorg. Chim. Acta.*, 1970, vol. 4, p. 383-389.

863. Комлев И.В., Дахнов П.П., Троицкая Л.М. Определение трибутилфосфата методом тонкослойной хроматографии. // Хим. промышленность, сер. Методы аналит. контроля кач. хим. прод. М.: НИИТЭХим., 1979, № 5, с. 19-22.; Chem. Abstr., 1980, vol. 92, № 4, p. 381, ref. 28152z.
864. Peppel W. Preparation and properties of the alkylene carbonates. // Ind. Eng. Chem., 1958, vol. 50, № 5, p. 767-770.
865. Коренькова О.П., Кваша В.Б. Алкиленкарбонаты и их применение. // Хим. промышленность, 1961, № 9, с. 625-630.
866. Шапиро А.Л., Левин С.З., Любовский И.С. и др. Новые мономеры и промежуточные продукты из нефти. // Хим. технол. топлив и масел, 1971, т. 16, № 5, с. 14-18.
867. Алкиленкарбонаты. Л.: ВНИИНефтехим, 1975, 210 с.
868. Schaeffner B., Schaeffner F., Verevkin S.P. et al. Organic carbonates in synthesis and catalysis. // Chem. Rev., 2010, vol. 110, № 8, p. 4554-4581.
869. Phillips W.F. Heat transfer liquid and use. // US Pat. 3 607 756., Cl. 252/73., 5 pp. (1971).
870. Aumiller G.D. Broadly tunable near IR CW dye laser using propylene carbonate as a solvent. // Opt. Commun., 1982, vol. 41, № 2, p. 115-116.
871. Sibbet W., Taylor J.R. Passive mode locking in the blue spectral region. // Opt. Commun., 1983, vol. 46, № 1, p. 32-36.
872. Cheng S. Laser and spectral characteristics of DCM - propylene carbonate dye laser system pumped by XeCl excimer laser. // Chin. J. Lasers, 1987, vol. 14, № 12, p. 731-734.
873. El-Kashef H.A., Rezk A.S. Thermo-optical parameters of propylene carbonate as a laser dye solvent. // Optics, 2013, vol. 2, № 5, p. 61-66.
874. Алексеева В.И., Грецов Ю.В., Лукьянец Е.В. и др. Люминесцирующий жидкостный фильтр. // Патент РФ 1 804 259, Кл. H01S 3/00, 3с. (1986); Бюлл., 1986, № 10.
875. Fletcher A.N., Hollins R.A., Kubin R.G. Luminescent coolant for solid-state lasers. // Appl. Phys. B, 1983, vol. 30, № 4, p. 195-202.
876. Воронков М.Г., Зелчан Г.И., Лукевиц Э.Я. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния. Изд. 2^е, перераб. и доп. Рига: Зинатне, 1978, 588 с.

877. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М. : Химия, 1995, 296 с.
878. Алексеев П.Г., Скороходов И.И., Поварнин П.И. Свойства кремнийорганических жидкостей. М. : Энергоатомиздат, 1997, 328 с.
879. Ветчинкин В.М., Комлев И.В., Матюшин Г.И., Михайлов Ю.Н., Подгаецкий В.М., Сливка Л.К., Стрункин В.А., Тавризова М.А., Толстая С.Б., Хролова О.Р. Состав люминесцирующего жидкостного фильтра. // Патент РФ 2 068 606, Кл. H01S 3/00, 4с.(1981); Бюлл. 1996, № 30.
880. Миронов В.Ф., Гар Т.К. Органические соединения германия. М. : Наука, 1967, 363 с.
881. Лебр М., Мазероль П., Сатже Т. Органические соединения германия. М. : Мир, 1974, 484 с.
882. Гар Т.К., Миронов В.Ф. Биологическая активность соединений германия. М. : НИИТЭХим, 1982, 26 с.
883. Комлев И.В., Дахнов П.П. Проявитель для тонкослойной хроматографии германийорганических соединений. // Ж. аналит. химии, 1980, т. 35, № 2, с. 398.
884. Назаренко В.А., Невская Е.М., Суворова Е.Н. и др. Получение и свойства нового аналитического реагента - дибромфенилфлуорона. // Ж. аналит. химии, 1978, т. 33, № 3, с. 458-463.
886. Tittel K.F. Spectral characteristics for a neodymium laser liquid lilter system.// Rev. Sci. Instrum., 1964, vol. 35, № 4, p. 522-524.
887. Волынкин В.М., Михайлов Ю.Н., Погодаев А.К. О необходимости фильтрации ультрафиолета при накачке ОКГ на неодимовом стекле. // Квант. электроника (Москва), 1971, № 3, с. 117-118.
888. Мак А.А., Сомс Л.Н., Степанов А.И. и др. О влиянии наведенной анизотропии на работу лазера на неодимовом стекле. // Опт. и спектр., 1971, т. 30, № 6, с. 1081-1087.
889. Евдокимова В.Г., Мак А.А., Сомс Л.Н. и др. О компенсации наведенного двулучепреломления в лазерных системах пассивными анизотропными элементами. // Квант. электроника(Москва), 1972, т. 2, № 9, с. 1915-1921.
890. Подгаецкий В.М. Накачка импульсных ОКГ с помощью ламп. // Сб. «Квант. электроника». Киев : Наукова думка, 1977, № 12, с. 93-106

891. Подгаецкий В.М. Накачка импульсных оптических квантовых генераторов с помощью ламп. // Сб. «Квант. электроника». Киев : Наукова думка, 1977, № 13, с. 100-114.
892. Водопьянов К.Л., Ильичев Н.И., Малютин А.А. и др. Повышение эффективности неодимовых лазеров путем преобразования излучения накачки люминесцирующей жидкости. // Квант. электроника (Москва), 1979, т. 6. № 8, с. 1795-1798
893. Подгаецкий В.М., Долгих Е.А. Жидкостные светофильтры-теплоносители для проекционных телевизоров. // Техника кино и телевидения, 1990, № 8, с. 78-82.
894. Dolgikh E.A., Kazakov A.A., Podgaetsky V.M. et al. Liquid light filter coolants for projection TV- sets. // Proc. V Confer. Telev. Techn. Budapest, 1990, p. 47-52.
895. Dolgikh E.A., Kazakov A.A., Podgaetsky V.M. et al. High brightness and high stability projection CRT's with autonomous liquid cooling system. // Proc. V Conf. Telev. Techn., Budapest, 1990, p. 41-46.
896. Бутенин А.В., Коган Б.Я. Пиролиз органических жидкостей при лазерном пробое. // Письма в ЖЭТФ, 1977, т. 3. вып. 10, с. 433-436.
897. Gans F., Michel E., Tryanowsky C. et al. Un type nouveau de reaction photochimique: la photodestruction multiphotonique par irradiation polychromatique. // J. Chim. Phys., 1975, vol. 72, № 3, p. 309-314.
898. Галаган Б.И., Дахнов П.П., Дюмаев К.М., Комлев И.В., Матюшин Г.А., Трибельский М.И. О механизме образования свободного углерода в органических жидкостях под действием оптического излучения умеренной интенсивности. // Квант. электроника (Москва), 1982, т. 9, № 2, с. 291-298.
899. Leighton W.G., Forbes G.S. Precision actinometry with uranyl oxalate. // J. Amer. Chem. Soc., 1930, vol. 52, № 8, p. 3139-3152.
900. Christie M.I., Porter G. Photochemical studies with the gaseous flash discharge. I. Uranyl – oxalate actinometry at high intensities. // Proc. Royal Soc., 1952, vol. 212A, p. 390-397.
901. Фабелинский И.Л. Молекулярное рассеяние света. М: Высшая школа, 1965, 512 с.
902. Дойников А.В. Спектральные характеристики излучения трубчатых ксеноновых импульсивных и дуговых ламп. // Обзоры по электронной технике, сер. «Электровacuумные и газоразрядные приборы». М. : ЦНИИ «Электроника», 1973, вып. 11 (154), с. 1-36.

903. Полак Л.С., Овсянников А.А., Словецкий Д.Н., Вурзель Ф.Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975, 304 с.
904. Kassel LS. The thermal decomposition of methane. // J. Amer. Chem. Soc., 1932, vol. 54, № 10, p. 3949-3961.
905. Арефьева Э.Ф., Кнорре В.Г. Образование пироуглерода из метана и ацетилена при температурах 1300-1500 °С. // Физика горения и взрыва, 1986, т. 22, № 3, с. 73-78.
906. Степухович А.Д. Кинетика и механизм термического крекинга алканов. Саратов: СГУ, 1965, 307 с.
907. Теснер П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972, 136 с.
908. Денисевич П.А. Кинетика разложения легких углеводородов. // Докл. АН СССР, 1973, т. 212, № 3, с. 660-662.
909. Степухович А.Д., Улицкий В.А. Кинетика и термодинамика радикальных реакций и крекинга. М.: Химия, 1975, 275 с.
910. Пашинин П.П., Семин В.Н., Суходольский А.Т. О расслаивающихся растворах для охлаждения лазеров с ламповой накачкой. // Квант. электроника (Москва), 1986, т. 15, № 4, с. 855-857.
911. Lyalin A.A., Simakin A.V., Shafeev G.A. et al. Laser deposition of amorphous diamond films from liquid aromatic hydrocarbons. // Appl. Phys. A, 1999, vol. 68, № 3, p. 373-376.
912. Lyalin A.A., Simakin A.V., Loubnin E.N. Laser deposition of diamond-like films upon laser irradiation of the interface of a transparent substrate with liquid aromatic hydrocarbons. // Thin Solid Films., 1999, vol. 357, № 2, p. 144-150.
913. Shafeev G.A., Simakin A.V., Lyalin A.A. et al. Laser writing of glassy carbon features on Si from liquid toluene. // Appl. Surf. Sci., 1999, vol. 138-139, p. 461-464.
914. Лялин А.А., Симакин А.В., Бобырев В.А. и др. Лазерное осаждение аморфных алмазоподобных пленок из жидких ароматических углеводородов. // Квант. электроника (Москва), 1999, т. 27, № 1, с. 73-77.
915. Simakin A.V., Shafeev G.A., Loubnin E.N. Laser deposition of diamond-like films from liquid aromatic hydrocarbons. // Appl. Surf. Sci., 2000, vol. 154-155, p. 405-410.

916. Воронов В.В., Долгаев С.И., Шафеев Г.А. Гетероэпитаксиальный рост пленок при лазерном облучении границы раздела сапфир - поглощающая жидкость. // Докл. АН СССР, 1998, т. 358, с. 465-469.
917. Симакин А.В., Воронов В.В., Шафеев Г.А. Образование наночастиц при лазерной абляции твердых тел в жидкостях. // Тр. Ин-та общ. физики РАН им. А.М. Прохорова, 2004, т. 60, с. 83-107.
918. Канецкая И.В., Волошина Т.В., Караванский В.А. и др. Оптические свойства наночастиц золота. // Конд. среды и межфазн. границы, 2009, т. 11, № 1, с. 53-57.
919. Рыбалтовский А.О., Герасимова Т.В., Минаев Н.В. и др. Лазерное формирование структур из наночастиц серебра в импрегнировании молекулами Ag(hfac)COD фторакрилатных пленках. // Росс. нанотехнологии, 2010, т. 5, № 7,8, с. 41-47.
920. Осипов В.В., Платонов В.В., Уймин М.А. и др. Лазерный синтез нанопорошков магнитных окислов железа. // Ж. техн. физики, 2012, т. 82, № 4, с. 117-123.
921. Yatsunashi T., Uchida N., Nishikawa K. Novel method of producing carbon nanoparticles on benzene/water interface with femtosecond laser plasma filament. // Chem. Letters, 2012, vol. 41, № 7, p. 772-724.
922. Макаров Г.Н.. Применение лазеров в нанотехнологии: получение наночастиц и наноструктур методами лазерной абляции. // Усп. физ. наук., 2013, т. 183, № 3, с. 673-718.
923. Matsunari S., Aoki T., Murakami K. et al. Carbon deposition on multi-layer mirrors by extreme ultra violet ray irradiation. // Proc. SPIE -Soc. Photo-Instr. Eng., 2007. vol. 6517 (Emerging Lithogr. Technologies), art. 65172X (5 pp.)
924. Малыхин Е.М., Кривченко В.А., Лопачев Д.В. и др. Структура тонких пленок углерода, осажденных под EUV 13,5 нм излучением. // Вестник МГУ, сер. физ. 2011, № 1, с. 53-57.
925. Bladh H., Johnsson J., Rissler J. et al. Influence of soot particles aggregation on time-resolved laser- induced incandescence signals. // Appl. Phys. B., 2011, vol. 104, № 2, p. 331-341.
926. Гуренцов Е.В., Еремин А.В., Фальченко М.Г. Моделирование процессов теплообмена лазерно-нагретых наночастиц с окружающей газовой средой. // Физ.-хим. кинетика в газ. динамике (электр.журнал), 2011, № 11, рег. № 0421100013/008 (8 с.).
927. Волынкин В.М., Белоусова И.М., Виденичев Д.А. и др. Способ ограничения лазерного излучения. // Патент РФ 2 495 467, Кл. Н01S, 3 с., (2011); Бюлл., 2013, № 10.

928. Johnson J., Bladh H., Olofsson N.-E. et al. Influence of soot aggregate structure of particle sizing using laser-induced incandescence: importance of bridging between primary particles. // *Appl. Phys. B*, 2013, vol. 112, № 3, p. 321-332.
929. Подгаецкий В.М., Савранский В.В., Симунин М.М. и др. Получение объемных нанокomпозиций на основе водного раствора альбумина под действием лазерного излучения. // *Квант. Электроника (Москва)*, 2007, т. 37, № 9, с. 801-803.
930. Агеева С.А., Бобринецкий И.И., Неволин В.К. и др. Способ наноструктурирования объемных биосовместимых материалов. // Патент РФ 2 347 740, Кл. В82В 3/00, А61L 27/00, 3 с. (2007); Бюлл. 2009, № 6.
931. Podgaetsky V.M., Selishev S.V., Bobrinetsky I.I. et al. Volumetric nanodesign by new laser method. Application for medical purposes. // *Opt. Memory & Natural Networks*, 2008, vol. 17, № 2, p. 147-151.
932. Агеева С.А., Бобринецкий И.И., Конов В.И. и др. Исследование нанотрубчатых 3D-композиатов, полученных под действием лазерного излучения. // *Квант. электроника (Москва)*, 2009, т. 39, № 4, с. 337-341.
933. Andreeva I.V., Bagratashvili V.N., Ichkitidze L.P. et al. Determination of mechanical properties of biocompatible three-dimensional nanocomposites. // *Biomed. Eng.*, 2009, vol. 43, № 6, p. 241-248.
934. Герасименко А.Ю, Дедкова А.А., Ичкитидзе Л.П. и др. Исследование способов получения и свойств объемных нанокomпозиционных материалов на основе водной дисперсии альбумина. // *Опт. и спектр.*, 2013, т. 115, № 2, с. 326-332.
935. Лазеры в хирургии (под ред. О.К.Скобелкина). М. : Медицина, 1989, 254 с.
936. Неворотин А.И.. Введение в лазерную хирургию. СПб : Спецлит, 175 с.
937. Bleustein C.B., Felsen D., Poppas D.P. Welding of different albumin species with and without fatty acids. // *Lasers Surg. Med.*, 2000, vol. 27, № 1, p. 82-86.
938. Simhon D., Halpern M., Brosh T. et al. Immediate tight sealing of skin incisions using an innovative temperature-controlled laser soldering device. // *Ann. Surg.*, 2007, vol. 275, № 2, p. 206-213.
939. Abdou M.S. Use of carbon nanotubes in the manufacture of orthopedic implants. // *US Patent Appl.* 20070198090, Cl. 623/17.11, 11 pp. (2007).

940. Poppas D.P. Modified solder for delivery of bioactive substances and methods of use thereof. // US Patent 5 718 891, Cl. 606/2, 11 pp. (1998).
941. West J.L., Drezek R., Sershen S., Halas N.J. Optically absorbing nanoparticles for enhanced tissue repair. // US Pat. 6 685 730, Cl. 607/89, 15pp. (2004).
942. Ичкитидзе Л.П., Комлев И.В., Подгаецкий В.М., Пономарева О.В., Селищев С.В., Хролова О.Р. Способ лазерной сварки биологических тканей. // Патент РФ 2 425 700, Кл. В82У5/00, А61N5/067, 8 с. (2010); Бюлл. 2011, № 24.
943. Комлев И.В., Пономарева О.В., Тавризова М.А., Хролова О.Р. Способы химической очистки углеродных нанотрубок. // Сб. научн. тр. XIX Межд. научно-техн. конф «Лазеры в науке, технике, медицине», М. : МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2008, т. 19, с. 136-142.
944. Белов С.П., Комлев И.В., Пономарева О.В., Тавризова М.А., Хролова О.Р. Способы получения рабочих коллоидных растворов углеродных нанотрубок. // Сб. научн. тр. XIX Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине», М. : МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2008, т. 19, с. 143-146.
945. Ичкитидзе Л.П., Комлев И.В.. Углеродные нанотрубки и композитные наноматериалы : токсичность. // Сб. научн. тр. XXI Межд. научно-техн. конф. «Лазеры в науке, технике, медицине», М.: МНТОРЭС им. А.С. Попова, 2010, т. 21, с. 103-113.
946. Huang H.-C., Walker C.R., Nanda A., Rege K. Laser welding of ruptured intestinal tissue using plasmonic polypeptide nanocomposite solder. // ACS Nano, 2013. vol. 7, № 4, p. 2988-2998.
947. Nettler D.L., Chilkoti A., Setton L.A. Application of elastin-like polypeptides in tissue engineering. // Adv. Drug Deliv. Rev. 2010, vol. 62, № 15, p. 1479-1485.
948. Huang H.-C., Nanda A., Rege K. Investigation on phase separation behavior and formation of plasmonic nanoassemblies. // Langmuir, 2012, vol. 28, № 16, p. 6645-6646.
949. Turner P.A., Joshi G.V., Weeks C.A. et al. Nano and microstructures of elastin-like polypeptide-based materials and their applications: recent development. // Nano Life, 2013, vol. 3, № 4, art. 1 343 002 (26 pp.).
950. Wang E., Desai M.S., Lee S.-W. Graphene-based materials functionalized with elastin-like polypeptides. // Langmuir, 2014, vol. 30, № 8, p. 2223-2229.
951. Семенов В.Ф. Применение лазерной сварки биологических тканей при оссикюлопластике. // Вестник оториноларингологии, 2013, № 6, с. 58-59.

952. Husakawa K., Takahashi K., Ito K. Relationship between the growth rate laser-induced damage in polyalkylmethacrylates and their glass transition temperature. // J. Appl. Phys., 1969, vol. 40, № 10, p. 3954-3957.
953. Агранат М.Б., Красюк И.К., Новиков Н.П. и др. Разрушение прозрачных диэлектриков лазерным излучением. // Ж. exper. теор. физики, 1971, т. 60, № 5, с. 1748-1756.
954. Маненков А.А., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Прохоров А.М. и др. О природе эффекта накопления в лазерном разрушении оптических материалов. // Квант. электроника (Москва), 1983, т. 10, № 12, с. 2426-2433.
955. Маненков А.А., Прохоров А.М. Лазерное разрушение прозрачных твердых тел. // Усп. физ. наук, 1980, т. 148, вып. 1, с. 179-211.
956. Маненков А.А., Матюшин Г.А., Нечитайло В.С., Прохоров А.М. Статистика лазерного разрушения прозрачных полимеров. // Квант. электроника (Москва), 1983, т. 10, № 7, с. 1360-1364.
957. Дюмаев К.М., Маненков А.А., Маслюков А.П. и др. Влияние вязкоупругих свойств матрицы и типа пластификатора на лазерную прочность прозрачных материалов. // Квант. электроника (Москва), 1982, т. 9, № 7, с. 1318-1322.
958. Koldunov M., Manenkov A. Dye doped polymer-filled nanoporous glass -a new class of materials for laser optics. // Advances in composite materials for medicine and nanotechnology, ed. B. Attar, 2011, p. 507-534; www.intechopen.com.
959. O'Connell R.M., Romberger A.B., Shaffer A.A. et al. Improved laser-damage-resistant polymethylmethacrylate. // J. Opt. Soc. Amer. B, 1984, vol. 1, № 6, p. 853-856.
960. Papernov S., Marshall K., Guardalben M. et al. 351 nm, 0.7 ns laser damage thresholds of monomeric liquid-crystalline systems. // Liq. Crystals, 1991, vol. 9, № 1, p. 71-76.
961. Vijila C., Ramalingam A. Photophysical characteristics of coumarin 485 dye doped poly(methylmethacrylate) modified with various additives. // J. Mater. Chem., 2001, vol. 11, p. 749-755.
962. Nedumpara R.J., Paul B., Santhi A. et al. Photoacoustic investigation on the photostability of Coumarin 540-doped PMMA. // Spectrochim. Acta A, 2004, vol. 60, № 3, p. 435-439.

963. Yousif E., Haddad R. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. // SpringerPlus, 2013, vol. 2, art. 398, (32 pp.); <http://www.springerplus.com/content/2/1/398>.
964. Пономаренко Е.П., Нечитайло В.С., Маслюков А.П. и др. Способ получения полимерных стекол. // Авт. свид. СССР 1 840 102, Кл. C08F2/02, C10G 50/00(1985); Бюлл.1986, № 12.
965. Серова В.Н., Васильев А.А., Шмотова Л.Н и др. Некоторые аспекты целенаправленного получения активных лазерных сред на красителях в полимерных матрицах. // Опт. атмосфер. и океана, 1996, т. 9, № 2, с. 186-191.
966. Садык Б.У., Юров В.М. Влияние модификаторов и температуры отверждения эпоксиполимеров на их оптические свойства. // Труды КараГТУ, 2003, № 3, с. 65-66.
967. Колдунов М.В., Маненков А.А., Хапланова Н.Е., Цаприлов А.С., Долотов С.М., Комлев И.В., Матвеева С.Ю. Подавление эффекта накопления в полимерных материалах, модифицированных низкомолекулярными добавками. // Квант. электроника (Москва), 1989, т. 16, № 12, с. 2526-2529.
968. Шляпников А.А., Кирюшкин С.Т, Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М. : Химия,1986, 256 с.
969. Алдэг Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф. и др. Композит микропористое стекло - полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. II. Лазерные характеристики.//Квант. электроника (Москва), 2000, т. 30, № 12, с. 1055-1059.
970. Алдэг Г.Р., Долотов С.М., Колдунов М.Ф. и др. Композит микропористое стекло-полимер: новый материал для твердотельных лазеров на красителях. I. Свойства материала. //Квант. электроника (Москва), 2000, т. 30, № 11, с. 954-958.
971. Tarkovsky V., Anufrik S., Koldunov M. et al. The space-angular characteristics of a microsecond solid laser on the basis of a nanoporous glass polymer composite activated with dyes.//Proc. SPIE - Soc. Photo-Instr. Eng, 2007, vol. 6731, p. 673137-673143 (7 pp.).
972. Долотов С.М., Колдунов Л.М., Колдунов М.Ф. и др. Нелинейное поглощение лазерного излучения фталоцианинами цинка и свинца и порфирином цинка, находящимися в композитной матрице нанопористое стекло-полимер. // Квант. электроника (Москва), 2012, т. 42, № 1, с. 39-43.
973. Молчанова О.С. Натриевоборосиликатные и пористые стекла. М. : Оборонгиз.1961, 162 с.

974. Андреев Н.С., Мазурин О.В., Порай-Кошиц У.А. и др. Явления ликвации в стеклах. Л.: Наука, 1974, 220 с.
975. Мазурин О.В., Роскова Г.Р., Аверьянов В.И. и др. Двухфазные стекла: структура, свойства, применение. Л. : Наука, 1991, 276 с.
976. Сахаров М.В., Карцидзе В.Г., Конюхов М.В. и др. Портативный многоцветный импульсивно-периодический лазерный излучатель с пиротехнической накачкой. // Патент РФ 2 203 412, Кл. HO1S 003/07 (2007); Бюлл. 2007, № 2.
977. Сахаров М.В., Колдунов М.Ф., Воробьев А.А. и др. Применение многоцветного лазерного излучателя в системе дистанционного распознавания объектов по их спектральным портретам. // Вопр. электромеханики, 2010, т. 118, № 1, с. 31-38.
978. Альтшуллер Ю.М., Герасимов Б.Г., Дюмаев К.М. и др. Монозамещенные ω-оксикарбонилоксиэтилен-α-метакрилаты-мономеры для синтеза оптических прозрачных полимеров с повышенной лазерной прочностью. // Авт. свид. СССР 1 840 295, Кл. C07C,69/52, 2с. (1980); Бюлл., 2006, № 2.
979. Громов В.А., Дахнов П.П., Добролюбова Е.И., Дюмаев К.М., Комлев И.В., Маслюков А.П., Матюшин Г.А. Полимерная композиция для элементов силовой оптики лазеров. // Патент РФ 1 840105, Кл. CO8L 33/12, CO8K5/53, 4с.(1981); Бюлл. 2006, № 12.
980. Комлев И.В., Дахнов П.П., Добролюбова Е.И., Николаева Н.Н., Калинин В.Н. Тонкослойная хроматография эфиров дифосфорных кислот.// Научно-техн. реф. сб. «Анилино-красочная промышленность». М: НИИТЭХим, 1982, вып. 6, с. 1-6.
981. El-Qisairi A., Hamed O., Henry P.M. A new palladium (ii)-catalyzed asymmetric chlorohydrin synthesis. // J. Org. Chem.,1998, vol. 63, № 9, p. 2790-2791.
982. Patil V.C. Synthesis and *in vitro* antiplaque activity of chalcone, flavone and flavanol derivatives. // Int. J. Pharm. Sci. Res., 2012, vol. 3, № 12, p. 5005-6014.
983. Michaelis A. Ueber die organischen Verbindungen des Phosphors mit dem Stickstoff. // Justus Liebigs Ann. Chem., 1903, vol. 326, № 1-2, p. 129-258.
984. Kuckert E., Beck G., Seng F. et al. Coumarin derivatives, process for their preparation, their use and thiazolyl acetic acid derivatives as intermediates. // US Patent 5 300 656, Cl. 549/288, 12 pp.(1994).

985. Shabtai E., Segev O., Beust R. et al. Charged paracyclophanes behave as annulenes with enhanced anisotropy. // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2000, № 6, p. 1233-1241.
986. Qi H., Li X., Xu J. Stereoselective control in the Staudinger reaction involving mono-substituted ketenes with electron acceptor substituents: experimental investigation and theoretical rationalization. // *Org. Biomol. Chem.*, 2011, vol. 9, № 8, p. 2702-2714.
987. Chun H., Moon I.K., Shin D.-H. et al. Preparation of highly efficient polymeric photorefractive composite containing an isophorone-based NLO chromophore. // *Chem. Mater.*, 2001, vol. 13, № 9, p. 2813-2817.
988. Van Hooidek C., Ginjaar L. On the reactivity of organophosphorus compounds. Part III: Application of the Hammett relation to the rates of alkaline hydrolysis of a number of diethyl substituted phenyl phosphates. // *Rec. Trav. Chim.*, 1967, vol. 86, № 5, p. 449-457.
989. Epe B., Steinhauser K. G., Woolley P. Theory of measurement of Förster-type energy transfer in macromolecules. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1983, vol. 80, № 9, p. 2579-2583.
990. Sadek K.U., Selim M.A., Abdel-Motaleb R.M. Synthesis of several new pyridazines and 3,5-diarylanilines. // *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1990, vol. 63, № 2, p. 652-654.
991. Tuemer F., Ekinici D., Zilbeyaz et al. An efficient synthesis of substituted 4-aryl-3-cyano 2-amino thiophenes by a stepwise Gewald reaction. // *Turk. J. Chem.*, 2004, vol. 28, № 3, p. 395-403.