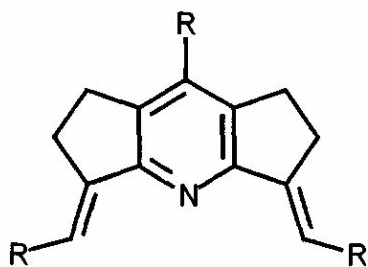


Даний винахід стосується нових флуоресцентних барвників з класу 1,2,3,5,6,7-тетрагідрошшклопентано[b,e]пиридинів, а саме 8-арил-3,5-ді[(E)-арилметиліден]-1,2,3,5,6,7-тетрагідрошшклопентано[b,e]пиридинів загальної формули (I)



(I)

Також даний винахід стосується способу отримання 8-арил-3,5-ді[(E)-арилметиліден]-1,2,3,5,6,7-тетрагідродииклопентано[b,e]пиридинів.

В статті Perreault D.M., Cabell L.A., Anslyn E.V., Bioorg. Med. Chem.; EN; 5;6; 1997; с.1209-1220 описується сполука загальної формули (I), де R - 2-метоксифеніл, її синтез та фармакологічні властивості.

В статті Baliah J., Indian J. Chem. Sect.B 15; 1977; с.798 описується сполука загальної формули (I), де R - 4-метоксифеніл, та її хімічний синтез.

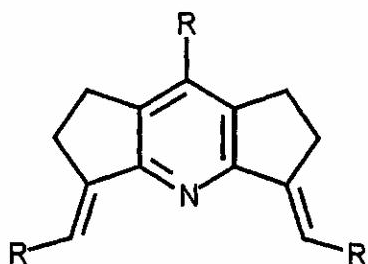
В статті Ganapathy J., Indian J. Chem. Sect.B; 17; 1979; с.389,390 описуються сполуки загальної формули (I), де R - фенол та 4-метилфеніл, та їх хімічний синтез.

В статті Kneeland D.M., Ariga K., Lynch V.M., Huang C.-Y., Anslyn E.V., J. Amer. Chem. Soc.; EN; 115; 22; 1993; с.10042-10055 описується сполука загальної формули (I), де R - фенол, та її хімічний синтез.

В жодному з вищезгаданих джерел нема згадки про флуоресцентні властивості даних сполук.

Задачею винаходу є створення флуоресцентних барвників, що мають покращенні флуоресцентні властивості, а саме більш високі квантові виходи та великий Стоксів зсув, а також нового методу їх синтезу.

Таким чином, даний винахід стосується флуоресцентних барвників загальної формули (I)



(II)

де R - фенол, 2-метоксифеніл або 4-метоксифеніл.

8-арил-3,5-ді[(E)-арилметиліден]-1,2,3,5,6,7-тетрагідродииклопентано[b,e]пиридини отримують конденсацією відповідного ариальдегіду, циклопентанону і ацетату амонію при підвищених температурах в середовищі органічного розчинника, наприклад, нижчого спирту, або без нього. Спосіб, при якому не використовується розчинник, є новим і складає частину винаходу.

Синтезовані сполуки являють собою кристалічні речовини. Для доказу складу і будови зазначених сполук були використані відомі фізико-хімічні методи, такі як УФ, мас- та ЯМР-спектроскопія. Одержані результати свідчать про відповідність синтезованих сполук заявленим.

Хімічна чистота синтезованих сполук досліджувалась методом тонкошарової хроматографії на пластинках "Silufol" без індикатора з нанесеним флуоресцентним індикатором на збудження при 256 та 360нм, розміром 5х15см. При цьому використовувались системи елюентів хлороформ-метанол 99:1, 98:2, 95:5, 9:1 або чистий хлороформ.

Додаткові дослідження чистоти синтезованих сполук та зняття мас-спектрів проводили на системі "Waters Integrity System" (США), яка є комбінацією послідовно підключених рідинного хроматографа (насос - Waters 616 Pump), діодно-матричного фотометричного (PDA - Photodiode Array Detector Waters 996) та мас-спектрометричного (TMD - Thermabeam Mass Detector) детекторів. Система має "particle beam" інтерфейс, вона розроблена для проведення ідентифікації нелетких сполук, ідентифікація яких на традиційних газових хромато-мас-системах проблематична або неможлива.

Температури плавлення виміряні на приладі РНМК фірми "VEB Analytik", Dresden.

Спектри ПМР записані на спектрометрі фірми "Varian" робочою частотою 300 МГц в дейтерохлороформі з використанням ТМС як внутрішнього стандарту.

Оптичні спектри поглинання та емісії зареєстровані для розчинів сполук у диметилформаміді концентрації $\sim 5 \times 10^{-5}$ М (поглинання) або $\sim 10^{-6}$ М (квантовий вихід флуоресценції) при кімнатній температурі.

Спектри поглинання реєструвались на спектрометрі Hitachi U-3210 при температурі 20°C.

Флуориметричні дослідження проводили паралельно спектрофотометричним на спектрофлуориметрі HITACHI F4010 при температурі 20°C в стандартних 1см кварцевих кюветах. Квантові виходи флуоресценції

були розраховані відносно бісульфату хініну в 0.5М водному розчині сірчаної кислоти ($\phi=0.546$).

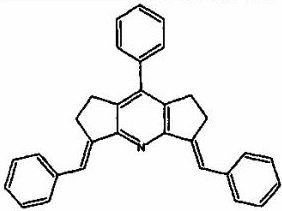
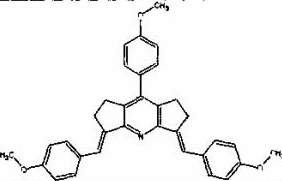
Приклади, що подані нижче, ілюструють отримання та флуоресцентні властивості сполук загальної формули (I).

Загальна методика синтезу.

Розчин 3 ммоль відповідного ариальдегіду, 2 ммоль цикlopентанону і 2г ацетату амонію в 20мл ізопропанолу витримують при 80-90°C протягом 2 год., після чого виливають в 100мл води. Осад, що випав, відфільтровують і після висушування кілька разів перекристалізують із етилацетату.

Таким чином були отримані речовини, значення R та деякі фізико-хімічні константи для яких наведеш у табл. 1:



Таблиця 1.

Речовина	Фізико-хімічні константи
	$C_{31}H_{25}N$, Вихід - 10%. $M = 411,54$ (Мас-спектр, M^+ : 411,0) ПМР ($CDCl_3$): 7.70s(2H); 7.59d, J=8(4H); 7.50-7.34m(15H); 7.25t, J=7.7(2H); 3.16m(4H); 2.94m(4H). $T_{пл}$ 240-242 °C
	$C_{34}H_{31}NO_3$ Вихід - 19%. $M = 501,55$ (Мас-спектр, M^+ : 501,0) ПМР ($CDCl_3$): 7.63s(2H); 7.54d, J=9(4H); 7.32d, J=9(2H); 7.02d, J=9(2H); 6.96d, J=9(4H); 3.87s(3H); 3.85s(6H); 3.13m(4H); 2.97m(4H). $T_{пл}$ 188-189 °C

Спектральні вимірювання

Наважки сполук загальної формули (I) розчиняли у 20мл диметилформаміду, отримали проміжний розчин з концентрацією $5.1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. З утвореного розчину брали аліквоти по 1мл та розчиняли в 50мл диметилформаміду. Кінцева концентрація в розчинах складала $1 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Результати вимірювань наведеш у таблиці 2.

Таблиця 2.

R	$\lambda_{abs}, \text{cm}^{-1} (\text{нм})$	$\epsilon, \text{л/моль см}$	$\lambda_{fl}, \text{cm}^{-1} (\text{нм})$	Стоксів зсув, cm^{-1}	Квантовий вихід
	25680 (389) 24760 (404)	22700	23160 (432)	2900	0.464
	25280 (396) 23760 (421)	28200	21180 (472)	4100	0.532