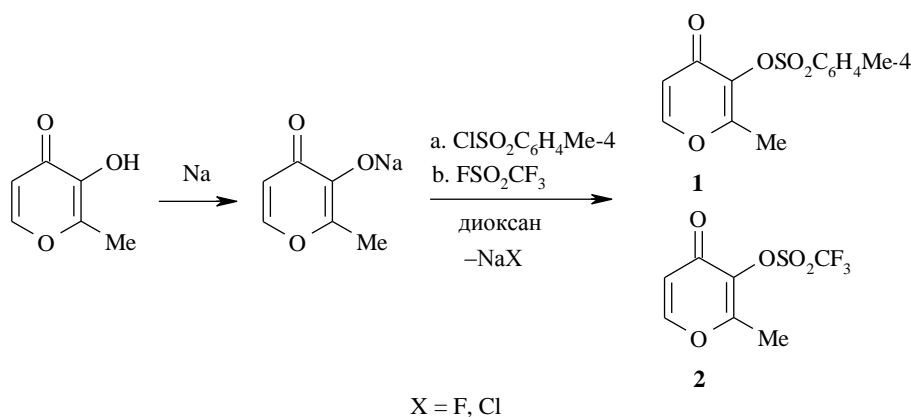


ТОЗИЛАТ И ТРИФЛАТ МАЛЬТОЛА, ОБЛАДАЮЩИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Ключевые слова: мальтол, тозилат, трифлат, вторая гармоника лазерного излучения, нелинейно-оптические свойства.

3-Гидрокси-2-метил-4Н-пиран-4-он (мальтол) обладает широким спектром практически полезных свойств [1–3] и является доступным [4] природным синтоном [5, 6]. Дальнейшая функционализация этого γ -пиронного цикла высокорекреационноспособными группировками является актуальной задачей.

Мы впервые нашли, что тозилхлорид и трифторметансульфонил-фторид взаимодействуют с мальтолатом натрия (полученным из мальтола и металлического натрия в абсолютном диоксане) и образуют с хорошими выходами тозилат и трифлат мальтола (**1**, **2**) соответственно.



При использовании порошкового метода [7] соединения **1**, **2** генерируют вторую гармонику излучения неодимового лазера с эффективностью, сравнимой с таковой для классического нелинейно-оптического материала – иодата лития.

Химические и нелинейно-оптические свойства полученных соединений детально изучаются.

Спектры ЯМР ^1H регистрировали на спектрометре Bruker DPX 400 (400 МГц) в CDCl_3 , внутренний стандарт ГМДС. Масс-спектры записаны на приборе Hewlett-Packard HP 5971A, ЭУ, 70 эВ. ИК спектры снимали на спектрофотометрах Specord IR-75 (в интервале $4000\text{--}800\text{ см}^{-1}$, в KBr) и Specord M 82 ($800\text{--}200\text{ см}^{-1}$, в вазелиновом масле). Генерацию второй гармоники исследовали порошковым методом [7] под действием излучения неодимового лазера на алюмо-иттриевом гранате с длиной волны 1064 нм, работающего в режиме модуляции добротности. Плотность мощности импульсов возбуждающего излучения $\sim 10^8\text{ Вт/см}^2$. Спектр излучения второй гармоники исследуемых образцов регистрировали оригинальным лабораторным оптическим спектрометром с погрешностью измерения не более 1 нм.

2-Метил-4-оксо-4Н-пиран-3-олат натрия. Помещают 0.24 г (10 ммоль) тонко раскатанного металлического натрия в 50 мл абсолютного диоксана. Смесь кипятят в колбе с обратным холодильником при энергичном перемешивании в атмосфере аргона до полного расплавления металла (20–30 мин). К полученной суспензии прибавляют 1.38 г (11 ммоль) мальтола и кипятят при постоянном перемешивании до прекращения выделения водорода (~3 ч).

2-Метил-4-оксо-4Н-пиран-3-ил-4-метилфенилсульфонат (1). К охлажденной до $13\text{ }^\circ\text{C}$ суспензии мальтолата натрия в диоксане добавляют по каплям раствор 2.00 г (10 ммоль) тозилхлорида в 15 мл диоксана. Смесь перемешивают 4–5 ч при комнатной температуре. Разбавляют водой, 1 : 1, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт упаривают досуха. Полученный твердый остаток тозилата мальтола очищают перекристаллизацией из этанола. Выход чистого продукта составил 2.1 г (71.4%), т. пл. $110\text{ }^\circ\text{C}$. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1640 (C=O), 1615 и 1560 (C=C), 1580 (аром.), 1350 и 1160 (S=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.97 (2H, д, $J = 8.3$, $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$) и 7.35 (2H, д, $J = 8.3$, $m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$); 7.63 (1H, д, $J = 5.8$, H-5); 6.31 (1H, д, $J = 5.8$, H-6); 2.440 (3H, с, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$); 2.438 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 171.95 (C-4); 162.96 (C-2); 154.07 (C-6); 145.64 (CS); 138.76 ($\text{C}_{\text{аром.}}\text{-CH}_3$); 133.42 (C-3); 129.63 ($m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$) и 128.77 ($o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$); 117.44 (C-5); 21.83 ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$); 16.10 (CH_3). Найдено, %: C 55.73; H 4.19; S 11.28. $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{SO}_5$. Вычислено, %: C 55.71; H 4.26; S 11.30.

2-Метил-4-оксо-4Н-пиран-3-илтрифторметансульфонат (2). Через охлажденную до комнатной температуры суспензию мальтолата натрия в диоксане пропускают 1.58 г (10 ммоль) трифторметансульфонилфторида. Смесь перемешивают 40–60 мин. Фильтруют, разбавляют водой в соотношении 1 : 1, экстрагируют эфиром. Эфирный экстракт упаривают досуха. Полученный твердый остаток трифлата мальтола очищают сублимацией при пониженном давлении (28 °С). Выход чистого продукта составил 1.96 г (72.6%), т. пл. 44 °С. ИК спектр, ν , см^{-1} : 1657 (C=O), 1635 и 1570 (C=C), 1420 и 1125 (S=O). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д. (J , Гц): 7.73 (1H, д, $J = 5.8$, H-5); 6.48 (1H, д, $J = 5.8$, H-6); 2.43 (3H, с, CH_3). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д. (J , Гц): 170.48 (C-4); 161.34 (C-2); 154.79 (C-6); 139.10 (C-3); 117.33 (C-5); 123.27 – 116.90 (д. д, $J = 320$, CF_3); 15.55 (CH_3). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 258 $[\text{M}]^+$ (22), 189 $[\text{M} - \text{CF}_3]^+$ (1), 174 $[\text{M} - \text{CF}_3 - \text{CH}_3]^+$ (5), 125 $[\text{M} - \text{SO}_2\text{CF}_3]^+$ (12), 109 $[\text{M} - \text{OSO}_2\text{CF}_3]^+$ (1), 97 (26), 80 $[\text{OSO}_2]^+$ (8), 71 (6), 69 $[\text{CF}_3]^+$ (21), 54 (11), 43 (100). Найдено, %: C 32.64; H 2.36; F 22.31; S 12.52. $\text{C}_7\text{H}_5\text{F}_3\text{SO}_5$. Вычислено, %: C 32.56; H 1.94; F 22.09; S 12.40..

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 05-03-97208 и 05-04-97269).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. В. Бабенкова, Ю. О. Теселкин, С. А. Медведева, Н. А. Тюкавкина, Ю. А. Колесник, Л. Б. Ребров, В. А. Быков, С. А. Муха, И. А. Антипова, *Вопросы биологической, медицинской и фармацевтической химии*, № 4, 22 (2001).
2. С. А. Медведева, Дис. канд. хим. наук, Иркутск, 1973.
3. S. Dae-yeon, H. Yong Nam, H. Byung Hoop, *Arch. Pharmacol. Res.*, **19**, 112 (1996).
4. С. А. Медведева, И. А. Антипова, С. А. Муха, Н. А. Тюкавкина. РФ Пат. 2171805; *РЖХим.*, 02.02 – 190.203П (2002).
5. И. А. Антипова, С. А. Муха, С. А. Медведева, *Изв. АН, Сер. хим.*, 744 (2004).
6. И. А. Антипова, С. А. Муха, С. А. Медведева, *Химия в интересах устойчивого развития*, **13**, 379 (2005).
7. S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3798 (1968).

**Б. Г. Сухов, С. А. Муха, И. А. Антипова, С. А. Медведева,
Ю. А. Григорьева, А. И. Илларионов, Ф. Ю. Чувашев,
Б. А. Трофимов**

*Иркутский институт химии
им. А. Е. Фаворского СО РАН,*

Поступило 14.09.2006

Иркутск 664033
e-mail: sukhov@irioc.irk.ru