(19) **RU** (11) **2 012 574** (13) **C1**

(51) МПК[5] **C 09 B 23/14**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 4909664/05, 11.02.1991

(46) Дата публикации: 15.05.1994

(71) Заявитель:
Институт химической физики им.Н.Н.Семенова РАН

(72) Изобретатель: **Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В.**

(73) Патентообладатель:
Громов Сергей Пантелеймонович,
Федорова Ольга Анатольевна,
Фомина Марина Викторовна,
Алфимов Михаил Владимирович

(54) 18(15)-КРАУН-6(5)-СОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ РЕАГЕНТОВ НА КАТИОНЫ АММОНИЯ, ЩЕЛОЧНЫХ ИЛИ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к органической химии, к новому классу соединений - краунсодержащим стириловым красителям и к способу их получения. Предложенный новый класс соединений содержит неизвестное ранее сочетание фрагментов стирилового красителя и кислородсодержащего краун - эфира, обеспечивающее возможность их использования для оптических сенсоров, а предложенный способ получения отличается простотой и дает возможность получать ранее не описанные соединения нового класса, широкого ассортимента и с хорошими выходами (до 80%).

RU 2012574 C1

RU 2012574 C1

(19) **RU** (11) **2 012 574** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[5] **C 09 B 23/14**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 4909664/05, 11.02.1991

(46) Date of publication: 15.05.1994

(71) Applicant:
INSTITUT KHIMICHESKOJ FIZIKI
IM.N.N.SEMENOVA RAN

(72) Inventor: GROMOV S.P.,
FEDOROVA O.A., FOMINA M.V., ALFIMOV M.V.

(73) Proprietor:
GROMOV SERGEJ PANTELEJMONOVICH,
FEDOROVA OL'GA ANATOL'EVNA,
FOMINA MARINA VIKTOROVNA,
ALFIMOV MIKHAIL VLADIMIROVICH

(54) 18(15) -CROWN-6(5)-CONTAINING STYRYL DYES AS SELECTIVE REAGENTS FOR AMMONIUM, ALKALI-AND ALKALI-EARTH METALS AND METHOD OF ITS PRODUCTION

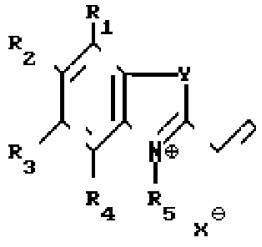
(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE: combination of styryl dye fragments and fragments of oxygen-containing crown ether gives rise to novel compound, its yield being up to 80% . EFFECT: produces novel compounds, simplifies the method.

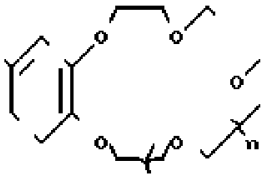
RU 2012574 C1

RU 2012574 C1

Изобретение относится к органической химии, а именно к новому классу соединений общей формулы I



где R_1-R_3 - атом



водорода, алкильная группа, алкоксильная группа, арильная группа или R_4, R_4 вместе составляют C_4H_4-бензогруппу,

R_5 - алкильная группа,

Y - атом серы, атом кислорода, атом селена, группа $C(CH_3)_2$, группа CH-CH,

X - анион иода, анион перхлората,

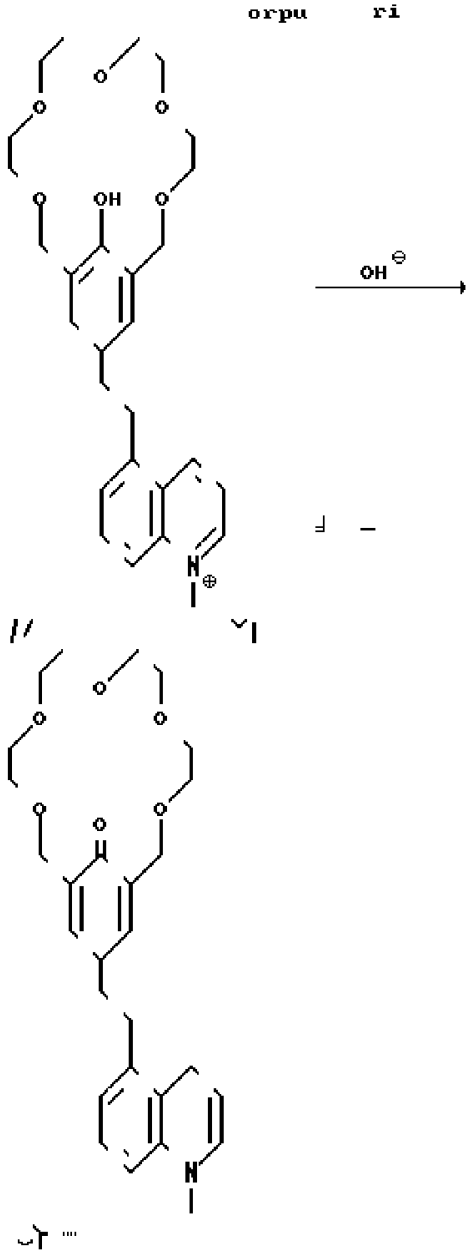
n = 1 или 2 и к способу их получения.

Указанный класс соединений, их свойства и способ получения в литературе не описаны. Заявляемый новый класс соединений имеет структуру, не относящуюся ни к одной из известных в органической химии структур. Полученные соединения содержат неизвестное ранее сочетание таких типов связей, совокупность которых составляет фрагменты стирилового красителя и кислородсодержащего 18(15)-краун-6(5)-эфира с новой электронной струкурой связи между ними, что позволяет отнести эти соединения к новому классу красителей.

Известны катионные красители сирилового ряда [1-3] , особенностью строения которых являеся наличие четвертичного гетероциклического ядра, связанного посредсвом двойной углерод-углеродной связи с замещенным бензольным ядром. К числу свойств этих красителей относится отсутствие способности к комплексообразованию.

Изучены кислородсодержащие краун-эфиры, прежде всего 18-краун-6 и 15-краун-5, для которых характерна выраженная способность к образованию комплексов типа гость - хозяин, особенно с катионами металлов [4-6] и отсутствие поглощения в видимой части спектра.

Описан единственный пример полиметинового красиеля, содержащего гетероциклический остаток и кислородсодержащий краунэфирный фрагмент [7] .



Однако наличие в этом соединении в пара-положении бензольного ядра фенольного гидроксила, который легко депротонируется, ведет к образованию нейтральной мероцианиновой формы красителя. Это позволяет авторам публикации справедливо отнести данный хромогенный краун-эфир к классу мероцианиновых красителей. Кроме того

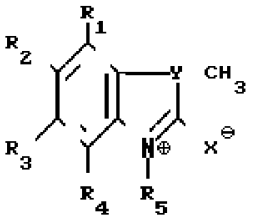
RU 2012574 C1

RU 2012574 C1

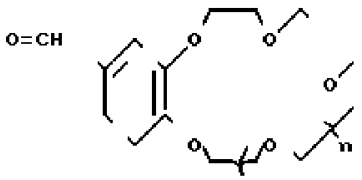
данный краситель [7] имеет в своей структуре не только краун-эфирный фрагмент иной природы, чем в случае заявляемых соединений, но и является также производным γ-замещенного хинолина, а не α-замещенных производных гетероциклических соединений, входящих в состав соединений 1.

Целью изобретения является синтез нового класса соединений - 18(15)-краун-6(5)-содержащих стириловых красителей, доказательство их строения, изучение их свойств и разработка способа получения целевых продуктов.

Поставленная цель достигается структурой заявляемого нового класса стириловых красителей общей формулы I и способом их получения, заключающимся в том, что четвертичные соли гетероциклических оснований общей формулы II



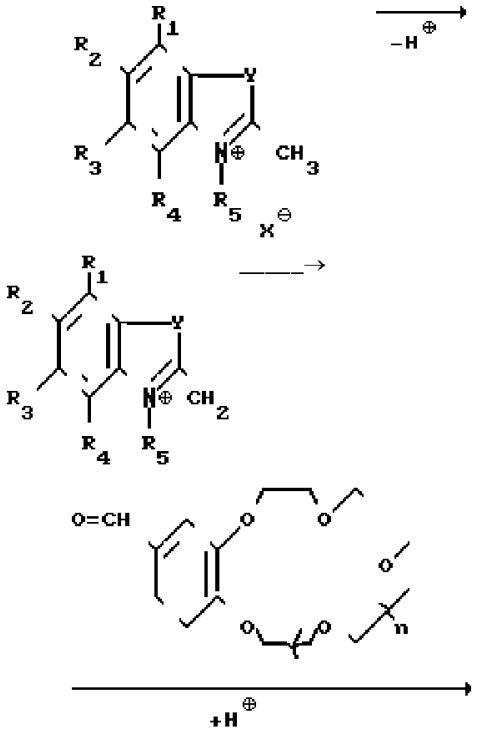
где R_1-R_4, X и Y имеют указанные значения, подвергают взаимодействию с формильными производными бензо-18(15)-краун-6(5)-эфиров общей формулы III



где n имеет указанные значения. Процесс проводят в среде органического растворителя, например спирта, пиридина, в присутствии оснований, таких как, пиридин, пиперидин и триэтиламин или кислых агентов, таких как уксусный ангидрид, при температурах 20-140 °С, что позволяет подбирать оптимальные условия синтеза в каждом конкретном случае.

Конденсация указанных четвертичных солей гетероциклических оснований II с формильными производными 18(15)-краун-6(5)-эфиров III до настоящего времени не была известна. Более того не описаны в литературе также примеры образования стириловчх красителей с вератровым альдегидом/ который является наиболее близким по реакционной способности формильным производным бензокраун-эфиров. Имеются данные лишь о взаимодействии четвертичных солей гетероциклических оснований с пара-диалкиламинобензальдегидами с образованием стириловых красителей [2/3] . Нами было обнаружено/ что четвертичные соли гетероциклечих оснований способны конденсироваться и с производными краун-эфиров указанного типа/ что и позволило разработать предлагаемый способ.

Согласно предлагаемому способу синтез краунсодержащих стириловых красителей осуществляют конденсацией под действием оснований или кислых агентов активированной в четвертичных солях гетероциклических оснований метильной группы с карбонильной группой формильных производных бензокраунэфиров с образованием двойной углерод-углеродной связи.



Строение полученных соединений доказано с помощью ПМР- и УФ-спектроскопии, а также данными элементного анализа. Чистоту полученеых соединений контролировали тонкослойной хроматографией.

Полученный новый класс соединений указанного строения 1 содержит неизвестное ранее сочетание фрагментов стирилового красителя и кислородсодержащего 18(15)-краун-6(5)-эфира. Синтезированные катионные стириловые красители имеют грубокую и интенсивную окраску в области 435-455 нм (желтая область), которая связана со способностью электронной пары атома кислорода краунэфирного фрагмента, находящегося в пара-положении к двойной связи, участвовать в сопряжении с кватернизованным гетероциклическим ядром.

RU 2012574 C1

RU 2012574 C1

При исследовании свойств полученных соединений была обнаружена высокая чувствительность электронной структуры красителя к комплексообразованию краунэфирным фрагментом. При добавлении в раствор указанных краунсодержащих красителей в органическом растворителе (метанол, ацетонитрил, ацетон и др.) солей щелочных и щелочноземельных металлов, в том числе солей аммония (K^+, Na^+, NH_4^+, Mg_2^+, Ca_2^+ и др. наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы в спектре поглощения до 50-60 нм. Это связано с комплексообразованием краунсодержащего стирилового красителя с катионами металлов (см. табл. 1, 2). Заявляемый новый класс красителей проявляет также высокую селективность к различным катионам металлов, которая зависит от ионного радиуса катиона металла и размера макроцикла краун-эфирного фрагмента. Обнаруженные нами свойства полученных соединений 1 обусловливают возможность их использования, например, при конструировании оптических сенсоров.

Пример 1. Йодид -x2-?26365666869б1 метилбензотиазолия.

1б12б14б15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогек саоксациклоо таде

В колбе с обратным холодильником смешивают 0,15 г (0,5 ммоль) йодида 2,3-диметилбензотиазолия, 0,17 г (0,55 ммоль) 4-формилбензо-18-краун-6, 3 мл абсолютного этилового спирта и 0,02 мл (0,24 ммоль) пиридина. Реакционную смесь кипятят в течение 9 ч и упаривают в вакууме. Полученный продукт перекристаллизовывают из метанола. Выход красителя 0,105 г (35%), т. пл. 195-197°С.

Спектр ПМР (в $СДСl_3$) : 3,71 (с, $2CH_2O$); 3,76 (м, $2CH_2O$); 3,90 (м, $2CH_2O$); 3,94 (м, $2CH_2O$); 4,43 (м, $2CH_2O$); 4,44 (с, NCH_3); 6,40 (д, C^5H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,41 (д, C^6H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,63 (с, C^2H); 7,65-7,78 (м, C^5H, C^6H, C^7H); 7,98 (д, α-3CH, $^3I_{транс}$ = = 15,6 Гц); 8,10 (д, β-CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,13 м. д. (д, C^4H, I_{45} = 8,4 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм: 216 ($lg\varepsilon$ = 3,88); 434($lg\varepsilon$ = 4,47).

Найдено: N 2,18; I 20,63% .

$C_{26}H_{32}INSO_6$.

Вычислено: N 2,28; I 20,68% .

Пример 2. Йодид -x2-?26365666869611 -метилбензотиазолия.

б12б14б15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогекс аоксациклоо таде

Получен аналогично примеру 1 из йодида 2,3-диметилбензотиазолия и 4-формилбензо-18-краун-6, но процесс ведут в отсутствии пиридина. Выход красителя 0,05 г (17%), т. пл. 195-197°С.

Пример 3. Йодид -x2-?26365666869б1 метилбензотиазолия.

1б12б14б15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогек саоксациклоо таде

Получен аналогично примеру 1 из йодида 2,3-диметилбензотиазолия и 4-формилбензо-18-краун-6, но процесс ведут при комнатной температуре. Выход красителя 0,01 г (3%), т. пл. 195-197°С.

Пример 4. Йодид -x2-?2636 5666869б11б12-октагидр отиазолия.

о-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин 16-и

Получен аналогично примеру 1 из йодида 2-метил-3-этилбензотиазолия и 4-формилбензо-15-краун-5. Выход красителя 60% , т. пл. 221-223°С.

Спектр ПМР (в $СДСl_3$): 1,49 (т, CH_3, ICH_3CH_2 = 7,0 Гц); 3,75 (с, $2CH_2O$); 3,79 (с, $2CH_2O$); 3,88 (м, CH_2O); 3,93 (м, $2CH_2O$); 4,49 (м, CH_2O); 5,15 (к, NCH_2, ICH_3CH_2 = 7,0 Гц); 6,45 (д, C^5H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,40 (д, C^6H, I_{65} = = 8,4 Гц); 7,66 (м, C^5H, C^6H, C^7H); 7,78 (с, C^2H); 8,02 (с, CH= CH); 8,19 м. д. (д, C^4H, I_{45} = 8,1 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм: 266 ($lg\varepsilon$ = 3,43); 440 ($lg\varepsilon$ = 4,36).

Найдено, % : C 50,89; H 5,25; N 2,30.

$C_{25}H_{30}NIO_5$.

Вычислено, % :

C 51,46; H 5,18; N 2.40.

Пример 5. Перълорат -x2-?26365 б6б8б9б11б12-окт зотиазолия.

агидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопента деция 16-и

В колбе с обратным холодильником смешивают 0,15 г (0,5 ммоль) иодида 2-метил-3-этилбензотиазолия, 0,15 г (0,55 ммоль) 4-формилбензо-15-краун-5, 3 мл абсолютного спирта и 0,02 мл (0,24 ммоль) пиридина. Реакционную смесь кипятят 9 ч, добавляют 0,26 г (0,18 мл, 1,5 ммоль) 57% -ной хлорной кислоты, выдерживают при 90 °С еще 30 мин и охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают метанолом, высушивают. Выход красителя 0,17 г (60%), т. пл. 192-195°С.

Найдено, % : C 54,00; H 5,27; N 2,27.

$C_{25}H_{30}SNC_{108}$.

Вычислено, % : C 54,01; H 5,43; N 2,51.

Пример 6. Йодид -x2-?26365666869611б -3-этилбензотиазолия.

12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксацикло пентадецин 16-и

Получен аналогично примеру 1 из йодида 2-метил-5-метокси-3-этилбензотиазолия и 4-формилбензо-15-краун-5. Выход красителя 45% , т. пл. 235-249°С.

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 1,48 (т, CH_3, ICH_3CH_2 = 7,2 Гц); 3,63 (м, $4CH_2O$); 3,82 (м, $2CH_2O$); 3,98 (с, CH_3O); 4,20(м, $2CH_2O$); 4,96 (к, CH_2N, ICH_3CH_2 = 7,2 Гц); 7,11 (д, C^3H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,39 (д, C^6H, I_{67} = 8,9 Гц); 7,61 (д, C^6H, I_{65} = 8,4 Гц); 7,66 (с, C^2H); 7,72 (с, C^4H); 7,79 (д, α -CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,07 (д, β-CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,27 м. д. (д, C^7H, I_{76} = 8,9 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм: 218 ($lg\varepsilon$ = 3,40); 443 ($lg\varepsilon$ = 4,39).

Найдено, % : C 50,98; H 5,69; N 2,08.

$C_{26}H_{32}INO_6S$.

Вычислено, % : C 50,90; H 5,25; N 2,28.

Пример 7. Йодид -x2-?26365666869611б1261 окси-3-этилбензотиазолия.

4б15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексацикл

RU 2012574 C1

RU 2012574 C1

ооктад цин-

Получен аналогично примеру 1 из йодида 5-метокси-2-метил-3этилбензотиазолия и 4-формилбензо-18-краун-6. Выход красителя 43% , т. пл. 225-230°С.

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 1,5 (т, CH_3, ICH_3CH_2 = 7,3 Гц); 3,57 (с, $2CH_2O$); 3,61 (м, $2CH_2O$); 3,67 (м, $2CH_2O$); 3,85 (м, $2CH_2O$); 3,99 (с, CH_3O); 4,25 (м, $2CH_2O$); 4,94 (кв. , CH_2N, ICH_3CH_2 = 7,3 Гц), 7,13 (д, C^5H, I_{56} = 8,3 Гц); 7,40 (д, C^6H, I_{67} = 9,0 Гц); 7,60 (д, C^6H, I_{65}= 8,3 Гц); 7,6 (с, C^2H'); 7,71 (с, C^4H); 7,76 (д, α-CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,06 (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,25 м. д. (д, C^7H, I_{67} = 9,0 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм: 219 ($lg\varepsilon$ = 3,46); 445 ($lg\,\varepsilon$ = 4,46).

Найдено, % : С 49,54; Н 5,28; N 1,89

$C_{28}H_{36}INO_7S\cdot 2H_2O$.

Вычислено, % : С 49,78; Н 5,37; N 2,07.

П р и м е р 8. Йодид 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13 -бензопентаоксациклопентадецин 16-ил)-этенил] -3-этилнафто[1,2-d] тиазолия.

В колбе с обратным холодильником смешивают 0,19 г (0,5 ммоль) тозилата 2-метил-3-этилнафто[1,2-d] тиазолия, 0,16 г (0,55 ммоль) 4-формилбензо-15-краун-5, 4 мл абсолютного этилового спирта и 0,02 мл (0,24 ммоль) пиридина. Реакционную смесь кипятят 9 ч, добавляют 0,2 мл 5% -ного горячего, водного раствора йодида калия, выпавший осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Выход красителя 0,062 г (40%), т. пл. 218°С.

ПСпектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 1,75 (т, CH_3, ICH_3CH_2 = 7,2 Гц); 3,64 (уш. с. , $4CH_2O$); 3,83 (м, $2CH_2O$); 4,21 (м, $2CH_2O$); 5,34 (кв. , CH_2N, ICH_3CH_2 = 7,2 Гц); 7,13 (д, C^5H, I_{56} = 8,5 Гц); 7,63 (д, C_6H, I_{65} = 8,5 Гц); 7,71 (с, C^2H); 7,86 (м, C^6H, I_{67} = 8,1 Гц, I_{65} = 7,1 Гц); 7,89 (д, α-CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц): 7,94 (м, C^5H, I_{54} = 8,9 Гц, I_{56} = 7,1 Гц); 8,11 (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,30 (д, C^8H, I_{89} = Гц); 8,32 (д, C^7H, I_{76} = = 8,1 Гц); 8,39 (д, C^9H, I_{98} = 8,9 Гц); 8,74 м. д. (д, C^4H, I_{45} = 8,9 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм: 223 ($lg\,\varepsilon$ = 3,72); 319 ($lg\,\varepsilon$ = 2,61); 441 ($lg\,\varepsilon$ = 4,49).

Найдено, % : С 54,59; Н 5,58; N 2,07

$C_{29}H_{32}NIO_5S$.

Вычислено, % : С 54,98; Н 5,09; N 2,21

П р и м е р 9. Йодид **-x2-?2** 6365666869611612-октагидр **олиния.** о-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин 16-и

Получен аналогично примеру 1 из йодида 2-метил-1-этилхинолиния и 4-формилбензо-15-краун-5. Выход красителя 47% , т. пл. 220°С (из метанола).

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 1,59 (т, CH_3, ICH_3CH_2 = 7,3 Гц); 3,64 (уш. с. , $4CH_2O$); 3,83 (м, $2CH_2O$); 4,20 (м, $2CH_2O$); 5,16 (кв. , CH_2N, ICH_3CH_2 = 7,3 Гц); 7,12 (д, C^5H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,55 (д, C^6H, I_{65} = 8,4 Гц); 7,61 (с, C^2H); 7,67 (д, α -CH, $^3I_{транс}$ = 16,0 Гц); 7,93 (м, C^6H, I_{65} = 8,2 Гц, I_{67} = 7,0 Гц); 8,17 (м, C^7H, I_{76} = 7,0 Гц, I_{78} = 9,0 Гц); 8,20 (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 16,0 Гц); 8,34 (д, C^5H, I_{56} = 8,2 Гц); 8,54 (д, C^3H, C^8H, I_{78} = 9,0 Гц, I_{34} = 9,0 Гц); 9,00 м. д. (д, C^4H, I_{43}= = 9,0 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм: 265 ($lg\,\varepsilon$ = 2,93); 306 ($lg\,\varepsilon$ = 2,89); 4,34 ($lg\,\varepsilon$ = 4,41).

Найдено, % : С 56,06; Н 5,66; N 2,33

$C_{27}H_{32}INO_5$.

Вычислено, % : С 56,16; Н 5,56; N 2,42.

П р и м е р 10. Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13 -бензопентаоксациклопентадецин 16-иэтенил] -3-метилбензоселеназолия.

Получен ан алогично примеру 5 из йодида 2,3-диметилбензоселеназолия и 4-формилбензо-15-краун-5. Выход красителя 38% , т. пл. 197°С (из метанола).

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 3,63 (м, $4CH_2O$); 3,82 (м, $2CH_2O$); 4,19 (м, $2CH_2O$); 4,30 (с, CH_3N); 7,12 (д, C^5H, I_{56} = 8,5 Гц); 7,62 (д, C^6H, I_{65} = 8,5 Гц); 7,68 (с, C^2H); 7,68 (м, C^5H, I_{45} = = 8,0 Гц, I_{56} = 7,2 Гц); 7,80 (м, C^6H, I_{65} = 7,2 Гц, I_{67} = 8,4 Гц); 7,84 (д, α -CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,16 (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 15,6 Гц); 8,16 (д, C^7H, I_{76} = 8,4 Гц); 8,40 м. д. (д, C^4H, I_{45} = 8,0 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм; 209 ($lg\,\varepsilon$ = 3,36); 442 ($lg\,\varepsilon$ = 3,46).

Найдено, % : С 48,15; Н 4,64; N 2,44

$C_{24}H_{28}ClNO_9Se$.

Вычислено, % : С 48,95; Н 4,79; N 2,37

П р и м е р 11. Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13 -бензопентаоксациклопентадецин 16-ил)-этенил] -5-фенил-3-этилбензоксазолия.

Смесь 0,9 г (2,5 ммоль) йодида 2-метил-5-фенил-3-этилбензоксазолия, 0,8 г (2,5 ммоль) 4-формилбензо-15-краун-5 и 30 мл уксусного ангидрида кипятят 4 ч. Уксусный ангидрид удаляют из реакционной смеси в вакууме, остаток растворяют в метаноле, добавляют 1,3 г (0,9 мл, 7,5 ммоль) 57% -ной хлорной кислоты и охлаждают. Выпавший осадок перекристаллизовывают из метанола. Выход красителя 0,23 г (15%), т. пл. 164-166 °С.

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 1,57 (т, CH_3, ICH_3CH_2 = 7,3 Гц); 3,64 (м, $4CH_2O$); 3,83 (м, $2CH_2O$); 4,21 (м, $2CH_2O$); 4,79 (кв. , CH_2N, ICH_3CH_2 = 7,3 Гц); 7,15 (д, C^5H, I^{56} = 8,4 Гц); 7,47 (м, γ-$CH(C_6H_5)$); 7,56 (м, 2 β -$CH(C_6H_5)$); 7,64 (д, α-CH, $^3I_{транс}$ = 15,7 Гц); 7,67 (д, C6H, I_{56}= 8,4 Гц); 7,77 (с, C^2H); 7,82 (д, 2 -$CH(C_6H_5)$); 8,01 (д, C^6H, I_{67} = 8,7 Гц); 8,09 (д, C^7H, I_{76} = 8,7 Гц); 8,34 (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 15,7 Гц); 8,37 м. д. , (с, C^4H).

УФ-спектр (этанол), нм: 274 ($lg\,\varepsilon$ = 2,81); 426 ($lg\,\varepsilon$ = 3,09).

Найдено, % : С 59,98; Н 5,51; N 2,18.

$C_{31}H_{34}ClNO_{10}$.

Вычислено, % : С 60,43; Н 5,56; N 2,27

П р и м е р 12. Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7 ,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-19-ил)-этенил] -1,3,3,4,6-пентаметилиндоленинния

К 0,1 г (0,33 ммоль) перхлората

RU 2012574 C1

RU 2012574 C1

1,2,3,3,4,6-гексаметилиндоленииния добавляют 0,124 г (0,36 ммоль) 4-формилбензо-18-краун-6, 2 мл абсолютного этилового спирта и 2 капли пиридина. Реакционную смесь кипятят в течении 22 ч, охлаждают. Выпавшие кристаллы отфильтровывают. Получают красителя 0,116 г (56%), т. пл. 202-204°С (из метанола).

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 1,80 (с, $C(CH_3)_2$); 2,42 и 2,53 (2с, $2CH_3$); 3,55 (с, $2CH_2O$); 3,59 (м, $2CH_2O$); 3,65 (м, $2CH_2O$); 3,83 (м, $2CH_2O$); 4,08 (с, NCH_3); 4,25 (м, $2CH_2O$); 7,16 (д, C^5H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,19 (с, C^5H); 7,43 (д, α -CH, $^3I_{транс}$ = 16,5 Гц); 7,53 (с, C^7H); 7,75 (с, C^2H); 7,76 (д, C^6H, I_{65} = 8,4 Гц); 8,28 м. д. (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 16,5 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм; 265 (lg ε = 3,99); 450 (lg ε = 4,55).

Найдено, % : С 59,60; Н 6,98; N 2,15

$C_{31}H_{42}ClNO_{10}$.

Вычислено, % : С 59,66; Н 6,78; N 2,24.

П р и м е р 13. Йодид 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13 -бензопентаоксациклопентадецин 16-ил)-этенил] -1-октадецил-3,3,4,6-тетраметилиндоленииния.

К 0,081 г (0,14 ммоль) йодида 1-октадецил-2,3,3,4,6-пентаметилиндоленини я добавляют 0,047 г (0,16 ммоль) 4-формилбензо-15-краун-5 и 1 мл пиридина. Реакционную смесь кипятят в течение 2 ч, пиридин отгоняют, а реакционную массу упаривают в вакууме. Затем ее обрабатывают горячим гексаном. Нерастворимый в гексане остаток 0,113 г (95%) очищают на колонке с силикагелем L 40/100 μ в системе бензол: ацетонитрил: этиловый спирт - 27: 15: 5. Выход красителя 0,095 г (80%), масло.

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 0,85 (т, CH_3, ICH_3CH_2 = 6,4 Гц); 1,24 (м, $16CH_2$); 1,82 (с, $C(CH_3)_2$); 2,43 и 2,54 (2с, $2CH_3$); 3,61 (с. уш. , $4CH_2O$); 3,83 (с. уш. , $2CH_2O$); 4,23 (с. уш. , $2CH_2O$); 4,63 (т, NCH_2, ICH_2CH_2 = 7,3 Гц); 7,15 (д, C^5H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,19 (с, C^5H); 7,35 (д, α -CH $^3I_{транс}$= 16,3 Гц); 7,52 (с, C^7H); 7,71 (с, C^2H'); 7,77 (д, C^6H, I_{65} = 8,4 Гц); 8,32 м. д. (д, β-CH, $^3I_{транс}$ = 16,3 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм; 266 (lg ε = 3,84); 455 (lg ε = 4,34).

П р и м е р 14. Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13 - бензопентаоксациклопентадецин-16-ил)-этени л] -1,3,3,4,6-пентаметилиндоленини .

К 0,1 г (0,30 ммоль) йодида 1,2,3,3,4,6-гексаметилиндоленииния добавляют 0,099 г (0,33 ммоль) 4-формилбензо-15-краун-5 и 1 мл пиридина. Реакционную смесь кипятят в течение 2 ч. Затем реакционную массу охлаждают, разбавляютб 200 мл гексана, а выпавший осадок отфильтровывают. После промывания гексаном выделяют 0,180 г (98%) продукта. Полученный краситель перекристаллизовывают из метанола, с добавлением 0,112 мл 57% -ной хлорной кислоты. Выход красителя 0,123 г (62%), т. пл. с разл. 170-184°С.

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$): 1,80 (с, $C(CH_3)_2$); 2,42 и 2,53 (2с, $2CH_3$); 3,63 (с. уш. , $4CH_2O$); 3,83 (с. уш. , $2CH_2O$); 4,08 (с, BCH_3); 4,19 (с. уш. , $2CH_2O$); 7,18 (д, C^5H, I_{56} = 8,4 Гц); 7,19 (с, C^5H); 7,44 (д, α -CH, $^3I_{транс}$ = 16,7 Гц); 7,55 (с, C^7H); 7,78 (с, C^2H); 7,81 (д, C^6H, I_{65} = 8,4 Гц); 8,33 м. д. (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 16,7 Гц).

УФ-спектр (этанол), нм; 212 (lgε = 4,36); 266 (lg ε = 3,96); 449 (lg ε = 4,50).

Найдено, % : С 59,92; Н 6,64; N 2,30

$C_{29}H_{38}ClNO_9$.

Вычислено, % : С 60,05; Н 6,60; N 2,41

П р и м е р 15. Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-1 6-ил)-этенил] -1,3,3,4,6-пентамет линд

В колбу с отводом помещают 0,1 г (0,33 ммоль) перхлората 1,2,3,3,4,6-гексаметилиндоленииния и 0,107 г (0,36 ммоль) 4-формилбензо-15-краун-5. Систему продувают аргоном, очищенным от кислорода и влаги. Затем в токе аргона добавляют 1 мл пиридина. Смесь кипятят в токе аргона в течение 2 ч. Затем реакционную массу охлаждают под аргоном и переносят в 250 мл гексана, а выпавший осадок отфильтровывают. После промывания гексаном выделяют 0,139 г (70%) продукта. Полученный краситель перекристаллизовывают из этилового спирта, содержащего каплю 57% -ной хлорной кислоты. Выход красителя 0,09 г (46%), т. пл. с разл. 170-184°С.

П р и м е р 16. Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-6 -ил)-этенил] -1,3,3,5,6-пентаметилиндоленииния.

Получен аналогично примеру 14 из йодида 1,2,3,3,5,6-гексаметилиндоленииния и 4-формилбензо-15-краун-5. Выход красителя 72% , т. пл. с разл. 117-128°С.

Спектр ПМР (ДМСО-$Д_6$); 1,74 (с, $C(CH_3)_2$); 2,36 (с, $2CH_3$); 3,64 (с, уш. , $4CH_2O$); 3,82 (с, уш. , $2CH_2O$); 4,09 (с, NCH_3); 4,19 (с. уш. , $2CH_2O$); 7,15 [(д, C_5H, I_{56} = 8,2 Гц);] 7,47 (д, α -CH, $^3I_{транс}$ = 16,1 Гц); 7,62 и 7,65 (2с, C^4H, C^7H); 7,78 (с, C^2H); 7,08 (д, C^6H, I^{65} = 8,2 Гц); 8,29 м. д. (д, β -CH, $^3I_{транс}$ = 6,1 Гц).

Найдено, % : С 60,23; Н 6,42; N 2,07

$C_{29}H_{38}ClNO_9$.

Вычислено, % : С 60,05; Н 6,60; N 2,41

П р и м е р 17. Перхлорат 2-[2-(2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,7,10,13-бензопентаоксациклопентадецин-1 6-ил)-этенил] -1,3,3,5,6-пентаметилиндоленииния.

К 0,1 г (0,33 ммоль) перхлората 1,2,3,3,5,6-гексаметилиндоленииния добавляют 0108 г (0,36 ммоль) 4-формилбензо-15-краун-5, 2 мл абсолютного этилового спирта и каплю пиридина. Реакционную смесь кипятят в течение 22 ч. После добавления к реакционной массе капли 57% -ной хлорной кислоты ее упаривают до минимального объема и охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают, получают 0,198 г (100%) продукта. Полученный краситель дважды очищают перекристаллизацией из этилового спирта. Выход 0,045 г (23%), т. пл. с разл, 117-128°С.

RU 2012574 C1

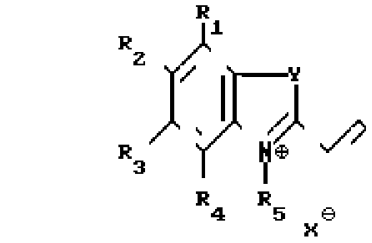
RU 2012574 C1

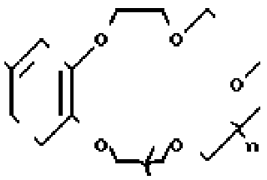
Исследолвание комплексообразующих свойств краунсодержащих стириловых красителей.

Спектры поглощения записывали на спектрофотометре Shimadzu UV-160A. Приготовление растворов и все эксперименты проводили в темной комнате. Ацетонитрил дважды перегоняли сначала над пятиокисью фосфора, а затем над гидридом кальция для удаления воды. Перхлораты Mg_2^+, Ca_2^+, Na^+, K^+ и NH_4^+ высушивали в вакууме при нагревании. Изменения длин волн максимумов поглощения краунсодержащих стириловых красителей при комплексообразовании представлены в табл. 1 и 2 в метаноле и в ацетонитриле соответственно.

Формула изобретения:

1.18(15)-Краун-6(5)-содержащие стириловые красители общей формулы





где R_1 - R_3 - водород, алкильная, алкоксильная, арильная группы или R_3 и R_4 - вместе C_4H_4-бензогруппа;

R_5 - алкильная группа;

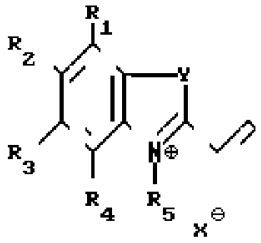
Y - сера, кислород, селен, группа $C(CH_3)_2$ или CH = CH;

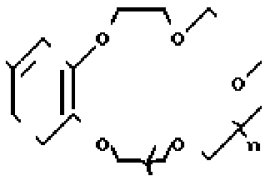
X - анион иода или перхлората;

n= 1 или 2,

в качестве селективных реагентов на катионы аммония, щелочных или щелочноземельных металлов.

2. Способ получения 18(15)-краун-6(5)-содержащих стириловых красителей общей формулы





где R_1 - R_3 - водород, алкильная, алкоксильная, арильная группы или R_3 и R_4 - вместе C_4H_4-бензогруппа;

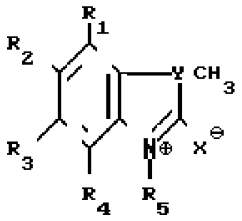
R_5 - алкильная группа,

Y - сера, кислород, селен, группа $C(CH_3)_2$ или CH = CH;

X - анион иода или перхлората,

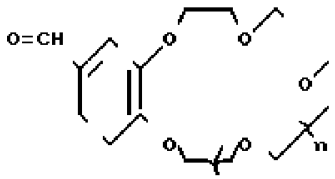
n= 1 или 2,

отличающийся тем, что четвертичную соль гетероциклического основания общей формулы



где R_1 - R_5, X и Y имеют указанные значения,

подвергают взаимодействию с формильными производными бензо-18(15)-краун-6(5)-эфира общей формулы



где n имеет указанные значения,

в среде органического растворителя в присутствии основания или кислого агента при температуре от комнатной до 140°C.

RU 2012574 C1

RU 2012574 C1

Таблица 1

Изменения длин волн максимумов поглощения краунсодержащих красителей при комплексообразовании в метаноле. Концентрация лиганда: концентрация соли ≤ 0,1.

Добавленная соль	$\lambda_{лиганд} - \lambda_{комплекс}$, нм										
	1	4	6	7	8	9	10	12	13	14	16
$NaClO_4$	5	18	13	4	14	24	20	7	17	17	14
$KClO_4$	6	2	1	6	1	1	4	12	2	2	2
$Mg(ClO_4)_2$	0	0	1	2	26	1	4	4	0	1	2
$Ca(ClO_4)_2$	18	4	1	7	5	15	3	21	1	1	2

Таблица 2

Изменения длин волн максимумов поглощения краунсодержащих красителей при комплексообразовании в ацетонитриле. Концентрация лиганда: концентрация соли ≤ 0,1.

Добавленная соль	$\lambda_{лиганд} - \lambda_{комплекс}$, нм										
	1	4	6	7	8	9	10	12	13	14	16
$NaClO_4$	9	36	14	6	7	0	17	15	25	21	19
$KClO_4$	13	0	5	9	2	0	9	24	9	19	19
KI	-	-	-	-	-	-	-	16	20	14	15
KNO_3	-	-	-	-	-	-	-	23	4	5	17
$Mg(ClO_4)_2$	24	56	30	18	31	20	34	32	54	42	38
$Ca(ClO_4)_2$	25	29	28	22	31	19	34	31	47	39	34
NH_4ClO_4	26	54	10	13	29	18	30	31	26	29	32

RU 2012574 C1

RU 2012574 C1