



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2008141677/04, 23.10.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.10.2008

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2010

(45) Опубликовано: 10.09.2010 Бюл. № 25

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2012574 C1, 15.05.1994. RU 2176256 C1,
27.11.2001. RU 2278134 C1, 20.06.2006.
GROMOV S.P. et al. J. Org. Chem., 2003, 68,
p.6115. YAMADA S. et al. J. Am. Chem. Soc.,
2007, 129, p.12100.

Адрес для переписки:

119634, Москва, ул. Скульптора Мухиной,
10, корп.2, кв.19, С.П. Громову

(72) Автор(ы):

Громов Сергей Пантелеймонович (RU),
Дмитриева Светлана Николаевна (RU),
Ушаков Евгений Николаевич (RU),
Лившиц Всеволод Аронович (RU),
Ведерников Артем Игоревич (RU),
Цыбышев Владимир Петрович (RU),
Курчавов Николай Анатольевич (RU),
Зайцев Сергей Юрьевич (RU),
Алфимов Михаил Владимирович (RU)

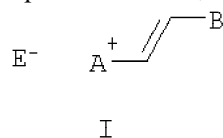
(73) Патентообладатель(и):

Громов Сергей Пантелеймонович (RU)

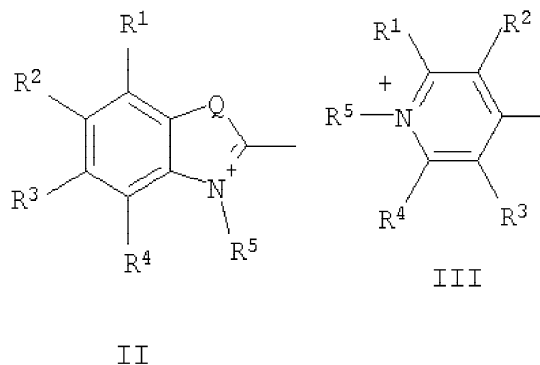
(54) N-АЛКИЛАЗАКРАУНСОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В КАЧЕСТВЕ
ОПТИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СЕНСОРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ
ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

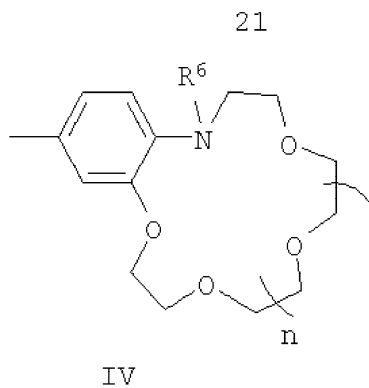
Изобретение относится к органической
химии, а именно к новому типу соединений - N-
алкилазакраунсодержащим стириловым
красителям общей формулы I:



в которой A⁺ - гетероциклический остаток
формулы (II) или (III):



В в формуле (I) - фрагмент N-
алкилбензоазакраун-эфира формулы (IV):



где R^6 - низший алкил; $n=0-3$; к способу их получения, а также к новым композитным пленочным материалам на основе красителей (I), проявляющим эффективные оптические хемосенсорные свойства по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов. 3 н. и 1 з.п. ф-лы, 4 табл.

RU 2398800 C2

RU 2398800 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C09B 23/14 (2006.01)**G01N 21/76** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2008141677/04, 23.10.2008**(24) Effective date for property rights:
23.10.2008(43) Application published: **27.04.2010**(45) Date of publication: **10.09.2010 Bull. 25**

Mail address:

**119634, Moskva, ul. Skul'ptora Mukhinoj, 10,
korp.2, kv.19, S.P. Gromovu**

(72) Inventor(s):

**Gromov Sergej Pantelejmonovich (RU),
Dmitrieva Svetlana Nikolaevna (RU),
Ushakov Evgenij Nikolaevich (RU),
Livshits Vsevolod Aronovich (RU),
Vedernikov Artem Igorevich (RU),
Tsybyshev Vladimir Petrovich (RU),
Kurchavov Nikolaj Anatol'evich (RU),
Zajtsev Sergej Jur'evich (RU),
Alfimov Mikhail Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Gromov Sergej Pantelejmonovich (RU)**(54) N-ALKYLZACROWN-CONTAINING STYRENE DYES AS OPTICAL MOLECULAR SENSORS FOR DETECTING CATIONS OF ALKALI AND ALKALI-EARTH METALS AND PREPARATION METHOD THEREOF**

(57) Abstract:

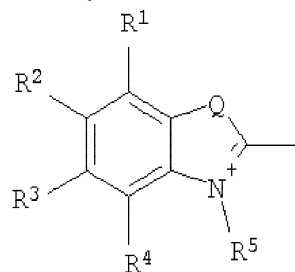
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a novel type of compounds - N-alkylzacrown-containing styrene dyes of general formula I:

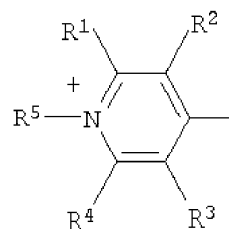
$$E^- \quad A^+ - \text{CH} = \text{CH} - B$$

in which A^+ is a

I
heterocyclic residue of formula
or

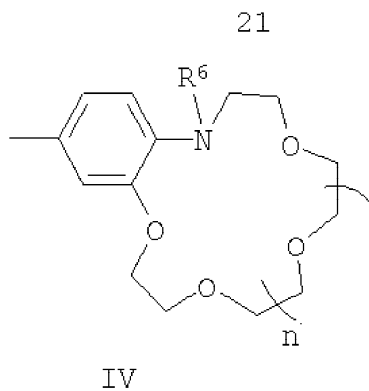


II



III

fragment of N-alkylbenzoazacrown-ether of formula (IV):



where

R^6 is a lower alkyl; $n=0-3$; to a method of preparing the said compounds, as well as to novel composite film materials based on formula (I) dyes.

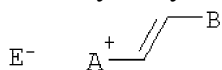
EFFECT: efficient optical chemosensory properties with respect to cations of alkali and alkali-earth metals.

4 cl, 4 tbl, 9 ex

RU 2 3 9 8 8 0 0 C 2

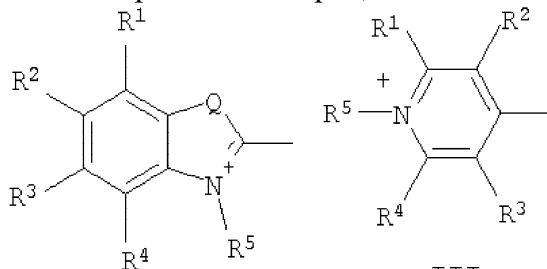
RU 2 3 9 8 8 0 0 C 2

Изобретение относится к органической химии и химии материалов, а именно к новому типу соединений общей формулы (I):



I

в которой A^+ - гетероциклический остаток формулы (II) или (III):



III

II

где R^1 - R^4 - атом водорода, низший алкил, низшая алкоксильная группа, два заместителя R^1 и R^2 или R^3 и R^4 вместе составляют C_4H_4 -бензогруппу;

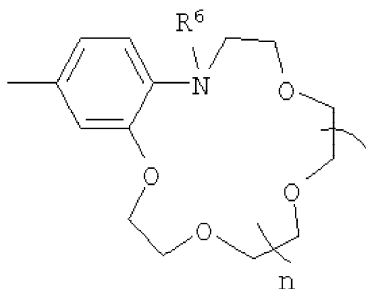
R^5 - алкил;

Q - атом серы, группа $CH=CH$;

E в формуле (I) = Cl, Br, I, ClO_4 , PF_6 , BF_4 , TsO, CH_3SO_3 , CF_3SO_3 , CH_3OSO_3 ;

B в формуле (I) - фрагмент N-алкилбензоазакраун-эфира формулы (IV):

21



IV

где R^6 - низший алкил;

$n=0-3$;

а также к новым полимерным пленкам и мембранам на основе красителей (I).

Полученные соединения и композитные материалы на их основе могут быть использованы в составе оптических хемосенсоров для колориметрического и люминесцентного определения катионов щелочных и щелочноземельных металлов, например, в составе полимерных пленок, мембран и ультратонких пленок для определения микроколичеств указанных ионов в биологических жидкостях, в промышленных водах и стоках, для мониторинга окружающей среды. Изобретение относится также к способам получения таких соединений и материалов.

Указанный тип соединений и пленочные хемосенсорные композитные материалы на их основе, их свойства и способ получения в литературе не описаны.

Заявляемый новый тип соединений имеет структуру, не относящуюся ни к одному из известных типов структур. Предложенный класс соединений содержит неизвестное ранее сочетание фрагментов стирилового красителя и моноазакраун-эфира,

конденсированных таким образом, что атом азота макрогетероцикла находится в сопряжении с бензольным циклом и в пара-положении к этиленовой группе, что и позволяет отнести эти соединения к новому типу красителей.

Известны катионные красители стирилового ряда [Berlin L., Reister O., "Methoden zur Herstellung von Cyaninen (Polymethinen)", In "Methoden der Organischen Chemie", Edn. Miller E, B. 5/1 d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, 227; Фикен Г.Е. Цианиновые красители. В кн. Химия синтетических красителей. Под ред. Венкатарамана К., т.4, Л.: Химия, 1975, 207; Гордон П., Грегори П. "Органическая химия красителей", М.: Мир, 1987, 344] , особенностью строения которых является наличие четвертичного гетероциклического ядра, связанного посредством двойной углерод-углеродной связи с замещенным бензольным ядром. Эти красители не способны к комплексообразованию с катионами металлов и аммония, поскольку не имеют макрогетероциклического фрагмента.

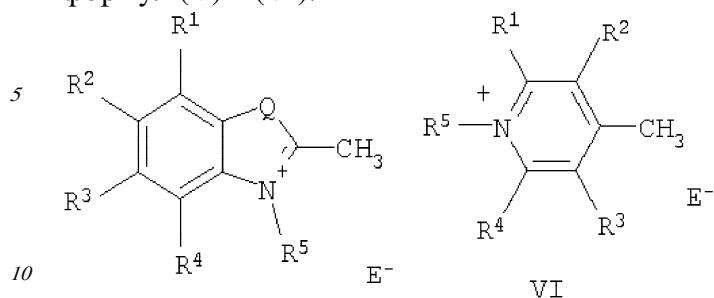
В литературе описаны стирилловые красители, в которых гетероциклический остаток соединен через одну двойную углерод-углеродную связь с фрагментом N-фенилазакраун-эфира [Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Изв. АН. Сер. хим., 1997, 484]. Для них характерны наличие поглощения в области 500-550 нм и способность к комплексообразованию с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Однако константы устойчивости таких комплексов с катионами металлов невысоки из-за слабого участия атома азота макроцикла в координации катиона металла и из-за конформационной подвижности макроцикла N-фенилазакраун-эфира. Это не позволяет использовать стирилловые красители с фрагментом N-фенилазакраун-эфира в качестве эффективных оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов и аммония.

В литературе описаны стирилловые красители, в которых гетероциклический остаток соединен через одну двойную углерод-углеродную связь с фрагментом краун-эфира или тиакраун-эфира [Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В., Патент 2012574 РФ, Бюл. изобр., 1994, №9; Громов С.П., Алфимов М.В., Изв. АН. Сер. хим., 1997, 641; Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И., Ещелулова О.В., Федоров Ю.В., Алфимов М.В., Патент 2176256 РФ, Бюл. изобр., 2001, №33; Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Ediund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A., J. Org. Chem., 2003, 68, 6115]. Для них характерны наличие поглощения в видимой области спектра и выраженная способность к комплексообразованию с катионами металлов и аммония. Однако поглощение и флуоресценция таких красителей сдвинуты в коротковолновую область спектра по сравнению со стирилловыми красителями на основе N-фенилазакраун-эфиров, а иохромный эффект не превышает 56 нм. Это сильно ограничивает применение таких красителей в качестве оптических молекулярных сенсоров на катионы металлов и аммония.

Целью настоящего изобретения является новый тип соединений - N-алкильные производные азакраунсодержащих стирилловых красителей, в которых атом азота, входящий в состав фрагмента моноазакраун-эфира, находится в сопряжении с бензольным циклом и в пара-положении к этиленовой группе. Задачей изобретения является также разработка способа получения целевых продуктов, доказательство их строения и изучение их комплексообразующих, иохромных и ионофлуорохромных свойств.

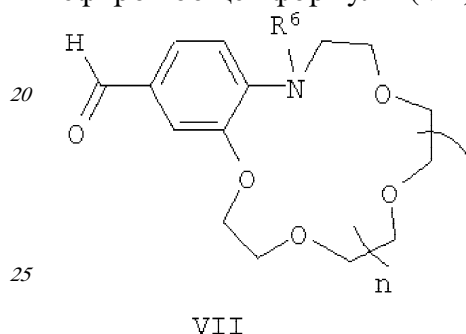
Поставленная цель достигается структурой заявляемого нового типа стирилловых красителей общей формулы (I) и способом их получения, заключающимся в том, что

четвертичные соли металльных производных гетероциклических оснований общих формул (V) и (VI):



где R^1 - R^5 , Q и E имеют указанные выше значения для формулы (I), при этом E в формуле (I) и в формулах (V), (VI) могут быть одинаковыми или разными;

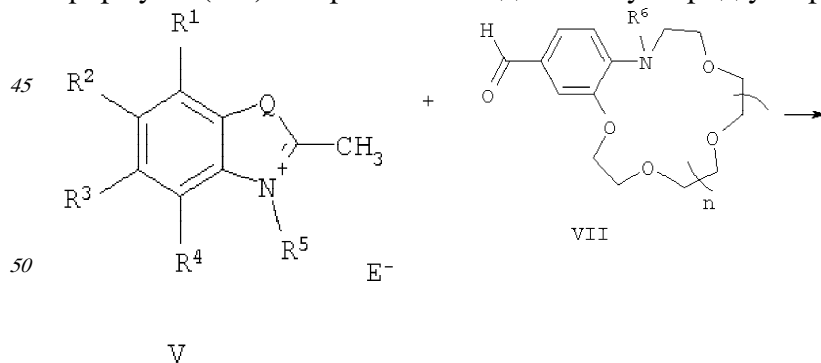
подвергают взаимодействию с формильными производными N-алкилбензоазакраун-эфиров общей формулы (VII):

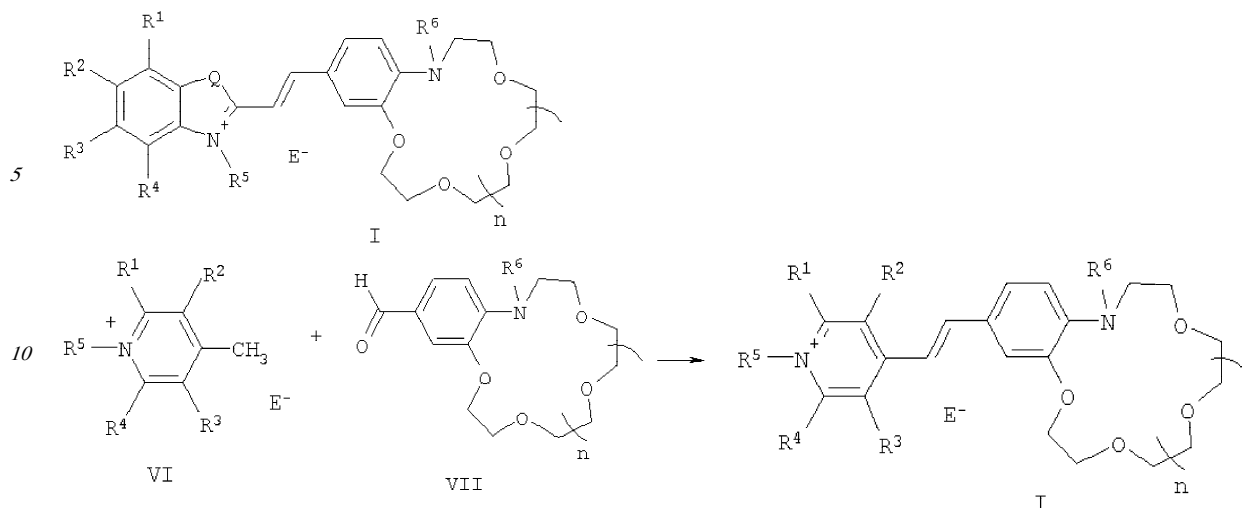


где R^6 и n имеют указанные выше значения для формулы (I).

Процесс проводят в среде органического растворителя, например спирта, в присутствии органических оснований, таких как пиридин, пиперидин, пирролидин, триэтиламин (или без них) при температурах 20-140°C. Реакцию можно проводить с последующей заменой анионов в (I) обработкой кислотами, солями кислот с иными противоионами (или без замены аниона).

Конденсация указанных четвертичных солей метильных производных гетероциклических оснований общих формул (V) и (VI) с формильными производными N-алкилбензоазакраун-эфиров общей формулы (VII) до настоящего времени не была известна. Согласно предлагаемому способу синтез стирловых красителей общей формулы (I) осуществляют конденсацией активированной в четвертичных солях гетероциклических оснований общих формул (V) и (VI) метильной группы с карбонильной группой формильных производных азакраун-эфиров общей формулы (VII) с образованием двойной углерод-углеродной связи.





Строение полученных соединений общей формулы (I) доказано с помощью спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , электронной спектроскопии, а также данными элементного анализа (примеры 1-9).

Пример 1. Перхлорат 3-этил-2-[(E)-2-(13-метил-2,3,5,6,8,9,12,13-октагидро-11Н-1,4,7,10,13-бензотетраоксаазациклопентадецин-16-ил)этенил]-1,3-бензотиазолия-3.

В колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 27 мг (0.10 ммоль) перхлората 3-этил-2-метилбензотиазолия, 37 мг (0.12 ммоль) формильного производного N-метилбензоаза-15-краун-5-эфира, 0.03 мл пиридина и 5 мл абс. этанола. Реакционную смесь нагревают при кипении на масляной бане в течение 10 ч, охлаждают до -10°C , осадок отфильтровывают, четырежды промывают холодным абс. этанолом и высушивают на воздухе. Получают 49 мг (выход 89%) красителя в виде темно-красных кристаллов, т.пл. $194-196^\circ\text{C}$.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в $\text{DMSO}-d_6$, 30°C): 1.46 (т, 3 Н, MeCH_2 , $J=7.3$ Гц); 2.95 (с, 3 Н, MeN); 3.43 (т, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $J=7.3$ Гц); 3.59 (с, 4 Н, 2 CH_2O); 3.63 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.87 (м, 4 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$); 4.24 (м, 2 Н, CH_2OAr); 4.90 (к, 2 Н, CH_2N^+ , $J=7.3$ Гц); 6.91 (д, 1 Н, $\text{H}(14)$, $J=8.6$ Гц); 7.55 (д, 1 Н, $\text{H}(17)$, $J=1.8$ Гц); 7.57 (д.д, 1 Н, $\text{H}(15)$, $J=8.6$ Гц, $J=1.8$ Гц); 7.70 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHNet}$, $^3J_{\text{транс}}=15.4$ Гц); 7.73 (м, 1 Н, $\text{H}(6)$); 7.82 (м, 1 Н, $\text{H}(5)$); 8.10 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHNet}$, $^3J_{\text{транс}}=15.4$ Гц); 8.19 (д, 1 Н, $\text{H}(4)$, $J=8.6$ Гц); 8.35 (д, 1 Н, $\text{H}(7)$, $J=7.7$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в $\text{DMSO}-d_6$, 27°C): 13.88 (MeCH_2); 39.84 (MeN); 43.73 (CH_2N^+); 54.33 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 68.23 (CH_2OAr); 68.37 (CH_2O); 68.56 (CH_2O); 68.88 (CH_2O); 68.94 (CH_2O); 69.08 (CH_2O); 70.06 (CH_2O); 107.83 ($\text{CH}=\text{CHNet}$); 112.19 ($\text{C}(17)$); 115.61 ($\text{C}(14)$); 115.94 ($\text{C}(4)$); 124.04 ($\text{C}(7)$); 124.97 ($\text{C}(16)$); 126.59 ($\text{C}(15)$); 127.48 ($\text{C}(8)$); 127.70 ($\text{C}(6)$); 129.10 ($\text{C}(5)$); 140.77 ($\text{C}(9)$); 146.46 ($\text{C}(13a)$); 149.20 ($\text{C}(17a)$); 150.07 ($\text{CH}=\text{CHNet}$); 171.04 ($\text{C}(2)$).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 518 ($\epsilon=42000$).

Найдено, %: С 54.74; Н 5.79; N 4.81.

$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{O}_8\text{S}$.

Вычислено, %: С 54.88; Н 5.85; N 4.92.

Пример 2. Перхлорат 3-этил-2-[(E)-2-(16-метил-2,3,5,6,8,9,11,12,15,16-декагидро-14Н-1,4,7,10,13,16-бензопентаоксаазациклооктадецин-19-ил)этенил]-1,3-бензотиазолия-3.

Получен аналогично примеру 1 из перхлората 3-этил-2-метилбензотиазолия и формильного производного N-метилбензоаза-18-краун-6-эфира с выходом 70% в виде

темно-красных кристаллов, т.пл. 186-188°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 1.45 (т, 3 Н, MeCH_2 , $J=7.3$ Гц); 3.02 (с, 3 Н, MeN); 3.53 (м, 4 Н, CH_2O); 3.56 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.59 (т, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $J=5.9$ Гц); 3.62 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.75 (т, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $J=5.9$ Гц); 3.86 (м, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$); 4.22 (м, 2 Н, CH_2OAr); 4.90 (к, 2 Н, CH_2N^+ , $J=7.3$ Гц); 6.88 (д, 1 Н, $\text{H}(17)$, $J=8.2$ Гц); 7.56 (уш.с, 1 Н, $\text{H}(20)$); 7.58 (д.д, 1 Н, $\text{H}(18)$, $J=8.2$ Гц, $J=1.8$ Гц); 7.69 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHNet}$, $^3J_{\text{транс}}=15.4$ Гц); 7.72 (м, 1 Н, $\text{H}(6)$); 7.82 (м, 1 Н, $\text{H}(5)$); 8.10 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHNet}$, $^3J_{\text{транс}}=15.4$ Гц); 8.19 (д, 1 Н, $\text{H}(4)$, $J=8.6$ Гц); 8.35 (д, 1 Н, $\text{H}(7)$, $J=7.7$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 13.76 (MeCH_2); 40.70 (MeN); 43.61 (CH_2N^+); 53.88 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 67.78 (CH_2OAr); 68.72 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$); 69.16 (CH_2O); 69.65 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, CH_2O); 69.77 (CH_2O); 69.87 (CH_2O); 70.11 (CH_2O); 70.42 (CH_2O); 107.39 ($\text{CH}=\text{CHNet}$); 112.57 ($\text{C}(20)$); 115.57 ($\text{C}(17)$); 115.79 ($\text{C}(4)$); 123.92 ($\text{C}(7)$); 124.54 ($\text{C}(19)$); 126.86 ($\text{C}(18)$); 127.34 ($\text{C}(8)$); 127.57 ($\text{C}(6)$); 129.00 ($\text{C}(5)$); 140.69 ($\text{C}(9)$); 146.02 ($\text{C}(16a)$); 148.70 ($\text{C}(20a)$); 150.01 ($\text{CH}=\text{CHNet}$); 170.89 ($\text{C}(2)$).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 526 ($\epsilon=43000$).

Найдено, %: С 54.65; Н 6.08; N 4.39.

$\text{C}_{28}\text{H}_{37}\text{ClN}_2\text{O}_9\text{S}$.

Вычислено, %: С 54.85; Н 6.08; N 4.57.

Пример 3. Перхлорат 1-этил-2-[(Е)-2-(13-метил-2,3,5,6,8,9,12,13-октагидро-11Н-1,4,7,10,13-бензотетраоксаазаациклопентадецин-16-ил)этилен]хинолиния.

В колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 16 мг (0.06 ммоль) перхлората 1-этил-2-метилхинолиния, 22 мг (0.07 ммоль) формильного производного N-метилбензоаза-15-краун-5-эфира, 0.02 мл пирролидина и 3 мл абс. этанола. Реакционную смесь нагревают при кипении на масляной бане в течение 10 ч, охлаждают до -10°C, осадок отфильтровывают, четырежды промывают холодным абс. этанолом и высушивают на воздухе. Получают 19 мг (выход 57%) красителя в виде темно-сиреневых кристаллов, т.пл. 199-201°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 1.56 (т, 3 Н, MeCH_2 , $J=7.3$ Гц); 2.91 (с, 3 Н, MeN); 3.36 (т, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $J=7.3$ Гц); 3.59 (с, 4 Н, 2 CH_2O); 3.63 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.87 (м, 4 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$); 4.24 (м, 2 Н, CH_2OAr); 5.12 (к, 2 Н, CH_2N^+ , $J=7.3$ Гц); 6.91 (д, 1 Н, $\text{H}(14)$, $J=8.6$ Гц); 7.49 (уш.д, 1 Н, $\text{H}(15)$, $J=8.6$ Гц); 7.50 (уш.с, 1 Н, $\text{H}(17)$); 7.57 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHNet}$, $^3J_{\text{транс}}=15.4$ Гц); 7.89 и 8.14 (2 м, по 1 Н каждый, $\text{H}(6)$ и $\text{H}(7)$); 8.25 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHNet}$, $^3J_{\text{транс}}=15.4$ Гц); 8.30 и 8.50 (д.д. и д, по 1 Н каждый, $\text{H}(5)$ и $\text{H}(8)$, $J=8.2$ Гц, $J=1.4$ Гц и $J=9.1$ Гц); 8.54 (д, 1 Н, $\text{H}(3)$, $J=9.1$ Гц); 8.91 (д, 1 Н, $\text{H}(4)$, $J=9.1$ Гц).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 507 ($\epsilon=37700$).

Найдено, %: С 59.92; Н 6.31; N 4.87.

$\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_8$.

Вычислено, %: С 59.73; Н 6.27; N 4.98.

Пример 4. Перхлорат 1-этил-2-[(Е)-2-(16-метил-2,3,5,6,8,9,11,12,15,16-декагидро-14Н-1,4,7,10,13,16-бензопентаоксаазаациклооктадецин-19-ил)этилен]хинолиния.

Получен аналогично примеру 3 из перхлората 1-этил-2-метилхинолиния и формильного производного N-метилбензоаза-18-краун-6-эфира с выходом 50% в виде темно-сиреневых кристаллов, т.пл. 184-186°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 1.56 (т, 3 Н, MeCH_2 , $J=7.3$ Гц); 2.98 (с,

3 Н, MeN); 3.53 (м, 6 Н, CH₂CH₂N, 2 CH₂O); 3.56 (м, 4 Н, 2 CH₂O); 3.63 (м, 4 Н, 2 CH₂O); 3.75 (т, 2 Н, CH₂CH₂N, J=5.9 Гц); 3.87 (м, 2 Н, CH₂CH₂OAr); 4.24 (м, 2 Н, CH₂OAr); 5.12 (к, 2 Н, CH₂N⁺, J=7.3 Гц); 6.89 (д, 1 Н, Н(17), J=8.2 Гц); 7.49 (д.д, 1 Н, Н(18), J=8.2 Гц, J=1.8 Гц); 7.50 (уш.с, 1 Н, Н(20)); 7.56 (д, 1 Н, CH=CHN⁺et, ³J_{транс}=15.4 Гц); 7.89 и 8.13 (2 м, по 1 Н каждый, Н(6) и Н(7)); 8.25 (д, 1 Н, CH=CHN⁺et, ³J_{транс}=15.4 Гц); 8.29 и 8.49 (2 д, по 1 Н каждый, Н(5) и Н(8), J=8.2 Гц и J=9.1 Гц); 8.53 (д, 1 Н, Н(3), J=9.1 Гц); 8.89 (д, 1 Н, Н(4), J=9.1 Гц).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 512 (ε=32000).

Найдено, %: С 59.32; Н 6.46; N 4.61.

C₃₀H₃₉ClN₂O₉.

Вычислено, %: С 59.35; Н 6.48; N 4.61.

Пример 5. Перхлорат 1-метил-4-[(Е)-2-(16-метил-2,3,5,6,8,9,11,12,15,16-декагидро-14Н-1,4,7,10,13,16-бензопентаоксаазациклооктадецин-19-ил)этенил]хинолиния.

В двугорлой колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 19 мг (0.07 ммоль) перхлората 1,4-диметилхинолиния, 31 мг (0.09 ммоль) формильного производного N-метилбензоаза-18-краун-6-эфира, 0.02 мл пирролидина и 4 мл абс. этанола.

Реакционную смесь нагревают при кипении на масляной бане в темноте в атмосфере аргона в течение 10 ч и охлаждают до -10°C. Образовавшийся осадок отфильтровывают, четырежды промывают холодным абс. этанолом и высушивают на воздухе. Получают 29 мг (выход 66%) красителя в виде темно-фиолетовых кристаллов, т.пл. 224-225°C.

Спектр ЯМР ¹Н (500 МГц, в ДМСО-d₆, 30°C): 2.94 (с, 3 Н, MeN); 3.46 (т, 2 Н, CH₂N, J=5.9 Гц); 3.56 (м, 4 Н, 2 CH₂O); 3.59 (с, 4 Н, 2 CH₂O); 3.63 (м, 4 Н, 2 CH₂O); 3.74 (т, 2 Н, CH₂CH₂N, J=5.9 Гц); 3.87 (м, 2 Н, CH₂CH₂OAr); 4.26 (м, 2 Н, CH₂OAr); 4.48 (с, 3 Н, MeN⁺); 6.88 (д, 1 Н, Н(17), J=8.2 Гц); 7.40 (д.д, 1 Н, Н(18), J=8.2 Гц, J=1.4 Гц); 7.58 (уш.с, 1 Н, Н(20)); 8.03 (м, 1 Н, Н(6)); 8.12 (м, 2 Н, CH=CH); 8.24 (м, 1 Н, Н(7)); 8.38 (м, 2 Н, Н(3), Н(8)); 9.04 (д, 1 Н, Н(5), J=8.6 Гц); 9.12 (д, 1 Н, Н(2), J=6.4 Гц).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 519 (ε=26000).

Найдено, %: С 58.75; Н 6.31; N 4.64.

C₂₉H₃₇ClN₂O₉.

Вычислено, %: С 58.73; Н 6.29; N 4.72.

Пример 6. Иодид 1-метил-4-[(Е)-2-(13-метил-2,3,5,6,8,9,12,13-октагидро-11Н-1,4,7,10,13-бензотетраоксаазациклопентадецин-16-ил)-1-этенил]пиридиния.

В колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 69 мг (0.29 ммоль) иодида 1,4-диметилпиридиния, 100 мг (0.32 ммоль) формильного производного N-метилбензоаза-15-краун-5-эфира, 0.07 мл пиперидина и 7 мл метанола. Реакционную смесь нагревают при кипении на масляной бане в течение 26 ч, затем тщательно упаривают в вакууме. Остаток четырежды экстрагируют кипящим бензолом, нерастворившееся вещество отделяют декантацией и высушивают на воздухе. Получают 137 мг (выход 89%) красителя в виде темно-красных кристаллов, т.пл. 210-212°C.

Спектр ЯМР ¹Н (500 МГц, в ДМСО-d₆, 30°C): 2.83 (с, 3 Н, MeN); 3.23 (т, 2 Н, CH₂N, J=7.2 Гц); 3.58 (с, 4 Н, 2 CH₂O); 3.61 (м, 4 Н, 2 CH₂O); 3.86 (м, 4 Н, CH₂CH₂N, CH₂CH₂OAr); 4.17 (м, 2 Н, CH₂OAr); 4.20 (с, 3 Н, MeN⁺); 6.88 (д, 1 Н, Н(14), J=8.3 Гц); 7.21 (д.д, 1 Н, Н(15), J=8.3 Гц, J=1.3 Гц); 7.29 (д, 1 Н, Н(17), J=1.3 Гц); 7.32 (д, 1 Н, CH=

CHPy, $^3J_{\text{транс}}=16.2$ Гц); 7.90 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{\text{транс}}=16.2$ Гц); 8.08 (д, 2 H, H(3), H(5), $J=6.6$ Гц); 8.74 (д, 2 H, H(2), H(6), $J=6.6$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 39.42 (MeN); 46.46 (MeN $^+$); 54.54 (CH $_2$ N); 67.77 (CH $_2$ OAr); 68.19 (CH $_2$ O); 68.58 (CH $_2$ O); 68.70 (CH $_2$ O); 68.94 (2 CH $_2$ O), 70.00 (CH $_2$ O); 110.29 (C(17)); 116.15 (C(14)); 119.32 (CH=CHPy); 122.43 (C(3), C(5)); 123.17 (C(15)); 126.81 (C(16)); 141.24 (CH=CHPy); 144.31 (C(13a)); 144.44 (C(2), C(6)); 149.88 (C(17a)); 152.91 (C(4)).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 456 ($\epsilon=34700$).

Найдено, %: C 50.18; H 6.29; N 4.95.

C $_{23}$ H $_{31}$ IN $_2$ O $_4$ ·1.5H $_2$ O.

Вычислено, %: C 49.92; H 6.19; N 5.06.

Пример 7. Иодид 1-метил-4-[(E)-2-(16-метил-2,3,5,6,8,9,11,12,15,16-декагидро-14Н-1,4,7,10,13,16-бензопентаоксаазациклооктадецин-19-ил)-1-этенил]пиридиния.

В колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 45 мг (0.19 ммоль) иодида 1,4-диметилпиридиния, 80 мг (0.23 ммоль) формильного производного N-метилбензоаза-18-краун-6-эфира, 0.04 мл пирролидина и 6 мл абс. этанола. Реакционную смесь нагревают при кипении на масляной бане в течение 25 ч, затем тщательно упаривают в вакууме. Остаток четырежды экстрагируют кипящим бензолом, нерастворившееся вещество отделяют декантацией и высушивают на воздухе. Получают 59 мг (выход 54%) красителя в виде темно-красных кристаллов, т.пл. 163-164°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 2.90 (с, 3 H, MeN); 3.41 (т, 2 H, CH $_2$ N, $J=6.0$ Гц); 3.54 (м, 4 H, 2 CH $_2$ O); 3.55 (м, 4 H, 2 CH $_2$ O); 3.62 (м, 4 H, 2 CH $_2$ O); 3.72 (т, 2 H, CH $_2$ CH $_2$ N, $J=6.0$ Гц); 3.85 (м, 2 H, CH $_2$ CH $_2$ OAr); 4.17 (м, 2 H, CH $_2$ OAr); 4.20 (с, 3 H, MeN $^+$); 6.86 (д, 1 H, H(17), $J=8.2$ Гц); 7.22 (д, 1 H, H(18), $J=8.2$ Гц, $J=1.4$ Гц); 7.30 (уш.с, 1 H, H(20)); 7.32 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{\text{транс}}=15.9$ Гц); 7.91 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{\text{транс}}=15.9$ Гц); 8.08 (д, 2 H, H(3), H(5), $J=6.6$ Гц); 8.75 (д, 2 H, H(2), H(6), $J=6.6$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 40.08 (MeN); 46.42 (MeN $^+$); 53.82 (CH $_2$ N); 67.37 (CH $_2$ OAr); 68.78 (CH $_2$ CH $_2$ OAr); 69.23 (CH $_2$ O); 69.37 (CH $_2$ CH $_2$ N); 69.61 (CH $_2$ O); 69.82 (2 CH $_2$ O); 70.10 (CH $_2$ O), 70.31 (CH $_2$ O); 110.68 (C(20)); 116.30 (C(17)); 119.16 (CH=CHPy); 122.37 (C(3), C(5)); 123.36 (C(18)); 126.54 (C(19)); 141.24 (CH=CHPy); 143.94 (C(16a)); 144.42 (C(2), C(6)); 149.48 (C(20a)); 152.92 (C(4)).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 456 ($\epsilon=24500$).

Найдено, %: C 51.66; H 6.02; N 4.78.

C $_{25}$ H $_{35}$ IN $_2$ O $_5$ ·0.5H $_2$ O.

Вычислено, %: C 51.82; H 6.26; N 4.83.

Пример 8. Перхлорат 1-метил-4-[(E)-2-(16-метил-2,3,5,6,8,9,11,12,15,16-декагидро-14Н-1,4,7,10,13,16-бензопентаоксаазациклооктадецин-19-ил)-1-этенил]пиридиния.

В колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 12 мг (0.06 ммоль) перхлората 1,4-диметилпиридиния, 24 мг (0.07 ммоль) формильного производного N-метилбензоаза-18-краун-6-эфира, 0.02 мл пирролидина и 3 мл абс. этанола. Реакционную смесь нагревают при кипении на масляной бане в темноте в атмосфере аргона в течение 11 ч и охлаждают до -10°C. Образовавшийся осадок отфильтровывают, четырежды промывают холодным абс. этанолом и высушивают на воздухе. Получают 23 мг (выход 73%) красителя в виде темно-красных кристаллов, т.пл. 191-193°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 2.89 (с, 3 Н, MeN); 3.40 (т, 2 Н, CH_2N , $J=5.9$ Гц); 3.53 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.55 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.62 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.71 (т, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $J=5.9$ Гц); 3.84 (м, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$); 4.17 (м, 2 Н, CH_2OAr); 4.19 (с, 3 Н, MeN $^+$); 6.85 (д, 1 Н, Н(17), $J=8.2$ Гц); 7.21 (д,д, 1 Н, Н(18), $J=8.2$ Гц, $J=1.4$ Гц); 7.29 (д, 1 Н, Н(20), $J=1.4$ Гц); 7.30 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHPy}$, $^3J_{\text{транс}}=16.4$ Гц); 7.89 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHPy}$, $^3J_{\text{транс}}=16.4$ Гц); 8.07 (д, 2 Н, Н(3), Н(5), $J=6.8$ Гц); 8.73 (д, 2 Н, Н(2), Н(6), $J=6.8$ Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 40.08 (MeN); 46.42 (MeN $^+$); 53.82 (CH_2N); 67.37 (CH_2OAr); 68.78 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$); 69.23 (CH_2O); 69.37 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$); 69.61 (CH_2O); 69.82 (2 CH_2O); 70.10 (CH_2O), 70.31 (CH_2O); 110.68 (C(20)); 116.30 (C(17)); 119.16 ($\text{CH}=\text{CHPy}$); 122.37 (C(3), C(5)); 123.36 (C(18)); 126.54 (C(19)); 141.24 ($\text{CH}=\text{CHPy}$); 143.94 (C(16a)); 144.42 (C(2), C(6)); 149.48 (C(20a)); 152.92 (C(4)).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 459 ($\epsilon=28000$).

Найдено, %: С 55.39; Н 6.58; N 5.18.

$\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{ClN}_2\text{O}_9$.

Вычислено, %: С 55.30; Н 6.50; N 5.16.

Пример 9. Перхлорат 4-[(Е)-2-(16-Метил-2,3,5,6,8,9,11,12,15,16-декагидро-14Н-1,4,7,10,13,16-бензопентаоксаазациклооктадецин-19-ил)винил]-1-октадецилпиридиния.

В колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 26 мг (0.06 ммоль) перхлората 4-метил-1-октадецилпиридиния, 25 мг (0.07 ммоль) формильного производного N-метилбензоаза-18-краун-6-эфира, 0.02 мл пирролидина и 4 мл абс. этанола. Реакционную смесь нагревают при кипении на масляной бане в темноте в атмосфере аргона течение 25 ч и охлаждают до -10°C. Образовавшийся осадок отфильтровывают, четырежды промывают холодным абс. этанолом и высушивают на воздухе. Получают 24 мг (выход 52%) красителя в виде темно-красных кристаллов, т.пл. 92-94°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО- d_6 , 30°C): 2.89 (т, 3 Н, MeN, $J=7.0$ Гц); 1.22 (м, 30 Н, 15 CH_2); 1.88 (м, 2 Н, Me CH_2); 3.40 (т, 2 Н, CH_2N , $J=6.2$ Гц); 3.53 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.54 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.61 (м, 4 Н, 2 CH_2O); 3.71 (т, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$, $J=6.1$ Гц); 3.84 (м, 2 Н, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAr}$); 4.16 (м, 2 Н, CH_2OAr); 4.42 (т, 2 Н, CH_2N^+ , $J=7.3$ Гц); 6.85 (д, 1 Н, Н(17), $J=8.2$ Гц); 7.22 (д,д, 1 Н, Н(18), $J=8.2$ Гц, $J=1.4$ Гц); 7.29 (уш.с, 1 Н, Н(20)); 7.31 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHPy}$, $^3J_{\text{транс}}=15.9$ Гц); 7.91 (д, 1 Н, $\text{CH}=\text{CHPy}$, $^3J_{\text{транс}}=15.9$ Гц); 8.09 (д, 2 Н, Н(3), Н(5), $J=6.8$ Гц); 8.81 (д, 2 Н, Н(2), Н(6), $J=6.8$ Гц).

УФ-спектр (ацетонитрил), нм: 459 ($\epsilon=26500$).

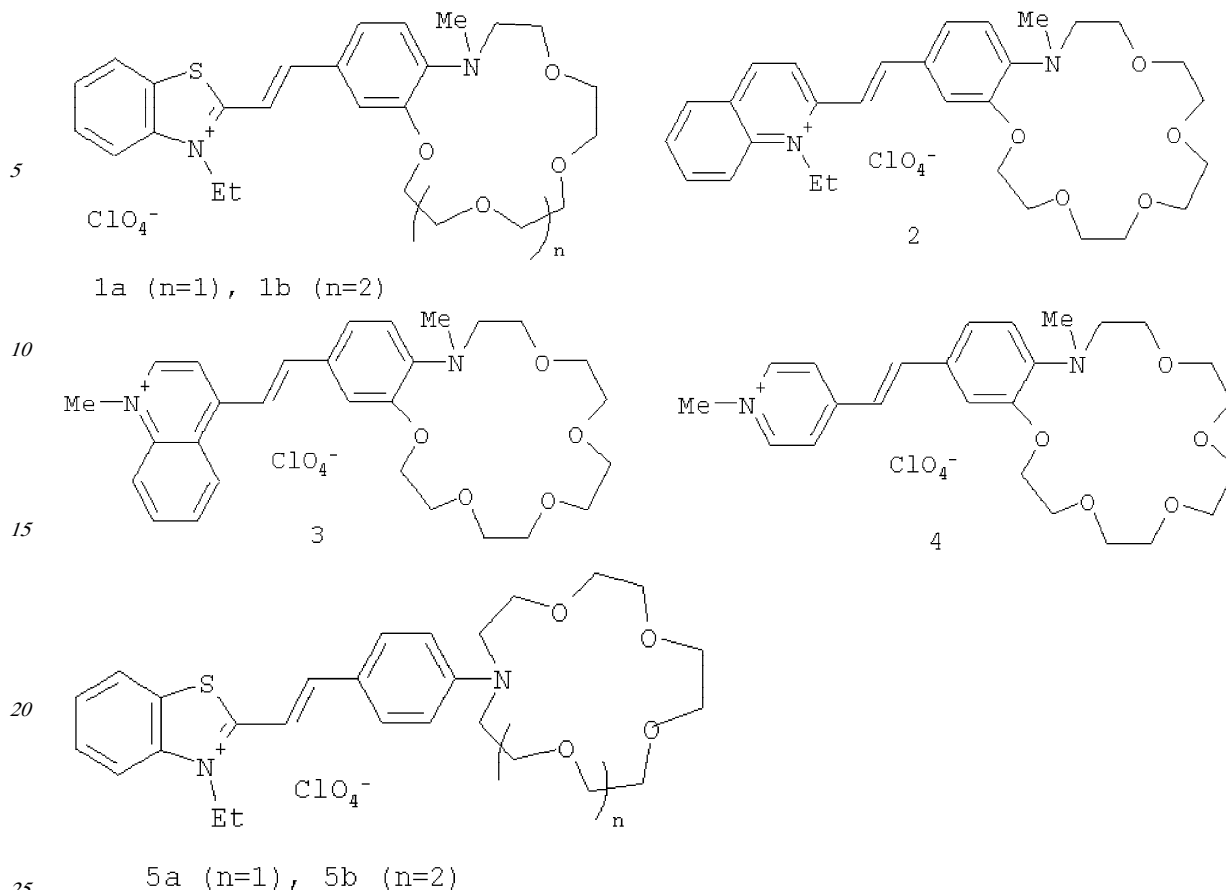
Найдено, %: С 64.68; Н 8.98; N 3.69.

$\text{C}_{42}\text{H}_{69}\text{ClN}_2\text{O}_9$.

Вычислено, %: С 64.55; Н 8.90; N 3.58.

Остальные соединения были получены способами, аналогичными примерам 1, 3 или 5-9.

Изучены комплексообразующие, ионохромные и ионофлуорохромные свойства полученных азкараунсодержащих стироловых красителей (I) из примеров 1 (1a), 2 (1b), 4 (2), 5 (3) и 8 (4) в ацетонитрильных растворах.



Методом ЯМР ^1H -титрования измерены константы устойчивости комплексов красителей 1b и 2 с биогенными катионами Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в ацетонитриле- d_3 (содержание воды $<0.05\%$). В таблице 1 приведены значения констант устойчивости комплексов состава 1:1, которые указывают на очень высокую селективность связывания 1b и 2 с катионами кальция (коэффициенты селективности $\text{Ca}^{2+}/\text{M}^{m+}$ ($m=1,2$) $>10^3$).

35

Таблица 1

Константы устойчивости комплексов красителей 1b и 2 с перхлоратами металлов. ^{a)}				
Краситель	$\lg K$			
	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
1b	3.1	3.5	0.9	>7
2	3.5	3.8	1.1	>7

40 ^{a)} ЯМР ^1H -титрование в ацетонитриле- d_3 при $T=30\pm 1^\circ\text{C}$. Концентрация красителя $(1-5)\times 10^{-3}$ моль/л $^{-1}$

В таблице 2 приведены основные абсорбционные и люминесцентные характеристики красителей 1a,b и 2-4 и их комплексов состава 1:1 с катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Константы устойчивости комплексов красителей 1a,b и 2, измеренные методом спектрофотометрического титрования, даны в таблице 3. Для сравнения в таблице 4 приведены основные абсорбционные характеристики и константы устойчивости комплексов с катионами металлов для стирильных красителей 5a,b, отличающихся от красителей 1a,b тем, что вместо фрагмента N-метилбензоазауна-эфира содержат соответствующий по размеру фрагмент N-фенилазауна-эфира [Ушаков Е.Н., Громов С.П., Федорова О.А., Алфимов М.В., Изв. АН. Сер. хим., 1997, 484; Насимова И.Р., Ушаков Е.Н., Махаева Е.Е., Федорова О.А., Громов С.П., Алфимов М.В., Хохлов А.Р., Высокомол.

соединения. Сер. А, 2002, 44, 2171; Ушаков Е.Н., Дисс. док. хим. наук, ИПХФ РАН, Черноголовка, 2006].

Количественные данные, приведенные в таблицах 2-4, убедительно свидетельствуют о том, что новые хромогенные бензоазакраун-эфиры 1a,b и 2-4 значительно превосходят аналогичные хромогенные N-фенилазакраун-эфиры 5a,b как по термодинамической устойчивости комплексов с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, так и по величине ионохромного эффекта. Краситель 1a в сравнении с ранее известными донорно-акцепторными хромоионофорами на основе краун-эфиров [Ушаков Е.Н., Алфимов М.В., Громов С.П. Успехи химии, 2008, 77, 39] демонстрирует рекордные величины ионохромного эффекта для ионов Li^+ и Na^+ (105 и 95 нм, соответственно). Красители 1b и 2 характеризуются очень высокими коэффициентами селективности $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ ($>10^5$) в сочетании с большими величинами ионохромного эффекта для Ca^{2+} (127 и 117 нм, соответственно). Кроме того, красители 1b-4 способны действовать не только как колориметрические молекулярные сенсоры, но и как «включающиеся» люминесцентные сенсоры. Например, при комплексообразовании красителя 4 с ионом Ba^{2+} квантовый выход люминесценции возрастает в 60 раз.

Таблица 2

Абсорбционные и люминесцентные характеристики хромогенных бензоазакраун-эфиров 1a,b и 2-4 и их комплексов состава 1:1 с катионами металлов. ^{a)}

Соединение	Поглощение			Люминесценция		
	$\lambda_{\text{max}}^{\text{б)}}$ нм	$\Delta\lambda^{\text{в)}}$ нм	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4, \text{г)}}$ л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	$\lambda_{\text{max}}^{\text{л)}}$ нм	$S \times 10^{-3, \text{е)}}$ см ⁻¹	Квантовый выход
1a	518		4.20	-	-	-
1a·Li ⁺	413	105	3.22	-	-	-
1a·Na ⁺	423	95	3.20	-	-	-
1a·Mg ²⁺	382	136	3.42	-	-	-
1a·Ca ²⁺	395	123	3.47	-	-	-
1a·Sr ²⁺	405	113	3.50	-	-	-
1a·Ba ²⁺	410	108	3.44	-	-	-
1b	526		4.30	643	3.5	0.0019
1b·Li ⁺	508	18	3.38	-	-	-
1b·Na ⁺	443	83	3.17	638	6.9	0.015
1b·K ⁺	441	85	3.37	-	-	-
1b·Ca ²⁺	399	127	3.46	606	8.6	0.019
1b·Sr ²⁺	401	125	3.44	591	8.0	0.038
1b·Ba ²⁺	409	117	3.43	592	7.6	0.049
2	512		3.20	-	-	$<2 \times 10^{-4}$
2·Li ⁺	498	14	2.21	-	-	-
2·Na ⁺	434	78	2.74	-	-	-
2·K ⁺	433	79	2.91	-	-	-
2·Ca ²⁺	395	117	3.24	656	10.1	0.0031
2·Sr ²⁺	397	115	3.23	628	9.3	0.0061
2·Ba ²⁺	404	108	3.20	637	9.1	0.0063
3	519		2.60	-	-	$<2 \times 10^{-4}$
3·Na ⁺	443	76	2.38	-	-	-
3·Ca ²⁺	404	115	2.73	692	10.3	0.0074
3·Sr ²⁺	405	114	2.76	672	9.8	0.014
3·Ba ²⁺	413	106	2.75	671	9.3	0.018
4	459		2.80	666	6.8	0.0013

4·Ca ²⁺	367	92	3.04	615	11.0	0.029
4·Sr ²⁺	369	90	3.08	598	10.4	0.056
4·Ba ²⁺	376	83	3.03	594	9.8	0.078

а) В ацетонитриле в присутствии кислорода воздуха при T=23±2°C.
б) Положение максимума длинноволновой полосы поглощения.
в) $\Delta\lambda = \lambda_{\text{max}}(\text{краситель}) - \lambda_{\text{max}}(\text{комплекс})$.
г) Коэффициент молярного поглощения при λ_{max} .
д) Положение максимума в исправленном спектре люминесценции.
е) Стоксов сдвиг спектра люминесценции.

Таблица 3							
Константы устойчивости комплексов красителей 1a,b и 2 с катионами металлов в безводном ацетонитриле (H ₂ O<0.03%) при T=23±2°C. а)							
Соединение	lgK						
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
1a	3.12	2.72	-	5.30	5.24	4.71	4.24
1b	2.30	3.53	3.78	<2	7.19	8.03	7.60
2	2.57	3.87	4.11	<2	7.67	8,37	8.08

а) Константы измерены спектрофотометрическим методом при ионной силе раствора 0.01 моль·л⁻¹ (ионную силу поддерживали с помощью Bu₄NClO₄ или NaClO₄).

Таблица 4				
Абсорбционные характеристики и константы устойчивости комплексов хромогенных N-фенилазакраун-эфиров 5a,b с катионами металлов в безводном ацетонитриле (H ₂ O<0.03%) при 25°C. а)				
Соединение	λ_{max} , нм	$\Delta\lambda$, нм	$\epsilon_{\text{max}} \times 10^{-4}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	lgK
5a	522		6.8	
5a·Mg ²⁺	390	132	3.6	1.3
5a·Ca ²⁺	410	112	3.1	2.4
5a·Sr ²⁺	420	102	3.1	1.6
5a·Ba ²⁺	432	90	3.0	1.7
5b	525		7.00	
5b·Li ⁺	516	9	6.29	1.8
5b·Na ⁺	516	9	6.46	3.03
5b·K ⁺	504	21	5.57	-
5b·Mg ²⁺	504	21	5.95	2.68
5b·Ca ²⁺	497	28	5.01	5.17
5b·Sr ²⁺	402	123	3.26	4.94
5b·Ba ²⁺	400	125	3.21	4.81

а) Константы устойчивости измерены спектрофотометрическим методом при ионной силе раствора 0.01 моль·л⁻¹ (ионную силу поддерживали с помощью Et₄NClO₄); в случае 5a для расчета lgK использовали контрольный спектр, измеренный при концентрации катиона металла, равной 0.5 моль·л⁻¹.

Таким образом, предварительные результаты исследования красителей общей формулы (I) показали, что в апротонной среде они способны селективно и с хорошим оптическим откликом связывать катионы щелочных и щелочноземельных металлов, то есть проявляют свойства оптических молекулярных сенсоров. Эти свойства сохраняются в полимерных композитных пленках, что позволяет создать на основе полученных красителей оптические хемосенсорные материалы.

Композитные материалы, заявляемые в данном изобретении, получают методом спин-коатинга из растворов в органическом растворителе, содержащих полимер, пластификатор, ионофор и краунсодержащий краситель общей формулы (I). Способ

получения пленочного материала на кварцевой подложке технологически прост и доступен как в лабораторной практике, так и в процессе производства и является оптимальным для целей, указанных в данном изобретении. Важным достоинством этого метода получения пленок является возможность получения тонких пленок (толщиной менее микрона) и то, что процесс проводится при сравнительно низкой температуре, благодаря чему возможно введение нетермостойких добавок, например красителей, определяющих дальнейшее применение пленки. Однако стирильные красители ранее не вводились в полимерные пленки или композитные материалы указанным способом.

Для получения хемосенсорных композитных материалов использовали следующие полимеры: целлюлозы ацетатфталат, целлюлозы ацетатгидрофталат, поливинилбутираль, полистирол и поливинилхлорид. В качестве пластификаторов использовали диоктиловый эфир себадиновой кислоты, диоктилфталат, О-трифторметилоктиловый эфир. В качестве ионофора использовали дицетилфосфат натрия. В качестве ионофлуорофоров были взяты красители общей формулы (I) из примеров 7 и 8. Растворы полимеров, пластификаторов, ионофора и красителей готовили в следующих растворителях: хлороформе, метилхлориде, дихлорэтане, тетрагидрофуране. Пленкообразующий раствор содержал в 1 мл растворителя (например, ТГФ) 30 мг полимера (например, поливинилхлорида), 50-60 мкл пластификатора (например, диоктилового эфира себадиновой кислоты), 1 ммоль·л⁻¹ дицетилфосфата натрия, 16 мг красителя общей формулы (I) с противоионами Г⁻ или ClO₄⁻. В полученных композитных пленках в присутствии катионов кальция не было обнаружено существенного влияния ионофора дицетилфосфата натрия на квантовый выход и сдвиг флуоресценции красителя. Поэтому в качестве рабочего варианта для приготовления пленок могут быть использованы растворы, не содержащие дицетилфосфата натрия.

В качестве подложки для приготовления пленок использовали кварцевые пластины размерами 20×13×1.3 мм. Пластины отмывали свежеприготовленной хромовой смесью с последующим многократным промыванием бидистиллированной водой. На подготовленную поверхность пластины, вращающейся на горизонтальном роторе центрифуги со скоростью 2000 об/мин, наносили 50 мкл пленкообразующего раствора в течение не более 0.5 с. Образовавшуюся пленку высушивали на воздухе в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение времени высушивания не приводило к изменению параметров пленки. Толщина пленки, измеренная путем взвешивания, составляла 1-2 мкм.

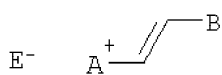
Полученные пленки, содержащие заявленные красители общей формулы (I), были исследованы в качестве ион-селективных оптических материалов для определения ионов Ca²⁺. Определение катионов кальция проводили методами флуоресценции и спектрофотометрии. В случае флуоресцентной регистрации кварцевую пластину с нанесенной пленкой помещали в стандартную флуорометрическую кювету с длиной оптического пути 10 мм по диагонали. Кювету располагали в держателе таким образом, чтобы угол падения возбуждающего луча составлял 60 градусов с поверхностью пленки, при этом пленка находилась на стороне пластины, обращенной в направлении возбуждающего света. В кювету вводили раствор соли кальция в концентрации, соответствующей физиологической концентрации кальция в плазме крови - 2.5 ммоль·л⁻¹ и в меньших концентрациях в диапазоне 0.25-2.5 ммоль·л⁻¹. После добавления исследуемого раствора через определенные интервалы времени

записывали спектры флуоресценции при возбуждении на длине волны 403 нм. В
отсутствие катионов кальция наблюдается флуоресценция от хемосенсорной пленки с
максимумом около 610 нм. В присутствии катионов кальция происходит
коротковолновый сдвиг максимума флуоресценции, достигающий 60 нм при
концентрации 2.5 ммоль·л⁻¹. Выход на стационарное значение спектров флуоресценции
и поглощения происходит экспоненциально с характерным временем 15 мин. При
уменьшении концентрации катионов кальция спектр флуоресценции становится
асимметричным вследствие того, что он состоит из двух сигналов: свободного (не
связанного в комплекс) красителя и комплексов красителя с катионами кальция.
Разложение этого сигнала на составляющие позволяет определить долю комплекса и
тем самым концентрацию комплексов в растворе. Калибровочные зависимости
величины сдвигов максимумов поглощения и флуоресценции от концентрации
катионов кальция позволяют определять эти ионы в интервале концентраций 0.25-2.5
ммоль·л⁻¹.

Таким образом, получен новый тип азакраунсодержащих стироловых красителей -
N-алкилазакраунсодержащие стироловые красители, содержащие неизвестное ранее
сочетание фрагментов стиролового красителя и моноазакраун-эфира,
конденсированных таким образом, что атом азота макрогетероцикла находится в
сопряжении с бензольным циклом и в пара-положении к этиленовой группе и
обнаружена их ярко выраженная способность к селективному связыванию катионов
щелочных и щелочноземельных металлов как в апротонной, так и в водной среде, в
том числе в составе полимерных матриц, характеризующаяся существенными
изменениями в спектрах поглощения и испускания. Эти свойства позволяют
использовать заявленные соединения в составе оптических хемосенсоров для
колориметрического и люминесцентного определения катионов щелочных и
щелочноземельных металлов, например, в составе полимерных пленок, мембран и
ультратонких пленок для определения микроколичеств указанных ионов в
биологических жидкостях, в том числе в плазме крови, а также для определения
микроколичеств указанных ионов в промышленных водах и стоках, в том числе для
мониторинга окружающей среды. Разработан также способ получения заявленных
соединений высокой степени чистоты и с хорошими выходами (до 89%).

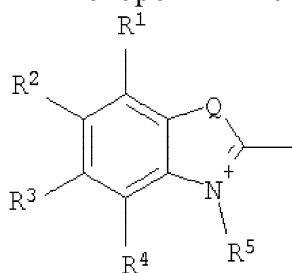
Формула изобретения

1. N-Алкилазакраунсодержащие стироловые красители общей формулы I

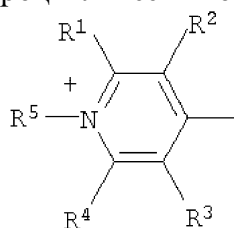


I

в которой A⁺ - гетероциклический остаток формулы (II) или (III):



II



III

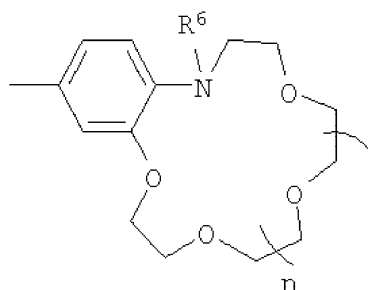
где R^1 - R^4 - атом водорода, низший алкил, низшая алкоксильная группа или два заместителя R^1 и R^2 или R^3 и R^4 вместе составляют C_4H_4 -бензогруппу;

R^5 - алкил;

Q - атом серы, группа $CH=CH$;

Е в формуле (I) = Cl, Br, I, ClO_4 , PF_6 , BF_4 , TsO, CH_3SO_3 , CF_3SO_3 , CH_3OSO_3 ;

В в формуле (I) - фрагмент N-алкилбензоазакраунэфира формулы (IV)



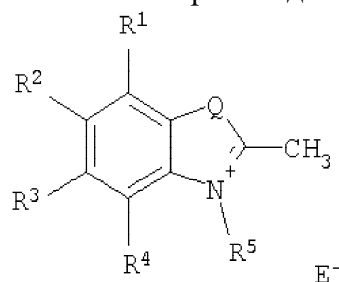
IV

где R^6 - низший алкил;

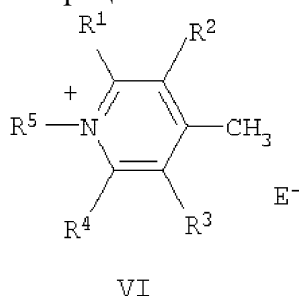
$n=0-3$;

причем макроцикл в составе N-алкилазакраунсодержащих стироловых красителей содержит один атом азота, находящийся в сопряжении с бензольным кольцом и в пара-положении к этиленовой группе.

2. Способ получения азакраунсодержащих стироловых красителей формулы (I) по п.1, отличающийся тем, что он включает взаимодействие четвертичных солей метильных производных гетероциклических оснований формул (V) или (VI):



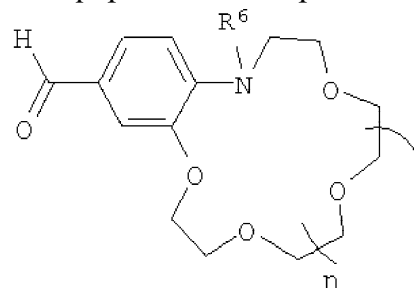
V



VI

в которых R^1 - R^5 , Q и E имеют указанные в п.1 значения, а E может совпадать или не совпадать с E в формуле (I) по п.1,

с формильными производными N-алкилбензоазакраунэфиров формулы (VII)



VII

где R^6 и n имеют указанные в п.1 значения.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что процесс проводят в присутствии

органического основания.

4. Композитные пленочные материалы, проявляющие оптические хемосенсорные свойства по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, включающие полимерную матрицу, пластификатор, ионофор и азакраунсодержащий
5 стириловый краситель, отличающиеся тем, что в качестве красителя они содержат азакраунсодержащий стириловый краситель формулы (I) по п.1.

10

15

20

25

30

35

40

45

50