



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 176 256** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁷ **C 09 B 23/14//G 01 N 21/25**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 2000110719/04, 28.04.2000
(24) Дата начала действия патента: 28.04.2000
(46) Дата публикации: 27.11.2001
(56) Ссылки: RU 2012574 C1, 15.05.1994. B.de GROOT and at al. J.Inorg. Chem. 1999, v.30, p.177. А.Ю.НАЗАРЕНКО и др. Журнал неорганической химии. - 1990, т. 35, с. 2971.
(98) Адрес для переписки:
119634, Москва, ул. Скульптора Мухомовой, 10, корп.2, кв.19, С.П.Громову

(71) Заявитель:
Центр фотохимии Российской академии наук
(72) Изобретатель: Громов С.П.,
Федорова О.А., Ведерников А.И., Ещелуова О.В., Федоров Ю.В., Алфимов М.В.
(73) Патентообладатель:
Громов Сергей Пантелеймонович,
Федорова Ольга Анатольевна,
Ведерников Артем Игоревич,
Ещелуова Ольга Владимировна,
Федоров Юрий Викторович

(73) Патентообладатель (прод.):
Алфимов Михаил Владимирович

(54) **ТИАКРАУНСОДЕРЖАЩИЕ СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ В КАЧЕСТВЕ СЕЛЕКТИВНЫХ СЕНСОРОВ НА КАТИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ ИЛИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

(57) Реферат:
Изобретение относится к органической химии, в частности, к новым стироловым красителям с тиакраун-эфирными фрагментами и способу их получения. Предложенные красители содержат неизвестное ранее сочетание фрагментов стиролового красителя и тиакраун-эфирных фрагментов, отличающихся по размеру полости и содержащих атомы кислорода и серы в различных сочетаниях. Благодаря своей структуре представленные соединения способны селективно связывать катионы

тяжелых и переходных металлов, причем процесс комплексообразования вызывает изменения в их электронных спектрах. Эти свойства обеспечивают возможность их использования в оптических сенсорах на ртуть с целью их применения в промышленности или при мониторинге окружающей среды. Способ получения отличается простотой и дает возможность получать ранее не описанные соединения нового типа, широкого ассортимента и с хорошими выходами. 2 с.п. ф-лы.



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 176 256** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁷ **C 09 B 23/14//G 01 N 21/25**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 2000110719/04, 28.04.2000
(24) Effective date for property rights: 28.04.2000
(46) Date of publication: 27.11.2001
(98) Mail address:
119634, Moskva, ul. Skul'ptora Mukhinoj, 10,
korp.2, kv.19, S.P.Gromovu

(71) Applicant:
Tsentr fotokhimii Rossijskoj akademii nauk
(72) Inventor: Gromov S.P.,
Fedorova O.A., Vedernikov A.I., Eshcheulova
O.V., Fedorov Ju.V., Alfimov M.V.
(73) Proprietor:
Gromov Sergej Pantelejmonovich,
Fedorova Ol'ga Anatol'evna,
Vedernikov Artem Igorevich,
Eshcheulova Ol'ga Vladimirovna,
Fedorov Jurij Viktorovich

(73) Proprietor (cont.):
Alfimov Mikhail Vladimirovich

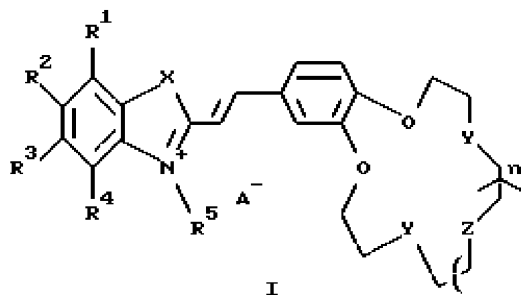
(54) **THIACROWN-CONTAINING STYRYL PIGMENTS AS SELECTIVE SENSORS FOR CATIONS OF HEAVY OR TRANSITION METALS AND METHOD OF PREPARATION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry. SUBSTANCE: claimed pigments comprise hither to unknown combination of styryl pigment fragments and thiocrown-ester fragments. Owing to their structure, said compounds are capable of binding selectively cations of heavy and transition metals, complexing process inducing changes in electronic spectra

thereof. These properties make it possible to use them in optical sensors for mercury with view of applying them in industry or in monitoring of environment. Preparation method is simple and makes it possible to prepare compounds of new type of wide range and with good yields. EFFECT: improved properties of the thiocrown containing styryl pigments. 3 cl, 15 ex

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



где $R^1 - R^4$ - атом водорода, низший алкил, арильная группа, R^3, R^4 вместе составляют C_4H_4 -бензогруппу, алкоксильная группа, диалкиламиногруппа, ациламиногруппа, атом галогена,

R^5 - низший алкил, сульфоалкильная, карбоксиалкильная, фосфонатоалкильная, тиоцианатоалкильная, цианоалкильная группы,

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

Y и Z - атом кислорода, атом серы, при условии, что в состав макроцикла входят атомы серы в различных комбинациях с атомами кислорода;

$n = 0-3$,

A = Cl, Br, I, ClO_4 , BF_4 , TsO

и к способу их получения.

Указанный тип соединений, их свойства и способ получения в литературе не описаны. Заявляемый новый тип соединений имеет структуру, не относящуюся ни к одной из известных структур. Полученные соединения содержат неизвестное ранее сочетание таких типов связей, совокупность которых составляют фрагменты стирилового красителя и тиакраун-эфиров, отличающихся по размеру полости и содержащих атомы кислорода и серы в различных сочетаниях, что позволяет отнести эти соединения к новому типу красителей.

Известны катионные красители стирилового ряда [Гордон П., Грегори П., "Органическая химия красителей", М.: Мир, 1987, 344; Фикен Г.Е., Цианиновые красители. В кн. Химия синтетических красителей. Под ред. Венкатарамана К., т. 4, Л: Химия, 1975, 207; Berlin L., Reister O., "Methoden zur Herstellung von Cyaninen (Polymethinen)", In "Methoden der Organischen Chemie", Edn. Miller E, B. 5/1d, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, 227], 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.

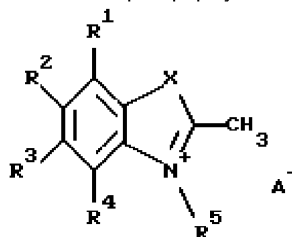
Известны тиакраун-соединения различного строения [C.J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 2495; М.Г. Воронков, В.И. Кнутов, Журн. всесоюз. химич. общ., 1985, 30, 535; А.Ю. Назаренко, В.В. Сухан, В.М. Тимошенко, В.Н. Калинин, Журн. неорган. химии, 1990, 35, 2971; W. Rosen, D.H. Busch, J. Am. Chem. Soc., 1969, 91, 4694; J. Buter and R.M. Kellogg, J. Org. Chem., 1981, 46, 4481; B.de Groot, G.R. Giesbrecht, S.J. Loeb and G.K.H. Shimizu, J.Inorg. Chem., 1991, 30, 177],

для которых обнаружена способность к связыванию катионов тяжелых и переходных металлов и отсутствие поглощения в видимой области спектра.

Предложены краунсодержащие стирилловые красители, в макрогетероцикле которых присутствуют только атомы кислорода [Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В., Патент 2012574 РФ, Бюлл. изобр., 1994, N 9]. Для них характерна выраженная способность к селективному комплексообразованию с катионами щелочных и щелочноземельных металлов, но отсутствует способность к связыванию катионов тяжелых и переходных металлов.

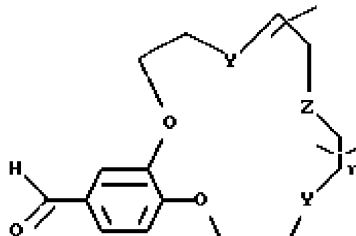
Целью изобретения является новый тип соединений - тиакраунсодержащие стирилловые красители, имеющие в своем составе фрагмент краун-эфира с различной комбинацией атомов кислорода и серы, доказательство их строения, изучение их свойств и разработка способа получения целевых продуктов.

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



II

где $R^1 - R^5$, X и A имеют указанные значения, подвергаются взаимодействию с формильными производными бензотиакраун-эфиров общей формулы III



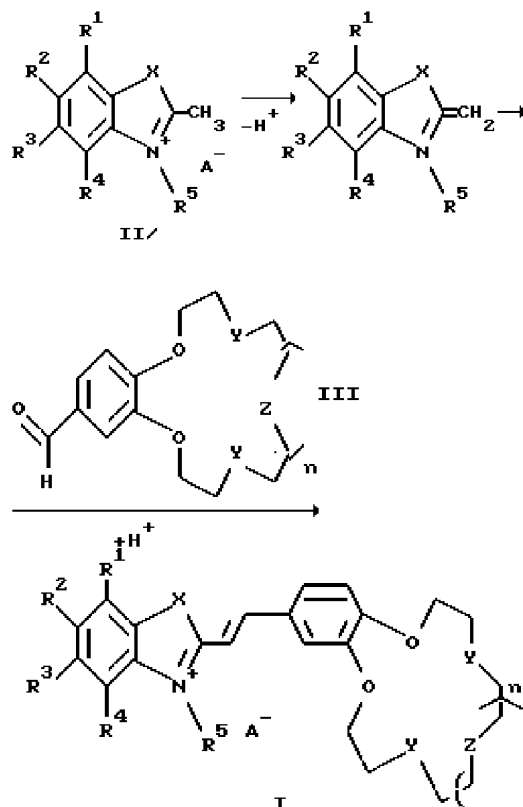
III

где n, Y и Z имеют указанные значения. Процесс проводят в среде органического растворителя, например, спирта, в присутствии оснований, таких как пиридин, пиперидин, триэтиламина (или без них) при температурах 20- 140°C.

Конденсация указанных четвертичных солей гетероциклических оснований II с формильными производными бензотиакраун-эфиров III до настоящего времени не была известна. В литературе известны лишь примеры образования краунсодержащих стирилловых красителей, в макрогетероцикле которых присутствуют только атомы кислорода.

Согласно предлагаемому способу синтез тиакраунсодержащих стирилловых красителей I осуществляют конденсацией под действием оснований активированной в четвертичных

солях гетероциклических оснований II метильной группы с карбонильной группой формильных производных бензотиакраун-эфиров III с образованием двойной углерод-углеродной связи.

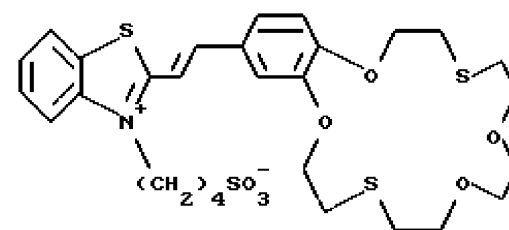


Строение полученных соединений доказано с помощью ЯМР ^1H и УФ-спектроскопии, а также данными элементного анализа. Чистоту полученных соединений контролировали тонкослойной хроматографией и с помощью жидкостной хроматографии высокого давления.

Синтезированные красители указанного строения I имеют глубокую и интенсивную окраску в области 420-450 нм, которая связана со способностью электронной пары атома кислорода краун-эфирного фрагмента, находящегося в пара-положении к двойной связи, участвовать в сопряжении с кватернизованным гетероциклическим ядром.

При исследовании свойств полученных соединений была обнаружена высокая чувствительность электронной структуры красителя к комплексообразованию тиакраун-эфирным фрагментом. При добавлении в раствор указанных тиакраунсодержащих красителей в органическом растворителе или в воде солей свинца, ртути, серебра, никеля, кадмия, меди наблюдается гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения до 30 нм, а также гипсофлорный сдвиг в спектрах флуоресценции до 20 нм. Наблюдаемые изменения в электронных спектрах связаны с комплексообразованием красителя с ионом металла, проходящим по тиакраун-эфирному фрагменту молекулы. Заявляемый новый тип красителей проявляет высокую селективность к катионам тяжелых и переходных металлов. Так, добавление в раствор указанных соединений солей щелочных и щелочноземельных металлов не вызывает изменений в электронных спектрах молекул,

что свидетельствует об отсутствии комплексообразования с данными катионами металлов. Измеренные с помощью методов спектрофотометрического титрования и полярографии константы устойчивости комплексов указывают на большую прочность комплексов с катионами ртути по сравнению с катионами других металлов. Например, для красителя ряда бензотиазола, содержащего бензодитиа-18-краун-6 эфирный фрагмент, получены следующие значения констант стабильности комплексов (lg K):



lgK		
Hg ²⁺	Pb ²⁺	Ag ⁺
19.8	7.3	5.1

Обнаруженные нами свойства полученных соединений I обуславливают возможность их использования, например, при конструировании оптических сенсоров для промышленного применения и мониторинга окружающей среды.

Пример 1. Бетаин
2-[2-(4,7-дитиа-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,10-бензодиоксацикло-додецин-12-ил)этилен]-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия.
В колбе с обратным холодильником смешивают 0.028 г (0.10 ммоль) бетаина 2-метил-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия, 0.031 г (0.11 ммоль) 4'-формилбензодитиа-12-краун-4-соединения, 2 мл абс. этанола и 0.2 мл сухого пиридина. Реакционную смесь кипятят в течение 30 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из 2.5 мл метанола. Получают 0.043 г (80%) красителя, т.пл. 262-264°C.

Спектр ЯМР ^1H (в $\text{DMSO}-d_6$, 70°C): 1.93 (м, 2H, H_2); 2.14 (м, 2H, CH_2); 2.68 (т, 2H, CH_2SO_3^- , $J=6.3$ Гц); 2.95 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.01 (с, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 4.43 (м, 2H, CH_2OAr); 4.59 (м, 2H, CH_2OAr); 4.96 (м, 2H, CH_2N); 7.09 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.3$ Гц); 7.54 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.3$ Гц); 7.76, 7.84 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 8.01 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 8.11 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 8.20 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 8.30, 8.36 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.8$ Гц, $J=8.1$ Гц).

Найдено, %: C 53.27; H 5.32; N 2.46.
 $\text{C}_{25}\text{H}_{29}\text{NO}_5\text{S}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Вычислено, %: C 52.70; H 5.48; N 2.46.
Пример 2. Перхлорат
2-[2-(4,7-дитиа-2,3,5,6,8,9-гексагидро-1,10-бензодиоксацикло-додецин-12-ил)этилен]-3-метилбензотиазолия.

В колбе с обратным холодильником смешивают 0.034 г (0.12 ммоль) йодида 2,3-диметилбензотиазолия, 0.036 г (0.13 ммоль) 4'-формилбензодитиа-12-краун-4-соединения, 2 мл абс. этанола и 0.2 мл сухого пиридина.

Реакционную смесь кипятят в течение 30 ч, охлаждают, осадок отфильтровывают, при нагревании растворяют в 2.5 мл метанола, добавляют три капли 57%-ной хлорной кислоты. Раствор охлаждают, выпавший осадок отфильтровывают, промывают охлажденным метанолом, высушивают. Получают 0.047 г (76%) красителя, т.пл. 148-151°C.

Спектр ЯМР ^1H (в CD_3CN , 25°C): 2.99 (м, 4H, 2 CH_2S); 3.04 (с, 4H, 2 CH_2S); 4.25 (с, 3H, CH_3); 4.43 (м, 2H, CH_2OAr); 4.48 (м, 2H, CH_2OAr); 7.05 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.3$ Гц); 7.48 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.3$ Гц); 7.49 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 7.56 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 7.78, 7.87 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 8.04 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 8.02, 8.20 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.5$ Гц, $J=8.0$ Гц).

Найдено, %: N 2.42.

$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{ClNO}_6\text{S}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Вычислено, %: N 2.56.

Пример 3. Перхлорат

2-[2-(4,10-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,7,13-бензотриоксациклопентадеци-н-15-ил)этинил]-3-метилбензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из йодида 2,3-диметилбензотиазолия и 4'-формилбензодитиа-15-краун-5-соединения с выходом 71%, т.пл. 129-130°C.

Спектр ЯМР ^1H (в CD_3CN , 26°C): 2.95 (м, 4H, 2 CH_2S); 3.10 (м, 2H, CH_2S); 3.13 (м, 2H, CH_2S); 3.78 (м, 4H, 2 CH_3O); 4.24 (с, 3H, CH_3); 4.35 (м, 2H, CH_2OAr); 4.37 (м, 2H, CH_2OAr); 7.09 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.8$); 7.49 (м, 2H, $\text{H}(6')$, $\text{H}(2')$); 7.56 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$); 7.78, 7.87 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 8.02, 8.20 (2 д, 2H, $\text{H}(7)$, $\text{H}(4)$, $J=8.0$ Гц); 8.05 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц).

Найдено, %: C 50.24; H 4.93; N 2.64.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ClNO}_7\text{S}_3$.

Вычислено, %: C 50.21; H 4.92; N 2.44.

Пример 4. Бетаин 2-[2-(4,10-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,7,13-бензотриоксациклопентадеци-н-15-ил)этинил]-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 1 из бетаина 2-метил-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия и 4'-формилбензодитиа-15-краун-5-соединения с выходом 65%, т.пл. 270-272°C.

Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-d_6 , 60°C): 1.91 (м, 2H, CH_2); 2.11 (м, 2H, CH_2); 2.67 (т, 2H, CH_2SO_3^- , $J=6.5$ Гц); 2.90 (м, 4H, 2 CH_2S); 3.07 (м, 4H, 2 CH_2S); 3.73 (м, 4H, 2 CH_2O); 4.33 (м, 2H, CH_2OAr); 4.45 (м, 2H, CH_2OAr); 4.95 (м, 2H, CH_2N); 7.12 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.3$ Гц); 7.56 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.3$ Гц); 7.76, 7.84 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.96 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 8.11 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.19 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.30, 8.37 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.5$ Гц, $J=8.0$ Гц).

Найдено, %: C 54.31; H 5.63; N 2.37.

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_6\text{S}_4$.

Вычислено, %: C 54.43; H 5.58; N 2.35.

Пример 5. Перхлорат 2-[2-(4,13-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16-бензотетраоксациклооктадецин-18-ил)этинил]-3-метилбензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из йодида 2,3-диметилбензотиазолия и

4'-формилбензодитиа-18-краун-6-соединения с выходом 65%, т.пл. 232-233°C.

Спектр ЯМР ^1H (в CD_3CN , 25°C): 2.95 (м, 4H, 2 CH_2S); 3.11 (т, 2H, CH_2S , $J=6.4$ Гц); 3.16 (т, 2H, CH_2S , $J=6.7$ Гц); 3.59 (с, 4H, 2 CH_2O); 3.71 (м, 4H, 2 CH_2O); 4.25 (с, 3H, CH_3); 4.31 (м, 4H, 2 CH_2OAr); 7.08 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.3$ Гц); 7.47 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.3$ Гц); 7.49 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 7.56 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 7.77, 7.87 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 8.04 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 8.02, 8.20 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.4$ Гц, $J=8.0$ Гц).

Найдено, %: C 50.48; H 5.27; N 1.96.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClNO}_8\text{S}_3$.

Вычислено, %: C 50.52; H 5.22; N 2.27.

Пример 6. Бетаин

2-[2-(4,13-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16-бензотетраоксациклооктадецин-18-ил)этинил]-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 1 из бетаина 2-метил-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия и 4'-формилбензодитиа-18-краун-6-соединения с выходом 74%, т.пл. 270-272°C.

Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-d_6 , 60°C): 1.90 (м, 2H, CH_2); 2.10 (м, 2H, CH_2); 2.65 (т, 2H, CH_2SO_3^-); 2.85 (т, 2H, CH_2S , $J=5.9$ Гц); 2.97 (т, 2H, CH_2S , $J=6.9$ Гц); 3.04 (т, 2H, CH_2S , $J=5.9$ Гц); 3.12 (т, 2H, CH_2S); 3.55 (с, 4H, 2 CH_2O); 3.63 (т, 2H, CH_2O , $J=6.9$ Гц); 3.70 (т, 2H, CH_2O , $J=5.9$ Гц); 4.26 (т, 2H, CH_2OAr , $J=6.7$ Гц); 4.40 (т, 2H, CH_2OAr); 4.95 (м, 2H, CH_2N); 7.13 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.5$ Гц); 7.59 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.5$ Гц); 7.76, 7.84 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.89 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 8.13 (м, 2H, $\text{H}(a)$, $\text{H}(b)$); 8.31, 8.37 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.3$ Гц, $J=8.1$ Гц).

Найдено, %: C 54.29; H 5.69; N 2.01.

$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NO}_7\text{S}_4$.

Вычислено, %: C 54.43; H 5.83; N 2.19.

Пример 7. Перхлорат

2-[2-(4,7,10,13-тетратиа-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,16-бензодиаоксациклооктадецин-18-ил)этинил]-3-метилбензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из йодида 2,3-диметилбензотиазолия и 4'-формилбензотетратиа-18-краун-6-соединения с выходом 60%, т.пл. 186-188°C.

Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-d_6 , 27°C): 2.88 (м, 6H, 3 CH_2S); 3.02 (м, 6H, 3 CH_2S); 3.10 (т, 2H, CH_2S , $J=4.7$ Гц); 3.14 (т, 2H, CH_2S , $J=4.8$ Гц); 4.35 (м, 7H, CH_3 , 2 CH_2OAr); 7.18 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.5$ Гц); 7.64 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.5$ Гц); 7.72 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 7.78, 7.87 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.90 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 8.16 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 8.22, 8.40 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.4$ Гц, $J=8.1$ Гц).

Найдено, %: C 48.18; H 5.07; N 2.37.

$\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{ClNO}_6\text{S}_5$.

Вычислено, %: C 48.02; H 4.96; N 2.15.

Пример 8. Бетаин

2-[2-(4,7,10,13-тетратиа-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,16-бензодиаоксациклооктадецин-18-ил)этинил]-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 1 из бетаина 2-метил-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия и 4'-формилбензотетратиа-18-краун-6-соединения с выходом 36%, т. пл. 262-264°C.

Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-d_6 , 70°C): 1.93 (м, 2H, CH_2); 2.14 (м, 2H, CH_2); 2.68 (т, 2H, CH_2SO_3^- , $J=6.5$ Гц); 2.88 (м, 6H, $3\text{CH}_2\text{S}$); 3.02 (м, 6H, $3\text{CH}_2\text{S}$); 3.10 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 4.38 (т, 2H, CH_2OAr , $J=4.9$ Гц); 4.51 (т, 2H, CH_2OAr , $J=4.9$ Гц); 4.97 (м, 2H, CH_2N); 7.13 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.4$ Гц); 7.56 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.4$ Гц); 7.76, 7.84 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.98 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 8.10 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.21 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.30, 8.36 (2 д, 1H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.5$ Гц, $J=8.1$ Гц).

Найдено, %: C 49.72; H 5.42; N 1.77.

$\text{C}_{29}\text{H}_{37}\text{NO}_5\text{S}_6 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Вычислено, %: C 49.83; H 5.77; N 2.00.

Пример 9. Перхлорат 2-[2-(4,16-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15,17,18-додекагидро-1,7,10,13,19-бензопентаоксациклогенэйкозин-21-ил)этенил]-3-метилбензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из йодида 2,3-диметилбензотиазолия и 4'-формилбензодитиа-21-краун-7-соединения с выходом 55%, т.пл. 198-201°C.

Спектр ЯМР ^1H (в CD_3CN , 50°C): 2.93 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.07 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.62 (с, 8H, 4OCH_2); 3.75 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.26 (с, 3H, CH_3); 4.34 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{OAr}$); 7.12 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.3$ Гц); 7.50 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.3$ Гц); 7.52 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 7.56 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц); 7.79, 7.88 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 8.03, 8.20 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.4$ Гц, $J=8.0$ Гц); 8.04 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $J=15.7$ Гц).

Найдено, %: C 50.60; H 5.67; N 2.07.

$\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{ClNO}_9\text{S}_3$.

Вычислено, %: C 50.78; H 5.48; N 2.12.

Пример 10. Бетаин 2-[2-(4,16-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15,17,18-додекагидро-1,7,10,13,19-бензопентаоксациклогенэйкозин-21-ил)этенил]-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 1 из бетаина 2-метил-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия и 4'-формилбензодитиа-21-краун-7-соединения с выходом 62%, т. пл. 267-269°C.

Спектр ЯМР ^1H (в $\text{CD}_3\text{CN-D}_2\text{O}$, 28°C): 1.97 (м, 2H, CH_2); 2.09 (м, 2H, CH_2); 2.89 (м, 6H, $2\text{CH}_2\text{S}$, CH_2SO_3^-); 3.01 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.59 (с, 8H, 4OCH_2); 3.71 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.26 (т, 2H, CH_2OAr , $J=6.2$ Гц); 4.33 (т, 2H, CH_2OAr , $J=6.1$ Гц); 4.78 (м, 2H, CH_2N); 7.06 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.5$ Гц); 7.47 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.5$ Гц); 7.55 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 7.66 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 7.72, 7.83 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 8.01 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.10, 8.14 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.5$ Гц, $J=8.2$ Гц).

Найдено, %: C 53.66; H 6.01; N 1.84.

$\text{C}_{31}\text{H}_{41}\text{NO}_8\text{S}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$.

Вычислено, %: C 53.73; H 6.11; N 2.02.

Пример 11. Перхлорат 2-[2-(7-тиа-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,10,13-бензотетра-оксациклопентадецин-15-ил)этенил]-3-метилбензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из йодида 2,3-диметилбензотиазолия и 4'-формилбензотиа-15-краун-5-соединения с выходом 77%, т.пл. 242-244°C.

5 Спектр ЯМР ^1H (в CD_3CN , 25°C): 2.82 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.81 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$); 3.89 (м, 2H, CH_2O); 3.91 (м, 2H, CH_2O); 4.21 (м, 2H, CH_2OAr); 4.24 (м, 5H, CH_3 , CH_2OAr); 7.08 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.1$ Гц); 7.48 (д, 1H, $\text{H}(6')$); 7.49 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 7.55 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$); 7.77, 7.86 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 8.01, 8.19 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.5$ Гц, $J=7.8$ Гц); 8.04 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.7$ Гц).

15 Найдено, %: C 51.93; H 5.20; N 2.52.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{ClNO}_8\text{S}_2$.

Вычислено, %: C 51.65; H 5.06; N 2.51.

Пример 12. Бетаин 2-[2-(7-тиа-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,10,13-бензотетраокса-циклопентадецин-15-ил)этенил]-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 1 из бетаина 2-метил-3-(4-сульфобутил)бензотиазолия и 4'-формилбензотиа-15-краун-5-соединения с выходом 78%, т.пл. 255-257°C.

25 Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-d_6 , 70°C): 1.93 (м, 2H, CH_2); 2.13 (м, 2H, CH_2); 2.68 (т, 2H, CH_2SO_3^- , $J=6.4$ Гц); 2.79 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.78 (т, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$, $J=6.5$ Гц); 3.86 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.21 (м, 2H, CH_2OAr); 4.36 (м, 2H, CH_2OAr); 4.96 (м, 2H, CH_2N); 7.10 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.3$ Гц); 7.54 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J=8.3$ Гц); 7.76, 7.84 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.98 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 8.10, 8.20 (2 д, 2H, $\text{H}(a)$, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.30, 8.36 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.4$ Гц, $J=8.0$ Гц).

35 Найдено, %: C 53.65; H 6.20; N 2.25.

$\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{NO}_7\text{S}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Вычислено, %: C 53.44; H 5.98; N 2.31.

40 Пример 13. Перхлорат 2-[2-(7-тиа-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,4,10,13-бензотетраокса-циклопентадецин-16-ил)этенил]-3-(4-карбоксибутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из бромид 3-(4-карбоксибутил)-2-метилбензотиазолия и 4'-формилбензотиа-15-краун-5-соединения с выходом 57%, т. пл. 214-216°C.

50 Спектр ЯМР ^1H (в DMCO-d_6 , 25°C): 1.68 (м, 2H, CH_2); 1.88 (м, 2H, CH_2); 2.41 (т, 2H, CH_2CO , $J=7.3$ Гц); 2.78 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.76 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$); 3.85 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$); 4.20 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{OAr}$); 4.95 (м, 2H, CH_2N); 7.16 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J=8.9$ Гц); 7.67 (м, 2H, $\text{H}(2')$, $\text{H}(6')$); 7.78, 7.86 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.83 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.18 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}}=15.6$ Гц); 8.27, 8.41 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J=8.5$ Гц, $J=8.0$ Гц).

55 Найдено, %: N 2.54.

$\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{ClNO}_{10}\text{S}_2$.

60 Вычислено, %: N 2.17.

Пример 14. Полугидробромид 2-[2-(4,13-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,7,10,16-бензотетраоксациклооктадецин-18-ил)этенил]-3-(4-фосфонобутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из бромид 3-(4-фосфонобутил)-2-метилбензотиазолия и

4'-формилбензодитиа-18-краун-6-соединения с выходом 29%, т.пл. 220-224°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^1H (в DMSO-d_6): 1.60 (м, 2H, CH_2); 1.77 (м, 2H, CH_2); 2.02 (м, 2H, CH_2); 2.85 (т, 2H, CH_2S , $J = 6.1$ Гц); 2.94 (т, 2H, CH_2S , $J = 6.8$ Гц); 3.07 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.54 (с, 4H, $2\text{CH}_2\text{O}$); 3.62 (т, 2H, CH_2O , $J = 6.1$ Гц); 3.68 (т, 2H, CH_2O , $J = 6.1$ Гц); 4.19 (м, 2H, CH_2OAr); 4.36 (м, 2H, CH_2OAr); 4.92 (м, 2H, CH_2N); 7.06 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J = 8.2$ Гц); 7.58 (д, 1H, $\text{H}(6')$, $J = 8.2$ Гц); 7.75, 7.83 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.86 (с, 1H, $\text{H}(2')$); 8.08, 8.17 (2 д, 2H, $\text{H}(a)$, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}} = ^3J_{\text{транс}} = 15.7$ Гц); 8.26, 8.36 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J = 8.4$ Гц).

Найдено, %: C 51.08; H 5.72.

$\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{NO}_7\text{PS}_3 \cdot 0.5\text{HBr}$.

Вычислено, %: C 51.20; H 5.70.

Пример 15. Перхлорат 2-[2-(4,10-дитиа-2,3,5,6,8,9,11,12-октагидро-1,7,13-бензотриоксациклопентадецин-15-ил)этилен]-3-(4-тиоцианатобутил)бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 из тиоцианата

3-(4-тиоцианатобутил)-2-метилбензотиазолия и

4'-формилбензодитиа-15-краун-5-соединения с выходом 26%, т. пл. 180-185°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^1H (в DMSO-d_6): 1.98 (м, 4H, 2CH_2); 2.90 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.08 (м, 4H, $2\text{CH}_2\text{S}$); 3.19 (т, 2H, CH_2NCS , $J = 6.9$ Гц); 4.34 (т, 4H, $2\text{CH}_2\text{OAr}$, $J = 4.8$ Гц); 5.00 (м, 2H, CH_2N); 7.18 (д, 1H, $\text{H}(5')$, $J = 8.7$ Гц); 7.68 (м, 2H, $\text{H}(2')$, $\text{H}(6')$); 7.79, 7.88 (2 м, 2H, $\text{H}(5)$, $\text{H}(6)$); 7.85 (д, 1H, $\text{H}(a)$, $^3J_{\text{транс}} = 15.6$ Гц); 8.19 (д, 1H, $\text{H}(b)$, $^3J_{\text{транс}} = 15.6$ Гц); 8.30, 8.42 (2 д, 2H, $\text{H}(4)$, $\text{H}(7)$, $J = 8.4$ Гц, $J = 8.1$ Гц).

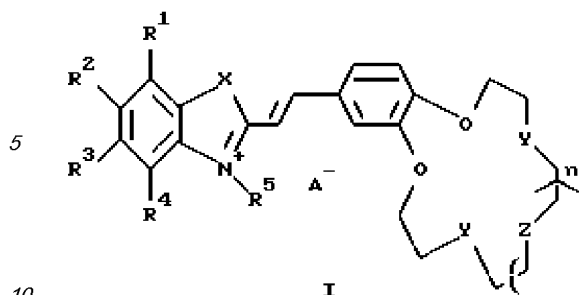
Найдено, %: C 49.99; H 5.13; N 4.37.

$\text{C}_{28}\text{H}_{33}\text{ClN}_2\text{O}_7\text{S}_4$.

Вычислено, %: C 49.95; H 4.94; N 4.16.

Формула изобретения:

1. Тиакраунсодержащие стирильные красители общей формулы I



в которой $\text{R}^1 - \text{R}^4$ - атом водорода, низший алкил, арильная группа, R^3 и R^4 вместе составляют C_4H_4 -бензогруппу, алкоксильная группа, диалкиламиногруппа, ациламиногруппа, атом галогена;

R^5 - низший алкил, сульфоалкильная, карбоксиалкильная, фосфонатоалкильная, тиоцианатоалкильная, цианоалкильная группы;

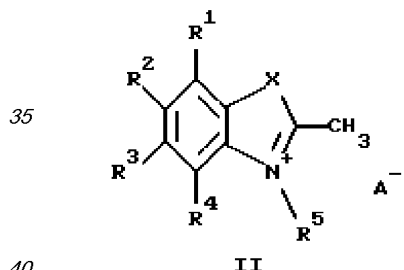
X - атом серы, атом селена, атом кислорода, группа $\text{C}(\text{CH}_3)_2$, группа $\text{CH}=\text{CH}$;

Y и Z - атом кислорода, атом серы, при условии, что в состав макроцикла входят атомы серы в различных комбинациях с атомами кислорода;

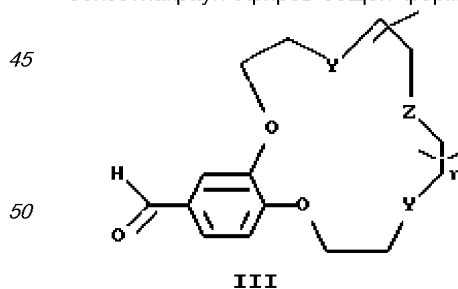
$n = 0 - 3$;

A = Cl, Br, I, ClO_4 , BF_4 , TsO.

2. Способ получения тиакраунсодержащих стирильных красителей формулы I по п.1, отличающийся тем, что он включает взаимодействие четвертичных солей гетероциклических оснований общей формулы II



в которой $\text{R}^1 - \text{R}^5$, X и A имеют указанные значения с формильными производными бензотиакраун-эфиров общей формулы III



где n, Y и Z имеют указанные значения.