РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 383 571** (13) **C1**

(51) МПК
C09B 23/14 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2008122250/04, 04.06.2008**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
04.06.2008

(45) Опубликовано: **10.03.2010** Бюл. № **7**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **RU 2278134 C1, 20.06.2006. RU 2012574 C1, 15.05.1994. RU 2176256 C1, 27.11.2001. ВЕДЕРНИКОВ А.И. И ДР. Изв. АН. Сер. Хим., 2007, с.1797. GROMOV S.P.J. Org. Chem., 2003, v.68, p.6115.**

Адрес для переписки:
119634, Москва, ул. Скульптора Мухиной, 10, корп.2, кв.19, С.П. Громову

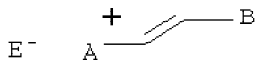
(72) Автор(ы):
Громов Сергей Пантелеймонович (RU),
Ведерников Артем Игоревич (RU),
Сазонов Сергей Константинович (RU),
Лобова Наталья Анатольевна (RU),
Алфимов Михаил Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Громов Сергей Пантелеймонович (RU)

(54) СТИРИЛОВЫЕ КРАСИТЕЛИ С АММОНИЙНОЙ ГРУППОЙ В N-ЗАМЕСТИТЕЛЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКОГО ОСТАТКА В КАЧЕСТВЕ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПОСОБЫ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

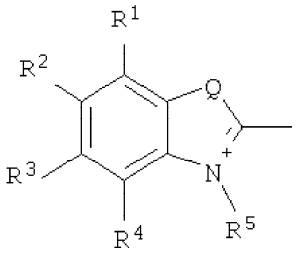
(57) Реферат:

Изобретение относится к новым стириловым красителям, которые могут быть использованы в системах записи и хранения информации, в актинометрах и др. Описываются стириловые красители с аммонийной группой в N-заместителе гетероциклического остатка общей формулы I:

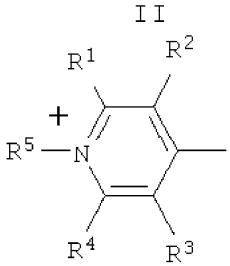


I

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



II



III

В в формуле I - арильный остаток формулы IV. Описывается также способ

RU 2383571 C1

RU 2383571 C1

получения соединений формулы I, заключающийся в том, что гетарилфенилэтилен формулы V подвергают кватернизации по атому азота гетероцикла взаимодействием с производным амина формулы FR^5. Соединения формулы I обладают значительной фоточувствительностью в составе псевдодимерных комплексов с краунсодержащими гетарилфенилэтиленами и краунсодержащими стириловыми красителями и могут быть использованы в системах записи и хранения информации, в актинометрах и др. 2 н.п. ф-лы, 1 ил.

RU 2383571 C1

RU 2383571 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 383 571** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C09B 23/14 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2008122250/04, 04.06.2008**

(24) Effective date for property rights:
04.06.2008

(45) Date of publication: **10.03.2010 Bull. 7**

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

(72) Inventor(s):
Gromov Sergej Pantelejmonovich (RU),
Vedernikov Artem Igorevich (RU),
Sazonov Sergej Konstantinovich (RU),
Lobova Natal'ja Anatol'evna (RU),
Alfimov Mikhail Vladimirovich (RU)

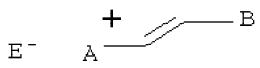
(73) Proprietor(s):
Gromov Sergej Pantelejmonovich (RU)

(54) STYRYL DYES WITH AMMONIUM GROUP IN N-SUBSTITUTE OF HETEROCYCLIC RESIDUE AS PHOTOSENSITIVE COMPOUNDS AND METHOD OF MAKING SAID DYES

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

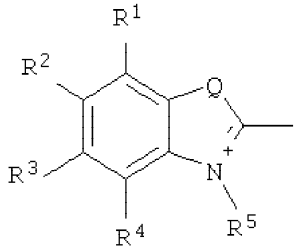
SUBSTANCE: described are styryl dyes with an ammonium group in the N-substitute of the heterocyclic residue with general formula I:



, in which A^+ represents a

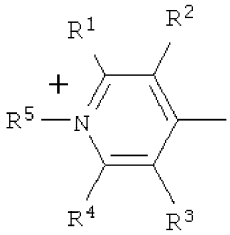
I

heterocyclic residue of formula



or

II



III

In formula I B is an aryl residue of formula IV. Also described is a method of producing formula I compounds, which involves quaternisation of hetaryl phenylethylene of formula V on the nitrogen atom of the heterocycle by reacting with an amine derivative of formula FR^5.

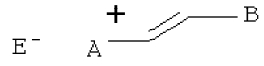
EFFECT: compounds have considerable photosensitivity in pseudodimer complexes with crown-containing hetaryl phenylethylenes and crown-containing styryl dyes and can be used in systems for recording and storing information.

2 cl, 1 dwg, 18 ex

RU 2383571 C1

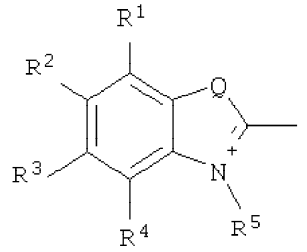
RU 2383571 C1

Изобретение относится к области органической химии, а именно к новому типу соединений - к стириловым красителям, имеющим в N-заместителе гетероциклического остатка аммонийную группу, общей формулы I:

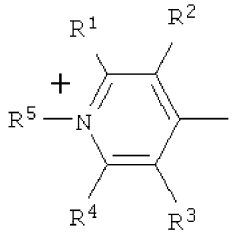


I

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



II



III

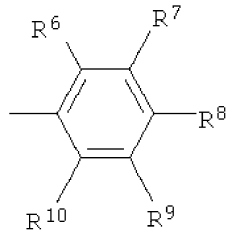
в которых R^1-R^4 - атом водорода, низший алкил, низшая алкоксильная группа;

R^5 - группа $(CH_2)_nNH_3{}^+E^-$, где n=2-6;

E в формуле I и в R^5=Cl, Br, I, ClO_4, PF_6, BF_4, при этом E в формуле I и в R^5 могут быть одинаковыми или разными;

в формуле II Q - атом серы;

B в формуле I - арильный остаток формулы IV:



IV

где R^6-R^{10} - атом водорода, низший алкил, галоген, группа OR^{11}, группа SR^{11}, группа $NR^{11}R^{12}$, группа NO_2; R^{11} и R^{12} - атом водорода, низший алкил.

Предлагаемые соединения могут быть использованы в качестве фоточувствительных веществ, например, в системах записи и хранения информации, в актинометрах и др. Изобретение относится также к способам получения таких соединений.

Полученные нами соединения, их свойства и способ получения в литературе не описаны. Они представляют собой новый тип стириловых красителей, так как в гетероциклическом остатке при атоме азота имеется аммонийалкильный заместитель, характеризующийся определенной длиной и гибкостью, что создает возможности для самосборки данных красителей в псевдодимерные комплексы с краунсодержащими гетарилфенилэтиленами или краунсодержащими стириловыми красителями и предопределяет их новые свойства в таких комплексах.

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; Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Логинов П.С., Чураков А.В., Стреленко Ю.А., Ховард Дж. А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. Изв. АН. Сер. хим., 2007, 1797), особенностью строения которых является наличие четвертичного гетероциклического остатка (при атоме азота гетероциклического остатка содержится алкильный заместитель), связанного посредством двойной углерод-углеродной связи с замещенным бензольным циклом. Эти красители поглощают в видимой области спектра. Под воздействием облучения в твердой фазе они способны вступать в реакцию [2+2]-фотоциклоприсоединения за счет особенностей кристаллической упаковки этих красителей. Реакция сопровождается сильным изменением спектральных характеристик - сдвиг максимума длинноволнового поглощения достигает 120 нм (из-за нарушения сопряжения в красителе) - с образованием часто трудноразделимой смеси стереоизомеров производных циклобутана. В растворе такие красители способны только к обратимой геометрической транс-цис-фотоизомеризации C=C-двойной связи. Эта фотореакция характеризуется незначительными спектральными изменениями из-за установления фотостационарного равновесия и относительно небольшим смещением максимума длинноволнового поглощения - до 20-30 нм - при переходе от транс- к цис-форме красителя. Цис-изомеры красителей термически неустойчивы и быстро изомеризуются в исходные транс-изомеры. Тот факт, что способность к значительным и устойчивым изменениям спектральных характеристик в результате фототрансформации структуры у таких соединений проявляется только в твердой фазе, а реакции во многих случаях не являются стереоспецифичными, существенно ограничивает их применение в системах записи и хранения информации.

Описаны катионные стириловые красители, в структуре которых имеется фрагмент краун-соединения различного строения. При четвертичном атоме азота гетероциклического остатка этих красителей содержится алкильный заместитель (Громов С.П., Федорова О.А., Фомина М.В., Алфимов М.В. Патент РФ 2012574, Бюл. 1994, №9; Громов С.П., Алфимов М.В. Изв. АН. Сер. хим., 1997, 641; Громов С.П., Федорова О.А., Ведерников А.И., Ещеулова О.В., Федоров Ю.В., Алфимов М.В. Патент РФ 2176256, Бюл. 2001, №33; Ведерников А.И., Кузьмина Л.Г., Сазонов С.К., Лобова Н.А., Логинов П.С., Чураков А.В., Стреленко Ю.А., Ховард Дж. А.К., Алфимов М.В., Громов С.П. Изв. АН. Сер. хим., 2007, 1797) или алкил, содержащий концевую группу SO_3^- (Громов С.П., Ушаков Е.Н., Федорова О.А., Буевич А.В., Алфимов М.В. Изв. АН. Сер. хим., 1996, 693; Gromov S.P., Ushakov E.N., Fedorova O.A., Baskin I.I., Buevich A.V., Andryukhina E.N., Alfimov M.V., Johnels D., Edlund U.G., Whitesell J.K., Fox M.A. Org. Chem., 2003, 68, 6115). Для таких красителей также характерно наличие поглощения в видимой области спектра, а их фоточувствительные свойства в свободном состоянии аналогичны свойствам стириловых красителей без краун-эфирного фрагмента. Кроме того, краунсодержащие красители обладают способностью к образованию комплексов с катионами металлов и аммония. Фоточувствительность, приводящая к значительным и термически необратимым спектральным изменениям, обнаружена только у бетаинов таких стириловых красителей, содержащих группу SO_3^- в N-заместителе гетероциклического остатка, в присутствии катионов металлов. Под воздействием облучения в присутствии катионов металлов из двух молекул бетаинов красителя образуются в результате реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения производные циклобутана, достаточно часто в виде

смеси стереоизомеров. Тот факт, что способность к фототрансформациям структуры у таких соединений проявляется только в присутствии катионов металлов, а реакция во многих случаях не является стереоспецифичной, делает невозможным их применение в системах записи и хранения информации.

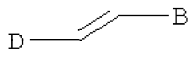
Описаны стириловые красители, в структуре которых имеется краун-эфирный фрагмент, а при четвертичном атоме азота гетероциклического остатка содержится алкильный заместитель с концевой группой NH_3^+ (Громов С.П., Ведерников А.И., Лобова Н.А., Кузьмина Л.Г., Дмитриева С.Н., Тихонова О.В., Алфимов М.В. Патент РФ 2278134, Бюл. 2006, №17). Такие красители проявили фоточувствительные свойства за счет спонтанной димеризации в растворе и кристалле. Под воздействием облучения в димерных комплексах красителей протекает стереоспецифическая реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием производных циклобутана. Наличие в молекуле красителя одновременно краун-эфирного фрагмента и N-аммонийалкильного заместителя ограничивает вариацию компонентов димерного комплекса и ассортимент образующихся из них производных циклобутана (нельзя использовать смесь красителей такого строения из-за образования нескольких продуктов [2+2]-фотоциклоприсоединения) и сужает диапазон длин волн облучающего света для проведения реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (наличие краун-эфирного фрагмента предопределяет спектральные характеристики красителя). Кроме того, повышается себестоимость соединений из-за использования при получении красителей такой структуры дорогостоящих краун-эфиров.

Известно, что нейтральные гетарилфенилэтилены - структурные аналоги стириловых красителей, но не являющиеся красителями, так как не поглощают в видимой области спектра, поскольку гетероциклический остаток гетарилфенилэтиленов не имеет четвертичного азота, - обладают светочувствительными свойствами. Облучение светом растворов гетарилфенилэтиленов часто приводит только к их обратимой транс-цис-фотоизомеризации, характеризующейся относительно небольшими спектральными изменениями, аналогично поведению стириловых красителей. Достаточно редко при облучении светом из двух молекул гетарилфенилэтиленов в результате реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения образуются производные циклобутана в кристаллическом состоянии и в растворах (Tagaki K., Suddaby B.R., Vadas S.L., Backer C.A., D.G. Whitten. J.Am. Chem. Soc., 1986, 108, 7865; Shayira B.H., Lalitha A., Pitchumani K., Srinivasan C. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1999, 607; Zhang W.-Q., Zhuang J.-P., Li C.-B., Sun H., Yuan X.-N. Chin. J. Chem., 2001, 43, 1283; Zhang W.-Q., Shen G., Zhuang J.-P., Zheng P.W., Ran X.R. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 2002, 147, 25; Громов С.П., Ведерников А.И., Федоров Ю.В., Федорова О.А., Андрюхина Е.Н., Шепель Н.Э., Стреленко Ю.А., Джонелс Д., Эдлунд У., Салтиел Дж., Алфимов М.В. Изв. АН. Сер. хим., 2005, 1524; Kuz'mina L.G., Vedernikov A.I., Lobova N.A., Churakov A.V., Howard J.A.K., Alfimov M.V., Gromov S.P. New J. Chem., 2007, 31, 980; Yamada S., Uematsu N., Yamashita K. J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 12100). Особенности кристаллических упаковок подавляющего большинства нейтральных гетарилфенилэтиленов не благоприятствуют протеканию [2+2]-фотоциклоприсоединения в твердом состоянии. Реакция в растворах требует присутствия дополнительных реагентов (сильной минеральной кислоты, солей металлов), протекает с низкой эффективностью и не является стереоспецифичной, причем структура образующихся циклобутанов в большинстве случаев однозначно не была установлена (образуются смеси стереоизомеров). Отсутствие поглощения в

видимой области и стереоспецифичности, необходимость использования дополнительных реагентов при проведении фотореакций в растворах существенно ограничивает применение гетарилфенилэтиленов в системах записи и хранения информации.

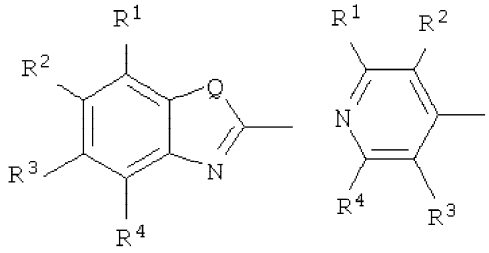
Задачей настоящего изобретения является создание нового типа соединений - стириловых красителей, имеющих в своем составе заместитель у атома азота гетероциклического остатка с концевой аммонийной группой, обладающих в растворе способностью к стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения в составе псевдодимерных комплексов с краунсодержащими гетарилфенилэтиленами или краунсодержащими стириловыми красителями, что позволит использовать их в системах записи и хранения информации с использованием света в широком диапазоне длин волн (от 300 до 500 нм), в актинометрах и др. Задачей изобретения является также разработка способов получения целевых продуктов с высоким выходом из доступных соединений.

Решение поставленной задачи достигается структурой заявляемого нового типа стириловых красителей общей формулы I и способами их получения, заключающимися в том, что гетарилфенилэтилен общей формулы V:



V

в которой B - арильный остаток, являющийся таким, как определено выше для формулы I, а D - гетероциклический остаток формулы VI или VII:

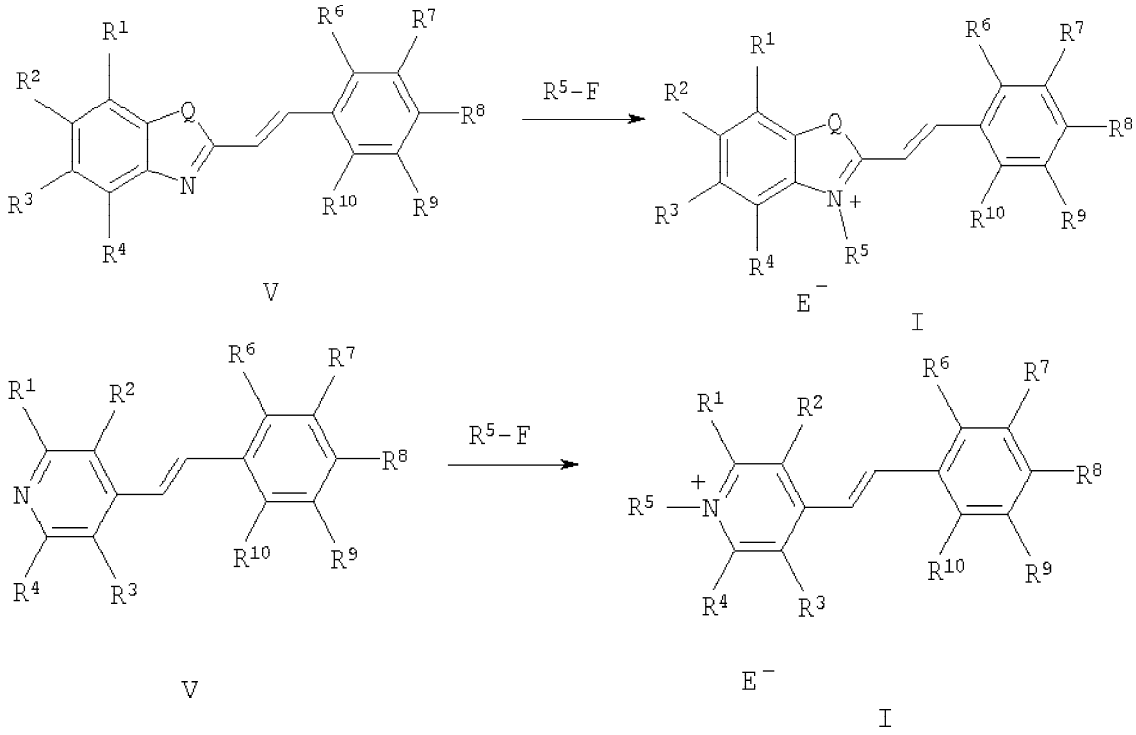


VI VII

в которых R^1-R^4 и Q имеют указанные выше значения,

подвергают кватернизации по атому азота гетероцикла взаимодействием с производным амина формулы FR^5, где R^5 имеет указанное выше значение, а F=Cl, Br, I, и может совпадать с E в формуле I, или с E в R^5, или с тем и другим.

Кватернизация указанных гетарилфенилэтиленов общей формулы V производными аминов FR^5, где R^5 и F имеют указанные выше значения, до настоящего времени не была известна. Согласно предлагаемому способу синтез заявляемых стириловых красителей общей формулы I осуществляют кватернизацией краунсодержащих гетарилфенилэтиленов общей формулы V по атому азота гетероциклического остатка производными аминов FR^5, содержащими легко уходящую группу F. Реакцию можно проводить с последующей заменой анионов в I обработкой кислотами с иными противоионами или солями этих кислот (или без замены аниона). Реакцию проводят в среде органического растворителя, например ацетонитрила, или без него при температурах 20-180°C.



V I

V I

Строение полученных соединений I доказано с помощью ЯМР ^{1}H и ^{13}C спектроскопии, электронной спектроскопии и подтверждено данными элементного анализа (примеры 1-10).

Пример 1. Диперхлорат 1-(2-аммонийэтил)-4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]пиридиния.

В колбе тщательно смешивают 0.15 г (0.62 ммоля) 4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]пиридина и 0.38 г (1.87 ммоля) бромида 2-бромэтиламмония. Реакционную смесь нагревают при 150°C на масляной бане в темноте в течение 4 ч, охлаждают до комнатной температуры, растирают в горячем этаноле (10 мл). Нерастворившееся вещество отфильтровывают, промывают этанолом (2×3 мл), затем теплым хлороформом (2×5 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.24 г (0.54 ммоля) дибромидной соли красителя в виде желтого порошка. К смеси дибромидной соли и 5 мл этанола при нагревании добавляют по каплям воду до полного растворения, затем добавляют 0.21 мл (2.2 ммоля) раствора 70%-ной хлорной кислоты. После охлаждения до -10°C выпавший осадок отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом (2×3 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.20 г (общий выход 67%) диперхлората красителя в виде желтого порошка, т.пл. 235-237°C (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 3.49 (м, 2 H, CH_2NH_3); 3.84 (с, 3 H, 4'-OMe); 3.86 (с, 3 H, 3'-OMe); 4.69 (м, 2 H, CH_2N); 7.09 (д, 1 H, H(5'), J=8.3 Гц); 7.32 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.3 Гц, J=1.2 Гц); 7.40 (д, 1 H, H(2'), J=1.2 Гц); 7.44 (д, 1 H, CH=CHPy, $^{3}J_{транс}$=16.2 Гц); 7.95 (уш.с, 3 H, NH_3); 8.01 (д, 1 H, CH=CHPy, $^{3}J_{транс}$=16.2 Гц); 8.21 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.6 Гц); 8.80 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 38.81 (CH_2NH_3); 55.57 и 55.59 (2 OMe); 56.64 (CH_2N); 110.05 (C(2')); 111.74 (C(5')); 120.67 (CH=CHPy); 123.25 (C(3), C(5), C(6')); 127.87 (C(1')); 141.67 (CH=CHPy); 144.50 (C(2), C(6)); 149.05 (C(3')); 151.27 (C(4')); 153.96 (C(4)).

УФ-спектр (C= 5×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 406 (ε=27900).

Найдено, %: C 39.47; H 4.85; N 5.83.

$C_{17}H_{22}Cl_2N_2O_{10}\times1.5H_2O$.

Вычислено, %: C 39.86; H 4.92; N 5.47.

Пример 2. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]пиридиния.

В колбе тщательно смешивают 0.30 г (1.25 ммоля) 4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]пиридина и 0.82 г (3.75 ммоля) бромида 3-бром-1-пропиламмония. Реакционную смесь нагревают при 150°C на масляной бане в темноте в течение 4 ч, охлаждают до комнатной температуры, растирают в горячем этаноле (5 мл) и затем охлаждают до -10°C. Осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом (2×3 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.41 г (0.89 ммоля) дибромидной соли красителя в виде желтого порошка. К смеси дибромидной соли и 4 мл этанола при нагревании добавляют по каплям воду до полного растворения, затем добавляют 0.31 мл (3.6 ммоля) раствора 70%-ной хлорной кислоты. После охлаждения до 5°C выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом (2×2 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.35 г (общий выход 56%) диперхлората красителя в виде темно-желтого порошка, т.пл. 224-226°C (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 23°C): 2.19 (м, 2 H, CH_2CH_2N); 2.86 (м, 2 H, CN_2NH_3); 3.84 (с, 3H, MeO); 3.86 (с, 3H, MeO); 4.55 (т, 2 H, CH_2N, J=7.0 Гц); 7.09 (д, 1 H, H(5'), J=8.4 Гц); 7.31 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.4 Гц, J=1.6 Гц); 7.40 (д, 1 H, H(2'), 7=1.6 Гц); 7.45 (д, 1H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$ =16.2 Гц); 7.78 (уш.с, 3H, NH_3); 8.00 (д, 1 H, СЯ=CHPy, $^3J_{транс}$ =16.2 Гц); 8.21 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.8 Гц); 8.89 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 28.35 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.64 (CH_2NH_3); 55.56 (2 OMe); 56.48 (CH_2N); 110.02 (C(2')); 111.72 (C(5')); 120.70 (CH=CHPy); 123.15 (C(6')); 123.32 (C(3), C(5)); 127.89 (C(1')); 141.39 (CH=CHPy); 143.94 (C(2), C(6)); 149.02 (C(3')); 151.17 (C(4')); 153.48 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 403 (ε=32700).

Найдено, %: C 43.17; H 4.67; N 5.47.

$C_{18}H_{24}Cl_2N_2O_{10}$.

Вычислено, %: C 43.30; H 4.85; N 5.61.

Пример 3. Диперхлорат 1-(5-аммонийпентил)-4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]пиридиния.

В колбе тщательно смешивают 0.24 г (1.00 ммоль) 4-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]пиридина и 0.25 г (1.00 ммоль) бромида 5-бром-1-пентиламмония. Реакционную смесь нагревают при 160°C на масляной бане в темноте в течение 10 ч, охлаждают до комнатной температуры, растворяют в горячем этаноле (3 мл) и затем охлаждают до -10°C. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом (4 мл), затем диэтиловым эфиром (5 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.13 г (0.27 ммоля) дибромидной соли красителя в виде темно-желтого порошка. Дибромидную соль растворяют в 3 мл горячего этанола и добавляют 0.11 мл (1.27 ммоля) раствора 70%-ной хлорной кислоты. После охлаждения до -10°C выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом (2 мл), затем диэтиловым эфиром (3 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.09 г (общий выход 17%) диперхлората красителя в виде желтого порошка, т.пл. 207-210°C (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 25°C): 1.31 (м, 2 H, $CH_2CH_2CH_2NH_3$); 1.57 (м, 2 H, $CH_2CH_2NH_3$); 1.93 (м, 2 H, CH_2CH_2N); 2.79 (м, 2 H, CH_2NH_3); 3.83 (с, 3 H, 4'-OMe); 3.85 (с, 3 H, 3'-OMe); 4.46 (т, 2 H, CH_2N, J=7.5 Гц); 7.08 (д, 1 H, H(5'), J=8.6 Гц); 7.30 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.6 Гц, J=1.8 Гц); 7.38 (д, 1 H, H(2'), J=1.8 Гц); 7.41 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.2 Гц); 7.60 (уш.с, 3 H, NH_3^+); 7.97 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.2 Гц); 8.17 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.8 Гц); 8.87 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 22.32 ($CH_2CH_2CH_2NH_3$); 26.32 ($CH_2CH_2NH_3$); 29.72 (CH_2CH_2N); 38.49 (CH_2NH_3); 55.52 (3'-OMe); 55.56 (4'-OMe); 59.29 (CH_2N); 109.96 (C(2')); 111.72 (C(5')); 120.70 (CH=CHPy); 123.08 (C(6')); 123.15 (C(3), C(5)); 127.90 (C(1')); 141.20 (CH=CHPy); 143.90 (C(2), C(6)); 149.02 (C(3')); 151.14 (C(4')); 153.23 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 398 (ε=34500).

Найдено, %: C 45.61; H 5.36; N 5.18.

$C_{20}H_{28}Cl_2N_2O_{10}$.

Вычислено, %: C 45.55; H 5.35; N 5.31.

Пример 4. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-[(E)-2-(4-метоксифенил)-1-этенил] пиридиния.

В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 0.14 г (0.66 ммоля) 4-[(E)-2-(4-метоксифенил)-1-этенил]пиридина, 0.17 г (0.78 ммоля) бромида 3-бромпропиламмония и 10 мл сухого ацетонитрила. Реакционную смесь нагревают при 80°C при перемешивании в темноте в течение 20 ч, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают сухим ацетонитрилом (10 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.24 г (0.56 ммоля) дибромидной соли красителя в виде желто-оранжевого порошка. К смеси дибромидной соли и 4 мл этанола при нагревании добавляют по каплям воду до полного растворения, затем добавляют 0.19 мл (2.20 ммоля) раствора 70%-ной хлорной кислоты. После охлаждения до -10°C выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным абсолютным этанолом (1 мл), затем холодным ацетонитрилом (1 мл), затем диэтиловым эфиром (2×10 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.19 г (общий выход 61%) диперхлората красителя в виде светло-желтого кристаллического порошка, т.пл. 185-188°C (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 25°C): 2.18 (м, 2H, $CH_2CH_2NH_3$); 2.85 (м, 2 H, CH_2NH_3); 3.84 (с, 3 H, OMe); 4.54 (т, 2H, CH_2N, J=7.0 Гц); 7.08 (д, 2 H, H(3'), H(5'), J= 8.6 Гц); 7.38 (д, 1H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.4 Гц); 7.72 (уш.с, 3 H, NH_3); 7.73 (д, 2H, H(2'), H(6'), J=8.6 Гц); 8.00 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.4 Гц); 8.21 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.6 Гц); 8.86 (д, 2H, H(2), H(6), J=6.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 28.39 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.70 (CH_2NH_3); 55.34 (OMe); 56.56 (CH_2N); 114.61 (C(3'), C(5')); 120.59 (CH=CHPy); 123.42 (C(3), C(5)); 127.65 (C(1')); 129.98 (C(2'), C(6')); 141.02 (CH=CHPy); 143.95 (C(2), C(6)); 153.48 (C(4)); 161.24 (C(4')).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 388 (ε=25700).

Найдено, %: C 43.55; H 4.57; N 5.76.

$C_{17}H_{22}Cl_2N_2O_9$.

Вычислено, %: C 43.51; H 4.73; N 5.97.

Пример 5. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-[(E)-2-(4-метилсульфанилфенил)-1-этенил]пиридиния.

В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 0.15 г (0.66 ммоля) 4-[(E)-2-(4-метилсульфанилфенил)-1-этенил]пиридина, 0.17 г (0.78 ммоля) бромида 3-бромпропиламмония и 10 мл сухого ацетонитрила. Реакционную смесь нагревают при 80°C при перемешивании в темноте в течение 30 ч, охлаждают до комнатной температуры, осадок отфильтровывают, промывают сухим ацетонитрилом (3 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.19 г (0.43 ммоля) дибромидной соли красителя в виде темно-желтого порошка. Дибромидную соль растворяют в 3 мл горячего этанола и добавляют 0.14 мл (1.62 ммоля) раствора 70%-ной хлорной кислоты. После охлаждения до 20°C выпавший осадок отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом (2×2 мл), диэтиловым эфиром (5 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.15 г (общий выход 47%) диперхлората красителя в виде темно-желтого порошка, т.пл. 207-210°C (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 25°C): 2.17 (м, 2 H, $CH_2CH_2NH_3$); 2.54 (с, 3 H, SMe); 2.84 (м, 2 H, CH_2NH_3); 4.54 (т, 2 H, CH_2N, J=6.8 Гц); 7.37 (д, 2 H, H(3'), H(5'), J=8.4 Гц); 7.50 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.4 Гц); 7.70 (д, 2 H, H(2'), H(6'), J=8.4 Гц); 7.73 (уш.с, 3 H, NH_3); 8.01 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.4 Гц); 8.24 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.8 Гц); 8.90 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 27°C): 14.08 (SMe); 28.43 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.69 (CH_2NH_3); 56.67 (CH_2N); 122.02 (CH=CHPy); 123.72 (C(3), C(5)); 125.67 (C(3'), C(5')); 128.56 (C(2'), C(6')); 131.36 (C(1')); 140.62 (CH=CHPy); 141.98 (C(4')); 144.11 (C(2), C(6)); 153.18 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×l0^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 400 (ε=31600).

Найдено, %: C 42.11; H 4.61; N 5.63.

$C_{17}H_{22}Cl_2N_2O_8S$.

Вычислено, %: C 42.07; H 4.57; N 5.77.

Пример 6. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-[(E)-2-(4-диметиламинофенил)-1-этенил] пиридиния.

В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 0.22 г (0.97 ммоля) 4-[(E)-2-(4-диметиламинофенил)-1-этенил]пиридина, 0.26 г (1.17 ммоля) бромида 3-бромпропиламмония и 15 мл сухого ацетонитрила. Реакционную смесь нагревают при 80°C при перемешивании в течение 60 ч, охлаждают до комнатной температуры, темно-красный осадок отфильтровывают, промывают последовательно хлороформом (3×10 мл), абсолютным этанолом (2×3 мл), бензолом (10 мл) и высушивают на воздухе. Получают 0.38 г загрязненной дибромидной соли красителя в виде красно-коричневого порошка. Дибромидную соль растворяют в 15 мл метанола, затем добавляют раствор 0.25 г (2.05 ммоля) перхлората натрия в 3 мл метанола и охлаждают до -10°C. Выпавший осадок быстро отфильтровывают и высушивают на воздухе. Получают 0.20 г (общий выход 43%) диперхлората красителя в виде темно-красного порошка, т.пл. 201-204°C (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 24°C): 2.15 (м, 2 H, $CH_2CH_2NH_3$); 2.83 (м, 2 H, CH_2NH_3); 3.03 (с, 6 H, NMe_2); 4.47 (т, 2 H, CH_2N, J=7.0 Гц); 6.80 (д, 2 H, H(3'), H(5'), J=

9.0 Гц); 7.19 (д, 1 Н, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.0 Гц); 7.60 (д, 2 Н, H(2'), H(6'), J=9.0 Гц); 7.71 (уш.с, 3 Н, NH_3); 7.94 (д, 1 Н, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.0 Гц); 8.09 (д, 2 Н, H(3), H(5), 7=6.9 Гц); 8.74 (д, 2 Н, H(2), H(6), J=6.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 25°С): 28.42 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.69 (CH_2NH_3); 39.64 (NMe_2); 56.11 (CH_2N); 111.93 (C(3'), C(5')); 117.01 (CH=CHPy); 122.46 (C(3), C(5), C(l')); 130.21 (C(2'), C(6')); 142.39 (CH=CHPy); 143.41 (C(2), C(6)); 151.90 (C(4')); 153.96 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 481 (ε=43700).

Найдено, %: C 44.70; H 5.33; N 8.94.

$C_{18}H_{25}Cl_2N_3O_8$.

Вычислено, %: C 44.82; H 5.23; N 8.71.

Пример 7. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-[(E)-2-фенил-1-этенил]пиридиния.

Получен аналогично примеру 2 из 4-[(E)-2-фенил-1-этенил]пиридина и бромида 3-бром-1-пропиламмония с последующей обработкой 70%-ной хлорной кислотой. Получают диперхлорат красителя в виде бледно-желтого порошка с выходом 34%, т.пл. 232-234°С (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 25°С): 2.20 (м, 2 Н, $CH_2CH_2NH_3$); 2.86 (м, 2 Н, CH_2NH_3); 4.58 (т, 2 Н, CH_2N, J=6.8 Гц); 7.47 (т, 1 Н, H(4'), J=7.0 Гц); 7.51 (т, 2 Н, H(3'), H(5'), J=7.0 Гц); 7.56 (д, 1 Н, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.2 Гц); 7.77 (д, 2 Н, H(2'), H(6'), J=7.0 Гц); 7.78 (уш.с, 3 Н, NH_3^+); 8.05 (д, 1 Н, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.2 Гц); 8.30 (д, 2 Н, H(3), H(5), J=6.8 Гц); 8.96 (д, 2 Н, H(2), H(6), J=6.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°С): 28.39 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.61 (CH_2NH_3); 56.69 (CH_2N); 123.18 (CH=CHPy); 123.98 (C(3), C(5)); 128.05 (C(2'), C(6')); 129.01 (C(3'), C(5')); 130.37 (C(4')); 134.99 (C(1')); 140.94 (CH=CHPy); 144.22 (C(2), C(6)); 153.02 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 349 (ε=27700).

Найдено, %: C 43.80; H 4.45; N 6.37.

$C_{16}H_{20}Cl_2N_2O_8$.

Вычислено, %: C 43.75; H 4.59; N 6.38.

Пример 8. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-[(N)-2-(4-нитрофенил)-1-этенил]-пиридиния.

Получен аналогично примеру 2 из 4-[(N)-2-(4-нитрофенил)-1-этенил]пиридина и бромида 3-бром-1-пропиламмония с последующей обработкой 70%-ной хлорной кислотой. Получают диперхлорат красителя в виде кремового порошка с выходом 48%, т.пл. 269-270°С (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 25°С): 2.19 (м, 2 Н, $CH_2CH_2NH_3$); 2.86 (м, 2 Н, CH_2NH_3); 4.59 (т, 2 Н, CH_2N, J=7.1 Гц); 7.73 (уш.с, 3 Н, NH_3^+); 7.78 (д, 1 Н, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.5 Гц); 8.01 (д, 2 Н, H(2'), H(6'), J=9.1 Гц); 8.14 (д, 1 Н, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.5 Гц); 8.35 (д, 2 Н, H(3), H(5), J=6.9 Гц); 8.36 (д, 2 Н, H(3'), H(5'), J=9.1 Гц); 9.00 (д, 2 Н, H(2), H(6), J=6.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°С): 28.42 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.69 (CH_2NH_3); 57.07 (CH_2N); 124.15 (C(3'), C(5')); 124.66 (C(3), C(5)); 127.37 (CH=CHPy); 128.94 (C(2'), C(6')); 138.07 (CH=CHPy); 141.35 (C(1')); 144.58 (C(2), C(6)); 147.78 (C(4')); 152.10 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 345 (ε=41100).

Найдено, %: C 39.83; H 3.74; N 8.42.

$C_{16}H_{19}Cl_2N_3O_{10}$.

Вычислено, %: C 39.69; H 3.95; N 8.68.

Пример 9. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-[(E)-2-(3,4-дихлорфенил)-1-этенил]пиридиния.

Получен аналогично примеру 2 из 4-[(E)-2-(3,4-дихлорфенил)-1-этенил]пиридина и бромида 3-бром-1-пропиламмония с последующей обработкой 70%-ной хлорной кислотой. Получают диперхлорат красителя в виде желтоватого порошка с выходом 56%, т.пл. 257-258°C (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 25°C): 2.23 (м, 2 H, $CH_2CH_2NH_3$); 2.87 (м, 2 H, CH_2NH_3); 4.64 (т, 2 H, CH_2N, J=7.0 Гц); 7.70 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.4 Гц); 7.74 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.2 Гц, J=2.3 Гц); 7.79 (д, 1 H, H(5'), J=8.2 Гц); 7.89 (уш.с, 3 H, NH_3^+); 8.05 (д, 1 H, CH=CHPy, $^3J_{транс}$=16.4 Гц); 8.07 (д, 1 H, H(2'), J=2.3 Гц); 8.29 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.8 Гц); 9.05 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 28.40 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.67 (CH_2NH_3); 56.93 (CH_2N); 124.26 (C(3), C(5)); 125.34 (CH=CHPy); 128.09 (C(6')); 129.30 (C(2')); 131.16 (C(5')); 131.83 (C(3')); 132.42 (C(4')); 135.82 (C(1')); 137.94 (CH=CHPy); 144.44 (C(2), C(6)); 152.41 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 345 (ε=30900).

Найдено, %: C 37.69; H 3.38; N 5.45.

$C_{16}H_{18}Cl_4N_2O_8$.

Вычислено, %: C 37.82; H 3.57; N 5.51.

Пример 10. Диперхлорат 3-(3-аммонийпропил)-2-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]-1,3 -бензотиазолия-3.

В колбе тщательно смешивают 50 мг (170 мкмолей) 2-[(E)-2-(3,4-диметоксифенил)-1-этенил]-1,3-бензотиазола-3 и 33 мг (150 мкмолей) бромида 3-бром-1-пропиламмония. Реакционную смесь нагревают при 140°C на масляной бане в темноте в течение 5 ч, охлаждают до комнатной температуры, растирают в горячем этаноле (4 мл) и затем охлаждают до -10°C. Осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом (2×1 мл), затем при растирании промывают теплым хлороформом (3×3 мл) и высушивают на воздухе. Получают 24 мг (47 мкмолей) дибромидной соли красителя в виде оранжевого порошка. Дибромидную соль растворяют в 6 мл горячего этанола и добавляют 16 мкл (190 мкмолей) раствора 70%-ной хлорной кислоты. После охлаждения до -10°C выпавший осадок отфильтровывают, промывают абсолютным этанолом (2×1 мл) и высушивают на воздухе. Получают 9 мг (общий выход 11%) диперхлората красителя в виде оранжевого порошка, т.пл. 255-257°C (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 2.15 (м, 2H, $CH_2CH_2NH_3$); 3.02 (м, 2 H, CH_2NH_3); 3.899 (с, 3H, 4'-OMe); 3.903 (с, 3 H, 3'-OMe); 4.99 (т, 2 H, CH_2N, J=7.6 Гц); 7.18 (д, 1 H, H(5'), J=8.5 Гц); 7.64 (д, 1H, H(2'), J=1.8 Гц); 7.69 (уш.с, 3H, NH_3); 7.70 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.5 Гц, J=1.8 Гц); 7.79 (д, 1 H, CH=CHHet, $^3J_{транс}$=15.6 Гц); 7.80 (м, 1H, H(6)); 7.90 (м, 1H, H(5)); 8.24 (д, 1H, CH=CHHet, $^3J_{транс}$=15.6 Гц); 8.28 (д, 1H, H(4), J=8.5 Гц); 8.45 (д, 1H, H(7), J=8.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 26.44 ($CH_2CH_2NH_3$); 36.03 (CH_2NH_3);

45.72 (CH_2N); 55.82 (4'-OMe); 55.91 (3'-OMe); 110.36 (CH=CHHet); 111.82 (C(5')); 112.18 (C(2')); 116.14 (C(4)); 124.27 (C(7)); 125.49 (C(6')); 126.71 (C(1')); 127.89 (C(8)); 128.13 (C(6)); 129.26 (C(5)); 141.09 (C(9)); 149.08 (C(3')); 149.86 (CH=CHHet); 153.18 (C(4')); 172.35 (C(2)).

УФ-спектр ($C=5\times10^{-5}$ моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 433 (ε=30100).

Найдено, %: C 40.57; H 4.31; N 4.62.

$C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_{10}S\times2H_20$.

Вычислено, %: C 40.62; H 4.77; N 4.74.

Остальные соединения были получены способом, аналогичным примеру 2.

Полученные стириловые красители были исследованы в качестве фоточувствительных соединений в составе комплексов с краунсодержащими гетарилфенилэтиленами и стириловыми красителями.

Соединения нового типа указанного строения I имеют интенсивное поглощение в области 300-500 нм, которое определяется природой гетероциклического остатка и природой заместителя в арильном фрагменте красителя, находящегося в орто- или параположении к двойной связи C=C, способного участвовать в сопряжении с кватернизованным гетероциклическим остатком.

При исследовании свойств полученных соединений была обнаружена их способность к спонтанному образованию псевдодимерных комплексов с краунсодержащими гетарилфенилэтиленами или краунсодержащими стириловыми красителями по типу «голова-к-хвосту» за счет комплексообразования аммонийной группы молекулы красителя формулы I с фрагментом краун-эфира краунсодержащего непредельного соединения. Измеренные с помощью метода ЯМР ^{1}H-титрования константы устойчивости псевдодимерных комплексов указывают на их высокую прочность. Например, в растворе ацетонитрила-d_3 с концентрацией красителя 1×10^{-3} моль·л$^{-1}$ значения логарифмов констант устойчивости псевдодимерных комплексов (lgK), измеренные при 30°C, составляют 2.9-3.9. Устойчивость псевдодимерных комплексов определяется строением сопряженного фрагмента красителя формулы I, длиной аммонийалкильной группы, строением краун-эфирного и сопряженного фрагментов в краунсодержащем красителе или краунсодержащем гетарилфенилэтилене, а также зависит от природы органического растворителя, состава смеси органических растворителей и их смесей с водой. В растворителях, способных образовывать достаточно прочные водородные связи с аммонийной группой N-заместителя, например в метаноле, красители I не образуют комплексов, и наоборот, в растворителях, таких как ацетонитрил, не препятствующих комплексообразованию аммонийной группы с фрагментом краун-соединения, наблюдается эффективное комплексообразование.

При облучении указанных псевдодимерных комплексов между красителями I и краунсодержащими гетарилфенилэтиленами или стириловыми красителями в органическом растворителе видимым или УФ-светом наблюдается значительное и быстрое изменение цвета раствора - гипсохромный сдвиг длинноволновой полосы поглощения достигает 120 нм. Эти изменения связаны с протеканием эффективной и стереоспецифической реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения с образованием несимметричных rctt-изомеров производных циклобутана. Фотореакция происходит с участием двойной связи C=C молекулы красителя формулы I и двойной связи C=C молекулы краунсодержащего соединения, сближенных в пространстве благодаря спонтанному комплексообразованию аммонийной группы с краун-эфирным

фрагментом, а также благодаря взаимодействиям через пространство («стэкинг»-взаимодействия) плоских сопряженных фрагментов этих соединений. На чертеже для примера приведено изменение во времени спектров поглощения смеси красителя I, полученного в примере 2

($R^1=R^2=R^3=R^4=R^6=R^9=R^{10}=H$; $R^5=(CH_2)_3NH_3^+ClO_4^-$; $R^7=R^8=OCH_3$; $E=ClO_4$), и 18-краун-6-содержащего стирилового красителя ряда пиридина (перхлората 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-1-этенил]-1-этилпиридиния) с концентрациями 5×10^{-4} моль·л$^{-1}$ в MeCN при 22°C под действием света лампы накаливания мощностью 60 Вт (облучение в течение 0 мин (кривая 1), 10 мин (кривая 2), 30 мин (кривая 3), 120 мин (кривая 4), 240 мин (кривая 5), 780 мин (кривая 6), производное циклобутана из примера 11 с концентрацией 5×10^{-4} моль·л$^{-1}$ (кривая 7)).

Строение полученных производных циклобутана доказано с помощью ЯМР ^{1}H и ^{13}C-спектроскопии, УФ-спектроскопии, а также данными элементного анализа (примеры 11-18).

Пример 11. Триперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-(3,4-диметоксифенил)-3-t-(1-этил-4-пиридинийил)циклобутил]пиридиния.

Раствор 4.2 мг (8.4 мкмоля) красителя из примера 2 и 4.6 мг (8.4 мкмоля) перхлората 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-1-этенил]-1-этилпиридиния в 15 мл ацетонитрила (C=5.6×10^{-4} моль·л$^{-1}$) в стеклянном флаконе облучают светом электрической лампы накаливания (мощность 60 Вт) с расстояния 15 см в течение 64 ч. Реакционную смесь концентрируют до объема ~ 5 мл и затем кристаллизуют в условиях медленного насыщения раствора парами бензола при комнатной температуре. Получают 4.8 мг (выход 55%) rctt-изомера несимметричного производного циклобутана в виде желтоватого порошка, т.пл. 254-258°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 23°C): 1.42 (т, 3 H, $MeCH_2$, J=7.3 Гц); 2.10 (м, 2 H, CH_2CH_2N); 2.28 (м, 1 H, $CHH'NH_3$); 2.39 (м, 1H, $CHH'NH_3$); 3.62 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.65 (м, 7 H, 2 CH_2O, 3'''-OMe); 3.68 (с, 3 H, 4'''-OMe); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.79 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.91 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'-CH_2OAr); 4.51 (к, 2 H, CH_2Me, J=7.3 Гц); 4.54 (м, 2 H, CH_2N); 4.79 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=7.1 Гц); 4.89 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=8.1 Гц); 4.95 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=8.1 Гц); 4.99 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=7.1 Гц); 6.50 (уш.с, 1 H, H(2')); 6.77 (уш.с, 2 H, H(5'''), H(6''')); 6.81 (уш.с, 1 H, H(2''')); 6.94 (д, 1 H, H(5'), J=8.4 Гц); 7.04 (уш.д, 1 H, H(6'), J=8.4 Гц); 7.19 (уш.с, 3 H, NH_3); 7.92 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.5 Гц); 7.97 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=6.6 Гц); 8.80 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.5 Гц); 8.90 (д, 2 H, H(2''), H(6''), J=6.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 16.24 ($MeCH_2$); 28.14 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.66 (CH_2NH_3); 43.45 (CH(циклобутана)); 44.55 (CH(циклобутана)); 45.73 (CH(циклобутана)); 46.55 (CH(циклобутана)); 55.34 (3'''-OMe); 55.47 (CH_2Me); 55.52 (4'''-OMe); 57.16 (CH_2N); 67.10 (4'-CH_2OAr); 67.28 (3'-CH_2OAr); 68.25 (CH_2CH_2OAr); 68.41

(CH_2CH_2OAr); 68.55 (2 CH_2O); 69.14 (CH_2O); 69.22 (CH_2O); 69.60 (CH_2O); 69.72 (CH_2O); 111.16 (C(5''')); 111.40 (C(2'), C(5')); 112.09 (C(2''')); 119.82 (C(6''')); 120.46 (C(6')); 127.07 (C(3''), C(5'')); 127.22 (C(3), C(5)); 130.00 (C(1''')); 130.43 (C(1')); 143.20 (C(2), C(6), C(2''), C(6'')); 145.64 (C(4')); 146.37 (C(3')); 147.62 (C(4''')); 148.44 (C(3''')); 160.20 (C(4'')); 160.64 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 281 (ε=6300); 231 (ε=34400).

Найдено, %: C 49.51; H 5.38; N 4.06.

$C_{43}H_{58}Cl_3N_3O_{20}$.

Вычислено, %: C 49.50; H 5.60; N 4.03.

Пример 12. Триперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-(4-метоксифенил)-3-t-(1-этил-4-пиридинийил)циклобутил]пиридиния.

Получен аналогично примеру 11 облучением раствора смеси красителя из примера 4 и перхлората 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаокса-циклооктадецин-18-ил)-1-этенил]-1-этилпиридиния, желтоватый кристаллический порошок (выход 92%), т.пл. 261-262°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 1.42 (т, 3 H, $MeCH_2$, J=7.3 Гц); 2.11 (м, 2 H, CH_2CH_2N); 2.29-2.44 (м, 2 H, CH_2NH_3); 3.62 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.65 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.67 (с, 3 H, OMe); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.79 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.92 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'-CH_2OAr); 4.50 (к, 2 H, CH_2Me, J=7.3 Гц); 4.55 (т, 2 H, CH_2N, J=6.0 Гц); 4.82 (м, 1 H, CH(циклобутана)); 4.89 (м, 2 H, 2 CH(циклобутана)); 5.02 (м, 1 H, CH(циклобутана)); 6.52 (д, 1 H, H(2'), J=1.5 Гц); 6.79 (д, 2 H, H(3'''), H(5'''), J=8.7 Гц); 6.93 (д, 1 H, H(5'), J=8.4 Гц); 7.02 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.4 Гц, J=1.5 Гц); 7.20 (д, 2 H, H(2'''), H(6'''), J=8.7 Гц); 7.21 (уш.с, 3H, NH_3); 7.91 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=6.7 Гц); 7.94 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.7 Гц); 8.80 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.7 Гц); 8.88 (д, 2 H, H(2''), H(6''),J=6.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 16.15 ($MeCH_2$); 28.09 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.65 (CH_2NH_3); 42.91 (CH(циклобутана)); 44.30 (CH(циклобутана)); 45.81 (CH(циклобутана)); 46.92 (CH(циклобутана)); 54.90 (OMe); 55.46 (CH_2Me); 57.20 (CH_2N); 67.11 (4'-CH_2OAr); 67.17 (3'-CH_2OAr); 68.20 (CH_2CH_2OAr); 68.38 (CH_2CH_2OAr); 68.53 (2 CH_2O); 69.11 (CH_2O); 69.19 (CH_2O); 69.56 (CH_2O); 69.67 (CH_2O); 111.54 (C(2')); 111.66 (C(5')); 113.66 (C(3'''), C(5''')); 120.44 (C(6')); 126.97 (C(3''), C(5'')); 127.19 (C(3), C(5)); 129.02 (C(2'''), C(6''')); 129.52 (C(1''')); 130.31 (C(1')); 143.17 (C(2), C(6)); 143.25 (C(2''), C(6'')); 145.64 (C(4')); 146.35 (C(3')); 157.97 (C(4''')); 160.05 (C(4'')); 160.56 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: ~ 280 (пл., ε=5700); 230 (ε=38600).

Найдено, %: C 51.29; H 5.81; N 3.94.

$C_{42}H_{56}Cl_3N_3O_{19}\times 0.5C_6H_6$.

Вычислено, %: C 51.36; H 5.65; N 3.99.

Пример 13. Триперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-(4-метилсульфанил-фенил)-3-t-(1-этил-4-пиридинийил)циклобутил]пиридиния.

Получен аналогично примеру 11 облучением раствора смеси красителя из примера 5 и перхлората

4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаокса циклооктадецин-18-ил)-1-этенил]-1-этилпиридиния, желтоватый кристаллический порошок (выход 93%), т.пл. 258-259°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 1.42 (т, 3 H, $MeCH_2$, J=7.3 Гц); 2.11 (м, 2 H, CH_2CH_2N); 2.34 (м, 1 H, CHH'NH_3); 2.39 (с, 3 H, SMe); 2.40 (м, 1 H, CHH'NH_3); 3.62 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.65 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.79 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.92 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'-CH_2OAr); 4.51 (к, 2 H, CH_2Me, J=7.3 Гц); 4.55 (т, 2 H, CH_2N, J=5.9 Гц); 4.82 (м, 1 H, CH(циклобутана)); 4.92 (м, 2 H, 2 CH(циклобутана)); 5.04 (м, 1 H, CH(циклобутана)); 6.53 (д, 1 H, H(2'), J=1.7 Гц); 6.93 (д, 1 H, H(5'), J=8.4 Гц); 7.02 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.4 Гц, J=1.7 Гц); 7.12 (д, 2 H, H(3'''), H(5'''), J=8.4 Гц); 7.21 (уш.с, 3 H, NH_3); 7.22 (д, 2 H, H(2'''), H(6'''), J=8.4 Гц); 7.93 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=6.7 Гц); 7.94 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.7 Гц); 8.81 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.7 Гц); 8.89 (д, 2 H, H(2''), H(6''), J=6.7 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 14.52 (SMe); 16.13 ($MeCH_2$); 28.08 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.63 (CH_2NH_3); 43.04 (CH(циклобутана)); 44.22 (CH(циклобутана)); 45.90 (CH(циклобутана)); 46.58 (CH(циклобутана)); 55.48 (CH_2Me); 57.18 (CH_2N); 67.10 (4'-CH_2OAr); 67.18 (3'-CH_2OAr); 68.19 (CH_2CH_2OAr); 68.36 (CH_2CH_2OAr); 68.52 (2 CH_2O); 69.10 (CH_2O); 69.18 (CH_2O); 69.55 (CH_2O); 69.66 (CH_2O); 111.55 (C(2')); 111.66 (C(5')); 120.42 (C(6')); 125.75 (C(3'''), C(5''')); 126.96 (C(3''), C(5'')); 127.17 (C(3), C(5)); 128.43 (C(2'''), C(6''')); 130.22 (C(1')); 134.26 (C(1''')); 136.66 (C(4''')); 143.17 (C(2), C(6)); 143.33 C(2''), C(6'')); 145.67 (C(4')); 146.35 (C(3')); 159.83 (C(4'')); 160.39 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: ~280 (пл., ε=8300); 258 (ε=25300); 231 (ε=35000).

Найдено, %: C 49.16; H 5.37; N 4.07.

$C_{42}H_{56}Cl_3N_3O_{18}S$.

Вычислено, %: C 49.01; H 5.48; N 4.08.

Пример 14. Триперхлорат

1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-фенил-3-t-(1-этил-4-пиридинийил)циклобутил] пиридиния.

Получен аналогично примеру 11 облучением раствора смеси красителя из примера 7 и перхлората

4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-1-этенил]-1-этилпиридиния, желтоватый кристаллический порошок (выход 95%), т.пл. >154°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 25°C): 1.40 (т, 3 H, Me, J=7.3 Гц); 2.12 (м, 2 H, CH_2CH_2N); 2.36 (м, 2 H, CH_2NH_3); 3.62 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.65 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.79 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.92 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'CH_2OAr); 4.48 (к, 2 H, CH_2Me, J=7.3 Гц); 4.55 (т, 2 H, CH_2N, J=5.9 Гц); 4.84 (м, 1 H, CH(циклобутана)); 4.97 (м, 2 H, 2 CH(циклобутана)); 5.09 (м, 1 H, CH(циклобутана)); 6.53 (д, 1 H, H(2'), J=1.4 Гц); 6.93 (д, 1 H, H(5'), J=8.6 Гц); 7.03 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.6 Гц, J=

1.4 Гц); 7.15 (уш.т, 1 H, H(4'''), J=7.0 Гц); 7.20 (уш.т, 3 H, NH_3); 7.24 (т, 2 H, H(3'''), H(5'''), J=7.5 Гц); 7.28 (уш.д, 2 H, H(2'''), H(6'''), J=7.3 Гц); 7.94 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=6.8 Гц); 7.97 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.8 Гц); 8.82 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.8 Гц); 8.88 (д, 2 H, H(2''), H(6''), J=6.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 16.16 (Me); 28.11 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.63 (CH_2NH_3); 43.54 (CH(циклобутана)); 44.20 (CH(циклобутана)); 45.90 (CH(циклобутана)); 46.50 (CH(циклобутана)); 55.42 (CH_2Me); 57.13 (CH_2N); 67.11 (4'-CH_2OAr); 67.27 (3'-CH_2OAr); 68.23 (CH_2CH_2OAr); 68.38 (CH_2CH_2OAr); 68.55 (2 CH_2O); 69.13 (CH_2O); 69.20 (CH_2O); 69.57 (CH_2O); 69.68 (CH_2O); 111.62 (C(2')); 111.69 (C(5')); 120.45 (C(6')); 126.83 (C(4''')); 127.01 (C(3''), C(5'')); 127.25 (C(3), C(5)); 127.83 (C(2'''), C(6''')); 128.26 (C(3'''), C(5''')); 130.27 (C(1')); 137.69 (C(1''')); 143.18 (C(2), C(6)); 143.24 (C(2''), C(6'')); 145.69 (C(4')); 146.39 (C(3')); 159.90 (C(4'')); 160.48 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: ~285 (пл., ε=4700); ~258 (пл., ε=10700); 225 (ε=29700).

Найдено, %: C 51.54; H 5.75; N 3.96.

$C_{41}H_{54}Cl_3N_3O_{18}$×0.5$C_6H_6$.

Вычислено, %: C 51.70; H 5.62; N4.11.

Пример 15. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-(3,4-диметоксифенил)-3-t-(4-пиридил)циклобутил]пиридиния.

Получен аналогично примеру 11 облучением раствора смеси красителя из примера 2 и 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-1-этенил]пиридина, желтоватый кристаллический порошок (выход 33%), т.пл. >236°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 22°C): 2.10 (м, 2 H, CH_2CH_2N); 2.23 (м, 1 H, CHH'NH_3); 2.39 (м, 1 H, CHH'NH_3); 3.61 (с, 3 H, 4'''-OMe); 3.63 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.64 (с, 3 H, 3'''-OMe); 3.65 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.79 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.92 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'-CH_2OAr); 4.53 (м, 2 H, CH_2N); 4.63 (м, 2 H, 2 CH(циклобутана)); 4.76 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=8.5 Гц, J=7.9 Гц); 4.86 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=9.0 Гц, J=8.2 Гц); 6.49 (д, 1 H, H(2'), J=1.4 Гц); 6.73 (уш.с, 1 H, H(2''')); 6.75 (уш.с, 2 H, H(5'''), H(6''')); 6.93 (д, 1 H, H(5'), J=8.4 Гц); 7.07 (д.д, 1 H, H(6'), J= 8.4, J=1.4 Гц); 7.16 (уш.с, 3 H, NH_3); 7.26 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=5.9 Гц); 7.92 (д, 2 H, H(3), H(5), 6.6 Гц); 8.39 (д, 2 H, H(2''), H(6''), J=5.9 Гц); 8.77 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 28.09 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.60 (CH_2NH_3); 42.78 (CH(циклобутана)); 44.04 (CH(циклобутана)); 46.32 (CH(циклобутана)); 47.02 (CH(циклобутана)); 55.26 (3'''-OMe); 55.40 (4'''-OMe); 57.01 (CH_2N); 67.10 (4'-CH_2OAr); 67.24 (3'-CH_2OAr); 68.24 (CH_2CH_2OAr); 68.41 (CH_2CH_2OAr); 68.56 (2 CH_2O); 69.13 (CH_2O); 69.20 (CH_2O); 69.55 (CH_2O); 69.67 (CH_2O); 111.24 (C(5''')); 111.63 (C(5')); 111.87 (C(2')); 112.28 (C(2''')); 119.80 (C(6''')); 120.29 (C(6')); 123.96 (C(3''), C(5'')); 127.16 (C(3), C(5)); 130.81 (C(1''')); 131.03 (C(1')); 143.05 (C(2), C(6)); 145.53 (C(4')); 146.36 (C(3')); 147.20 (C(2''), C(6''), C(3''')); 147.36 (C(4''')); 148.18 (C(4'')); 161.09 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 282 (ε=6600); ~ 230 (пл., ε=30200).

Найдено, %: C 53.76; H 5.96; N 4.44.

$C_{41}H_{53}Cl_2N_3O_{16}$.

Вычислено, %: C 53.83; H 5.84; N 4.59.

Пример 16. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-(4-метоксифенил)-3-t-(4-пиридил)циклобутил] пиридиния.

Получен аналогично примеру 11 облучением раствора смеси красителя из примера 4 и 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-1-этенил]пиридина, желтоватый кристаллический порошок (выход 70%), т.пл. 198-200°C (с разложением).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 22°C): 2.10 (м, 2 H, $CH_2CH_2NH_3$); 2.26 (м, 1 H, CHH'NH_3); 2.36 (м, 1 H, CHH'NH_3); 3.62 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.65 (м, 7 H, MeO, 2 CH_2O); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.78 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.91 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'-CH_2OAr); 4.52 (т, 2 H, CH_2N, J=6.0 Гц); 4.66 (м, 2 H, 2 CH(циклобутана)); 4.76 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=8.6 Гц, J=7.3 Гц); 4.83 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=7.7 Гц, J=7.2 Гц); 6.49 (д, 1 H, H(2'), J=1.4 Гц); 6.76 (д, 2 H, H(3''), H(5'''), J=8.7 Гц); 6.92 (д, 1 H, H(5'), J=8.3 Гц); 7.05 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.3 Гц, J=1.4 Гц); 7.15 (д, 2 H, H(2'''), H(6'''), J=8.7 Гц); 7.16 (уш.с, 3 H, NH_3); 7.22 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=4.7 Гц); 7.93 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.6 Гц); 8.38 (д, 2 H, H(2''), H(6''), J=4.7 Гц); 8.77 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.6 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 28.10 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.66 (CH_2NH_3); 42.06 (CH(циклобутана)); 43.55 (CH(циклобутана)); 46.68 (CH(циклобутана)); 47.37 (CH(циклобутана)); 54.80 (MeO); 57.13 (CH_2N); 67.04 (4'-CH_2OAr); 67.10 (3'-CH_2OAr); 68.22 (CH_2CH_2OAr); 68.42 (CH_2CH_2OAr); 68.51 (2 CH_2O); 69.09 (CH_2O); 69.18 (CH_2O); 69.56 (CH_2O); 69.67 (CH_2O); 111.57 (C(2'), C(5')); 113.35 (C(3'''), C(5''')); 120.35 (C(6'')); 123.35 (C(3''), C(5'')); 127.20 (C(3), C(5)); 128.96 (C(2'''), C(6''')); 130.53 (C(1''')); 131.17 (C(1')); 143.03 (C(2), C(6)); 145.39 (C(4')); 146.23 (C(3')); 148.86 (C(2''), C(6'')); 149.10 (C(4'')); 157.64 (C(4''')); 161.21 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 284 (ε=4600); 230 (ε=29700).

Найдено, %: C 54.44; H 5.91; N 4.74.

$C_{40}H_{51}Cl_2N_3O_{15}$.

Вычислено, %: C 54.30; H 5.81; N 4.75.

Пример 17. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-(4-метилсульфанилфенил)-3-t-(4-пиридил)циклобутил]пиридиния.

Получен аналогично примеру 11 облучением раствора смеси красителя из примера 5 и 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-1-этенил]пиридина, желтоватый кристаллический порошок (выход 58%), т.пл. 212-214°C.

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 27°C): 2.10 (м, 2 H, $CH_2CH_2NH_3$); 2.27 (м, 1

H, CHH'NH_3); 2.37 (м, 1 H, CHH'NH_3); 2.38 (с, 3 H, MeS); 3.63 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.65 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.79 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.92 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'-CH_2OAr); 4.53 (т, 2 H, CH_2N, J=5.9 Гц); 4.65 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=9.6 Гц, J=7.2 Гц); 4.69 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=7.2 Гц); 4.79 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=9.6 Гц, J=8.2 Гц); 4.86 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=8.2 Гц); 6.50 (д, 1 H, H(2'), J=1.4 Гц); 6.92 (д, 1 H, H(5'), J=8.3 Гц); 7.05 (уш.д, 1 H, H(6'), J=8.3 Гц); 7.09 (д, 2 H, H(3'''), H(5'''), J=8.2 Гц); 7.17 (уш.с, 3 H, NH_3); 7.18 (д, 2 H, H(2'''), H(6'''), J=8.2 Гц); 7.23 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=4.3 Гц); 7.93 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.3 Гц); 8.39 (д, 2 H, H(2''), H(6''), J=4.3 Гц); 8.77 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°C): 14.50 (MeS); 28.08 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.63 (CH_2NH_3); 42.29 (CH(циклобутана)); 43.59 (СЩциклобутана)); 46.74 (CH(циклобутана)); 46.99 (CH(циклобутана)); 57.10 (CH_2N); 67.07 (3'-CH_2OAr); 67.12 (4'-CH_2OAr); 68.21 (CH_2CH_2OAr); 68.40 (CH_2CH_2OAr); 68.53 (2 CH_2O); 69.10 (CH_2O); 69.18 (CH_2O); 69.55 (CH_2O); 69.65 (CH_2O); 111.61 (C(5')); 111.69 (C(2')); 120.32 (C(6')); 123.38 (C(3''), C(5'')); 125.51 (C(3''')5 C(5''')); 127.17 (C(3), C(5)); 128.42 (C(2'''), C(6''')); 131.03 (C(1')); 135.26 (C(1''')); 135.96 (C(4''')); 143.04 (C(2), C(6)); 145.46 (C(4')); 146.29 (C(3')); 148.64 (C(2''), C(6'')); 149.33 (C(4'')); 161.00 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: ~285 (пл., ε=6400); 259 (ε=25000); 228 (ε=27800).

Найдено, %: C 53.35; H 5.74; N 4.61.

$C_{40}H_{51}Cl_2N_3O_{14}S$.

Вычислено, %: C 53.33; H 5.71; N 4.67.

Пример 18. Диперхлорат 1-(3-аммонийпропил)-4-r-[2-c-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-4-t-фенил-3-t-(4-пиридил)циклобутил]пиридиния.

Раствор 7.7 мг (17.5 мкмоля) красителя из примера 7 и 8.0 мг (19.3 мкмоля) 4-[(E)-2-(2,3,5,6,8,9,11,12,14,15-декагидро-1,4,7,10,13,16-бензогексаоксациклооктадецин-18-ил)-1-этенил]пиридина в 15 мл ацетонитрила (C~1.2×10^{-3} моль·$л^{-1}$) в кварцевой кювете при перемешивании облучают светом Xe-лампы L8253 [Hamamatsu, максимальная мощность, светофильтр A9616-05 (пропускание 320-420 нм)] с расстояния 10 см в течение 10 ч. Реакционную смесь концентрируют до объема ~ 5 мл и затем кристаллизуют в условиях медленного насыщения раствора парами смеси бензола и диоксана (~ 2: 1) при комнатной температуре. Получают 12.0 мг (выход 80%) rctt-изомера производного циклобутана в виде бесцветных кристаллов, т.пл. 224-227°C.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 22°C): 2.10 (м, 2 H, $CH_2CH_2NH_3$); 2.26 (м, 1 H, CHH'NH_3); 2.37 (м, 1 H, CHH'NH_3); 3.63 (с, 4 H, 2 CH_2O); 3.65 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.71 (м, 4 H, 2 CH_2O); 3.78 (м, 4 H, 2 CH_2CH_2OAr); 3.92 (м, 2 H, 3'-CH_2OAr); 4.08 (м, 2 H, 4'-CH_2OAr); 4.53 (т, 2 H, CH_2N, J=5.9 Гц); 4.66 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.1 Гц, J=7.5 Гц); 4.72 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=7.5 Гц); 4.83 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.0 Гц, J=8.0 Гц); 4.91 (д.д, 1 H, CH(циклобутана), J=10.1 Гц, J=8.0 Гц); 6.50 (д, 1 H, H(2'), J=1.4 Гц); 6.93 (д, 1 H, H(5'), J=8.4 Гц); 7.06 (д.д, 1 H, H(6'), J=8.4 Гц, J=1.4 Гц); 7.10 (уш.т, 1 H, H(4'''), J=7.1 Гц); 7.16 (уш.с, 3 H, NH_3); 7.20 (уш.т, 2 H, H(3'''), H(5'''), J=7.6 Гц); 7.22 (д, 2 H, H(3''), H(5''), J=5.0 Гц); 7.23 (уш.д, 2 H, H(2'''), H(6'''), J=7.7 Гц); 7.95 (д, 2 H, H(3), H(5), J=6.6 Гц); 8.35 (д, 2 H, H(2''), H(6''), J=5.0 Гц); 8.78 (д, 2 H, H(2), H(6), J=6.6

Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°С): 28.11 ($CH_2CH_2NH_3$); 35.64 (CH_2NH_3); 42.75 (CH(циклобутана)); 43.60 (CH(циклобутана)); 46.74 (CH(циклобутана)); 46.91 (CH(циклобутана)); 57.08 (CH_2N); 67.06 (4'-CH_2OAr); 67.16 (3'-CH_2OAr); 68.24 (CH_2CH_2OAr); 68.41 (CH_2CH_2OAr); 68.53 (2 CH_2O); 69.12 (CH_2O); 69.19 (CH_2O); 69.56 (CH_2O); 69.69 (CH_2O); 111.60 (C(5')); 111.66 (C(2')); 120.35 (C(6')); 123.58 (C(3''), C(5'')); 126.36 (C(4''')); 127.23 (C(3), C(5)); 127.84 (C(2'''), C(6''')); 127.96 (C(3'''), C(5''')); 131.03 (C(1')); 138.60 (C(1''')); 143.06 (C(2), C(6)); 145.46 (C(4')); 146.29 (C(3')); 148.16 (C(2''), C(6'')); 150.01 (C(4'')); 161.06 (C(4)).

УФ-спектр (C=5×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: ~280 (пл., ε=3400); ~ 260 (пл., ε=6600); ~ 220 (пл., ε=22000).

Найдено, %: C 53.83; H 5.98; N 4.86.

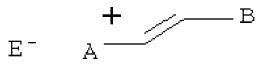
$C_{39}H_{49}Cl_2N_3O_{14}×H_2O$.

Вычислено, %: C 53.67; H 5.89; N 4.82.

Таким образом, получен новый тип стириловых красителей общей формулы I, имеющих аммонийную группу в N-заместителе гетероциклического остатка. Установлено их строение и обнаружена их ярко выраженная чувствительность к свету, характеризующаяся способностью к стереоспецифическим фототрансформациям структуры в составе псевдодимерных комплексов с краунсодержащими гетарилфенилэтиленами или краунсодержащими стириловыми красителями. Фотопродукты - единственные стереоизомеры производных циклобутана - значительно отличаются по спектральными свойствам от исходных соединений и характеризуются высокой термической устойчивостью. Это позволяет использовать заявленные соединения I в качестве фоточувствительных, например, в системах записи и хранения информации при заданной длине волны записывающего света (в диапазоне от 300 до 500 нм), в актинометрах и др. Разработан способ получения заявленных соединений высокой степени чистоты и с хорошими выходами (до 67%) из доступных веществ.

Формула изобретения

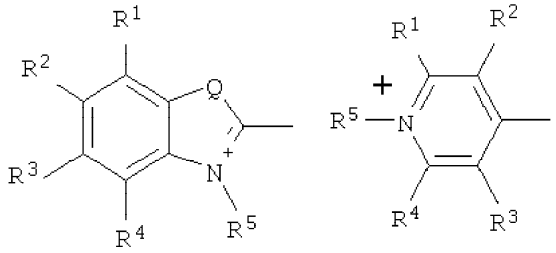
1. Стириловые красители с аммонийной группой в N-заместителе гетероциклического остатка общей формулы I:



I

в которой

A^+ - гетероциклический остаток формулы II или III:



II

III

в которых

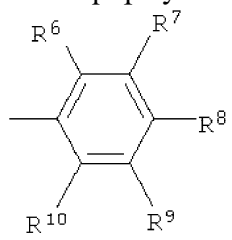
R^1-R^4 - атом водорода, низший алкил, низшая алкоксильная группа;

R^5 - группа $(CH_2)_nNH_3{}^+E^-$, где n=2-6;

E в формуле I и в R^5=Cl, Br, I, ClO_4, PF_6, BF_4, при этом E в формуле I и в R^5 могут быть одинаковыми или разными;

в формуле II Q - атом серы;

B в формуле I - арильный остаток формулы IV:

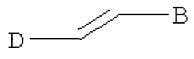


IV

где R^6-R^{10} - атом водорода, низший алкил, галоген, группа OR^{11}, группа SR^{11}, группа $NR^{11}R^{12}$, группа NO^2;

R^{11} и R^{12} - атом водорода, низший алкил.

2. Способ получения стириловых красителей формулы I по п.1, отличающийся тем, что гетарилфенилэтилен общей формулы V:

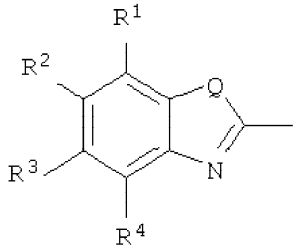


V

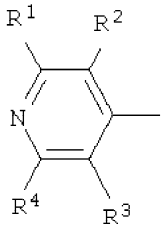
в которой

B - арильный остаток, являющийся таким, как определено в п.1, а

D - гетероциклический остаток формулы VI или VII:



VI

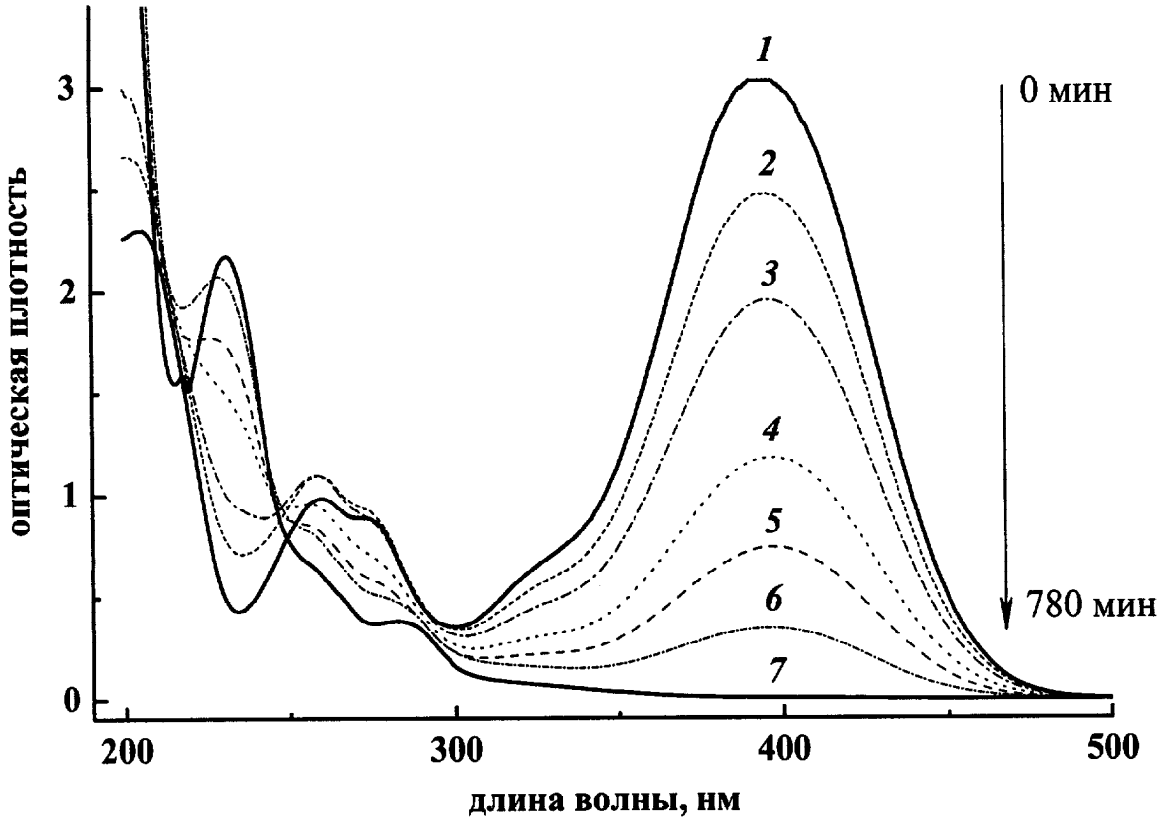


VII

в которых

R^1-R^4 и Q имеют указанные в п.1 значения,

подвергают кватернизации по атому азота гетероцикла взаимодействием с производным амина формулы FR^5, где R^5 имеет указанное в п.1 значение, а F=CI, Br, I, и может совпадать с E в формуле I, или с E в R^5, или с тем и другим.


оптическая плотность
3
2
1
0
200
300
400
500
длина волны, нм
1
2
3
4
5
6
7
0 мин
780 мин