РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 472 822** (13) **C1**

(51) МПК
C09B 23/02 (2006.01)
C07D 403/06 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2011131180/05, 27.07.2011**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.07.2011

Приоритет(ы):
(22) Дата подачи заявки: **27.07.2011**

(45) Опубликовано: **20.01.2013** Бюл. № **2**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **EP 1085373 A2, 21.03.2001. EP 0898596 B1, 29.08.2001. EP 1250095 A1, 23.10. 2002. US 4040825 A, 09.08.1977. RU 2040030 C1, 20.07.1995. JP 05-313304 A, 26.11.1993.**

Адрес для переписки:
119421, Москва, ул. Новаторов, 7А, корп.1, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии Российской академии наук

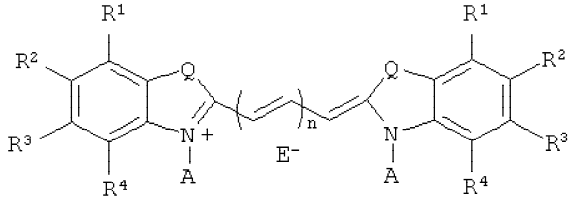
(72) Автор(ы):
Громов Сергей Пантелеймонович (RU),
Фомина Марина Викторовна (RU),
Никифоров Александр Сергеевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Центр фотохимии Российской академии наук (RU)

(54) СИММЕТРИЧНЫЕ ЦИАНИНОВЫЕ КРАСИТЕЛИ С ТЕРМИНАЛЬНЫМИ АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ В N-ЗАМЕСТИТЕЛЯХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ОСТАТКОВ В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНОФОРОВ И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к новым цианиновым красителям, которые могут быть использованы в качестве люминофоров в люминесцентных сенсорах, для люминесцентного маркирования биомолекул и в других отраслях промышленности. Описываются симметричные цианиновые красители с терминальными азотсодержащими группами в N-заместителях гетероциклических остатков формулы (I)



I

где Q - атом серы, группа CMe_2; R^1-R^4 - водород, низший алкил, низшая алкоксильная группа, R^1 и R^2 или R^3 и R^4 вместе составляют C_4H_4 - бензогруппу; n=0-3; A - $(CH_2)_mNH_3^+E^-$ или фталимидоалкильная группа; E - Br, I, ClO_4, PF_6, BF_4, TsO, $MeSO_3$, CF_3SO_3, $MeOSO_3$. Указанные соединения получают взаимодействием четвертичной соли 2-метилпроизводного гетероциклического основания с электрофильным реагентом, являющимся донором центральных фрагментов полиметиновой цепи, высокой степени чистоты с выходом до 93%. Новые красители (I) обладают интенсивной люминесценцией в видимой и ближней инфракрасной областях спектра в диапазоне 475-820 нм. 3 н.п. ф-лы, 1 ил., 1 табл., 17 пр.

RU 2472822 C1

RU 2472822 C1

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 472 822** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C09B 23/02 (2006.01)
C07D 403/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2011131180/05, 27.07.2011**

(24) Effective date for property rights:
27.07.2011

Priority:
(22) Date of filing: **27.07.2011**

(45) Date of publication: **20.01.2013 Bull. 2**

Mail address:
119421, Moskva, ul. Novatorov, 7A, korp.1, Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Tsentr fotokhimii Rossijskoj akademii nauk

(72) Inventor(s):
Gromov Sergej Pantelejmonovich (RU),
Fomina Marina Viktorovna (RU),
Nikiforov Aleksandr Sergeevich (RU)

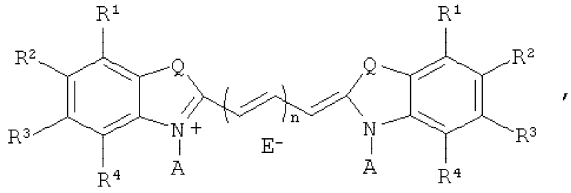
(73) Proprietor(s):
Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Tsentr fotokhimii Rossijskoj akademii nauk (RU)

(54) SYMMETRICAL CYANINE DYES WITH TERMINAL NITROGEN-CONTAINING GROUPS IN N-SUBSTITUTES OF HETEROCYCLIC RESIDUES AS PHOSPHORS AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described are symmetrical cyanine dyes with terminal nitrogen-containing groups in N-substitutes of heterocyclic residues of formula (I):



I

where Q is a sulphur atom, CMe_2 group; R^1-R^4 denote hydrogen, lower alkyl, lower alkoxyl group, R^1 and R^2 or R^3 and R^4 together form a C_4H_4 - benzo group; n=0-3; A is $(CH_2)_mNH_3^+E^-$ or a phthalimidoalkyl group; E is Br, I, ClO_4, PF_6, BF_4, TsO, $MeSO_3$, CF_3SO_3, $MeOSO_3$. Said compounds are obtained by reacting a quaternary salt of a 2-methyl derivative of a heterocyclic base with an electrophilic agent which is a donor in central fragments of a polymethine chain of high purity with output of up to 93%.

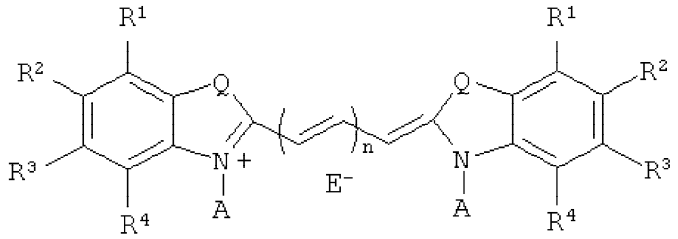
EFFECT: novel dyes have intense luminescence in the visible and near-infrared spectral regions in the 475-820 nm range.

3 cl, 1 dwg 1 tbl, 17 ex

RU 2472822 C1

RU 2472822 C1

Изобретение относится к области органической химии и химии материалов, а именно к новым цианиновым красителям и способу их получения. Описываются симметричные цианиновые красители с терминальными азотсодержащими группами в N-заместителях гетероциклических остатков общей формулы (I)



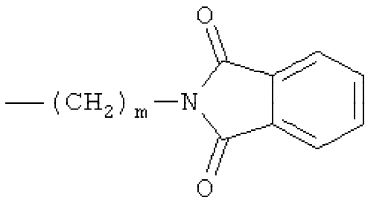
I

в которой Q - атом серы, группа CMe_2;

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

n=0-3;

A-$(CH_2)_mNH_3{}^+E^-$, или фталимидоалкильная группа формулы (II)



II

где m=2-6;

E в формуле (I) и в A=Br, I, ClO_4, PF_6, BF_4, TsO, $MeSO_3$, CF_3SO_3, $MeOSO_3$, при этом E в формуле (I) и в A могут быть одинаковыми или разными.

Предлагаемые соединения и материалы на их основе могут быть использованы в качестве люминофоров, например в люминесцентных сенсорах, для флуоресцентного маркирования биомолекул и др. Изобретение также относится к способу получения таких соединений.

Полученные нами соединения, их люминесцентные свойства и способ получения в литературе не описаны. Они представляют собой новый тип цианиновых красителей, так как содержат неизвестное ранее сочетание незамещенных полиметиновой цепи, аммонийных или фталимидоалкильных групп в N-заместителях гетероциклических остатков, что создает возможности для химической модификации данных красителей посредством изменения функциональных групп.

Известны симметричные катионные красители цианинового ряда, содержащие алкильный заместитель при атоме азота гетероциклического остатка (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). Эти красители имеют интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, способны адсорбироваться на твердых субстратах, обладают люминесценцией. Эти и другие физико-химические свойства определили их использование в основном в качестве фотосенсибилизаторов в фотографических

материалах.

Значительно меньше известно цианиновых красителей с азотсодержащими терминальными группами при четвертичных атомах азота гетероциклических остатков.

Известны симметричные моно- и пентаметиновые красители с триметиламмониоалкильной группой в N-заместителе (Armitage B., O'Brien D.F., J. Am. Chem. Soc., 1992, 114, 7396; Andrievsky A., Parton R., L., Penner T.L., Harrison W.J. Патент EP 1085373 A2, 2000; Wang M., Silva G.L., Armitage B.A., J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 9977). Эти красители имеют интенсивные полосы поглощения в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, обладают люминесценцией. Благодаря своей способности нековалентно связываться с биомолекулами, они нашли применение в качестве люминесцентных зондов в молекулярной биологии.

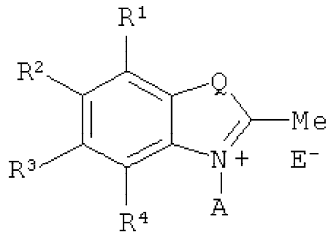
Предложены симметричные β-метилтриметиновые красители ряда бензотиазола, содержащие в N-заместителях гетероциклических остатков в качестве терминальных групп фталимидные или в виде гидробромидов две концевые аминогруппы (Steinger R., Reber J.-F., Ezekiel A.D., Ficken G.E. Патент US 4,040,825, 1977). Эти красители заявлены в качестве сенсибилизаторов для фотоматериалов, однако они не выделены в индивидуальном виде, и их структура не подтверждена физико-химическими характеристиками.

Предложены симметричные пентаметиновые красители индоленинового ряда, содержащие при атомах азота гетероциклических остатков два аминоалкильных заместителя (Shigefuji O. Патент JP 2004184282 (A), 2004), эти красители не выделены в индивидуальном виде и для них также не приведены физико-химические характеристики, подтверждающие их структуру. Краситель, содержащий две терминальные аминогруппы, предлагается использовать в качестве визуализирующего агента в оптическом методе определения гликированного гемоглобина, образующегося в результате его взаимодействия с глюкозой.

Предложены симметричные гептаметиновые красители ряда индоленина и бензиндола с двумя аммониоалкильными группами при атомах азота гетероциклических остатков, содержащие циклогексеновый фрагмент в полиметиновой цепочке и атом хлора в мезо-положении полиметиновой цепи (Narayanan N., Patonay G., J. Org. Chem., 1995, 60, 2391; Patonay G., Narayanan N., Strekowski L., Middendorf L.R., Lipowska M. Патент US 5,800,995, 1998). Эти соединения также не выделены в индивидуальном виде и их структура соответственно не подтверждена физико-химическими характеристиками.

Целью настоящего изобретения является создание нового типа соединений - симметричных цианиновых красителей, имеющих в своем составе заместители у атомов азота гетероциклических остатков с концевыми азотсодержащими группами. Задачей изобретения является также разработка способа получения целевых продуктов в чистом виде, доказательство их строения и изучение их спектральных характеристик.

Поставленная цель достигается структурой заявляемого нового типа цианиновых красителей общей формулы (I) и способом их получения, заключающимся в том, что четвертичные соли 2-метилпроизводных гетероциклических оснований формулы (III)

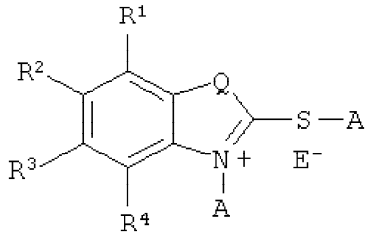


III

в которой R^1-R^2, Q и E являются такими, как определено выше для формулы (I), при этом A в формуле (III) - фталимидоалкильная группа формулы (II), E в формуле (III) и в формуле (I) могут быть одинаковыми или разными;

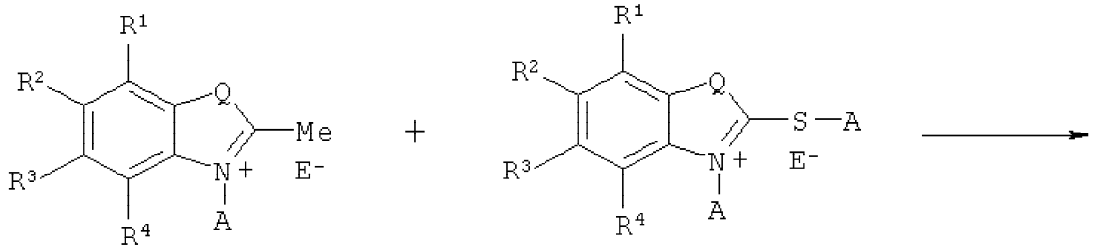
подвергают взаимодействию с электрофильными реагентами, являющимися донорами центральных фрагментов полиметиновой цепи. Реакцию проводят в среде органического растворителя, выбранного из группы, включающей этиловый спирт, метиловый спирт, уксусный ангидрид, в присутствии органического основания, такого как пиридин, пиперидин, пирролидин, триэтиламин при температуре (-)10-140°C.

Электрофильный реагент выбирают из группы, включающей четвертичную соль 2-тиопроизводного гетероциклического основания формулы (IV), в которой R^1-R^4, и E являются такими, как определено выше для формулы (I), при этом A в формуле (IV) - фталимидоалкильная группа формулы (II), E в формуле (IV) может совпадать с E в формуле (III), или с E в формуле (I), или с тем и другим,

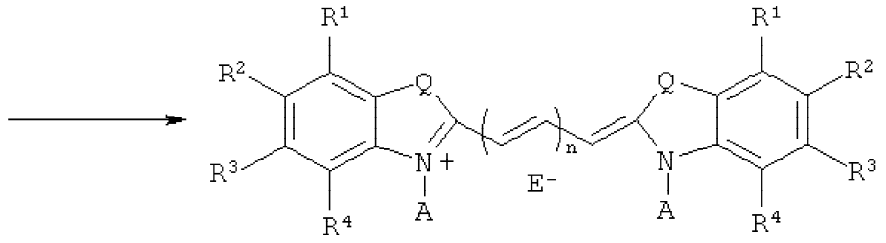


IV

в результате реакции конденсации образуются красители общей формулы (I), n=0:



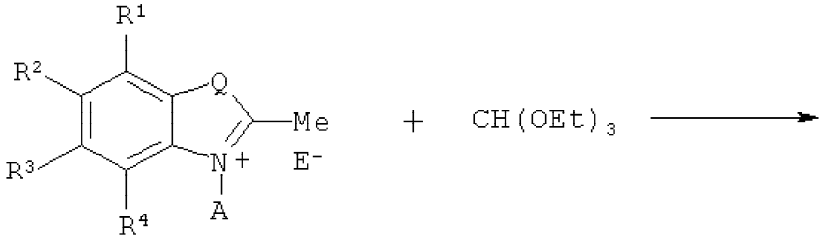
III IV



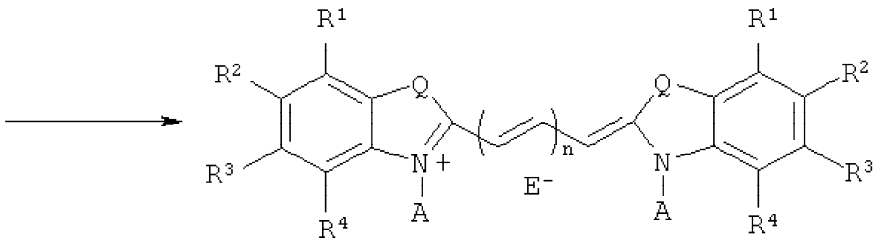
I

реакцию можно проводить с последующей заменой анионов в красителях (I) обработкой кислотами, солями кислот с иными противоионами (или без замены аниона);

триэтилортоформиат, в результате реакции конденсации образуются красители формулы (I), n=1

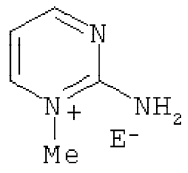


III



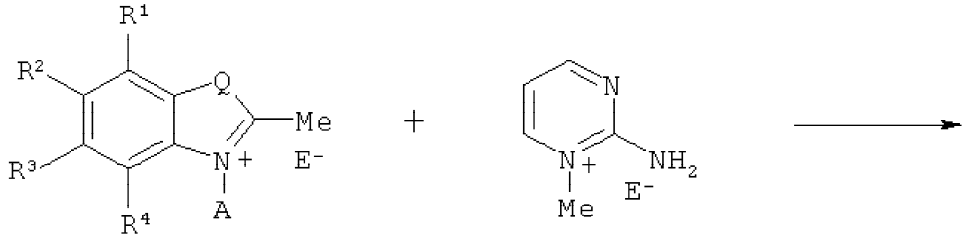
I

четвертичную соль 2-амино-1-метилпиримидиния формулы (V), при этом E в формуле (V) может совпадать с E в формуле (III), или с E в формуле (I), или с тем и другим,

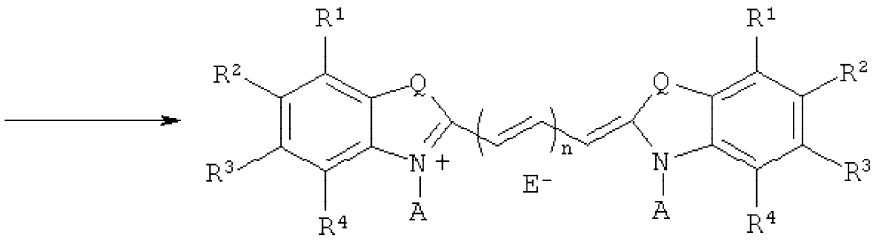


V

в результате реакции конденсации образуются красители формулы (I), n=2;



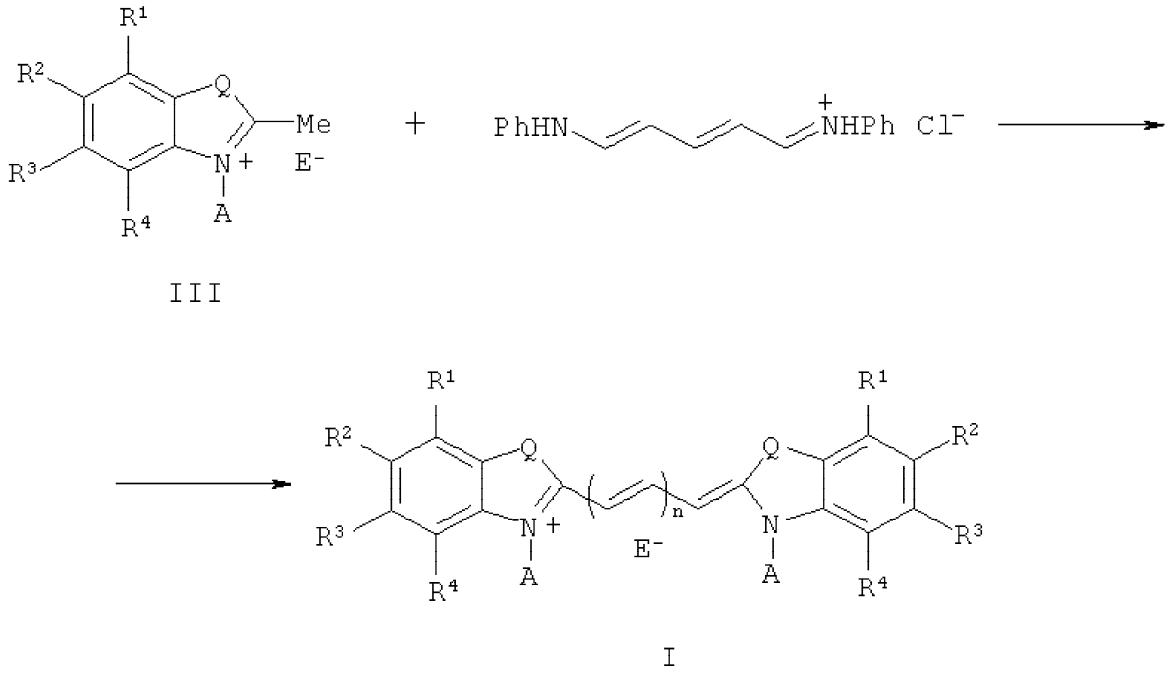
III V



I

реакцию можно проводить с последующей заменой анионов в красителях (I) обработкой кислотами, солями кислот с иными противоионами (или без замены аниона);

гидрохлорид дианила глутаконового альдегида, в результате реакции конденсации образуются красители формулы (I), n=3

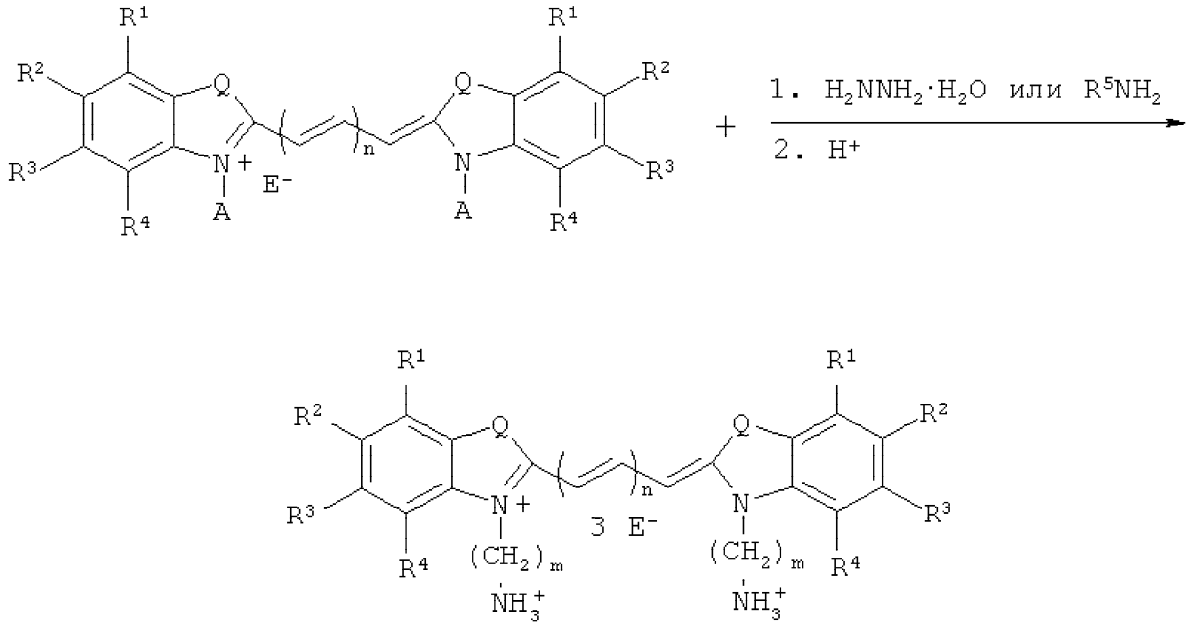


III

I

реакцию можно проводить с последующей заменой анионов в красителях (I) обработкой кислотами, солями кислот с иными противоионами (или без замены аниона).

При обработке полученных красителей формулы (I), где A - фталимидоалкильная группа формулы (II), n=0-3, гидразингидратом или первичными аминами R^5NH_2, где R^5 - низший алкил, происходит снятие фталимидной группы. Реакцию проводят в среде органического растворителя, выбранного из группы, включающей этиловый спирт, метиловый спирт, дихлорметан при температуре 5-40°C, при последующей обработке реакционной смеси кислотой получают цианиновые красители с аммонийными группами



Строение полученных соединений (I), где A - $(CH_2)_mNH_3^+E^-$ или фталимидоалкильная группа формулы (II), n=0-3 доказано с помощью ЯМР ^1H-, ^{13}C- и

УФ-спектроскопии, и подтверждено данными элементного анализа (примеры 1-17).

Пример 1. Перхлорат 3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-2-{[3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-1,3-бензотиазол-2(3Н)-илиден]метил}-1,3-бензотиазолия.

А. 4-Метилбензолсульфонат 3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-2-метил-1,3-бензотиазолия.

В колбе емкостью 15 мл, снабженной дефлегматором и хлоркальциевой трубкой, тщательно смешивают 220 мг (1.5 ммоля) 2-метилбепзотиазола и 400 мг (2.0 ммоля) 6-фталимидогексил-4-метилбензолсульфоната. Реакционную смесь нагревают при 140°С на масляной бане в течение 20 ч, охлаждают до комнатной температуры, промывают горячим бензолом, ацетоном, диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 368 мг (выход 67%) соли в виде белого порошка, т.пл. 180°С (с разложением).

Спектр ЯМР ^{1}Н (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30°С): 1.34, 1.47, 1.60, 1.83 (м, по 2Н каждый, 4 CH_2); 2.28 (с, 3Н, Me(OTs^-)); 3.19 (с, 3Н, Me); 3.57 (т, 2Н, CH_2N, J=7.0 Гц); 4.69 (т, 2Н, CH_2N^+, J=7.9 Гц); 7.10 (д, 2Н, Н(3)(OTs^-), Н(5)(OTs^-), J=7.6 Гц); 7.47 (д, 2Н, Н(2)(OTs^-), Н(6)(OTs^-), J=7.6 Гц); 7.79 (м, 1Н, Н(6)); 7.81-7.89 (м, 5Н, Н(5), Phth); 8.31 (д, 1Н, Н(4), J=8.6 Гц); 8.42 (д, 1Н, Н(7), J=8.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}С (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°С): 16.57 (Me); 20.6 (Me(OTs^-)); 25.25, 25.69, 27.43, 27.57 (4 CH_2); 37.13 (CH_2N); 48.93 (CH_2N^+); 116.66 (С(4)); 122.85 (С(5'), С(6')); 124.49 (С(7)); 125.34 (С(2)(OTs^-), С(6)(OTs^-)); 127.88 (С(3)(OTs^-), С(5)(OTs^-)); 127.95 (С(6)); 129.21 (С(5)); 131.43 (С(3a'), С(7a')); 134.27 (С(4'), С(7')); 137.39 (С(4)(OTs^-)); 140.69 (С(3a)); 145.65 (С(1)(OTs^-)); 167.82 (С(1'), С(3')); 176.94 (С(2)).

Найдено, %: С 63.14; Н 5.44; N 5.05.

$C_{29}H_{30}N_2O_5S_2$.

Вычислено, %: С 63.25; Н 5.49; N 5.09.

Б. 4-Метилбензолсульфонат 3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-2-{[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]тио}-1,3-бензотиазолия.

В колбе емкостью 15 мл, снабженной дефлегматором и хлоркальциевой трубкой, тщательно смешивают 167 мг (0.85 ммоля) 2-меркаптобензотиазола и 700 мг (1.75 ммоля) 6-фталимидогексил-4-метилбензолсульфоната. Реакционную смесь нагревают при 140°С на масляной бане в течение 20 ч, охлаждают до комнатной температуры, промывают небольшим количеством бензола, растворяют при нагревании в этаноле и выливают в воду, выпавшее масло отделяют декантацией, промывают водой, сушат в вакууме. Получают 370 мг (выход 54%) соли в виде желтого масла.

Спектр ЯМР ^{1}Н (500 МГц. в ДМСО-d_6, 30°С): 1.30-1.63 (м, 12Н, 6 CH_2), 1.82, 1.90 (м, по 2Н каждый, CH_2); 2.28 (с, 3Н, Me(OTs^-)); 3.53-3.58 (м, 4Н, CH_2, CH_2N); 3.61 (т, 2Н, CH_2S, J=7.1 Гц); 4.58 (т, 2Н, CH_2N^+, J=7.6 Гц); 7.10 (д, 2Н, Н(3)(OTs^-), Н(5)(OTs^-), J=7.6 Гц); 7.47 (д, 2Н, Н(2)(OTs^-), Н(6)(OTs^-), J=7.6 Гц); 7.72 (м, 1Н, Н(6)); 7.80-7.86 (м, 9Н, Н(5), 2 Phth); 8.21 (д, 1Н, Н(4), J=8.3 Гц); 8.36 (д, 1Н, Н(7), J=8.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}С (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°С): 21.68 (Me(OTs^-)); 26.34, 26.48, 26.69, 27.61, 28.21, 28.40, 28.60, 28.73 (8 CH_2); 36.94 (CH_2S); 38.16 (CH_2N); 50.92 (CH_2N^+); 116.72 (С(4)); 123.88 (2 С(5'), 2 С(6')); 125.01 (С(7)); 126.42 (С(2)(OTs^-), С(6)(OTs^-)); 128.96 (С(3)(OTs^-), С(5)(OTs^-), 129.17 (С(6)); 129.62 (С(5)); 132.48 (2 С(3a'), 2 С(7a')); 135.30 (2 С(4'), 2 С(7')); 138.53 (С(4)(OTs^-)); 142.49 (С(3a)); 146.65 (С(1)(OTs^-)); 168.86 (2 С(1'), 2

C(3')); 180.37 (C(2)).

B. В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с подогревом помещают 127 мг (0.23 ммоля) 4-метилбензолсульфоната 3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-2-метил-1,3-бензотиазолия, 183 мг (0.23 ммоля) 4-метилбензолсульфопата 3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-2-{[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]тио}-1,3-бензотиазолия и 5 мл абс. этанола. Реакционную смесь нагревают при перемешивании до кипения, добавляют 70 мкл (0.50 ммоля) триэтиламина и кипятят при перемешивании в течение 5 ч. Затем реакционную массу охлаждают до -10°С, выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом, растворяют в 3 мл этанола при нагревании, добавляют 20 мкл (0.23 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты и охлаждают до -10°С. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают холодным этанолом, диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 118 мг (выход 61%) красителя в виде ярко-желтого порошка, т.пл. 145°С (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30°С): 1.31, 1.47, 1.55, 1.76 (м, по 4Н каждый, 8 CH_2); 3.50 (т, 4Н, 2 CH_2N, J=7.0 Гц); 4.63 (т, 4Н, 2 CH_2N^+, J=7.0 Гц); 6,65 (с, 1Н, Н(мезо)); 7.50 (м, 2Н, 2Н (6)); 7.68 (м, 2Н, 2Н (5)); 7.76 (м, 8Н, 2 Phth); 7.89 (д, 2Н, 2Н (4), J=8.4 Гц); 8.21 (д, 2Н, 2Н (7), J=7.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30°с): 25.48, 25.94, 26.72, 27.63 (8 CH_2); 37.06 (2 CH_2N); 45.99 (2 CH_2N^+); 82.40 (С(мезо)); 113.67 (2 С(4)); 122.72 (2 С(5'), 2 С(6')), 2 С(7)); 123.38 (2 С(6)); 124.79 (2 С(7а)); 128.45 (2 С(5)); 131.33 (2 С(3а'), 2 С(7а')); 134.14 (2 С(4'), 2 С(7')); 140.01 (2 С(3а)); 161.42 (2 С(2)); 167.68 (2 С(1'), 2 С(3')).

УФ-спектр (С=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 264 (ε=8000), 405 (плечо), 426 (ε=66500).

Найдено, %: С 59.96; Н 4.71; N 6.25.

$C_{43}H_{41}ClN_4O_8S_2 \times H_2O$.

Вычислено, %: С 60.10; Н 5.04; N 6.52.

Пример 2. Бромид 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)пропил]-2-{(1Е,3Z)-3-(3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)пропил]-1,3-бензотиазол-2(3Н)-илиден)проп-1-ен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия.

А. Бромид 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)пропил]-2-метил-1,3-бензотиазолия.

В колбе емкостью 15 мл, снабженной дефлегматором и хлоркальциевой трубкой, тщательно смешивают 1.14 мл (1.34 г, 9 ммолей) 2-метилбензотиазола и 1.61 г (6 ммолей) 2-(3-бромпропил)изоиндол-1,3-диона. Реакционную смесь нагревают при 150ºС на масляной бане в течение 20 ч. Затем реакционную массу растирают с 10 мл горячего бензола, бензольный раствор декантируют, обработку повторяют 2 раза. Остаток отфильтровывают, промывают ацетоном, изопропанолом и высушивают на воздухе. Получают 2.29 г (92%) соли в виде белого порошка, т.пл. 225ºС (с разложением).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 2.25 (м, 2Н, CH_2); 3.20 (с, 3Н, Me); 3.85 (т, 2Н, CH_2N, J=6.7 Гц); 4.82 (м, 2Н, CH_2N^+); 7.78 (м, 1Н, Н(6)); 7.84-7.90 (м, 5Н, Н(5), Phth); 8.37 (д, 1Н, Н(4), J=8.3 Гц); 8.43 (д, 1Н, Н(7), J=7.8 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 16.86 (Me); 26.51 ($\underline{C}H_2CH_2N$); 34.90 (CH_2N); 47.21 (CH_2N^+); 116.68 (С(4)); 122.91 (С(3'), С(4')); 124.60 (С(7)); 127.96 (С(6)); 128.99 (С(7а)); 129.24 (С(5)); 131.71 (С(l'), С(6′)); 134.25 (С(2'), С(5')); 140.64 (С(3а));

168.03 (2 C=O); 177.51 (C(2)).

Найдено, %: C 54.78; H 4.07; N 6.53.

$C_{19}H_{17}BrN_2O_2S$.

Вычислено, %: C 54.68; H 4.11; N 6.71.

Б. В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 250 мг (0.3 ммоля) бромида 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-метил-1,3-бензотиазолия и 3 мл пиридина. Реакционную смесь при перемешивании нагревают на масляной бане до кипения, добавляют 75 мкл (0.067 г, 0.45 ммоля) триэтилортоформиата и кипятят при перемешивании в течение 2 ч. Затем реакционную смесь упаривают в вакууме, промывают диэтиловым эфиром и перекристаллизовывают из этанола. Получают 213 мг (выход 93%) красителя в виде темно-фиолетовых кристаллов с бронзовым блеском, т.пл. 265-266ºC (с разложением, из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC); 2.14 (м, 4H, 2 CH_2); 3.77 (т, 4H, 2 CH_2N, J=7.0 Гц); 4.46 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.59 (д, 2H, 2H(α), J=12.2); 7.42 (т, 2H, 2H(6), J=7.6 Гц); 7.56 (т, 2H, 2H(5), J=7.6 Гц); 7.79-7.86 (м, 11H, 2 Phth, 2H(4), H(мезо)); 7.99 (д, 2H, 2H(7), J=7.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 26.06 (2 CH_2); 35.04 (2 CH_2N); 44.10 (2 CH_2N^+); 98.76 (2 C(α)); 113.42 (2 C(4)); 122.87 (2 C(5'), 2 C(6')); 122.98 (2 C(7)); 124.88 (2 C(6)); 125.14 (2 C(7a)); 127.95 (2 C(5)); 131.61 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.20 (2 C(4'), 2 C(7')); 140.94 (2 C(3a)); 146.52 (C(мезо)); 164.61 (2 C(2)); 167.89 (2 C(1'), 2 C(3')).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 300 (ε=13000), 525 (плечо), 560 (ε=103800).

Найдено, %: C 59.79; H 4.11; N 7.03.

$C_{39}H_{31}BrN_4O_4S_2 \times H_2O$.

Вычислено, %: C 59.92; H 4.25; N 7.17.

Пример 3. Перхлорат 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-{(1E,3Z)-3-(3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,3-бензотиазол-2(3H)-илиден)проп-1-ен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия.

А. Перхлорат 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-метил-1,3-бензотиазолия.

В колбе емкостью 20 мл смешивают 1.18 г (2.3 ммоля) бромида 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-метил-1,3-бензотиазолия из примера 2 (А) и 10 мл метанола, затем к полученной смеси при нагревании добавляют по каплям воду до полного растворения осадка. К образовавшемуся раствору добавляют 250 мкл (3 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты. После охлаждения до 5ºC выпавшие кристаллы отфильтровывают, промывают холодным метанолом и высушивают на воздухе. Получают 1.17 г (выход 96%) соли в виде белых кристаллов, т.пл. 248-249ºC (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 2.25 (м, 2H, C$\underline{H}_2$CH_2N); 3.20 (с, 3H, Me); 3,84 (т, 2H, $CH_2C\underline{H}_2N$, J=6.8 Гц); 4.81 (м, 2H, CH_2N^+); 7.78 (м, 1H, H(6)); 7.83-7.90 (м, 5H, Ar); 8.37 (д, 1H, H(4), J=8.5 Гц); 8.43 (д, 1H, H(7), J=8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 16.71 (Me); 26.51 ($\underline{C}H_2CH_2N$); 34.90 (CH_2N); 47.20 (CH_2N^+); 116.70 (C(4)); 122.91 (C(3'), C(4')); 124.50 (C(7)); 128.02 (C(6)); 129.00 (C(7a)); 129.27 (C(5)); 131.74 (C(1'), C(6')); 134.25 (C(2'), C(5')); 140.65 (C(3a)); 168.07 (2 C=O); 177.53 (C(2)).

Найдено, %: C 52.29; H 3.74; N 6.32.

$C_{19}H_{17}ClN_2O_6S$.

Вычислено, %: C 52.24; H 3.92; N 6.41.

Б. В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 260 мг (0.6 ммоля) перхлората 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-метил-1,3-бензотиазолия и 5 мл пиридина. Реакционную смесь нагревают при перемешивании на масляной бане до кипения, добавляют 0.60 мл (0.53 г, 3.6 ммоля) триэтилортоформиата и кипятят при перемешивании в течение 2 ч. Затем реакционную смесь упаривают в вакууме, промывают диэтиловым эфиром, перекристаллизовывают из этанола. Получают 0.142 г (выход 60%) красителя в виде темно-фиолетовых кристаллов с бронзовым блеском, т.пл. 263-264ºC (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 2.21 (м, 4H, 2 CH_2); 3.79 (т, 4H, 2 CH_2N, J=7.1 Гц); 4.47 (т, 4H, 2 CH_2N^+, J=7.3 Гц); 6.54 (д, 2H, 2H(α), J=12.7); 7.42 (т, 2H, 2H(6), J=7.6 Гц); 7.56 (т, 2H, 2H(5), J=7.6 Гц); 7.74-7.85 (м, 11H, 2 Phth, 2 H(4), H(мезо)); 7.97 (д, 2H, 2H(7), J=7.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 26.08 (2 CH_2); 35.05 (2 CH_2N); 44.10 (2 CH_2N^+, 98.73 (2 C(α)); 113.47 (2 C(4)); 122.90 (2 C(5'), 2 C(6')); 122.97 (2 C(7)); 124.90 (2 C(6)); 125.19 (2 C(7a)); 128.01 (2 C(5)); 131.71 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.22 (2 C(4'), 2 C(7')); 140.98 (2 C(3a)); 146.59 (C(мезо)); 164.68 (2 C(2)); 167.95 (2 C(1'), 2 C(3')).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 297 (ε=15900), 525 (плечо), 559 (ε=128300).

Найдено, %: C 59.64; H 4.16; N 6.98.

$C_{39}H_{31}ClN_4O_8S_2 \times H_2O$.

Вычислено, %: C 59.80; H 3.99; N 7.15.

Пример 4. Перхлорат 1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-{(1E,3E)-3-(1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-3,3-диметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)проп-1-ен-1-ил}-3,3-диметил-3H-индолия.

А. Перхлорат 1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2,3,3-триметил-3H-индолия.

В двугорлую колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой, краном для подачи аргона и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 730 мкл (720 мг, 4.5 ммоля) 2,3,3-триметил-3H-индола, 801 мг (3 ммоля) 2-(3-бромпропил)изоиндол-1,3-диона и 10 мл сухого ацетонитрила. Реакционную смесь кипятят при перемешивании в атмосфере аргона в течение 20 ч, затем упаривают в вакууме. Сухой остаток растворяют в смеси $CHCl_3$ - бензол (2:1) и выливают в 100 мл диэтилового эфира, выпавший осадок отфильтровывают, процедуру повторяют. Осадок сушат в эксикаторе над хлоридом кальция. Получают 550 мг (выход 43%) бромида индолия. Полученную соль растворяют при нагревании в 5 мл ацетона и добавляют 120 мкл (1.5 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты. Ацетоновый раствор упаривают в вакууме до 1 мл, выпавший желтый осадок отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 460 мг (выход 34%) соли в виде желтоватых кристаллов, т.пл. 190-193ºC (из ацетона).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 1.53 (с, 6H, CMe_2); 2.22 (м, 2H, CH_2); 2.82 (с, 3H, Me); 3.81 (т, 2H, CH_2N, J=6.7 Гц); 4.56 (м, 2H, CH_2N^+); 7.59-7.63 (м, 2H, Ar); 7.81-7.89 (м, 5H, Ar); 7.98-8.00 (м, 1H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 13.91 (Me); 21.91 ($C\underline{Me}_2$); 26.22,

($\underline{C}H_2CH_2N$); 34.79 (CH_2N); 45.61 (CH_2N^+); 54.15 (C(3)); 115.32 (C(7)); 122.94 (C(5'), C(6')); 123.42 (C(4)); 128.85 (C(5)); 129.36 (C(6)); 131.76 (C(3a'), C(7a')); 134.28 (C(4'), C(7')); 140.96 (C(3a)); 141.77(C(7a)); 168.05 (C(1'), C(3')); 197.11 (C(2)).

Найдено, %: C 59.01; H 5.14; N 6.12.

$C_{22}H_{23}ClN_2O_6$.

Вычислено, %: C 59.13; H 5.19; N 6.27.

Б. В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 270 мг (0.6 ммоля) перхлората 1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2,3,3-триметил-3H-индолия, 2 мл пиридина, при перемешивании на масляной бане реакционную смесь нагревают до кипения. Затем добавляют 210 мкл (180 мг, 1.2 ммоля) триэтилортоформиата и при перемешивании нагревают при 100ºC в течение 2 ч. После охлаждения до комнатной температуры добавляют 5 мл бензола, выпавший осадок отфильтровывают, перекристаллизовывают из этанола. Получают 78 мг (выход 33%) красителя в виде темно-фиолетовых кристаллов с бронзовым блеском, т.пл. 263-264ºC (из этанола).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 1.71 (с, 12H, 2 CMe_2); 2,12 (м, 4H, 2 CH_2); 3.71 (т, 4H, 2 CH_2N, J=7.1 Гц); 4.25 (т, 4H, 2 CH_2N^+, J=6.9 Гц); 6.48 (д, 2H, 2H(α), J= 13.5 Гц); 7.30 (т, 2H, 2H(5), J=7.3 Гц); 7.43 (т, 2H, 2H(7), J=8.0 Гц); 7.51 (д, 2H, 2H(6), J=8.0 Гц); 7.64 (д, 2H, 2H(4), J=7.3 Гц); 7.79-7.84 (м, 8H, 2 Phth); 8.36 (т, 1H, H(мезо), J=13.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 25.30 (2 CH_2); 27.29 (2 $C\underline{Me}_2$); 35.00 (2 CH_2N); 41.48 (2 CH_2N^+); 48.87 (2 C(3)); 102.68 (2 C(α)); 111.46 (2 C(7)); 122.42 (2 C(4)); 122.84 (2 C(5'), 2 C(6')); 125.21 (2 C(5)); 128.53 (2 C(6)); 131.60 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.16 (2 C(4'), 2 C(7')); 140.46 (2 C(3a)); 141.66 (2 C(7a)); 149.88 (C(мезо)); 167.83 (2 C(1'), 2 C(3')); 174.95 (2 C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 283 (ε=11000), 514 (плечо), 548 (ε=130300).

Найдено, %: C 67.15; H 5.45; N 6.81.

$C_{45}H_{43}ClN_4O_8$.

Вычислено, %: C 67.28; H 5.40; N 6.97.

Пример 5. Перхлорат 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-((1E,3E)-3-{3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,1-диметил-1,3-дигидро-2H-бенз[e]индол-2-илиден}проп-1-ен-1-ил)-1,1-диметил-1H-бенз[e]индолия.

А. Перхлорат 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,1,2-триметил-1H-бенз[e]индолия.

В ампуле смешивают 627 мг (3 ммоль) 1,1,2-триметилбенз[e] индола, 804 мг (3 ммоль) 2-(3-бромпропил)изоиндол-1,3-диона и 3 мл ацетонитрила, продувают аргоном. Ампулу запаивают, помещают в стальной кожух и нагревают на масляной бане при температуре 110ºC в течение 45 ч. Затем ампулу охлаждают и вскрывают, реакционную смесь упаривают в вакууме, сухой остаток растворяют в смеси этанола и ацетона и выливают в 500 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, процедуру повторяют. Осадок растворяют в этаноле и добавляют 300 мкл (3 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом, смесью ацетона и диэтилового эфира и высушивают на воздухе. Получают 592 мг (выход 40%) соли в виде серого порошка, т.пл. 231-232ºC (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 1.76 (с, 6H, CMe_2); 2.28 (м, 2H, CH_2); 2.93 (с, 3H, Me); 3.83 (т, 2H, CH_2N, J=6.7 Гц); 4.68 (т, 2H, CH_2N^+, J=7.9 Гц); 7.72 (м, 1H,

H(7)); 7.78 (м, 1H, H(8)); 7.83-7.89 (м, 4H, Phth); 8.17 (д, 1H, H(4), J=9.1 Гц); 8.20 (д, 1H, H(6), J=7.9 Гц); 8.28 (д, 1H, H(5), J=9.1 Гц); 8.36 (д, 1H, H(9), J=8.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 13.77 (Me); 21.50 (C<u>Me</u>$_2$); 26.36 (CH_2); 34.78 (CH_2N); 45.84 (CH_2N^+); 55.47 (C(1)); 113.11 (C(4)); 122.93 (C(5'), C(6')); 123.34 (C(9)); 127.14, 127.19 (C(8), C(9a)); 128.36 (C(7)); 129.59, 129.68 (C(6)); 130.63 (C(5)); 131.75 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 132.95 (C(5a)); 134.26 (2 C(4'), 2 C(7'); 136.85 (C(9b)); 138.38 (C(3a)); 168.05 (C(1'), C(3')); 196.92 (C(2)).

Найдено, %: C 62.71; H 5.25; N 5.59,

$C_{26}H_{25}ClN_2O_6$.

Вычислено, %: C 62.84; H 5.07; N 5.64.

Б. В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 248 мг (0.5 ммоля) перхлората 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,1,2-триметил-1H-бенз[e]индолия и 10 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь при перемешивании нагревают до кипения, добавляют 80 мкл (0.5 ммоля) триэтиламина и затем 66 мкл (0.059 г, 0.4 ммоля) триэтилортоформиата. Реакционную массу кипятят при перемешивании в течение 3 ч, выливают в 300 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, холодным этанолом, растворяют в этаноле при нагревании, профильтровывают, к фильтрату добавляют диэтиловый эфир и охлаждают до -10ºС. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром. Получают 142 мг (выход 63%) красителя в виде темно-фиолетового порошка, т.пл. 230ºС (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 2.03 (с, 12H, 2 C<u>Me</u>$_2$); 2.20 (м, 4H, 2 CH_2); 3.76 (т, 4H, 2 CH_2N, J=7.3 Гц); 4.40 (т, 4H, 2 CH_2N^+, J=6.6 Гц); 6.54 (д, 2H, 2H(α), J=13.3 Гц); 7.55 (м, 2H, 2H(7)); 7.70 (м, 2H, 2H(8)); 7.77-7.78 (м, 10H, 2 Phth, 2H(4)); 8.07 (д, 2H, 2H (6), J=8.3 Гц); 8.10 (д, 2H, 2 H(5), J=8.7 Гц); 8.29 (д, 2H, 2H(9), J=8.3 Гц); 8.50 (т, 1H, H(мезо), J=13.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 26.13 (2 CH_2); 26.94 (2 C<u>Me</u>$_2$); 35.00 (2 CH_2N); 41.66 (2 CH_2N^+); 50.53 (C(1)); 102.18 (2 C(α)); 111.58 (2 C(4)); 122.03 (2 C(9)); 122.82 (2 C(5'), 2 C(6')); 124.99 (C(7)); 127.22 (C(9a)); 127.80 (C(8)); 129.81 (C(6)); 130.37 (C(5)); 131.39 (C(5a)); 131.60 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 132.98 (C(9b)); 134.12 (2 C(4'), 2 C(7')); 139.34 (C(3a)); 148.41 (C(мезо)); 167.85 (2 C(1'), 2 C(3')); 175.17 (C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 332 (ε=19000), 552 (ε=66800), 588 (ε=96900).

Найдено, %: C 69.21; H 5.25; N 5.73.

$C_{53}H_{47}ClN_4O_8S_2 \times H_2O$.

Вычислено, %: C 69.08; H 5.36; N 6.08.

Пример 6. Иодид 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-{(1E,3E,5Z)-5-(3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-1,3-бензотиазол-2(3H)-илиден)пента-1,3-диен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия.

А. Бромид 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-метил-1,3-бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 2 (А) из 2-метилбензотиазола и 2-(3-бромбутил)изоиндол-1,3-диона с выходом 80% в виде желтого порошка, т.пл. 257ºС (с разложением).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.77-1.82 (м, 2H, C<u>H</u>$_2$CH$_2$N); 1.87-1.93 (м, 2H, CH_2); 3.20 (с, 3H, Me); 3.64 (т, 2H, CH_2N, J=6.8 Гц); 4.72 (м, 2H, CH_2N^+); 7.79 (м,

1H, H(6)); 7,82-7.90 (м, 5H, H(5), Phth); 8.35 (д, 1H, H(4), J=8.5 Гц); 8.42 (д, 1H, H(7), J=8.0 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 16.79 (Me); 25.02, 25.14 (CH_2CH_2); 36.83 (CH_2N); 48.70 (CH_2N^+); 116.79 (C(4)); 122.94 (C(5'), C(6')); 124.52 (C(7)); 128.01 (C(6)); 128.99 (C(7a)); 129.27 (C(5)); 131.55 (C(3a'), C(7a')); 134.32 (C(4'), C(7')); 140.74 (C(3a)); 167.96 (C(1'), C(3')); 177.27 (C(2)).

Найдено, %: C 55.75; H 4.45; N 6.46.

$C_{20}H_{19}BrN_2O_2S$.

Вычислено, %: C 55.69; H 4.44; N 6.49.

Б. В колбу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 430 мг (1 ммоль) бромида 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-метил-1,3-бензотиазолия, 118 мг (0.5 ммоля) иодида 2-амино-1-метилпиримидиния, 20 мл пиридина и при перемешивании нагревают до кипения. Затем в реакционную смесь добавляют 150 мкл (1 ммоль) триэтиламина и кипятят при перемешивании в течение 4 ч. Реакционную смесь упаривают в вакууме, к сухому остатку добавляют 50 мл этанола и 10 мл ацетона, полученную суспензию нагревают до кипения и добавляют раствор 200 мг (1.2 моля) иодида калия в этаноле. Смесь упаривают в вакууме вдвое, осадок отфильтровывают, промывают этанолом, смесью вода-этанол, затем диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 266 мг (выход 62%) красителя в виде синего порошка, т.пл. 215ºС (из этанола).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.77 (м, 8H, 2 CH_2CH_2); 3.64 (м, 4H, 2 CH_2N); 4.36 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.45 (т, 1H, H(мезо), J=13.1 Гц); 6.53 (д, 2H, 2H(α), J=13.1 Гц); 7.37 (м, 2H, 2H(6)); 7.53 (м, 2H, 2H(5)); 7.66-7.74 (м, 4H, 2H(4), 2H(β)); 7.81-7.87 (м, 8H, 2 Phth); 7.97 (д, 2H, 2H(7), J=7.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 24.57, 24.95 (2 CH_2CH_2); 36.90 (2 CH_2N); 45.51 (2 CH_2N^+); 100.32 (2 C(α)); 113.21 (2 C(4)); 120.83 (C(мезо)); 122.84 (2 C(7)); 122.93 (2 C(5'), 2 C(6')); 124.81 (2 C(6)); 125.14 (2 C(7a)); 127.82 (2 C(5)); 131.42 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.29 (2 C(4'), 2 C(7')); 141.16 (2 C(3a)); 150.21 (2 C(β)); 163.37 (2 C(2)); 167.95 (2 C(1'),2 C(3')).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 326 (ε=11900), 600 (плечо), 656 (ε=190600).

Найдено, %: C 59.64; H 4.39; N 6.338.

$C_{43}H_{37}IN_4O_4S_2$.

Вычислено, %: C 59.72; H 4.31; N 6.48.

Пример 7. Перхлорат 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-{(1E,3E,5Z)-5-(3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-1,3-бензотиазол-2(3H)-илиден)пента-1,3-диен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия.

А. Перхлорат 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-метил-1,3-бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 3 (А) из бромида 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-метил-1,3-бензотиазолия (пример 6 (А)) с выходом 94% в виде сероватых кристаллов, т.пл. 221-225ºС (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.77-1.82 (м, 2H, $C\underline{H}_2CH_2N$); 1.87-1.93 (м, 2H, $C\underline{H}_2CH_2N^+$); 3.20 (с, 3H, Me); 3.64 (т, 2H, CH_2N, J=6.8 Гц); 4.72 (м, 2H, CH_2N^+); 7.79 (м, 1H, H(6)); 7.83-7.90 (м, 5H, H(5), Phth); 8.35 (д, 1H, H(4), J=8.5 Гц); 8.42 (д, 1H,

H(7), J=8.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 16.75 (Me); 25.04, 25.14 (CH_2CH_2); 36.83 (CH_2N); 48.70 (CH_2N^+); 116.79 (C(4)); 122.94 (C(5'), C(6')); 124.50 (C(7)); 128.02 (C(6)); 128.99 (C(7a)); 129.27 (C(5)); 131.55 (C(3a'), C(7a')); 134.31 (C(4'), C(7')); 140.74 (C(3a)); 167.96 (C(1'), C(3')); 177.29 (C(2)).

Найдено, %: C 53.36; H 4.26; N 6.61.

$C_{20}H_{19}ClN_2O_6S$.

Вычислено, %: C 53.28; H 4.25; N 6.21.

Б. В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 180 мг (0.4 ммоля) перхлората 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)бутил]-2-метил-1,3-бензотиазолия, 48 мг (0.23 ммоля) перхлората 2-амино-1-метилпиримидиния, 10 мл пиридина и при перемешивании нагревают до кипения. Затем в реакционную смесь добавляют 56 мкл (41 мг, 0.4 ммоля) триэтиламина и кипятят при перемешивании в течение 2.5 ч. Реакционную смесь упаривают в вакууме, сухой остаток промывают этанолом (5×5 мл), горячим бензолом (5×15 мл), растворяют в ацетоне и профильтровывают. Фильтрат упаривают в вакууме, 3 раза промывают горячей смесью 20 мл воды и 20 мл этанола, затем диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 51 мг (выход 30%) красителя в виде синего порошка, т.пл. 220ºС.

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.76 (м, 8H, 2 CH_2CH_2); 3.64 (м, 4H, 2 CH_2N); 4.36 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.45 (т, 1H, H(мезо), J=13.1 Гц); 6.52 (д, 2H, 2H(α), J=13.1 Гц); 7.37 (м, 2H, 2H(6)); 7.54 (м, 2H, 2H(5)); 7.66-7.74 (м, 4H, 2H(4), 2H(β)); 7.79-7.89 (м, 8H, 2 Phth); 7.96 (м, 2H, 2H(7)).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 24.59, 24.98 (2 CH_2CH_2); 36.91 (2 CH_2N); 45.51 (2 CH_2N^+); 100.31 (2 C(α)); 113.26 (2 C(4)); 120.89 (C(мезо)); 122.89 (2 C(7)); 122.96 (2 C(5'), 2 C(6')); 124.85 (2 C(6)); 125.18 (2 C(7a)); 127.88 (2 C(5)); 131.48 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.32 (2 C(4'), 2 C(7')); 141.21 (2 C(3a)); 150.27 (2 C(β)); 163.44 (2 C(2)); 167.99 (2 C(1'), 2 C(3')).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 328 (ε=10300), 600 (плечо), 655 (ε=177000).

Найдено, %: C 61.79; H 4.38; N 6.59.

$C_{43}H_{37}ClN_4O_8S_2$.

Вычислено, %: C 61.68; H 4.45; N 6.69.

Пример 8. Перхлорат 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)бутил]-2-{(1E,3E,5E)-5-(1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)бутил]-3,3-диметил-1,3-дигидро-2Н-индол-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил}-3,3-диметил-3Н-индолия.

А. Бромид 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)бутил]-2,3,3-триметил-3Н-индолия.

В двугорлую колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой, краном для подачи аргона и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 490 мкл (480 мг, 3 ммоля) 2,3,3-триметил-3Н-индола, 560 мг (2 ммоля) 2-(4-бромбутил)изоиндол-1,3-диона и 5 мл сухого ацетонитрила. Реакционную смесь кипятят при перемешивании в атмосфере аргона в течение 18 ч и затем упаривают в вакууме. Сухой остаток растворяют в минимальном объеме этанола и выливают в 80 мл смеси диэтиловый эфир - бензол (75:1). Выпавший осадок отфильтровывают, промывают бензолом, диэтиловьм эфиром и высушивают на воздухе. Получают 610 мг (выход 67%) соли в виде желтоватых кристаллов, т.пл. 180ºС

(с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.53 (с, 6H, CMe_2); 1.77 (м, 2H, $C\underline{H}_2CH_2N$); 1.89 (м, 2H, $C\underline{H}_2CH_2N^+$); 2.82 (с, 3H, Me); 3.64 (т, 2H, CH_2N, J=6.6 Гц); 4.48 (т, 2H, $C\underline{H}_2N^+$, J=7.7 Гц); 7.58-7.62 (м, 2H, Ar); 7.82-7.88 (м, 5H, Ar); 7.96-8.00 (м, 1H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 14.01 (Me); 21.94 ($C\underline{Me}_2$); 24.48, 24.94 (CH_2CH_2); 36.79 (CH_2N); 47.13 (CH_2N^+); 54.09 (C(3)); 115.41 (C(7)); 122.93 (C(5'), C(6')); 123.39 (C(4)); 128.81 (C(5)); 129.30 (C(6)); 131.51 (C(3a'), C(7a')); 134.32 (C(4'), C(7')); 140.92 (C(3a)); 141.77 (C(7a)); 167.93 (C(1'), C(3')); 196.76 (C(2)).

Найдено, %: C 60.73; H 5.63; N 5.98.

$C_{23}H_{25}BrN_2O_2\times0.7H_2O$.

Вычислено, %: C 60.85; H 5.86; N 6.17.

Б. Перхлорат 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2,3,3-триметил-3H-индолия.

В колбе емкостью 10 мл растворяют 130 мг (0.3 ммоля) бромида 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2,3,3-триметил-3H-индолия в 2 мл этанола при нагревании и добавляют 40 мкл (0.4 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты. После охлаждения до 5ºС выпавшие кристаллы отфильтровывают, процедуру повторяют с добавлением 10 мкл (0.12 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты. Получают 120 мг (выход 85%) соли в виде желтоватых кристаллов, т.пл. 240-243ºС (с разложением; из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.53 (с, 6H, CMe_2); 1.77 (м, 2H, $C\underline{H}_2CH_2N$); 1.89 (м, 2H, $C\underline{H}_2CH_2N^+$); 2.82 (с, 3H, Me); 3.64 (т, 2H, CH_2N, J=6.6 Гц); 4.47 (т, 2H, CH_2N^+, J=7.7 Гц); 7.58-7.62 (м, 2H, Ar); 7.82-7.88 (м, 5H, Ar); 7.96-8.00 (м, 1H, Ar).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 13.87 (Me); 21.94 ($C\underline{Me}_2$); 24.49, 24.97 (CH_2CH_2); 36.80 (CH_2N); 47.08 (CH_2N^+); 54.10 (C(3)); 115.40 (C(7)); 122.96 (C(5'), C(6')); 123.41 (C(4)); 128.85 (C(5)); 129.33 (C(6)); 131.55 (C(3a'), C(7a')); 134.34 (C(4'), C(7')); 140.95 (C(3a)); 141.77 (C(7a)); 167.98 (C(1'), C(3')); 196.76 (C(2)).

Найдено, %: C 59.78; H 5.38; N 6.01.

$C_{23}H_{25}ClN_2O_6$.

Вычислено, %: C 59.94; H 5.47; N 6.08.

В. В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 450 мг (1 ммоль) перхлората 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2,3,3-триметил-3H-индолия, 140 г (0.65 ммоля) перхлората 2-амино-1-метилпиримидиния и 5 мл уксусного ангидрида. Затем в реакционную массу добавляют 14 мкл (10 мг, 1 ммоль) триэтиламина и кипятят при перемешивании в течение 2 ч. Реакционную смесь выливают в 600 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячей водой (10×2 мл), растворяют в минимальном объеме ацетона и выливают в 300 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 290 мг (выход 70%) красителя в виде темно-синего порошка, т.пл. 125-130ºС (из диэтилового эфира).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.68 (с, 12H, 2 CMe_2); 1.72 (м, 8H, 2 CH_2CH_2); 3.63 (м, 4H, 2 CH_2N); 4.13 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.28 (д, 2H, 2H(α), J=13.1 Гц); 6.57 (т, 1H, H(мезо), J=12.2 Гц); 7.23 (м, 2H, 2H(5)); 7.36-7.42 (м, 4H, 2H(6), 2H(7)); 7.60 (м, 2H, H(4)); 7.39-7.89 (м, 8H, 2 Phth); 8.25 (м, 2H, 2H(β)).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 24.06, 24.96 (2 CH_2CH_2); 26.98 (2

C<u>Me</u>$_2$); 36.87 (2 CH_2N); 42.78 (2 CH_2H^+); 48.73 (2 C(3)); 103.09 (2 C(α)); 110.96 (2 C(7)); 122.27 (2 C(4)); 122.89 (2 C(5'), 2 C(6')); 124.55 (C(мезо)); 125.43 (2 C(5)); 128.26 (2 C(6)); 131.39 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.25 (2 C(4'), 2 C(7')); 140.93 (2 C(3a)); 141.88 (2 C(7a)); 154.02 (2 C(β)); 167.91 (2 C(1'), 2 C(3')); 172.54 (2 C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 288 (ε=10100), 595 (плечо), 643 (ε=168500).

Найдено, %: C 65.55; H 5.65; N 6.95.

$C_{49}H_{49}ClN_4O_8 \times 2H_2O$.

Вычислено, %: C 65.87; H 5.98; N 6.27.

Пример 9. Перхлорат 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-{(1E,3E,5E,7Z)-7-(3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,3-бензотиазол-2(3H)-илиден)гепта-1,3,5-триен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия.

В колбе емкостью 20 мл смешивают 5 мл метанола, 42 мг (0.1 ммоля) бромида 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-метил-1,3-бензотиазолия из примера 2 (A) и 14 мг (0.05 ммоля) дианила глутаконового альдегида, затем добавляют раствор 10 мкл (8.6 мг, 0.1 ммоля) пиперидина в 0.5 мл метанола и оставляют при -10ºC на 2 сут. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, смесью вода - этанол (1:1), смесью этанол - диэтиловый эфир (1:10). Остаток растворяют в 500 мкл ДМСО, добавляют раствор 13 мг (0.11 ммоля) $NaClO_4$ в 500 мкл воды и затем 5 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 22 мг (выход 53%) красителя в виде темно-синего порошка, т.пл. 158-160ºC (с разложением; из воды).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 2.09 (м, 4H, 2 CH_2); 3.77 (м, 4H, 2 CH_2N); 4.40 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.30 (т, 1H, H(γ), J=12.5 Гц); 6.55 (д, 2H, 2H(α), J=13.1 Гц); 7.33-7.40 (м, 5H, 2H(6), H(мезо), 2H(β)); 7.50 (м, 2H, 2H(5)); 7.70 (м, 2H, 2H(4)); 7.82-7.88 (м, 8H, 2 Phth); 7.92 (м, 2H, 2H(7)).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 26.11 (2 CH_2); 35.01 (2 CH_2N); 43.83 (2 CH_2N^+); 101.44 (2 C(α)); 113.02 (2 C(4)); 122.91 (2 C(5'), 2 C(6'), 2 C(7a), 2 C(γ)); 124.83 (2 C(6)); 125.21 (2 C(7a)); 127.92 (2 C(5)); 131.73 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.24 (2 C(4'), 2 C(7')); 141.23 (2 C(3a)); 147.64 (2 C(β)); 152.02 (C(мезо)); 161.97 (2 C(2)); 167.98 (2 C(1'), 2 C(3')).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 364 (ε=19100), 700 (плечо), 764 (ε=203500).

Найдено, %: C 61.77; H 4.17; N 6.68.

$C_{45}H_{39}ClN_4O_8S_2$.

Вычислено, %: C 61.83; H 4.22; N 6.71.

Пример 10. Перхлорат 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-{(1E,3E,5E,7Z)-7-(3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-1,3-бензотиазол-2(3H)-илиден)гепта-1,3,5-триен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия.

Получен аналогично примеру 9 из бромида 3-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-метил-1,3-бензотиазолия (пример 6 (A)) и дианила глутаконового альдегида с выходом 63% в виде темно-синего порошка, т.пл. 165ºC (с разложением; из воды).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 1.77 (м, 8H, 2 CH_2CH_2); 3.65 (м, 4H, 2 CH_2N); 4.33 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.44 (м, 2H, 2H(γ)); 6.58 (д, 2H, 2H(α), J=13.1 Гц); 7.36-7.46 (м, 5H, 2H(6), H(мезо), 2H(β)); 7.54 (м, 2H, 2H(5)); 7.70 (м, 2H, 2H(4)); 7.82-7.88 (м, 8H, 2 Phth); 7.96 (м, 2H, 2H(7)).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 24.59, 24.98 (2 CH_2CH_2); 36.88 (2 CH_2N); 45.48 (2 CH_2N^+); 101.32 (2 C(α)); 113.04 (2 C(4)); 122.74, 122.68 (2 C(5'), 2 C(6'), 2 C(7a), 2 C(γ)); 124.69 (2 C(6)); 125.14 (2 C(7a)); 127.81 (2 C(5)); 131.44 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.25 (2 C(4'), 2 C(7')); 141.27 (2 C(3a)); 147.73 (2 C(β)); 151.89 (C(мезо)); 161.84 (2 C(2)); 167.89 (2 C(1'), 2 C(3')).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 363 (ε=15100), 690 (плечо), 763 (ε=181500).

Найдено, %: C 62.49; H 4.70; N 6.51.

$C_{45}H_{39}ClN_4O_8S_2$.

Вычислено, %: C 62.60; H 4.55; N 6.49.

Пример 11. Перхлорат 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-{(1E,3E,5E,7E)-7-(1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-3,3-диметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)гепта-1,3,5-триен-1-ил}-3,3-диметил-2H-индолия.

В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 180 мг (0.4 ммоля) перхлората 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2,3,3-триметил-3H-индолия из примера 8 (Б), 85 мг (0.3 ммоля) дианила глутаконового альдегида и 2.5 мл уксусного ангидрида. Реакционную смесь нагревают при премешивании до кипения, добавляют 56 мкл (40 мг, 0.4 ммоля) триэтиламина и кипятят при перемешивании в течение 1.5 ч. Затем реакционную смесь выливают в 150 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, растворяют в минимальном объеме этанола, добавляют 20 мкл (0.23 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты, упаривают в вакууме вдвое, добавляют 10 мл диэтилового эфира, выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 153 мг (выход 87%) красителя в виде темно-синего порошка, т.пл. 150-155ºС (из смеси этанол - диэтиловый эфир).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.68 (с, 12H, 2 CMe_2); 1.74 (м, 8H, 2 CH_2CH_2); 3.65 (м, 4H, 2 CH_2N); 4.10 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.38 (д, 2H, 2H(α), J=13.6 Гц); 6.52 (м, 2H, 2H(γ)); 7.22 (м, 2H, 2H(5)); 7.35-7.40 (м, 4H, 2H(6), 2H(7)); 7.57 (м. 2H, 2H(4)); 7.72 (т, 1H, H(мезо), J=12.5 Гц); 7.81-7.89 (м, 10H, 2 Phth, 2H((β)).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 24.14, 25.03 (2 CH_2CH_2); 27.05 (2 $C\underline{Me}_2$); 36.90(2 CH_2N); 42.90 (2 CH_2N^+); 48.49 (2 C(3)); 103.69 (2 C(α)); 110.57 (2 C(7)); 122.23 (2 C(4)); 122.88 (2 C(5'), 2 C(6')); 124.42 (C(5)); 125.22 (C(мезо)); 128.28 (2 C(6)); 131.41 (2 C(3a'), 2 C(7a')); 134.27 (2 C(4'), 2 C(7')); 140.78 (2 C(3a)); 141.98 (2 C(7a)); 151.13 (2 C(β)); 155.71 (2 C(γ)); 167.91 (2 C(1'), 2 C(3')); 171.13 (2 C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 291 (ε=10900), 690 (плечо), 748 (ε=202600).

Найдено, %: C 67.73; H 5.63; N 6.00.

$C_{51}H_{51}ClN_4O_8 \times H_2O$.

Вычислено, %: C 67.95; H 5.93; N 6.22.

Пример 12. Перхлорат 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-((1E,3E,5E,7E)-7-{3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,1-диметил-1,3-дигидро-2H-бенз[e]индол-2-илиден}гепта-1,3,5-триен-1-ил)-1,1-диметил-177-бенз[e]индолия.

В колбу емкостью 15 мл, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, помещают 69 мг (0.07 ммоля) перхлората 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-

изоиндол-2-ил)пропил]-1,1,2-триметил-1Н-бенз[е]индолия из примера 5 (А), 2 мл уксусного ангидрида и 10 мг (0.035 ммоля) дианила глутаконового ангидрида. Реакционную смесь нагревают при перемешивании на масляной бане до 80ºС, прибавляют 30 мкл (0.22 ммоля) триэтиламина и нагревают при перемешивании при 120ºС в течение 4 ч. Затем реакционную смесь выливают в 250 мл воды, осадок отфильтровывают, растворяют в 100 мл спирта, добавляют 10 мкл (0.12 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты, раствор упаривают в вакууме до объема 20 мл и добавляют 30 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 30 мг (выход 45%) красителя в виде темно-синего порошка, т.пл. 195-197ºС (с разложением; из смеси этанол - диэтиловый эфир).

Спектр ЯМР ^{1}Н (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.92 (с, 12Н, 2 CMe_2); 2.12 (м, 4Н, 2 CH_2); 3.75 (т, 4Н, 2 CH_2N, J=7.3 Гц); 4.34 (м, 4Н, 2 CH_2N^+); 6.40-6.46 (м, 4Н, 2Н(α), 2 Н(γ)); 7.49 (м, 2Н, 2Н(7)); 7.65 (м, 2Н, 2Н(8)); 7.76 (д, 2Н, 2Н(4), J=9.2 Гц); 7.81-7.86 (м, 9 Н, 2 Phth, Н(мезо),); 7.98 (т, 2Н, Н(β), J=13.4 Гц); 8.02-8.06 (м, 4Н, 2Н (6), 2Н(5)); 8.26 (д, 2Н, 2Н(9), J=9.2 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}С (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 26.17 (2 $\underline{C}H_2CH_2N$); 26.56 (2 $C\underline{Me}_2$); 34.93 (2 CH_2N); 41.23 (2 CH_2N^+); 50.32 (С(1)); 103.56 (2 С(α)); 111.32 (2 С(4)); 122.06 (2 С(9)); 122.85 (2 С(5'), 2 С(6')); 124.629 (С(7)); 125.42 (С(мезо)); 127.42 (С(9а)); 127.56 (С(8)); 129.74 (С(6)); 130.18 (С(5)); 131.09 (С(5а)); 131.61 (2 С(3а'), 2 С(7а')); 132.93 (С(9b)); 134.17 (2 С(4'), 2 С(7')); 139.60 (С(3а)); 150.11 (2 С((β)); 155.54 (2 С(γ)); 167.85 (2 С(1'), 2 С(3')); 172.37 (С(2)).

УФ-спектр (С=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 385 (ε=10500), 715 (плечо), 785 (ε=122500).

Найдено, %: С 70.81; Н 5.31; N 5.64.

$C_{57}H_{51}ClN_4O_8 \times 0.5H_2O$.

Вычислено, %: С 70.98; Н 5.43; N 5.82.

Пример 13. Триперхлорат 3-[6-аммониогексил]-2-{[3-[6-аммониогексил]-1,3-бензотиазол-2(3Н)-илиден]метил}-1,3-бензотиазол-3-ия.

В колбе емкостью 15 мл смешают 59 мг (0.07 ммоля) перхлората 3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-2-{[3-[6-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2Н-изоиндол-2-ил)гексил]-1,3-бензотиазол-2(3Н)-илиден]метил}-1,3-бензотиазолия из примера 1 (В) и 6 мл 38%-ного раствора метиламина в абс. этаноле. Реакционную смесь перемешивают в течение 2 ч при комнатной температуре, оставляют на ночь при 5ºС, затем раствор упаривают в вакууме, сухой остаток промывают горячим этилацетатом, растворяют в этаноле. К раствору добавляют 13 мкл (0.15 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты и охлаждают до - 10ºС. Осадок отфильтровывают, промывают этилацетатом, диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 24 мг (выход 44%) красителя в виде ярко-желтого порошка, т.пл. 142-143ºС (из этанола).

Спектр ЯМР ^{1}Н (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.35, 1.44, 1.49, 1.78 (м, по 4Н каждый, 8 CH_2); 2.75 (м, 4Н, 2 $C\underline{H}_2NH_3^+$); 4.65 (т, 4Н, CH_2N^+, J=7.0 Гц); 6.68 (с, 1Н, Н(мезо)); 7.53 (м, 2Н, 2Н(6)); 7.57 (уш.с, 6Н, 2 NH_3^+); 7.71 (м, 2Н, 2Н(5)); 7.90 (д, 2Н, 2Н(4), J=8.5 Гц); 8.24 (д, 2Н, 2Н(7), J=7.9 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}С (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 25.34, 25.41, 26.72, 27.63 (8 CH_2); 38.82 (2 CH_2N); 45.95 (2 CH_2N^+); 82.37 (С(мезо)); 113.70 (2 С(4)); 123.51 (2 С(7)); 124.79 (2

C(6)); 124.94 (2 C(7a)); 128.52 (2 C(5)); 140.11 (2 C(3a)); 161.61 (2 C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 264 (ε=8000), 405 (плечо), 426 (ε=66500).

Найдено, %: C 41.54; H 5.09; N 6.98.

$C_{27}H_{39}Cl_3N_4O_{12}S_2$.

Вычислено, %: C 41.46; H 5.03; N 7.16.

Пример 14. Триперхлорат 3-(3-аммониопропил)-2-{(1E,3Z)-3-(3-(3-аммониопропил)-1,3-бензотиазол-2(3H)-илиден)проп-1-ен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия.

В колбу емкостью 20 мл, снабженную обратным холодильником, хлоркальциевой трубкой и магнитной мешалкой с подогревом, помещают 170 мг (0.22 ммоля) перхлората 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-{(1E,3Z)-3-(3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,3-бензотиазол-2(3H)-илиден)проп-1-ен-1-ил]}-1,3-бензотиазолия из примера 3 (Б), 4 мл метанола, 10 мл дихлорметана и 210 мкл (220 мг, 4.4 ммоля) гидразин гидрата. Реакционную смесь перемешивают при 40ºC в течение 3 ч. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают горячим бензолом, горячим этанолом, водой, растворяют в 3 мл ДМСО, добавляют 100 мкл (1.15 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты и затем 20 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают небольшим количеством воды, смесью воды с этанолом, диэтиловым эфиром и высушивают на воздухе. Получают 27 мг (выход 17%) красителя в виде красно-фиолетовых кристаллов, т.пл. 230-231ºC (из воды).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 2.04 (м, 4H, 2 CH_2); 2.96 (м, 4H, 2 $CH_2NH_3^+$); 4.41 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.55 (д, 2H, 2H(α), J=12.7 Гц); 7.48 (м, 2H, 2H(6)); 7.63 (м, 2H, 2H(5)); 7.71 (уш.с, 6 H, 2 NH_3^+); 7.80-7.86 (м, 3H, H(мезо), 2H(4)).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºC): 25.37 (2 CH_2); 36.24 (2 $CH_2NH_3^+$); 43.36 (2 CH_2N^+); 98.52 (2 C(α)); 113.25 (2 C(4)); 123.13 (2 C(7)); 125.03 (2 C(6)); 125.37 (2 C(7a)); 128.04 (2 C(5)); 141.08 (2 C(3a)); 146.74 (C(мезо)); 164.95 (2 C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 297 (ε=9100), 525 (плечо), 558 (ε=78000).

Найдено, %: C 35.25; H 3.68; N 6.67.

$C_{23}H_{29}Cl_3N_4O_{12}S_2\times0.5HClO_4\times0.5C_2H_6OS$.

Вычислено, %: C 35.44; H 4.03; N 6.89.

Пример 15. Триперхлорат 1-(3-аммониопропил)-2-{(1E,3E)-3-[1-(3-аммониопропил)-3,3-диметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден]проп-1-ен-1-ил}-3,3-диметил-3H-индолия.

Способ 1. В колбе емкостью 10 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 68 мг (0.085 ммоля) перхлората 1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-{(1E,3E)-3-(1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-3,3-диметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)проп-1-ен-1-ил}-3,3-диметил-3H-индолия из примера 4 (Б), 1 мл метанола, 2.5 мл дихлорметана и 83 мкл (85 мг, 0.17 ммоля) гидразин гидрата. Реакционную смесь перемешивают при 40ºC в течение 6 ч. Выпавший белый осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают в вакууме, сухой остаток растворяют в 2 мл этанола, к раствору добавляют 180 мкл (2 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты. К полученной смеси добавляют 10 мл воды, выпавший осадок отфильтровывают, промывают смесью этанол-бензол (1:1) и повторно растворяют в 5 мл этанола. К раствору добавляют 10 мкл (0.12 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты и выливают в 25 мл воды, водный раствор упаривают в вакууме до выпадения осадка. Осадок

отфильтровывают, промывают водой и высушивают на воздухе. Получают 26 мг (выход 45%) красителя в виде темно-фиолетовых кристаллов с бронзовым блеском, т.пл. 261-265ºС (из воды).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.72 (с, 12H, 2 CMe_2); 2.03 (м, 4H, 2 CH_2); 2.92 (м, 4H, 2 $CH_2NH_3^+$); 4.20 (т, 4H, 2 CH_2N^+, J=6.8 Гц); 6.49 (д, 2H, 2H(α), J=13.5 Гц); 7.34 (т, 2H, 2H(5), J=7.3 Гц); 7.49 (т, 2H, 2H(6), J=8.0 Гц); 7.54 (д, 2H, 2H(7), J=8.0 Гц); 7.65-7.72 (м, 8H, 2H(4), 2 NH_3^+); 8.38 (т, 1H, H(мезо), J=13.5 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 25.15 (2 CH_2); 27.35 (2 C<u>Me</u>$_2$); 36.41 (2 $CH_2NH_3^+$); 40.99 (2 CH_2N^+); 48.95 (2 C(3)); 102.36 (2 C(α)); 111.33 (2 C(7)); 122.55 (2 C(4)); 125.38 (2 C(5)); 128.54 (2 C(5)); 140.54 (2 C(3a)); 141.65 (2 C(7a)); 150.17 (C(мезо)); 174.26 (2 C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·л$^{-1}$, ацетонитрил), нм: 279 (ε=14500), 516 (плечо), 546 (ε=106800).

Найдено %: C 44.76; H 5.79; N 7.14.

$C_{29}H_{41}Cl_3N_4O_{12}\times 2H_2O$.

Вычислено, %: C 44.65; H 5.81; N 7.18.

Способ 2. В колбе емкостью 10 мл смешивают 80 мг (0.1 ммоля) перхлората 1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-{(1E,3E)-3-(1-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-3,3-диметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)проп-1-ен-1-ил}-3,3-диметил-3H-индолия из примера 4 (Б), 4 мл 30%-ного раствора метиламина в абс. этаноле и оставляют на ночь при 20ºС. Затем реакционную смесь упаривают в вакууме, растворяют при нагревании в 3 мл этанола и добавляют 20 мкл (0.23 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты и упаривают в вакууме. Сухой остаток 4 раза промывают этилацетатом, перекристаллизовывают из смеси этанол - диэтиловый эфир. Получают 30 мг (выход 40%) красителя в виде темно-фиолетового порошка, т.пл. 225-226ºС (с разложением; из смеси этанол - диэтиловый эфир).

Найдено %: C 46.69; H 5.61; N 7.41.

$C_{29}H_{41}Cl_3N_4O_{12}$.

Вычислено, %: C 46.82; H 5.55; N 7.53.

Пример 16. Триперхлорат 3-(3-аммониопропил)-2-((1E,3E)-3-[3-(3-аммониопропил)-1,1-диметил-1,3-дигидро-2H-бенз[e]индол-2-илиден]проп-1-ен-1-ил)-1,1-диметил-1H-бенз[e]индолия.

В колбе емкостью 10 мл смешивают 90 мг (0.1 ммоля) перхлората 3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-2-((1E,3E)-3-{3-[3-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)пропил]-1,1-диметил-1,3-дигидро-2H-бенз[e]индол-2-илиден}проп-1-ен-1-ил)-1,1-диметил-1H-бенз[e]индолия из примера 5 (Б) и 8 мл 30%-ного раствора метиламина в абс. этаноле и оставляют на ночь при 5ºС. Затем реакционную смесь упаривают в вакууме, сухой остаток промывают этилацетатом, растворяют при нагревании в этаноле и добавляют 20 мкл (0.23 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают этилацетатом, перекристаллизовывают из смеси этанол-бензол. Получают 21 мг (выход 25%) красителя в виде темно-фиолетового порошка, т.пл. 274-275ºС (с разложением; из смеси этанол-бензол).

Спектр ЯМР ^{1}H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 2.04 (с, 12H, 2 CMe_2); 2.10 (м, 4H, 2 CH_2); 2.98 (м, 4H, 2 $CH_2NH_3^+$); 4.34 (т, 4H, 2 CH_2N^+, J=6.7 Гц); 6.55 (д, 2H, 2H(α), J=13.3 Гц); 7.57 (м, 2H, 2H(7)); 7.70-7.78 (м, 8H, 2H(8), 2 NH_3^+); 7.86 (д, 2H, 2H(4), J=9.2 Гц);

8.11 (д, 2H, 2H (6), J=8.3 Гц); 8.18 (д, 2H, 2H(5), J=9.2 Гц); 8.32 (д, 2H, 2H(9), J=8.3 Гц); 8.62 (т, 1H, H(мезо), J-13.3 Гц).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 26.19 (2 CH_2); 26.92 (2 C$\underline{Me}_2$): 36.30 (2 $CH_2NH_3^+$); 41.04 (2 CH_2N^+); 50.44 (C(1)); 101.63 (2 C(α)); 111.13 (2 C(4)); 121.79 (2 C(9)); 124.89 (C(7)); 127.12 (C(9a)); 127.65 (C(8)); 129.61 (C(6)); 130.17 (C(5)); 131.37 (C(5a)); 133.08 (C(9b)); 138.97 (C(3a)); 148.74 (C(мезо)); 175.52 (C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 330 (ε=17500), 551 (ε=64800), 587 (ε=90100).

Найдено, %: C 51.66; H 5.53; N 6.24.

$C_{45}H_{43}ClN_4O_8 \times H_2O$.

Вычислено, %: C 51.55; H 5.49; N 6.50.

Пример 17. Триперхлорат 1-(4-аммониобутил)-2-{(1E,3E,5E)-5-(1-[4-аммониобутил]-3,3-диметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил}-3,3-диметил-3H-индолия.

В колбе емкостью 20 мл, снабженной обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, смешивают 52 мг (0.06 ммоля) перхлората 1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-2-{(1E,3E,5E)-5-{1-[4-(1,3-диоксо-1,3-дигидро-2H-изоиндол-2-ил)бутил]-3,3-диметил-1,3-дигидро-2H-индол-2-илиден)пента-1,3-диен-1-ил}-3,3-диметил-3H-индолия из примера 8 (В), 2 мл метанола, 5 мл дихлорметана и 61 мкл (63 мг, 1.2 ммоля) гидразин гидрата. Реакционную смесь перемешивают при 40ºС в течение 6 ч. Выпавший белый осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают до минимального объема, добавляют 10 мл воды, оставляют на ночь при температуре 5ºС, затем раствор над осадком декантируют, процедуру повторяют, осадок высушивают на воздухе. Затем остаток растворяют в смеси 100 мкл (1.16 ммоля) 70%-ного раствора хлорной кислоты и 0.5 мл этанола, к раствору добавляют 50 мл диэтилового эфира. Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водным раствором $NaClO_4$, водой. Получают 17 мг (выход 37%) красителя в виде синего порошка, т.пл. >180ºС (из диэтилового эфира).

Спектр ЯМР ^1H (500 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 1.73 (с, 12H, 2 C$\underline{Me}_2$); 1.75-1.83 (м, 8H, 2 CH_2CH_2); 3.00 (м, 4H, 2 C$\underline{H}_2NH_3^+$); 4.07 (м, 4H, 2 CH_2N^+); 6.21 (уш.с, 6H, $2NH_3^+$); 6.25 (д, 2H, 2H(α), J=13.6 Гц); 6.59 (т, 1H, H(мезо), J=12.7 Гц); 7.27-7.32 (м, 4H, 2H(5), 2H(7)); 7.45 (м, 2H, 2H(6)); 7.53 (м, 2H, 2H(4)); 8.14 (м, 2H, 2 H(β)).

Спектр ЯМР ^{13}C (125 МГц, в ДМСО-d_6, 30ºС): 24.08, 24.29 (2 CH_2CH_2); 27.11 (2 C$\underline{Me}_2$): 38.56 (2 $CH_2NH_3^+$); 42.76 (2 CH_2N^+); 48.91 (2 C(3)); 103.15 (2 C(α)); 1101.14 (2 C(7)); 122.46 (2 C(4)); 124.76 (2 C(5)); 125.43 (C(мезо)); 128.37 (2 C(6)); 141.06 (2 C(3a)); 141.93 (2 C(7a)); 154.17 (2 C(β)); 172.81 (2 C(2)).

УФ-спектр (C=1×10^{-5} моль·$л^{-1}$, ацетонитрил), нм: 287 (ε=4900), 595 (плечо), 641 (ε=123800).

Найдено, %: C 46.92; H 5.94; N 7.14.

$C_{33}H_{47}Cl_3N_4O_{12} \times 2.5H_2O$.

Вычислено, %: C 47.01; H 6.22; N 6.65.

Остальные красители были получены способами, аналогичными примерам 1-17.

Были исследованы спектрально-люминесцентные свойства полученных цианиновых красителей в ацетонитриле при 296 K. Полученные красители имеют интенсивные узкие спектральные полосы поглощения в видимой области 426-656 нм (моно- три- и пентаметинцианины) и ближней ИК области 743-785 нм (гептаметинцианины), молярные коэффициенты экстинкции в максимумах длинноволновых полос

поглощения составляют 78000-200000 л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$.

В таблице 1 представлены спектральные характеристики красителей общей формулы (I).

Таблица 1

Абсорбционные и люминесцентные характеристики цианиновых красителей общей формулы (I) в ацетонитриле.

Соединение	Поглощение		Люминесценция
	λ_{max}, нм [а)]	$\varepsilon\times10^{-4}$, л·моль$^{-1}$·см$^{-1}$ [б)]	$\lambda^{fl}{}_{max}$, нм [в)]
Пример 1	426	6.62	475
Пример 2	560	10.36	582
Пример 3	559	12.83	584
Пример 4	548	13.03	572
Пример 5	552	6.68	612
Пример 6	656	19.06	686
Пример 7	655	17.70	685
Пример 8	643	16.85	671
Пример 9	641	12.38	668
Пример 10	763	18.15	801
Пример 11	748	20.26	789
Пример 12	785	12.25	820
Пример 13	426	6.65	477
Пример 14	558	7.80	580
Пример 15	546	10.68	569
Пример 16	551	6.48	611
Пример 17	764	20.35	803

[а)] λ_{max} - положение максимума длинноволновой полосы поглощения.

[б)] Молярный коэффициент поглощения при λ_{max} длинноволновой полосы.

[в)] Положение максимума в спектре люминесценции.

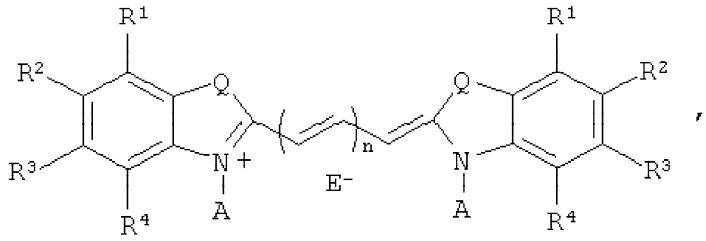
Удлинение полиметиновой цепи, соединяющей гетероциклические остатки, на одну двойную связь в красителях формулы (I) вызывает батохромный сдвиг λ_{max} поглощения и λ_{max} люминесценции приблизительно на 100 нм. В качестве примера (фиг.1) представлены спектры люминесценции моно-, три-, пента- и гептаметиновых красителей ряда бензотиазола (примеры 1, 3, 7, 9).

Полученные цианиновые красители растворимы в воде, устойчивы, имеют структуру, способную к дальнейшей химической модификации, люминесцируют в широком диапазоне спектра при 475-820 нм.

Таким образом, получен новый тип цианиновых красителей общей формулы (I), с терминальными азотсодержащими группами в N-заместителях гетероциклических остатков. Установлено их строение и обнаружена их способность к интенсивной люминесценции в видимой и ближней инфракрасной областях спектра, что позволяет их использовать в качестве люминофоров, например в люминесцентных сенсорах, для люминесцентного маркирования биомолекул и др. Разработан также способ получения заявляемых соединений высокой степени чистоты и с хорошими выходами (до 93%).

Формула изобретения

1. Симметричные цианиновые красители с терминальными азотсодержащими группами в N-заместителях гетероциклических остатков общей формулы (I):



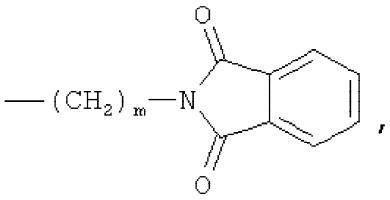
I

в которой Q - атом серы, группа CMe_2;

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

n=0-3;

A - $(CH_2)_mNH_3{}^+E^-$ или фталимидоалкильная группа формулы (II)



II

где m=2-6;

E в формуле (I) и в A=Br, I, ClO_4, PF_6, BF_4, TsO, $MeSO_3$, CF_3SO_3 $MeOSO_3$, при этом E в формуле (I) и в A могут быть одинаковыми или разными.

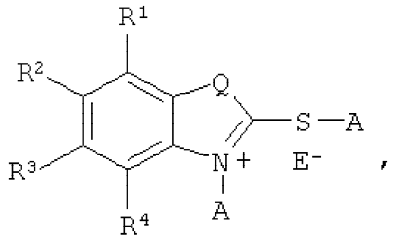
2. Способ получения симметричных цианиновых красителей формулы (I) по п.1, характеризующийся тем, что четвертичную соль 2-метилпроизводного гетероциклического основания общей формулы (III):



III

в которой R^1-R^4, Q и E являются такими, как определено выше для формулы (I), A - фталимидоалкильная группа формулы (II), при этом E в формуле (III) и в формуле (I) могут быть одинаковыми или разными,

подвергают взаимодействию с электрофильным реагентом, являющимся донором центральных фрагментов полиметиновой цепи, выбранным из группы, включающей четвертичную соль 2-тиопроизводного гетероциклического основания формулы (IV):

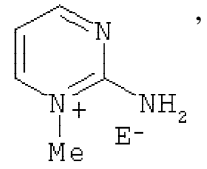


IV

в которой R^1-R^4 и E являются такими, как определено выше для формулы (I), при этом A - фталимидоалкильная группа формулы (II), E в формуле (IV) может совпадать с E в формуле (III) или с E в формуле (I), или с тем и другим;

триэтилортоформиат,

четвертичную соль 2-амино-1-метилпиримидиния формулы (V), при этом E в формуле (V) может совпадать с E в формуле (III) или с E в формуле (I), или с тем и другим;

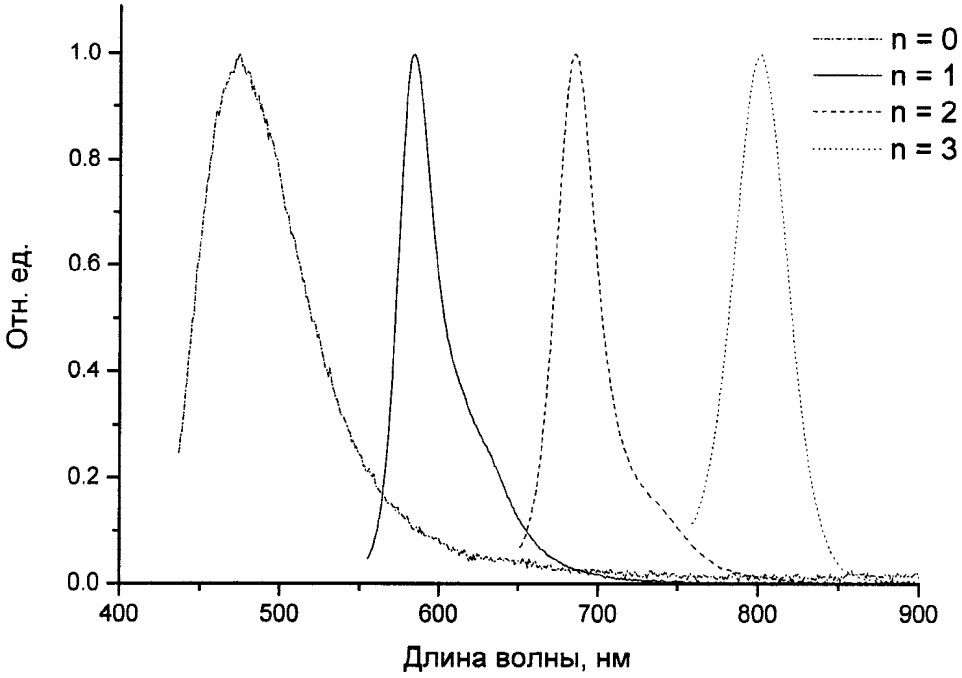


V

гидрохлорид дианила глутаконового альдегида,

в среде органического растворителя, выбранного из группы, включающей этиловый спирт, метиловый спирт, уксусный ангидрид, в присутствии органического основания, такого как пиридин, пиперидин, пирролидин, триэтиламин, при температуре (-10)-140°C.

3. Способ получения симметричных цианиновых красителей формулы (I) по п.1, характеризующийся тем, что краситель формулы (I), в которой A - фталимидоалкильная группа формулы (II), обрабатывают гидразин гидратом или первичным амином R^5NH_2, где R^5 - низший алкил, в среде органического растворителя, выбранного из группы, включающей этиловый спирт, метиловый спирт, дихлорметан, при температуре 5-40°C с последующей обработкой реакционной смеси кислотой.



Нормированные спектры люминесценции цианиновых красителей ряда бензотиазола (примеры 1,3,7,9) в ацетонитриле ($C = 10^{-5}$ моль·л$^{-1}$).

Фиг. 1