



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011105260/04, 15.02.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
15.02.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 15.02.2011

(45) Опубликовано: 27.08.2012 Бюл. № 24

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
поиске: WO 2007/003944 A2, 11.01.2007. CN  
101877376 A, 03.11.2010. RU 2368641 C2,  
27.09.2009.

Адрес для переписки:

199004, Санкт-Петербург, В.О. Большой пр.,  
31, ИВС РАН, Е.Ф.Панарину

(72) Автор(ы):

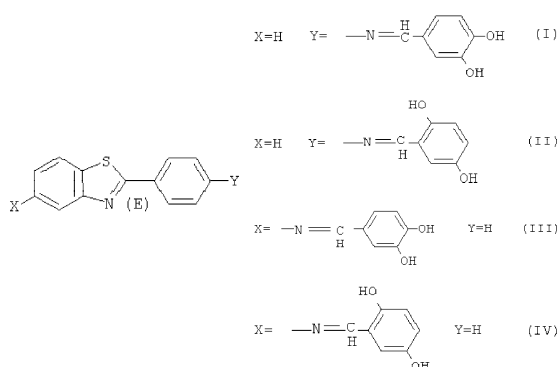
Рудая Людмила Ивановна (RU),  
Паутов Владимир Дмитриевич (RU),  
Шаманин Валерий Владимирович (RU),  
Никифорова Юлия Николаевна (RU),  
Черниенко Алеся Витальевна (RU),  
Большаков Максим Николаевич (RU),  
Рамш Станислав Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Учреждение Российской Академии наук  
Институт высокомолекулярных соединений  
РАН (RU),  
Государственное образовательное  
учреждение высшего профессионального  
образования Санкт-Петербургский  
государственный технологический институт  
(Технический университет) (RU)

## (54) ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ АЗОМЕТИНЫ БЕНЗОТИАЗОЛЬНОГО РЯДА

(57) Реферат:

Изобретение относится к соединениям  
общей формулы:Технический результат - новые  
люминесцентные азометины, используемые в  
качестве мономеров для синтеза  
люминесцентных жестко-гибких  
сополиэфиров, а также в качестве  
люминесцентных меток для различных  
материалов. 4 з.п. ф-лы, 1 табл., 8 пр.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2011105260/04, 15.02.2011**(24) Effective date for property rights:  
**15.02.2011**

Priority:

(22) Date of filing: **15.02.2011**(45) Date of publication: **27.08.2012 Bull. 24**

Mail address:

**199004, Sankt-Peterburg, V.O. Bol'shoj pr., 31,  
IVS RAN, E.F.Panarinu**

(72) Inventor(s):

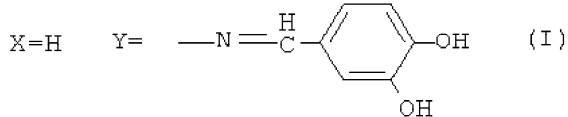
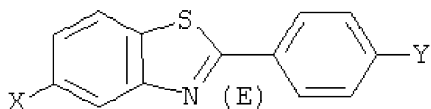
**Rudaja Ljudmila Ivanovna (RU),  
Pautov Vladimir Dmitrievich (RU),  
Shamanin Valerij Vladimirovich (RU),  
Nikiforova Julija Nikolaevna (RU),  
Chernienko Alesja Vital'evna (RU),  
Bol'shakov Maksim Nikolaevich (RU),  
Ramsh Stanislav Mikhajlovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

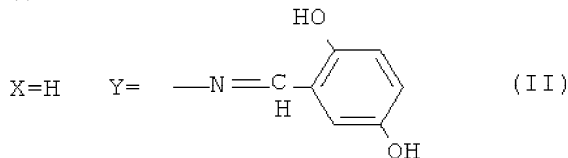
**Uchrezhdenie Rossijskoj Akademii nauk Institut  
vysokomolekuljarnykh soedinenij RAN (RU),  
Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie  
vysshego professional'nogo obrazovanija Sankt-  
Peterburgskij gosudarstvennyj tekhnologicheskij  
institut (Tekhnicheskij universitet) (RU)**(54) **LUMINESCENT AZOMETHINES OF BENZOTHAZOLE FAMILY**

(57) Abstract:

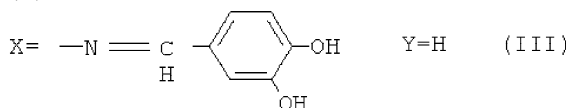
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to compounds of  
general formula

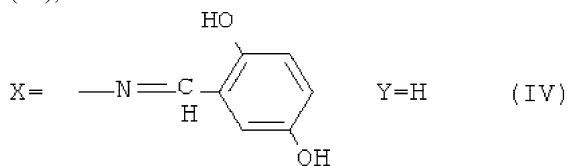
(I),



(II),



(III),



(IV).

EFFECT: novel luminescent azomethines used as  
monomers for synthesis of luminescent hard-flexible  
copolyesters, as well as luminescent labels for  
different materials.

5 cl, 1 tbl, 8 ex

Изобретение относится к получению азометинов - производных аминов 2-фенилбензотиазола и дигидроксибензальдегидов, которые обладают интенсивной люминесценцией при  $\lambda$  418-420 нм при возбуждении светом с длиной волны  $\lambda$  339-365 нм.

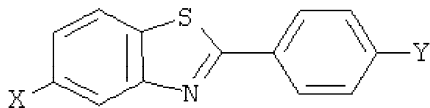
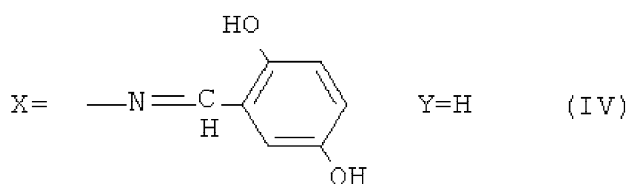
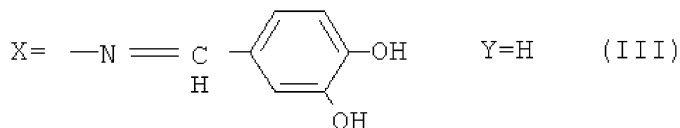
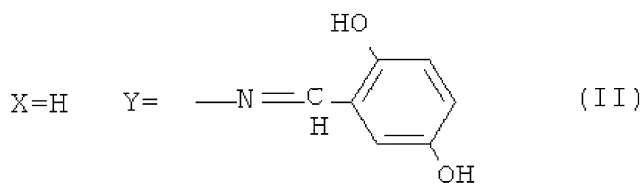
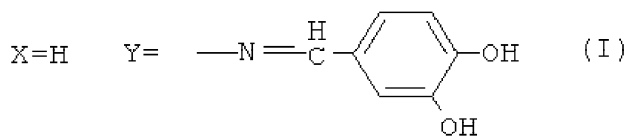
5 Полученные соединения могут быть использованы в качестве мономеров для синтеза люминесцентных жестко-гибких сополиэфиров. Интенсивная люминесценция, проявляемая ими, позволяет вводить эти момеры наряду с нелюминесцирующими бис-фенолами при проведении поликонденсации с дихлорангидридами дикислот в  
10 малых количествах, таких, чтобы полимер содержал не более 1-ного молекулярного звена с бензотиазольным фрагментом на 200-300 молекулярных звеньев, не содержащих гетероароматический фрагмент.

Образование азометиновых соединений, или оснований Шиффа, зависит от  
15 активности исходных реагентов, т.е. от основности аминогрупп (нуклеофильности) в аминах и активности альдегидной группы. В случае если активность обоих компонентов достаточно высока, реакция образования азометинов протекает легко в одном из органических растворителей, в нейтральной или даже в слабощелочной среде [Вейгандт-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. / Под ред.  
20 Суворова Н.Н. М.: Химия, 1968. 944 с.]. Известен широкий ряд азометинов на основе первичных ароматических аминов, не содержащих гетероцикл, и замещенных бензальдегидов. При использовании в качестве аминной компоненты малоосновного амина реакцию активируют за счет повышенной температуры, и процесс проводят в высококипящих растворителях - м-крезоле, п-хлорфеноле или в неполярных  
25 растворителях - толуоле, бензоле, ксилоле с азеотропной отгонкой образующейся воды [Imine Oligomers and Polymers / M.Grigogas, C.O.Catanescu // J. of Macromol. Science. Part C: Polymer Reviews. - 2004. - V. C44, №2. - P.131-173]. Такие азометины не обладают люминесцентными свойствами.

30 Известны новые электропроводящие кремнийсодержащие полисалицилиденазометины на основе салицилового альдегида и ароматических ди- и тетрааминов [Синтез и спектральные характеристики кремнийсодержащих полисалицилиденазометинов на основе ароматических ди- и тетрааминов /  
Н.М.Геллер, А.Г.Иванов, Л.Б.Надеждина, В.В.Шаманин. Журн. прикл. химии. - 2008. -  
35 Т.81. №8. - С. 521-530]. Эти соединения обладают электропроводящими свойствами, но и у них отсутствует люминесценция.

Технической задачей и положительным результатом заявляемого изобретения является синтез новых гетероароматических бензотиазолсодержащих азометинов,  
40 которые обладают рядом полезных свойств: интенсивной люминесценцией, содержат две функциональные гидроксигруппы, за счет которых могут использоваться для получения люминесцирующих полимеров, а также в качестве люминесцентных меток для различных материалов.

45 Сущностью и основными отличительными признаками заявляемого изобретения является то, что осуществлен синтез серии новых люминесцентных азометинов на основе аминов 2-фенилбензотиазола, содержащих аминогруппы как в бензотиазольном, так и в фенильном фрагменте молекулы, и 2,5- и 3,4-дигидроксибензальдегидов в алифатических спиртах - метиловом, этиловом,  
50 изопропиловом в присутствии кислотного катализатора. При этом люминесцентные азометины содержат вещество общей формулы:



Соединения (I-IV) получали реакцией конденсации аминов 2-фенилбензотиазола - (5-амино-2-фенилбензотиазола, 2-(4-аминофенилбензотиазола)) и 3,4- и 2,5-дигидроксibenзальдегидов в полярном растворителе (метиловый, этиловый, изопропиловый спирты) в присутствии кислотных катализаторов (соляной, дихлоруксусной, муравьиной кислоты), причем мольное соотношение амина 2-фенилбензотиазола и дигидроксibenзальдегида выбирают в пределах от 1.1:1 до 1:1.1.

Кислотными катализаторами в этой реакции являются соляная, дихлоруксусная, муравьиная кислоты. Температура реакции от 20 до 60°C, при этом для получения соответствующего азометина выбирают следующее соотношение указанных компонентов, мас. %: амин-2 фенилбензотиазола - 1.62-1.78; дигидроксизамещенный бензальдегид 1.09-1.0; кислотный катализатор 0.03-0.06; полярный растворитель - остальное.

Использование метилового, этилового и изопропилового спирта в качестве растворителя, кислотных катализаторов, проведение реакции конденсации при 20-60°C позволило получить новые азометины с выходом 75-90%, а использование в качестве реагента бензотиазолсодержащих аминов придало им люминесцентные свойства.

Примеры 1-8 иллюстрируют получение соединений (I-IV) при варьировании мольного соотношения амина 2-фенилбензотиазола и дигидроксibenзальдегида в пределах от 1.1:1 до 1:1.1.

Пример 1. Получение соединения (I) осуществляли при мольном соотношении 3,4-дигидроксibenзальдегид:2-(4-аминофенил)бензотиазол - 1:1.1, при этом раствор 1.0 г (7.2 ммоль) 3,4-дигидроксibenзальдегида в 40 мл метанола с добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.78 г (7.92 ммоль) 2-(4-аминофенил)бензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали, сушили. Выход 2.0 г (80%) вещества (I), которое кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно  $R_f$  0.71 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл.

194-195°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>): 1618.67 (-CH=N-) азометиновой группы.

Пример 2. Получение соединения (I) осуществляли при мольном соотношении 3,4-дигидроксибензальдегид : 2-(4-аминофенил)бензотиазол - 1.1:1.0, при этом  
5 раствор 1.09 г (7.92 ммоль) 3,4-дигидроксибензальдегида в 40 мл метанола с добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.62 г (7.2 ммоль) 2-(4-аминофенил)бензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали, сушили. Выход 2.0 г (80%) вещества (I), которое  
10 кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно R<sub>f</sub> 0.71 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл. 194-195°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>):1618.67 (-CH=N-) азометиновой группы.

Пример 3. Получение соединения (II) осуществляли при мольном соотношении 2,5-дигидроксибензальдегида и 2-(4-аминофенил)бензотиазола 1.0:1.1, при этом  
15 раствор 1.0 г (7.2 ммоль) 2,5-дигидроксибензальдегида в 40 мл метанола с добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.78 г (7.92 ммоль) 2-(4-аминофенил)бензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали, сушили. Выход 1.58 г (63%) вещества (II), которое  
20 кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно R<sub>f</sub> 0.86 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл. 237-240°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>):1621.06 (-CH=N-) азометиновой группы.

Пример 4. Получение соединения (II) осуществляли при мольном соотношении 2,5-дигидроксибензальдегида и 2-(4-аминофенил)бензотиазола 1.1:1.0, при этом  
30 раствор 1.09 г (7.92 ммоль) 2,5-дигидроксибензальдегида в 40 мл метанола с добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.62 г (7.2 ммоль) 2-(4-аминофенил)бензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали, сушили. Выход 2.0 г (63%) вещества (II), которое  
35 кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно R<sub>f</sub> 0.86 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл. 237-240°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>):1621.06 (-CH=N-) азометиновой группы.

Пример 5. Получение соединения (III) осуществляли при мольном соотношении 3,4-дигидроксибензальдегида и 5-амино-2-фенилбензотиазола 1.0:1.1, при этом раствор 1.0  
40 г (7.2 ммоль) 3,4-дигидроксибензальдегида в 40 мл метанола с добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.78 г (7.92 ммоль) 5-амино-2-фенилбензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали,  
45 сушили. Выход 2.0 г (80%) вещества (III), которое кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно R<sub>f</sub> 0.84 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл. 230°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>):1618.67 (-CH=N-) азометиновой группы.

Пример 6. Получение соединения (III) осуществляли при мольном соотношении 3,4-дигидроксибензальдегида и 5-амино-2-фенилбензотиазола 1.1:1.0, при этом  
50 раствор 1.09 г (7.92 ммоль) 3,4-дигидроксибензальдегида в 40 мл метанола с

добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.62 г (7.2 ммоль) 5-амино-2-фенилбензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали, сушили. Выход 2.0 г (80%) вещества (III), которое кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно  $R_f$  0.84 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл. 230°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>):1618.67 (-CH=N-) азометиновой группы.

Пример 7. Получение соединения (IV) осуществляли при мольном соотношении 2,5-дигидроксибензальдегида и 5-амино-2-фенилбензотиазола 1.0:1.1, при этом раствор 1.0 г (7.2 ммоль) 2,5-дигидроксибензальдегида в 40 мл метанола с добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.78 г (7.92 ммоль) 5-амино-2-фенилбензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали, сушили. Выход 2.08 г (83%) вещества (IV), которое кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно  $R_f$  0.84 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл. 228-230°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>):1618.17 (-CH=N-) азометиновой группы.

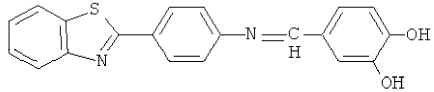
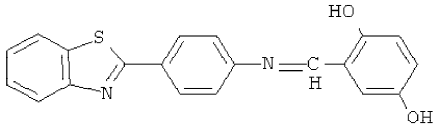
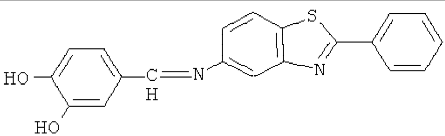
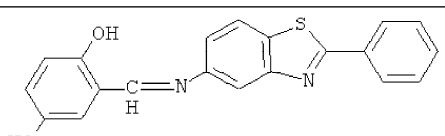
Пример 8. Получение соединения (IV) осуществляли при мольном соотношении 2,5-дигидроксибензальдегида и 5-амино-2-фенилбензотиазола 1.1:1.0, при этом раствор 1.09 г (7.92 ммоль) 2,5-дигидроксибензальдегида в 40 мл метанола с добавлением 0.02 мл раствора концентрированной соляной кислоты прикапывали к раствору 1.62 г (7.2 ммоль) 5-амино-2-фенилбензотиазола в 90 мл метанола. В течение 5 ч реакционную массу перемешивали при 50°C. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали, сушили. Выход 2.08 г (83%) вещества (IV), которое кристаллизовали из изопропанола. Чистота полученного продукта подтверждена данными ТСХ: одно пятно  $R_f$  0.84 (адсорбент - Sorbfil, элюент - толуол : этилацетат - 1:1, растворитель - ДМФА), т. пл. 228-230°C. ИК спектр, (KBr,  $\nu$  см<sup>-1</sup>):1618.17 (-CH=N-) азометиновой группы.

В условиях примеров 1-8 исследовали регламент получения соединений I-IV при дозировке компонентов за обоими указанными пределами их количеств (мас.%). При этом наблюдалось значительное уменьшение выхода и понижение качества получаемых соединений за счет остающихся исходных компонентов. Это требовало длительной и тщательной очистки азометинов, что в конечном итоге резко понижало их выход, а остающиеся примеси приводили к тушению люминесценции.

Варьирование природы кислотного катализатора, в частности использование менее слабых органических кислот: уксусной, замещенных бензойных кислот, показало, что именно предлагаемые в заявке соляная, дихлоруксусная, муравьиная кислоты приводили к наилучшим результатам по чистоте и качеству получаемого люминесцентного азометина. Полученные данные свидетельствуют о правильности и точности выбора соотношений компонентов и условий проведения реакции при получении заявляемых соединений. Все заявляемые соединения обладают интенсивной люминесценцией при возбуждении светом с  $\lambda$  339-344 нм. В таблице приведены люминесцентные характеристики полученных азометинов.

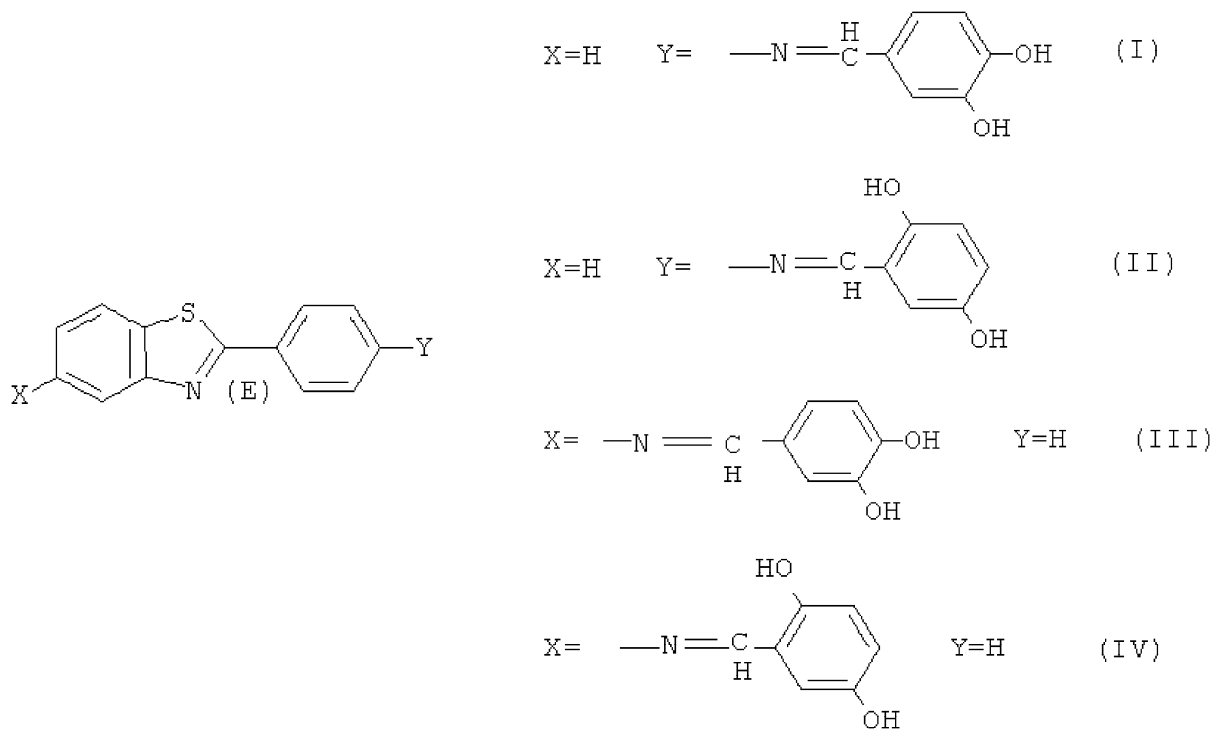
Таким образом, заявлены новые люминесцентные азометины - производные аминов 2-фенилбензотиазола и дигидроксибензальдегидов, которые могут быть использованы в качестве мономеров для получения самоорганизующихся люминесцентных полимеров, люминесцентных меток для различных органических

КОМПОЗИТОВ.

Таблица			
№ соединения	Формула соединения	$\lambda$ возбуждения, нм	$\lambda$ люминесценции, нм
I		345	421
II		345	418
III		345	412
IV		365	430

Формула изобретения

1. Люминесцентные азометины бензотиазольного ряда, содержащие вещество общей формулы,



получаемые реакцией конденсации аминов 2-фенилбензотиазола и дигидроксibenзальдегидов в полярном растворителе в присутствии кислотных

катализаторов.

2. Люминесцентные азометины бензотиазольного ряда по п.1, отличающиеся тем, что в качестве полярного растворителя используют метиловый, этиловый, изопропиловый спирты, при этом в качестве дигидроксибензальдегидов используют 2,5-дигидроксибензальдегид и 3,4-дигидроксибензальдегид.

3. Люминесцентные азометины бензотиазольного ряда по п.1, отличающиеся тем, что в качестве кислотного катализатора используют соляную, дихлоруксусную, муравьиную кислоты.

4. Люминесцентные азометины бензотиазольного ряда по п.1, отличающиеся тем, что мольное соотношение амина 2-фенилбензотиазола и дигидроксибензальдегида выбирают в пределах от 1.1:1 до 1:1.1

5. Люминесцентные азометины бензотиазольного ряда по п.1, отличающиеся тем, что температуру реакционной массы поддерживают в пределах от 20 до 60°C, при этом для получения соответствующего азометина выбирают следующее соотношение указанных компонентов, мас. %:

амин-2 фенилбензотиазола	1,62-1,78
дигидроксизамещенный бензальдегид	1,09-1,0
кислотный катализатор	0,03-0,06
полярный растворитель	остальное