

ПОЛІМЕТИЛЕНОВІ БАРВНИКИ З 2-МЕТИЛІНДОЛО(3,2-В)-ТІАЗОЛО(5,4-D)ХІНОКСАЛІНІВ, ЩО МАЮТЬ ЗАМІСНИКИ У АТОМА АЗОТУ ІНДОЛЬНОГО КІЛЬЦЯ

С. І. Шульга, О. С. Шульга

*Національний університет харчових технологій,
вул. Володимирська 68, Київ 01601, Україна
E-mail: shulgasi2015@gmail.com*

Конденсацією ізатину N-метилізатину, N-етилу, N-пропілу, N-бутилу, N-фенілу, N-бензоїлу і 5-нітроізатину з 2-метил 5,6-діамінобензтіазолом отримано 2-метил-індоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксаліни із заміщеним атомом азоту в індольному кільці. Під час нагрівання їх з алкілтозілатами утворюються четвертинні солі, з яких синтезовано різні ціанінові барвники: стирили, монометинціаніни, несиметричні карбоціаніни. Визначено і проаналізовано максимуми поглинання кожного барвника та наведено результати елементного аналізу по Карбону, Гідрогену та Сульфурі. Встановлено вплив замісників у нітрогену індольного кільця на максимуми поглинання синтезованих барвників. Під час переходу від метилу до етилу і далі до пропілу, бутилу, фенілу і бензоїлу спостерігаємо батохромний зсув максимуму поглинання барвника на декілька нанометрів (для стиролів 2–6 нм, для монометинціанінів 1–10 нм і несиметричних карбоціанінів 2–7 нм) наступного барвника порівняно з попереднім. Найбільший вплив батохромного зсуву максимумів поглинання барвників (до 7 нм) належить N-замісникам у індольного кільця фенілу, бензоїлу та нітрогрупі. Максимуми поглинання отриманих ціанінових барвників у кислому середовищі проявляють сильне батохромне зміщення (до 93 нм) порівняно з нейтральними розчинами, що можна пояснити збільшенням ланцюга кон'югації за рахунок протонування одного з атомів нітрогену феназинового циклу. З аналізу максимумів поглинання барвників видно, що найбільше батохромне зміщення дають N-феніл, N-бензоїл та нітрогрупа в 5-положенні індольного циклу. Так, за наявності фенілу і бензоїлу в індольному циклі максимуми поглинання становлять 456 і 460 нм, відповідно, проти незаміщеного атома Нітрогену в індольному кільці 440 нм.

Ключові слова: 2-метиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін, діамінобензтіазол, ізатин, поліметинові барвники.

ВСТУП. Поліметинові барвники – це іонні сполуки із забарвленим катіоном, у якому двоє гетероциклічних ядер зв'язані поліметиленовим ланцюгом у єдину хромофорну π -систему. Залежно від довжини поліметинового ланцюга, що зв'язує гетероциклічні залишки, барвники поділяють на монометинціаніни, або ціаніни, триметилціаніни, або дикарбоціаніни і т. і. Ціанінові барвники забарвлені від жовтого до зеленого. Вони відрізняються яскравим і чистим кольором, але не стійкі до дії лугів, мінеральних кислот і світла. Структурні зміни в ядрах та ланцюзі призводять до зміни кольору [1]. Поліметинові барвники застосовують у медицині та в біології як оптичні індикатори, у виробництві фотографічних товарів та інших галузях техніки, які використовують сенсibilізуючі властивості цих барвників [2–8].

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Раніше ми шляхом конденса-

ції ізатину та його N-алкільних похідних з 2-метил-4,5-діамінобензтіазолом синтезували багатоядерні гетероциклічні основи, до складу яких входили тіазольний, хіноксаліновий і індольний цикли, з яких і було отримано ціанінові барвники [9]. У цій роботі наведено результати конденсації ізатину, N-метилу, N-етилу, N-пропілу, N-бутилу, N-фенілу, N-бензоїлу і 5-нітроізатину з 2-метил-5,6-діамінобензтіазолом. У результаті реакції в одну стадію отримано похідні 2-метиліндоло(3,2-b)тіазоло(5-4-d)хіноксаліну з N-замісниками у індольного кільця. N-Алкілізатини, N-фенілізатин, N-бензоїлізатин і 5-нітроізатин синтезували за відомими методиками [10]. 2-Метил-5,6-діамінобензтіазол синтезували за [11, 12]. Конденсація ізатину, N-алкілізатинів, N-фенілізатину, N-бензоїлізатину і 5-нітроізатину з 2-метил-5,6-діамінобензтіазолом проходила за схемою наведеною на рис. 1.

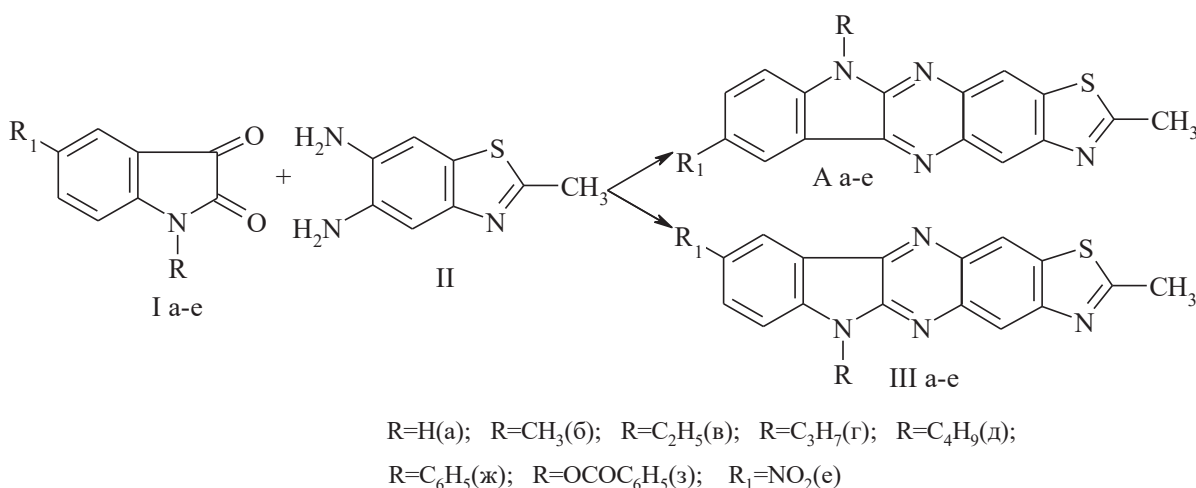


Рис 1. Схема синтезу 2-метиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалінів
Figure 1. The 2-methylindolo(3,2-b)thiazolo(5,4-d)quinoxalines synthesis scheme

У результаті реакції є можливим утворення двох сполук А(а-е) і ІІІ(а-е). Але при хроматографуванні продуктів реакції щоразу виділяли тільки один ізомер, який відповідав елементарному складу основ ІІІ(а-е). Відомо, що в ізатині більш електрофільною є *b*-карбонільна група, а в 5,6-діамінобензтіазозолі більш нуклеофільна аміногрупа в положенні 6. Таким чином конденсація ізатину і діамінобензтіазолу

повинна проходити по зазначеним групам і більш реальнішим кінцевим продуктом реакції є утворення основи структури ІІІ(а-е). Синтезовані основи – це жовті кристалічні речовини. В мінеральних кислотах вони утворюють оранжеві розчини з максимумами поглинання за довжини хвилі 420–440 нм. Під час нагрівання з алкілтіозілатами утворюються четвертинні солі за схемою наведеною на рис. 2.

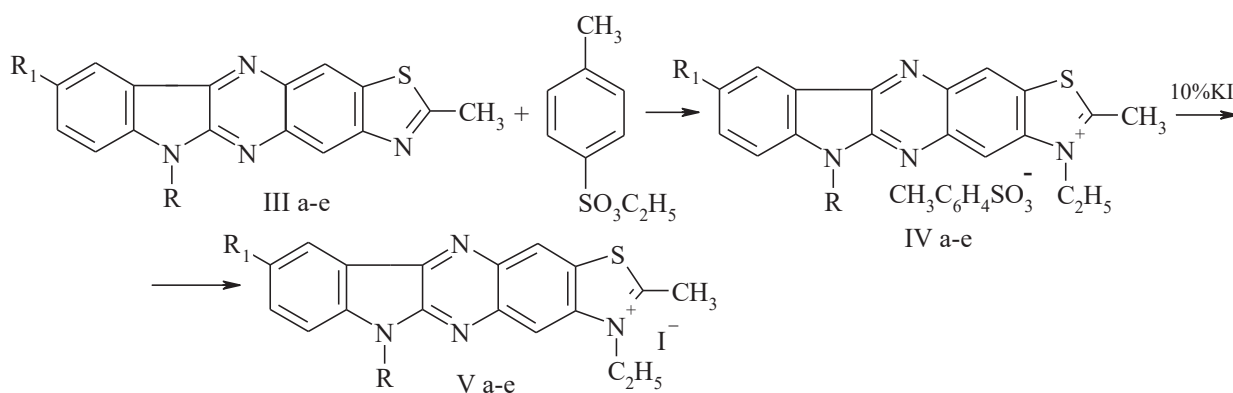


Рис 2. Схема синтезу четвертинних солей 2-метиліндоло(3,2-*b*)тіазоло(5,4-*d*)хіноксалинів
Figure 2. Synthesis of quaternary salts of 2-methylindolo(3,2-*b*)thiazolo(5,4-*d*)quinoxalines

Конденсацією четвертинних солей з барвники – стирили VI а-е за схемою 3. *p*-диметиламінобензадегідом синтезували

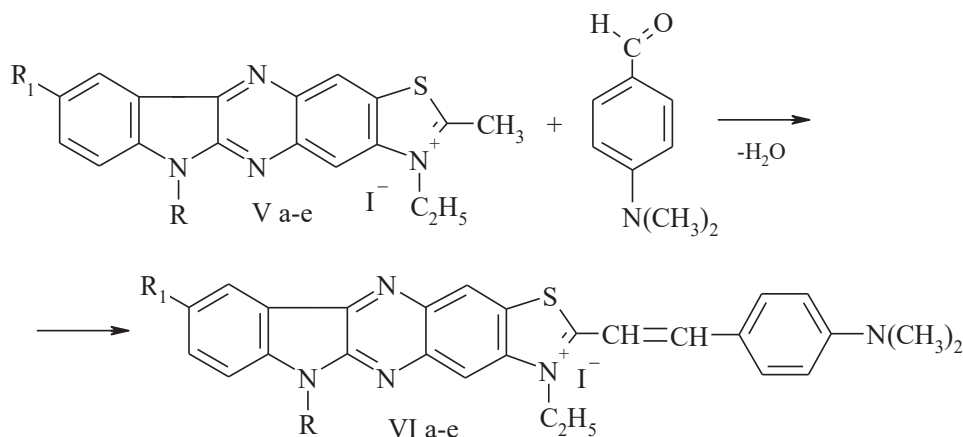


Рис 3. Схема синтезу стиrolів
Figure 3. The styrenes synthesis scheme

Отримали 8 барвників – стирилів, які мають різні замісники в атома азоту індольного кільця:

VIa $R=R_1=H$; VIб $R=CH_3$, $R_1=H$;

VIв $R=C_2H_5$, $R_1=H$; VIг $R=C_3H_7$, $R_1=H$;

VIд $R=C_4H_9$, $R_1=H$; VIж $R=C_6H_5$, $R_1=H$;

VIз $R=C_6H_5CO$, $R_1=H$; VIе $R=H$, $R_1=NO_2$.

Визначено і проаналізовано максимуми поглинання кожного барвника та наведено результати елементного аналізу по Карбону, Гідрогену і Сульфору. Виявлено вплив замісників у атома азоту індольного кільця на максимуми поглинання барвників. За умови переходу від метилу до етилу-, пропілу-, бутилу-, фенілу і бензоїлу спостерігаємо батохромний зсув максимумів поглинання барвників на 2–5 нм наступного барвника порівняно з попереднім. Барвники-стирили з N-замісником в індольному кільці мають наступні максимуми поглинання: незаміщений ізатин 542 нм, N-метил 540 нм, N-етил 541 нм, N-пропіл 543 нм,

N-бутил 546 нм, N-феніл 551 нм, N=бензоїл 553 нм, N-5-нітроізатин 549 нм. Батохромний зсув є невеликим, але послідовним.

З аналізу максимумів поглинання видно, що найбільше батохромне зміщення дають феніл і бензоїл, оскільки порівнюючи різницю величин максимумів барвників, які містять феніл і бензоїл, із максимумом барвника, що має незаміщений атом азоту в індольному кільці, а саме: $551-542=9$ нм (для феніла) і $553-542=11$ нм (для бензоїла). Нітрогрупа також батохромно впливає на максимуми поглинання барвників.

У результаті реакції взаємодії йодиду 2-метил-3-етиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d) хіноксаліна з йодидом 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазолію за схемою 4 утворюються монометинціаніни VIIa-e: VIIa $R=R_1=H$; VIIб $R=CH_3$, $R_1=H$; VIIв $R=C_2H_5$, $R_1=H$; VIIг $R=C_3H_7$, $R_1=H$; VIIд $R=C_4H_9$, $R_1=H$; VIIж $R=C_6H_5$, $R_1=H$; VIIз $R=C_6H_5CO$, $R_1=H$; VIIе $R=H$, $R_1=NO_2$.

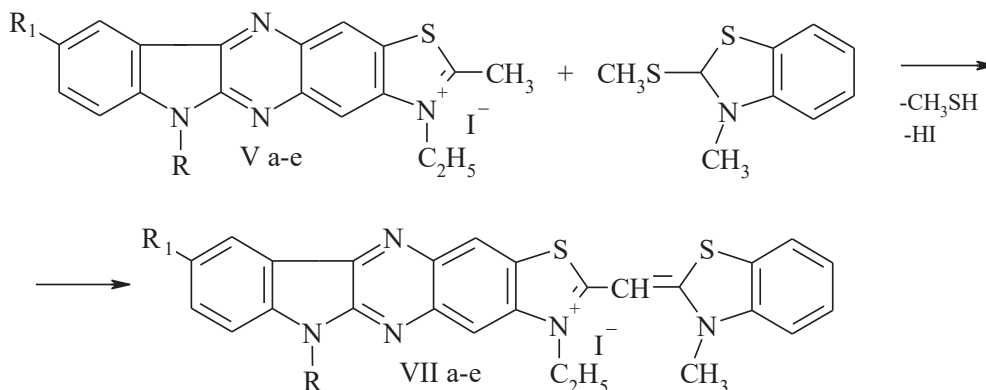


Рис 4. Схема синтезу моноціанінів
Figure 4. The monocyanoine synthesis scheme

Визначено максимуми поглинання синтезованих барвників: незаміщений ізатин 440 нм, N-метил 439 нм, N-етил 441 нм,

N-пропіл 443 нм, N-бутил 446 нм, N-феніл 452 нм. N-бензоїл 455 нм і 5-нітроізатин 452 нм. Спостерігаємо невеликий 2–6 нм

батохромний зсув максимумів поглинання барвниками залежно від замісників у атома азоту індольного кільця.

Аналіз максимумів поглинання барвників показав, що аналогічно низці стиролів для монометинціанінів найбільший батохромний вплив надає також наявність фенілу і бензоїлу в індольному кільці. На відміну від низки барвників стиролів батохромне зміщення максимумів поглинання для барвників з N-алкільними замісниками

в індольному кільці не зовсім послідовне. За умови взаємодії йодиду четвертинної солі 2-метил-3-етиліндоло(3,2-в)тіазоло(5,4-д)хіноксалину з 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-21) утворюються несиметричні карбоціаніни за схемою 5: VIIIa R=R₁=H; VIIIб R=CH₃, R₁=H; VIIIв R=C₂H₅, R₁=H; VIIIг R=C₃H₇, R₁=H; VIIIд R=C₄H₉, R₁=H; VIIIж R=C₆H₅, R₁=H; VIIIз R=C₆H₅CO, R₁=H; VIIIе R=H, R₁=NO₂.

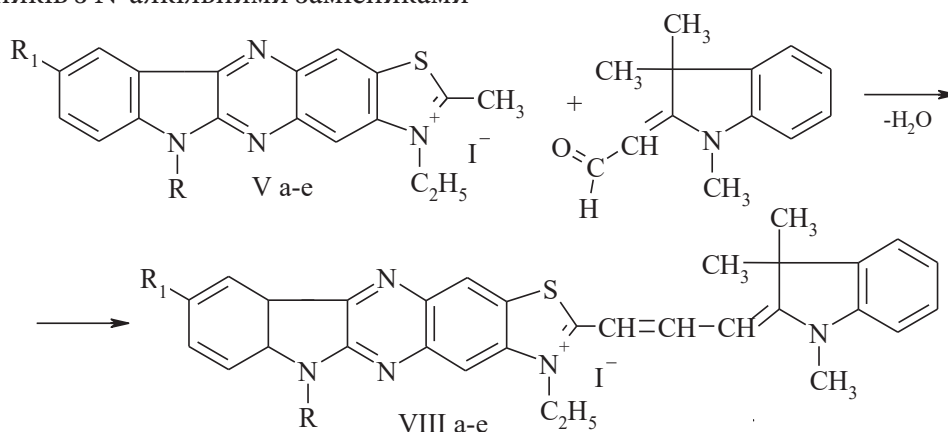


Рис 5. Схема синтезу несиметричних карбоціанінів
Figure 5. The asymmetric carbocyanines synthesis scheme

Визначено і проаналізовано максимуми поглинання синтезованих барвників: незаміщений ізатин 560 нм, N-метил 563 нм, N-етил 563 нм, N-пропіл 565 нм, N-бутил 567 нм, N-феніл, 572 нм, N-бензоїл 571 нм, 5-нітроізатин 568 нм. У несиметричних карбоціанінах спостерігаємо невеликий послідовний зсув максимумів поглинання барвників залежно від замісників у атома азоту індольного циклу.

Максимуми поглинання синтезованих ціанінових барвників у кислому середовищі проявляють сильне батохромне зміщення (до 87 нм) порівняно з нейтральними розчинними, що спостерігали також автори [13]. Це можна пояснити збільшенням ланцюгу кон'югації за рахунок протонування одного з азотів індолофеназинового ядра, в результаті чого утворився новий довший хромоморфний ланцюг, що показано на рис. 6.

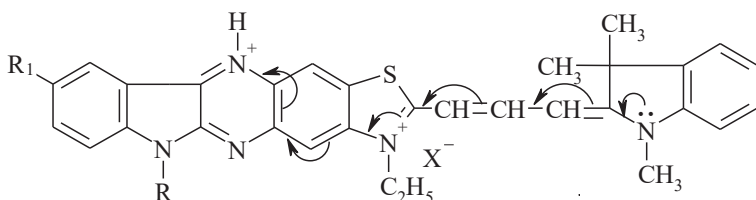


Рис 6. Структура карбоціаніна в кислому середовищі
Figure 6. Structure of carbocyanine in an acidic environment

Спектри барвників записано на «СФ-10». Концентрація $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л у етанолі. Елементний аналіз виконано CHNOS, елементний аналізатор Vario MICRO Cube фірми Elementas.

Синтез основ

IIIa – 2-метиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін ($R=R_1=H$). Суміш 1,47 г (0,01 моль) ізатину (Ia $R=R_1=H$), 1,79 г (0,01 моль) 2-метил-5,6-діамінобензтіазолу (II) і 25 мл льодової оцтової кислоти кип'яють 1 год. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури і виливають в 150 мл води. Утворився жовтий осад. Фільтрують, промивають водою, спиртом, ефіром і кристалізують із диметилформаміду. Вихід становить 2,6 г (89,7%). Т. пл. 293 °C. Знайдено, %: C 66,32; H 3,60; S 11,37. $C_{16}H_{10}N_4S$. Розраховано, %: C 66,20; H 3,45; S 11,29.

IIIб – 2,10-диметиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін ($R=CH_3$, $R_1=H$) з 1,61 г (0,01 моль) N-метилізатину (Iб, $R=CH_3$, $R_1=H$), 1,79 г (0,01 моль) 2-метил-5,6-діамінобензтіазолу (II) і 25 мл оцтової кислоти синтезували аналогічно. Вихід становить 2,84 г (93,5 %) Т. пл. 295 °C. Знайдено, %: C 66,93; H 4,0; S 10,65; $C_{17}H_{12}N_4S$. Розраховано, %: C 67,10; H 3,95; S 10,52.

IIIв – 2-метил-10-етиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін ($R=C_2H_5$, $R_1=H$) з 1,67 г (0,01 моль) N-етилізатину (Iв $R=C_2H_5$, $R_1=H$), 1,79 г (0,01 моль) 2-метил-5,6 діамінобензтіазолу (II) і 25 мл льодової оцтової кислоти синтезували аналогічно. Вихід становить 2,95 г (92,7 %). Т. пл. 295 °C. Знайдено, %: C 67,92; H 2,83; S 10,06. $C_{18}H_{14}N_4S$. Розраховано, %: C 67,80; H 2,71; S 9,57.

IIIг – 2-метил-10-пропіліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін ($R=C_3H_7$, $R_1=H$) з 1,89 г (0,01 моль) N-пропілізатину (Iг

$N-C_3H_7$), $R_1=H$), 1,79 г (0,01 моль) 2-метил-5,6-діамінобензтіазолу (II) і 25 мл льодової оцтової кислоти синтезували аналогічно. Вихід становить 3,04 г (91,1 %). Т. пл. 297 °C. Знайдено, %: C 68,47; H 4,62; S 9,39. $C_{19}H_{16}N_4S$. Розраховано, %: C 68,67; H 4,82; S 9,39.

IIIд – 2-метил-10-бутиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін ($R=C_4H_9$, $R_1=H$) з 2,03 г (0,01 моль) N-бутилізатину (Id $N-C_4H_9$, $R_1=H$) 1,79 г (0,01 моль) 2-метил-5,6-діамінобензтіазолу (II) і 30 мл льодової оцтової кислоти синтезували аналогічно. Вихід становить 3,15 г (90,3 %). Т. пл. 300 °C. Знайдено, %: C 69,09; H 5,35; S 9,02. $C_{20}H_{19}N_4S$. Розраховано, %: C 69,16; H 5,47; S 9,22.

IIIж – 2-метил-10-феніліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хінокіалін ($R=C_6H_5$, $R_1=H$), з 2,23 г (0,01 моль) N-фенілізатину (Iж $R=C_6H_5$, $R_1=H$), 1,79 г (0,01 моль) 2-амінобензтіазолу (II) і 30 мл льодової оцтової кислоти синтезували аналогічно. Вихід становить 3,13 г (93,2 %). Т. пл. 302 °C. Знайдено, %: C 78,50; H 5,21; S 9,38. $C_{22}H_{14}N_4S$. Розраховано, %: C 78,57; H 5,06; S 9,52.

IIIз – 2-метил-10-бензоїліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін ($R=C$, $R_1=H$) з 2,51 г (0,01 моль) N-бензоїлізатину (R_6H_5CO $R_1=H$), 1,79 г (0,01) і 40 мл льодової оцтової кислоти синтезували аналогічно. Вихід становить 3,53 г (89,7%). Т. пл 300 °C. Знайдено, %: C 69,1; H 3,43; S 8,27. $C_{23}H_{14}N_4OS$. Розраховано, %: C 69,22; H 3,55; S 8,12.

IIIе – 2-метил-7-нітроіндоло (3,2-b)тіазоло(5,4-d)хіноксалін ($R=H$, $R_1=NO_2$) з 1,92 (0,01 моль) 5-нітроізатину (Ie $R=H$, $R_1=NO_2$), 1,79 г (0,01 моль) 2-метил 5,6-діамінобензтіазолу (II) і 45 мл льодової оцтової кислоти синтезували аналогічно. Вихід становить 2,65 г (79,0 %). Т. пл. 299 °C. Знайдено, %: C 57,21 H 2,52; S 9,43.

$C_{16}H_9N_5O_2S$. Розраховано, %: C 57,31; H 2,69; S 9,55.

Синтез четвертинних солей

Йодид Va. Суміш 2,9 г (0,01 моль) основи IIIa і 4 г (0,02 моль) етилтозілату нагрівали за температури 145–150 °C упродовж 1 год. Утворилася в'язка маса, яка легко розчиняється у гарячому спирті. Фільтрували і до фільтрату додали 5 мл 10% йодистого калію, утворений осад охолоджували до кімнатної температури. Осад відфільтрували, промили спиртом, ефіром, кристалізували з етанолу. Вихід 2,78 г (62,3 %). Т. пл. 245–246 °C. Знайдено, %: N 12,38; S 7,03. $C_{18}H_{15}IN_4S$. Розраховано, %: N 12,56; S 7,17.

Йодид Vб із 3,04 г (0,01 моль) основи IIIб і 4 г (0,02 моль) етилтозілату синтезували аналогічно. Вихід 2,92 г (63,5 %). Т. пл. 248 °C. Знайдено, %: N 12,0; S 6,73. $C_{19}H_{17}IN_4S$. Розраховано, %: N 12,17; S 6,95.

Йодид Vв із 3,18 г (0,01 моль) основи IIIв і 4 г (0,02 моль) етилтозілату синтезували аналогічно. Вихід 3,07 г (64,7 %). Т. пл. 227 °C. Знайдено, %: N 11,60; S 6,52. $C_{20}H_{19}IN_4S$. Розраховано, %: N 11,81; S 6,75.

Йодид Vг із 3,32 г (0,01 моль) основи IIIг і 4 г (0,02 моль) етилтозілату синтезували аналогічно. Вихід 3,28 г (67,3 %). Т. пл. 229 °C. Знайдено, %: N 11,26; S 6,34. $C_{21}H_{21}IN_4S$. Розраховано, %: N 11,47; S 6,57.

Йодид Vд із 3,47 г (0,01 моль) основи IIIд і 4 г (0,01 моль) етилтозілату синтезували аналогічно. Вихід 3,18 г (63,3 %). Т. пл. 228–230 °C. Знайдено, %: N 11,0; S 6,32. $C_{22}H_{23}IN_4S$. Розраховано, %: N 11,15; S 6,55.

Йодид Vж із 3,66 г (0,01 моль) основи IIIж і 4 г (0,02 моль) етилтозілату синтезували аналогічно. Вихід 3,51 г (67,3 %). Т. пл. 235 °C. Знайдено, %: N 10,54; S 5,97.

$C_{24}H_{19}IN_4S$. Розраховано, %: N 10,73; S 6,13.

Йодид Vz із 3,94 г (0,01 моль) основи IIIз і 4 г (0,02 моль) етилтозілату синтезували аналогічно. Вихід 3,26 г (59,3 %). Т. пл. 231 °C. Знайдено, %: N 10,0; S 5,70. $C_{25}H_{19}IN_4S$. $C_{25}H_{19}IN_4OS$. Розраховано, %: N 10,18; S 5,82.

Йодид Ve із 3,35 г (0,01 моль) основи IIIе і 4 г (0,02 моль) етилтозілату синтезували аналогічно. Вихід 3,32 г (67,7 %). Т. пл. 233–234 °C. Знайдено, %: N 14,03; S 6,30. $C_{18}H_{14}IN_5O_2S$. Розраховано, %: N 14,26; S 6,52.

Синтез стирилів

Стирил VIa. Суміш 0,45 г (0,001 моль) солі Va і 0,15 г (0,001 моль) п-диметиламінобензальдегіду та 3–5 мл оцтового ангідриду кип'ятять 15–20 хв. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, фільтрують, промивають спиртом, ефіром і кристалізують з оцтового ангідриду. Вихід 0,44 г (77,0 %). Т. пл. 256–257 °C. λ 537 нм. Знайдено, %: C 55,89; H 4,05; S 5,30. $C_{27}H_{24}IN_4S$. Розраховано, %: C 56,05; H 4,17; S 5,54.

Стирил VIб з йодиду 0,46 г (0,001 моль) солі Vб і 0,15 г (0,001 моль) п-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід 0,43 г (72,7 %). Т. пл. 249–250 °C. λ 540 нм. Знайдено, %: C 56,60; H 4,43; S 5,23. $C_{28}H_{26}IN_4S$. Розраховано, %: C 56,85; H 4,40; S 5,41.

Стирил VIв з йодиду 0,47 г (0,001 моль) солі Vв і 0,15 г (0,001 моль) п-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід 0,53 г (89,0 %). Т. пл. 230–231 °C. λ 542 нм. Знайдено, %: C 57,32; H 4,47; S 5,12. $C_{29}H_{28}IN_4S$. Розраховано, %: C 57,52; H 4,63; S 5,21.

Стирил VIг з йодиду 0,49 г (0,001 моль)

солі Vг і 0,15 г (0,001 моль) п-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід 0,42 г (67,7 %). Т. пл. 242–243 °С. λ 543 нм. Знайдено, %: С 58,49; Н 4,72; S 5,07. $C_{30}H_{30}IN_5S$. Розраховано, %: С 58,56; Н 4,85; S 5,17.

Стирил VIд з йодиду 0,50 г (0,001 моль) солі Vг і 0,15 г (0,001 моль) п-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід 0,49 г (77,7 %). Т. пл. 253–254 °С. λ 548 нм. Знайдено, %: С 58,53; Н 5,16; S 5,05. $C_{31}H_{32}IN_5S$. Розраховано, %: С 58,53; Н 5,16; S 5,23.

Стирил VIж з йодиду 0,52 г (0,001 моль) солі Vж і 0,15 г (0,001 моль) п-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід 0,45 г (71 %). Т. пл. 260–261 °С. λ 551 нм. Знайдено, %: С 60,41; Н 4,10; S 4,77. $C_{33}H_{28}IN_5S$. Розраховано, %: С 60,64; Н 4,27; S 4,90.

Стирил VIз з йодиду 0,53 г (0,001 моль) солі Vz і 0,15 г (0,001) п-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід 0,45 г (65,7 %). Т. пл. 263–264 °С. λ 554 нм. Знайдено, %: С 59,83; Н 4,07; S 4,93. $C_{34}H_{28}IN_5OS$. Розраховано, %: С 59,91; Н 4,11; S 4,70.

Стирил VIе з йодиду 0,49 г (0,001 моль) солі Ve і 0,15 г (0,001 моль) п-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід 0,46 г (73,3 %). Т. пл. 259–260 °С. λ 559 нм. Знайдено, %: С 52,17; Н 3,57; S 4,92. $C_{27}H_{23}IN_6O_2S$. Розраховано, %: С 52,09; Н 3,70; S 5,14.

Синтез монометинціанінів

Монометинціанін VIIа. Суміш йодиду 0,45 г (0,001 моль) солі Va і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазоліа. 7–10 мл абсолютного етанолу і декілька крапель триетиламіну кип'яють на водя-

ній бані впродовж години. Реакційну суміш охолоджують, відфільтровують продукт реакції, промивають спиртом, ефіром і перекристалізують з оцтового ангідриду. Вихід 0,23 г (48,4 %). Т. пл. 283 °С. λ 439 нм. Знайдено, %: С 52,43; Н 3,22; S 10,38. $C_{26}H_{20}IN_5S_2$. Розраховано, %: С 56,61; Н 3,37; S 10,29.

Монометинціанін VIIб із йодиду 0,46 г (0,001 моль) солі Vб і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазоліа синтезували аналогічно. Вихід 0,29 г (47,5 %). Т. пл. 284 °С. λ 442 нм. Знайдено, %: С 53,21; Н 3,38; S 10,31. $C_{27}H_{22}IN_5S_2$. Розраховано, %: С 53,38; Н 3,62; S 10,54.

Монометинціанін VIIв із йодиду 0,46 г (0,001 моль) солі Vв і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазоліа синтезували аналогічно. Вихід 0,30 г (49 %). Т. пл. 286 °С. λ 445 нм. Знайдено, %: С 54,31; Н 3,70; S 10,12. $C_{28}H_{24}IN_5S_2$. Розраховано, %: С 54,11; Н 3,86; S 10,31.

Монометинціанін VIIг із йодиду 0,49 г (0,001 моль) солі Vг і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазоліа синтезували аналогічно. Вихід 0,36 г (57 %). Т. пл. 286–287 °С. λ 447 нм. Знайдено, %: С 54,70; Н 4,17; S 10,22. $C_{29}H_{26}IN_5S_2$. Розраховано, %: С 54,80; Н 4,09; S 10,08.

Монометинціанін VIIд із йодиду 0,50 г (0,001 моль) солі Vд і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-меркаптобензтіазоліа синтезували аналогічно. Вихід 0,39 г (59,7 %). Т. пл. 269 °С. λ 449 нм. Знайдено, %: С 55,33; Н 4,31; S 9,63. $C_{30}H_{28}IN_5S_2$. Розраховано, %: С 55,47; Н 4,31; S 9,86.

Монометинціанін VIIж з йодиду 0,52 г (0,001 моль) солі Vж і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазоліа синтезували аналогічно. Вихід 0,41 г (61,3 %). Т. пл. 290 °С. λ 454 нм. Знайдено, %:

C 57,22; H 3,37; S 9,40. $C_{32}H_{24}IN_5S_2$. Розраховано, %: C 57,40; H 3,59; S 9,57.

Монометинціанін VIIз із йодиду 0,53 г (0,001 моль) солі Vz і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазолію синтезували аналогічно. Вихід 0,42 г (61 %). Т. пл. 293 °C. λ 546 нм. Знайдено, %: C 58,04; H 3,41; S 9,37. $C_{33}H_{24}IN_5OS_2$. Розраховано, %: C 58,15; H 3,52; S 9,40.

Монометинціанін VIIе із йодиду 0,49 г (0,001 моль) солі Ve і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазолію синтезували аналогічно. Вихід 0,34 г (53,2 %). Т. пл. 296–297 °C. λ 459 нм. Знайдено, %: C 48,87; H 2,88; S 10,14. $C_{26}H_{19}IN_6O_2S_2$. Розраховано, %: C 48,90; H 2,98; S 10,03.

Синтез несиметричних карбоціанінів

Несиметричний карбоціанін VIIа. Суміш йодиду 0,45 г (0,001 моль) солі Va і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-21)індоліну, 5-7 мл оцтового ангідриду і декілька крапель триетиламіну кип'яють 15–20 хв. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, відфільтровують осад, промивають спиртом, ефіром і перекрystalізують з оцтового ангідриду. Вихід 0,41 г (65,7 %). Т. пл. 246 °C. λ 560 нм. Знайдено, %: C 59,10; H 4,15; S 5,21. $C_{31}H_{27}IN_5S$. Розраховано, %: C 59,23; H 4,30; S 5,09.

Несиметричний карбоціанін VIIб із йодиду 0,46 г (0,001 моль) солі Vб і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-21)індоліну синтезували аналогічно. Вихід 0,43 г (65,8 %). Т. пл. 226–227 °C. λ 561 нм. Знайдено, %: C 59,69; H 4,58; S 4,87. $C_{32}H_{30}IN_5S$. Розраховано, %: C 59,72; H 4,67; S 4,98.

Несиметричний карбоціанін VIIв із йодиду 0,46 г (0,001 моль) солі Vв і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-

21)індоліну синтезували аналогічно. Вихід 0,44 г (61,3 %). Т. пл. 228–229 °C. λ 565 нм. Знайдено, %: C 60,16; H 4,62; S 4,77. $C_{33}H_{32}IN_5S$. Розраховано, %: C 60,27; H 4,87; S 4,87.

Несиметричний карбоціанін VIIг з йодиду 0,49 г (0,001 моль) солі Vг і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-21)індоліну синтезували аналогічно. Вихід 0,42 г (63,3 %). Т. пл. 232 °C. λ 565 нм. Знайдено, %: C 60,67; H 5,19; S 4,68. $C_{33}H_{32}IN_5S$. Розраховано, %: C 60,80; H 5,07; S 4,87.

Несиметричний карбоціанін VIIд із йодиду 0,50 г (0,001 моль) солі Vд і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-21)індоліну синтезували аналогічно. Вихід 0,46 г (66,7 %). Т. пл. 230 °C. λ 566 нм. Знайдено, %: C 61,20; H 5,16; S 4,44. $C_{35}H_{36}IN_5S$. Розраховано, %: C 61,31; H 5,26; S 4,67.

Несиметричний карбоціанін VIIж із йодиду 0,52 г (0,001 моль) солі Vж і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-21)індоліну синтезували аналогічно. Вихід 0,47 г (63,7 %). Т. пл. 233 °C. λ 569 нм. Знайдено, %: C 62,81; H 4,37; S 4,40. $C_{37}H_{32}IN_5S$. Розраховано, %: C 62,98; H 4,54; S 4,54.

Несиметричний карбоціанін VIIз із йодиду 0,53 г (0,001 моль) солі Vz і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-11-аль-21)індоліну синтезували аналогічно. Вихід 0,50 г (66,7 %). Т. пл. 235 °C. λ 570 нм. Знайдено, %: C 61,27; H 4,22; S 4,15. $C_{38}H_{32}IN_5OS$. Розраховано, %: C 61,46; H 4,31; S 4,31.

Несиметричний карбоціанін VIIе із йодиду 0,49 г (0,001 моль) солі Ve і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-2-(етен-11-аль-21)індоліну синтезували аналогічно. Вихід 0,38 г (57 %). Т. пл. 237 °C. λ 573 нм. Знайдено, %: C 55,07; H 4,11; S 4,64. $C_{31}H_{27}IN_6O_2S$. Розраховано, %: C 55,19; H 4,0; S 4,75

ВИСНОВОК. У результаті проведеного дослідження синтезовано N-заміщені ізатини: N-алкили ($-\text{CH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_4\text{H}_9$) і N-феніл, N-бензоїл, 5-нітроізатин, які в реакції конденсації з 2-метил-5,6-діамінотіазолом утворюють низку гетероциклічних основ, до складу яких входять тіазольне, хіноксалінове та індольне кільця. Отримані основи 2-метиліндоло(3,2-b)тіазоло(5,4-d) хіноксаліни під час нагрівання з алкілтозілатами утворюють четвертинні солі, з яких синтезовано 24 поліметинових барвників різного типу: 8 стирилів, 8 монометинціанінів, 8 несиметричних карбоціанінів.

Встановлено, що заміщення Гідрогену при атомі азоту індольного кільця призводить до батохромного зміщення максимуму поглинання для кожного барвника на певну величину: 2–6 нм для стиrolів, 1–10 нм для монометинціанінів і 2–7 нм для несиметричних карбоціанінів.

З аналізу максимумів поглинання барвників видно, що найбільше батохромне зміщення дають N-феніл, N-бензоїл та нітрогрупа в 5-положенні індольного циклу. Так, за наявності фенілу і бензоїлу в індольному циклі максимуми поглинання становлять 456 і 460 нм, відповідно, проти незаміщеного атома Нітрогену в індольному кільці 440 нм.

Максимуми поглинання синтезованих ціанінових барвників у кислому середовищі проявляють сильне батохромне зміщення (до 93 нм) порівняно з нейтральними розчинами, що можна пояснити збільшенням ланцюга кон'югації за рахунок протонування одного з атомів Нітрогену індофеназинового ядра.

Наведено результати елементного аналізу по Карбону, Гідрогену, Нітрогену та Сульфору залежно від типу сполук, які досліджували.



Роботу виконано в межах держбюджетної теми: «Хімічний дизайн та вивчення властивостей сполук гетероциклічної будови», державний реєстраційний номер 0119U103520.

**POLYMETHYLENE DYES FROM
2-METHYLINDOLO(3,2-B)THIAZOLO(5,4-D)
QUINOXALINES HAVING SUBSTITUENTS AT
THE NITROGEN ATOM OF THE INDOLE RING.**

S. I. Shulga, O. S. Shulga

*National University of Food Technologies,
68 str. Volodymyrska, 01601 Kyiv, Ukraine
E-mail: shulgasi2015@gmail.com*

Condensation of isatin with N-methylisatin, N-ethyl, N-propyl, N-butyl, N-phenyl, N-benzoyl and 5-nitroisatin with 2-methyl 5,6-diaminobenzthiazole gave 2-methyl-indolo(3,2-b)thiazolo(5,4-d)quinoxalines with a substituted nitrogen atom in the indole ring. When they are heated with alkyltosylates, quaternary salts are formed from which various cyanine dyes are synthesized: styryls, monomethinecyanines, asymmetric carbocyanines. The absorption maxima of each dye were determined and analyzed, and the results of elemental analysis for Carbon, Hydrogen, and Sulfur were given. The influence of substituents at the nitrogen of the indole ring on the absorption maxima of the synthesized dyes was established. During the transition from methyl to ethyl and further to propyl, butyl, phenyl, and benzoyl, a bathochromic shift of the absorption maximum of the dye is observed by several nanometers (for styrenes 2–6 nm, for monomethinecyanines 1–10 nm and asymmetric carbocyanines

2–7 nm) of the next dye compared to the previous one. The greatest influence of the absorption maxima bathochromic shift of dyes (up to 7 nm) belongs to N-substituents in the phenyl indole ring, benzoyl, and nitro group. The absorption maxima of the obtained cyanine dyes in an acidic environment show a strong bathochromic shift (up to 93 nm) compared to neutral solutions, which can be explained by an increase in the conjugation chain due to the one protonation of the phenazine cycle nitrogen atoms. It can be seen that N-phenyl, N-benzoyl, and the nitro group in the 5-position of the indole ring give the largest bathochromic shift from the analysis of the dyes absorption maxima. Thus, in the presence of phenyl and benzoyl in the indole ring, the absorption maxima are 456 and 460 nm, respectively, against the unsubstituted nitrogen atom in the indole ring at 440 nm.

Keywords: 2-methylindolo(3,2-b)thiazolo-(5,4-d)quinoxaline, diaminobenzthiazole, isatin, polymethine dyes.

ЛІТЕРАТУРА

1. Іщенко О. О., Сломінський Ю. Л., Толмачов О. І. Сучасні досягнення в галузі поліметинових барвників школи А. І. Кіпріанова. Журнал органічної та фармацевтичної хімії. 2009. 3(27). С. 3–24.
2. Кочешев І. О., Ковальська В. Б., Ярмолук С. М. Взаємодія ціанінових барвників з нуклеїновими кислотами. Синтез та спектральні властивості нових 2,6-диметил-4-[(3-метил-1,3-бензтіазол-3-іум-2-іл)метил]-1,4-дигідро-1-піримідинієвих гомодимерних ціанінових барвників. Біополимеры и клетка, 1999. 15(6). С. 557–567.
3. Костенко О. М., Дмитрієва С. Ю. Ярмолук С. М. Білки та ціанінові барвники. Застосування реакції пірилієвих барвників з амінами для ковалентного мічення амінокислот і пептидів. Біополимери і клітина. 2001. 17(1). С. 80–84.
4. Крпельницька Ю. В. Поліметинові барвники як потенційні сенсбілізатори гетероструктур на основі титан (IV) оксиду. 2017. (Doctoral dissertation, БДМУ).
5. Кобаса І. М., Воробець М. М., Сема О. В., Крпельницька Ю. В. Нові світлочутливі матеріали на основі TiO₂ і мероціанінового барвника. Наук. вісник Чернівецького ун-ту. Хімія. 2019. 8(18). С. 66–71.
6. Вишневецький С. Ю., Дмитрук І. М., Науменко А. П., Брікс Ю. Л., Сломінський Ю. Л. Особливості взаємодії поліметинових барвників із напівпровідниковими наночастинками за низьких температур. Вісник Київського національного ун-ту ім. Тараса Шевченка, Серія: Фіз.-мат. н. 2013. 4. С. 217–222.
7. Бучик С., Іщенко О., Тананайко О. Спектрофотометричні та люмінесцентні властивості поліметинових барвників можуть бути перспективними оптичними зондами при дослідженні поверхні гібридних плівок. Вісник Київського нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка, Хімія. 1(50). С. 46–50.
8. Простата Я. О., Качковський О. Д., Кропачев О. В., Лисицький М. Ю., Тарнавський С. С., Ярмолук С. М. Ukrainica Bioorganica Acta. 2007. 1. С. 32–42.
9. Розум Ю. С., Шульга С. І. 2-Метилиндоло-(3,2-b)тіазоло(5,4-e)хіноксалини и цианиновые красители из них. Сб. статей «Химия, строение и реактивность органических соединений». Укр. хим. журнал. 1969. 35. С. 35–38.
10. Жунгиету Г. И., Рехтер М. А. Изатин и его производные. Кишинев: Штиница, 1977. 229 с.
11. Фрідман С. Г., Ушенко И. К. ЖОХ. 1958. 28. 3078 с.
12. Фрідман С. Г. ЖОХ, 1960. 30. 1685 с.

13. Розум Ю. С., Гладкая В. А. Синтез 1,2-диметил-6,7,8,9-тетрахлоримидазо(4,5-b) феназина и получение из него цианиновых красителей. Укр. хим. журнал. 1969. 35(62).

REFERENCES

1. Ishchenko O.O., Slominskyi Yu.L., Tolmachov O.I. Suchasni dosiahnennia v haluzi polimetynovykh barvnykiv shkoly A.I. Kiprianova. *Zhurnal orhanichnoi ta farmatsevtichnoi khimii*. 2009. 3(27): 3–24.
2. Kocheshev I.O., Kovalska V.B., Yarmoliuk S.M. Vzaïemodiia tsianinovykh barvnykiv z nukleinovymy kyslotamy. Syntez ta spektralni vlastyvoli novykh 2,6-dymetyl-4-[(3-metyl-1,3-benzotiazol-3-ium-2-yl)metylen]-1,4-dyhidro-1-pirimidiniiievkykh homodymernykh tsianinovykh barvnykiv. *Byopolimeru y kletka*. 1999. 15(6): 557–567.
3. Kostenko O.M., Dmitriiieva S.Iu. Yarmoliuk S.M. Bilky ta tsianinovi barvnyky. Zastosuvannia reaktsii piryliiievkykh barvnykiv z aminamy dlia kovalentnoho michennia aminokyslot i peptydiv. *Biopolimery i klityna*. 2001. 17(1): 80–84.
4. Kropelnytska Yu.V. Polimetynovi barvnyky yak potentsiini sensybilizatory hetero struktur na osnovi tytan (IV) oksydu. 2017. (Doctoral dissertation, BDMU).
5. Kobasa I.M., Vorobets M.M., Sema O.V., Kropelnytska Yu.V. Novi svitlochutlyvi materialy na osnovi TiO_2 i merotsianinovoho barvnyka. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Khimiia*. 2019. 8(18): 66–71.
6. Vyshnevskyi S.Iu., Dmytruk I. M., Naumenko A.P., Briks Yu.L., Slominskyi Yu.L. Osoblyvosti vzaïemodii polimetynovykh barvnykiv iz napivprovidnykovykh nanochastynkami za nizkykh temperatur. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka, Seriia: Fyzyko-matematychni nauky*. 2013. 4: 217–222.
7. Buchyk S., Ishchenko O., Tananaiko O. Spektrofotometrychni ta liuminescentni vlastyvoli polimetynovykh barvnykiv mozhut buty perspektyvnymy optychnymy zondamy pry doslidzhenni poverkhni hibrydnykh plivok. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka, Khimiia*. 1(50): 46–50.
8. Prostata Ya.O., Kachkovskyi O.D., Kropachev O.V., Lysytskyi M.Iu., Tarnavskyi S.S., Yarmoliuk S.M. *Ukrainica Bioorganica Acta*. 2007. 1: 32–42.
9. Rozum Yu.S., Shulha S.I. 2-Metylyndolo(3,2-b) tyazolo(5,4-e)khynoksalyny y tsyanynovyie krasytely yz nykh. Sbornyk stattei «Khymyia, stroenye y reaktyvnost orhanycheskykh soedynenyi». *Ukr. khym. zhurnal*. 1969. 35: 35–38.
10. Zhunhyetu H.Y., Rekhter M.A. Yzaty y eho proyzvodnye. Kyshynev: Shtynytsa. 1977: 229.
11. Fridman S.H., Ushenko Y. K. *ZhOKh*. 1958. 28: 3078.
12. Fridman S.H. *ZhOKh*, 1960. 30: 1685.
13. Rozum Yu.S., Hladkaia V.A. Syntez 1,2-dymetyl-6,7,8,9-tetrakhlorymidazo(4,5-b) fenazy na y poluchenye yz neho tsyanynovykh krasyteli. *Ukr. khym. zhurnal*. 1969. 35(62).

Стаття надійшла 20.11.2023.