

# ПОЛІМЕТИНОВІ БАРВНИКИ З ТІАЗОЛО(3,2-а)ПІРИМІДИНІЄВИХ І ПІРИМІДО(2,1-б)БЕНЗТІАЗОЛІЄВИХ СОЛЕЙ З ТРИФТОР-МЕТИЛЬНОЮ ГРУПОЮ В ПІРИМІДИНОВОМУ ЦИКЛІ

*С. І. Шульга, О. С. Шульга*

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

Із синтезованих нами перхлоратів трифторметилтіазоло(3,2-а)піримідинію і трифторметилпіримідо(2,1-б)бензтіазолію отримано поліметинові барвники різного типу – стирили, монометинціаніни, симетричні і несиметричні карбоціаніни, мероціаніни. Для кожного барвника визначено максимуми поглинання та їхні інтенсивності, надано характеристики кривим поглинання та дані елементного аналізу по Карбону, Гідрогену і Сульфурі. У результаті аналізу максимумів поглинання барвниками, які містять трифторметильну групу в піримідиновому циклі і які було синтезовано в цій роботі з максимумами поглинання барвників без трифторметильної групи в піримідиновому кільці, нами було також встановлено батохромний вплив трифторметильної групи на максимуми поглинання барвників. Наявність фенілу в п'ятому положенні тіазольного кільця спричиняє батохромне зміщення максимуму поглинання барвника.

**Ключові слова:** трифторметилтіазоло(3,2-а)піримідиній, трифторметилпіримідо(2,1-б)бензтіазолій, поліметинові барвники, спектри поглинання, інтенсивність.

*ВСТУП.* Поліметинові барвники – це великий клас синтетичних і природних барвників, які мають у своєму складі електродонорні і електроакцепторні групи, з'єднані ланцюгами вільних або заміщених метинових груп (-CH=) і містять при цьому непарну кількість атомів Карбону в такому ланцюзі. Перший поліметиновий барвник синтезував Г. Вільямс у 1858 році, який отримав назву «ціанін» (від грецького «ціанос» – синій). Звідси походить інша назва

поліметинових барвників – ціаніни. Зазначені барвники відзначаються яскравим і чистим кольором, але нестійкі до дії лугів, мінеральних кислот і світла. Структурними змінами в ядрах та ланцюзі можна досягти будь-якого кольору. Ціаніни застосовують у медицині та біології як оптичні індикатори, у виробництві фотографічних товарів, лазерів та в інших галузях техніки, які використовують сенсibiliзуючі властивості цієї групи барвників [1–5].

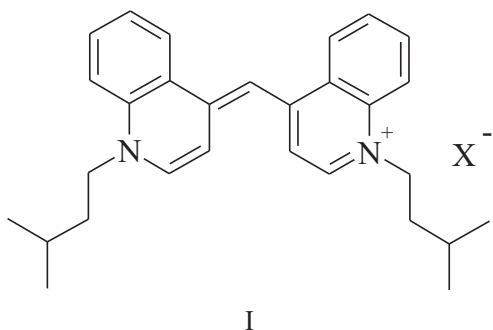


Рис. 1. Структура першого синтезованого ціаніну  
Figure 1. The structure of the first synthesized cyanine.

Великий вклад у вивчення ціанінових барвників вніс А. І. Кіпріянов. Піонерські наукові праці А. І. Кіпріянова та його учнів в області симетрії, просторової будови, за-

міщення в поліметиленовому хромофорі, у взаємодії хромофорів, сольватохромії стали основою сучасної теорії колірності органічних сполук [6].

**ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ.** Відомо [7], що тіазоло(3,2-а) піримідинієві солі та їхні бензопохідні, які містять метильні або метиленові групи в  $\alpha$ - і (або)  $\gamma$ -положеннях до четвертинного атома азоту, в піримідиновому циклі здатні утворювати поліметинові барвники.

Раніше нами [7] було отримано барвники-стирили II і III з тіазоло(3,2-а)піримідинієвих солей, які містять одну метильну групу в  $\alpha$ - та  $\gamma$ -положеннях до четвертинного атома Нітрогену:

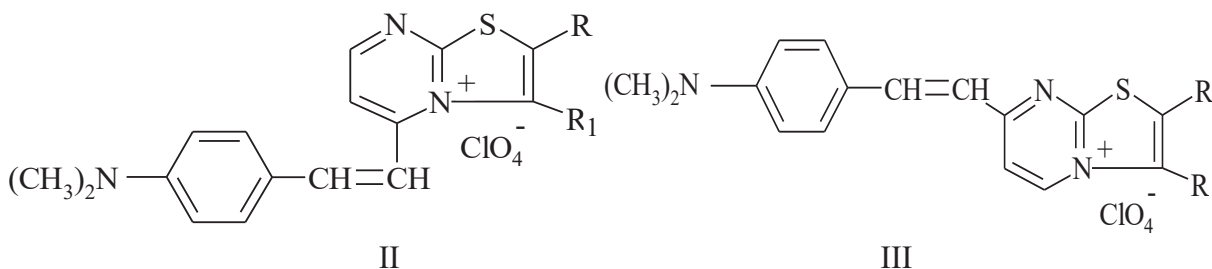


Рис. 2. Структури  $\alpha$ -стирилу (II) та  $\gamma$ -стирилу (III)  
Figure 2. The structures of  $\alpha$ -styryl (II) and  $\gamma$ -styryl (III).

Із диметильних похідних тіазоло(3,2-а) піримідинієвих солей було отримано барвники-стирили за обома метильними група-

ми IV, а також по одній з них V і підтверджено методом ЯМР будову останнього:

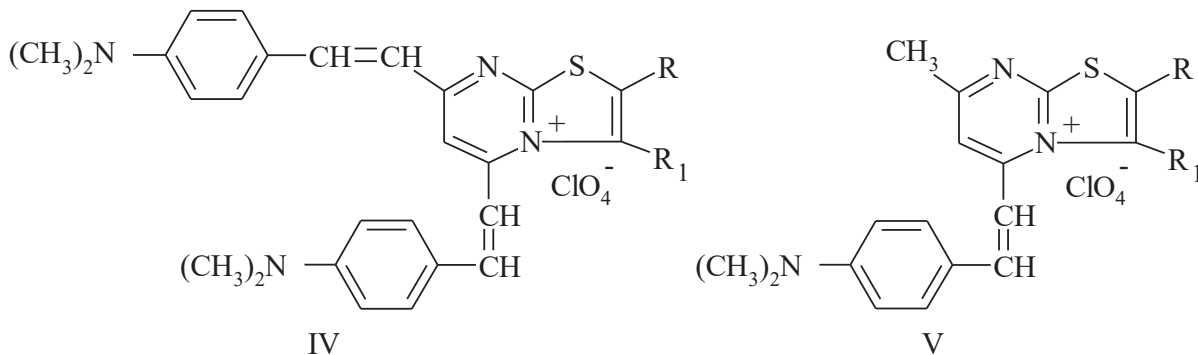


Рис. 3. Диметилстирил (IV) та  $\alpha$ -мометилстирил (V)  
Figure 3. The dimethylstyryl (IV) and  $\alpha$ -monomethylstyryl (V).

Було також встановлено [7], що ізомерні барвники-стирили II і III незначно відрізняються за положенням,  $\lambda_{\text{макс.}}$  поглинання 532/4,84 і 530/4,55 нм/Ig $\xi$  близькі (дещо глибше забарвлений  $\alpha$ -стирил), але інтенсивність поглинання у  $\alpha$ -стирила більша, ніж у  $\gamma$ -стирила.

Із отриманих нами перхлоратів трифтор-

метилтіазоло(3,2-а)піримідинію і трифторметилпіримідо(2,1-Ь)бензтіазолію синтезували 10 барвників стирилів: A1 R=R=H; A2 R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; A3 R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; A4 R=H, R<sub>1</sub>=*n*-хлорфеніл; A5 R=H, R<sub>1</sub>=*n*-метилфеніл; A6 R=R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; A7 R=R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; B8 R=H; B9 R=Cl; B10 R=NO<sub>2</sub> (див. експериментальну частину).

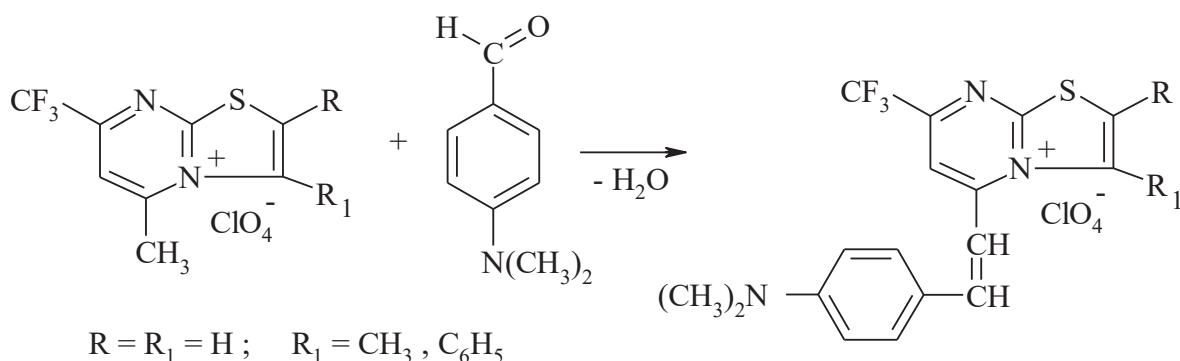


Рис. 4. Схема синтезу стиrolів  
Figure 4. The styrenes synthesis scheme.

Синтезовані стирили з трифторметильною групою в піримідиновому циклі мають батохромний зсув максимуму поглинання на 6–12 нм порівняно зі стирилами без трифторметильної групи, отриманих раніше, а саме: A1 R=R=H (532 нм); A2 R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (540 нм); B3 R=H, (567 нм). Максимуми поглинання відповідних барвників

із трифторметильною групою такі: 542, 546 і 579 нм.

У результаті реакції взаємодії перхлоратів трифторметилтіазоло(3,2-а)піримідинію і трифторметилпіримідо(2,1-Ь)бензтіазолію з 3-метил-2-меркаптобензтіазолієм утворюються монометинціаніни: A11 R=R=H; A12 R=H, R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; B13 R=H; B14 R=Cl.

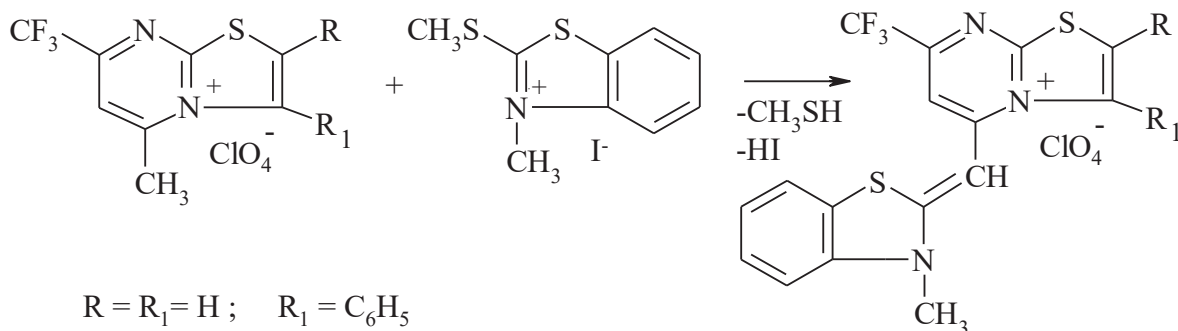


Рис. 5. Схема синтезу моноціанінів  
Figure 5. The monocyaniine synthesis scheme.



Максимуми поглинання симетричних карбоціанінів 18 і 19 із трифторметильною групою в піримідиновому циклі зміщені батохромно. Так, максимум поглинання барвника 18 становить 612 нм, а барвника 19 – 651 нм. Максимуми поглинання симетричних карбоціанінів, які не мають трифторметильної групи в піримідиновому циклі і були синтезовані нами раніше, становлять 604 і 638 нм відповідно.

У результаті реакції взаємодії перхлоратів трифторметилтіазоло(3,2-а)піриміди-

нію і 5-ацетанлідометил N-етилроданіну утворюються мероціаніни: A21 R=R<sub>1</sub>=H; A22 R=H, R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; A23 R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. Крива поглинання мероціанінів має два піки. Так, для мероціаніну A21 максимуми поглинання знаходяться при 533/4,79 і 552/4,81 нм/Igξ. У мероціаніні, який не має трифторметильної групи в піримідиновому кільці і був синтезований нами, максимуми поглинання знаходяться при 523/4,78 і 546/4,79 нм/Igξ. Спостерігаємо батохромний вплив трифторметильної групи.

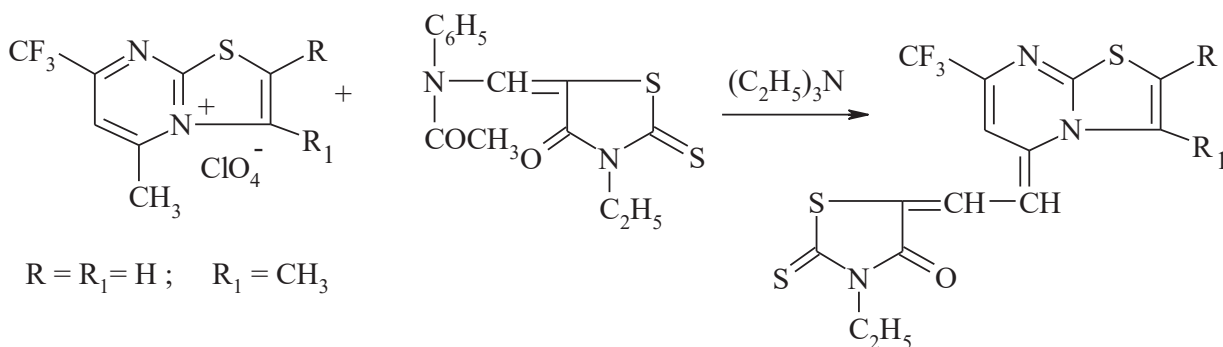
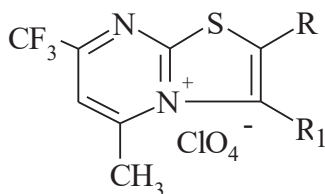


Рис. 8. Схема синтезу мероціанінів  
Figure 8. The merocyanins synthesis scheme.

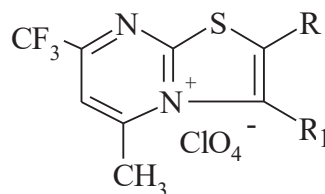
Спектри барвників записано на «СФ-10». Концентрація 1 10<sup>-5</sup> моль/л у метанолі. Елементний аналіз виконано на CHNOS, еле-

ментний аналізатор Vario MICRO Cube фірми Elementas.



5-Метил-7-трифторметилтіазоло-(3,2-а) піримідиній перхлорат  
A

5-Methyl-7-trifluoromethylthiazolo-(3,2-a) pyrimidinium perchlorate.



4-метил-2-трифторметилпіримідо(2,1-Ь) (бензтіазолій перхлорат  
B

4-methyl-2-trifluoromethylpyrimido(2,1-b) (benzthiazolium perchlorate.

Загальні структурні формули синтезованих барвників А і Б. Метильна група у загальній формулі є реакційним центром для утворення різних поліметинових барвників залежно від іншої складової реакції (*n*-диметиламінобензальдегід-стирили, йодид 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазолій – монометилціаніни і т. і.).

**Стирил А1.** Суміш 0,32 г (0,001 моль) перхлорату 5-метил-7-трифторметил(3,2-*a*)-піримідинію ( $R=R_1=H$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду і 3–5 мл оцтового ангідриду кип'яють 15–20 хв. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури. Отриману суміш фільтрують, промивають спиртом, ефіром і кристалізують з оцтового ангідриду. Вихід становить 0,37 г (87 %), т. пл. 275–276 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  542/5,09 нм/Ігξ. Знайдено, %: С 45,47; Н 3,37; S 7,18.  $C_{17}H_{15}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 45,38; Н 3,34; S 7,11.

**Стирил А2** з перхлорату 0,33 г (0,001 моль) 3,5-диметил-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R=H$ ,  $R_1=CH_3$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід становить 0,26 г (53 %), т. пл. 273–274 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  539/5,07 нм/Ігξ. Знайдено, %: С 46,73; Н 3,47; S 7,11.  $C_{18}H_{17}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 46,60; Н 3,67; S 6,50.

**Стирил А3** з перхлорату 0,39 г (0,001 моль) 5-метил-3-феніл-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R=H$ ;  $R=C_6H_5$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезували аналогічно. Вихід становить 0,42 (81 %), т. пл. 257–258 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  546/4,68 нм/Ігξ. Знайдено, %: С 52,64; Н 3,78; S 6,24.  $C_{23}H_{19}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 52,52; Н 3,61; S 6,09.

**Стирил А4** з перхлорату 0,37 г (0,001 моль)

5-метил-3-*пара*-хлорфеніл-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R=H$ ;  $R_1=n-C_1-C_6H_5$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,49 г (78%), т. пл. 257–258 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  551/4,71 нм/Ігξ. Знайдено, %: С 49,09; Н 3,36; S 5,81.  $C_{23}H_{18}F_3Cl_2N_3O_4S$ . Розраховано, %: С 49,28; Н 3,21; S 5,70.

**Стирил А5** із перхлорату 5-метил-3-*пара*-толіл-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R=H$ ;  $R_1=n-CH_3C_6H_5$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезувано аналогічно. Вихід становить 0,42 г (77 %), т. пл. 263–264 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  547/4,64 нм/Ігξ. Знайдено, %: С 53,51; Н 3,97; S 6,04.  $C_{24}H_{21}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 47,85; Н 3,89; S 5,93.

**Стирил А6** із перхлорату 0,35 г (0,001 моль) 2,3,5-триметил-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R=R_1=CH_3$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,43 г (89 %), т. пл. 259–260 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  545/4,61 нм/Ігξ. Знайдено, %: С 47,64; Н 3,86; S 6,61.  $C_{19}H_{19}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 47,85; Н 3,98; S 6,70.

**Стирил А7** із перхлорату 0,47 г (0,001 моль) 5-метил-2,3-дифеніл-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R=R_1=C_6H_5$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,40 г (67 %), т. пл. 277–278 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  559/4,69 нм/Ігξ. Знайдено, %: С 57,68; Н 3,76; S 5,45.  $C_{29}H_{23}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 57,85; Н 3,89; S 5,32.

**Стирил А8** із перхлорату 0,37 г (0,001 моль) 4-метил-2-трифторметил(2,1-*b*)бензтіазолію ( $R=H$ ) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,47 г (93 %), т. пл.

229–230 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  579/4,66 нм/Igξ. Знайдено, %: С 50,61; Н 3,57; S 7,21.  $C_{21}H_{17}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 50,45; Н 3,40; S 7,12.

**Стирил Б9** із перхлорату 0,34 г (0,001 моль) 4-метил-2-трифторметил-8-хлорпіримідо(2,1-Ь)бензтіазолію (R=Cl) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиамінобензальдегіду синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,36 г (67 %), т. пл. 234–235 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  577/5,04 нм/Igξ. Знайдено, %: С 47,26; Н 3,11; S 6,08.  $C_{21}H_{16}F_3Cl_2N_3O_4S$ . Розраховано, %: С 47,19; Н 3,0; S 6,0.

**Стирил Б10** із перхлорату 0,38 г (0,001 моль) 4-метил-2-трифторметил-8-нітропіримідо(2,1-Ь)бензтіазолію (R=NO<sub>2</sub>) і 0,15 г (0,001 моль) *n*-диметиламінобензальдегіду синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,30 г (56 %), т. пл. 283–284 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  579/5,06 нм/Igξ. Знайдено, %: С 46,35; Н 3,06; S 5,94.  $C_{21}H_{16}F_3ClN_4O_6S$ . Розраховано, %: С 46,28; Н 2,94; S 5,86.

**Монометинціанін А11.** Суміш перхлорату 0,32 г (0,001 моль) 5-метил-7-трифторметилтіазоло(3,2-а)піримідинію (R=R<sub>1</sub>=H) і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазолію, 5–10 мл абсолютно го етанолу і декілька крапель триетиламіну кип'яють на водяній бані впродовж години. Реакційну суміш охолоджують, відфільтровують продукт реакції спиртом, ефіром і перекристалізують з оцтового ангідриду. Вихід становить 0,25 г (57 %), т. пл. 257–258 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  483/4,93 нм/Igξ. Знайдено, %: С 44,42; Н 2,67; S 7,51.  $C_{16}H_{11}F_3ClN_2O_4S$ . Розраховано, %: С 44,29; Н<sub>11</sub>F<sub>3</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S.

**Монометинціанін А12** із перхлорату 0,39 г (0,001 моль) 5-метил-3-феніл-7-трифторметилтіазоло(3,2-а)піримідинію (R=H, R<sub>1</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобенз-

тіазолію синтезували аналогічно. Вихід становить 0,24 г (47 %), т. пл. 249–250 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  497/4,81 нм/Igξ. Знайдено, %: С 51,95; Н 3,09; S 6,17.  $C_{22}H_{15}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 51,82; Н 2,94; S 6,28.

**Монометинціанін Б13** із перхлорату 0,37 г (0,001 моль) 4-метил-2-трифторметилпіримідо(2,1-Ь)бензтіазолію і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазолію синтезували аналогічно. Вихід становить 0,28 г (57 %), т. пл. 283–284 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  503/4,72 нм/Igξ. Знайдено, %: С 51,23; Н 2,98; S 6,93.  $C_{20}H_{13}F_3ClN_2O_4S$ . Розраховано, %: С 51,12; Н 2,77; S 6,82.

**Монометинціанін Б14** із перхлорату 0,40 г (0,001 моль) 4-метил-2-трифторметил-8-хлорпіримідо(2,1-Ь)бензтіазолію (R=Cl) і 0,32 г (0,001 моль) йодиду 3-метил-2-метилмеркаптобензтіазолію синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,22 г (43 %), т. пл. 295–296 °С.  $\lambda_{\text{макс.}}$  501/5,01 нм/Igξ. Знайдено, %: С 47,73; Н 2,50; S 6,48.  $C_{20}H_{12}F_3Cl_2N_2O_4S$ . Розраховано, %: С 47,62; Н 2,38; S 6,35.

**Несиметричний карбоціанін А15.** Суміш перхлорату 0,32 г (0,001 моль) 5-метил-7-трифторметилтіазоло(3,2-а)піримідинію і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-1<sup>1</sup>- аль-2<sup>1</sup>)індоліну, 3–5 мл оцтового ангідриду і декілька крапель триетиламіну кип'яють 15–20 хв. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, відфільтровують осад, промивають спиртом, ефіром і перекристалізують з оцтового ангідриду. Вихід становить 0,19 г (37 %), т. пл. 239–240 °С,  $\lambda_{\text{макс.}}$  572/5,27 нм/Igξ. Знайдено, %: С 50,34; Н 3,90; S 6,51.  $C_{21}H_{19}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 50,25; Н 3,79; S 6,38.

**Несиметричний карбоціанін А16** із перхлорату 0,39 г (0,001 моль) 5-метил-3-феніл-7-трифторметилтіазоло (3,2-*a*)піримідинію ( $R_1 = C_6H_5$ ) і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-тримети-2-(етен-1<sup>1</sup>-аль-2<sup>1</sup>)індоліну синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,24 г (41 %), т. пл. 247–248 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  577/5,23 нм/Igξ. Знайдено, %: С 56,22; Н 4,11; S 5,62.  $C_{27}H_{23}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано, %: С 56,10; Н 3,98; S 5,54.

**Несиметричний карбоціанін Б17** із перхлорату 0,39 г (0,001 моль) 4-метил-2-трифторметилпіримідо(2,1-*b*)бензтіазолію і 0,22 г (0,001 моль) 1,3,3-триметил-2-(етен-1<sup>1</sup>-аль-2<sup>1</sup>)індоліну синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,28 г (52 %), т. пл. 280–281 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  569/5,24 нм/Igξ. Знайдено, %: С 53,35; Н 4,17; S 5,42;  $C_{24}H_{22}F_3ClN_3O_4S$ . Розраховано %: С 53,28; Н 4,07; S 5,32.

**Симетричний карбоціанін 18.** Суміш перхлорату 0,64 г (0,002 моль) 5-метил-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію 1 мл ортотриетилмурашиного ефіру і 2–3 мл диметилформаміду кип'яють 20–25 хв. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, відфільтровують продукт реакції, промивають спиртом, ефіром і перекристалізують із диметилформаміду. Вихід становить 0,26 г (47 %), т. пл. 274–275 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  612/5,06 нм/Igξ. Знайдено, %: С 37,44; Н 1,74; S 11,89.  $C_{17}H_9F_6ClN_4O_4S_2$ . Розраховано, %: С 37,33; Н 1,65; S 11,76.

**Симетричний карбоціанін 19** із перхлорату 0,74 г (0,002 моль) 4-метил-2-трифторметилпіримідо(2,1-*b*)бензтіазолію синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,28 г (43 %), т. пл. 285–286 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  651/5,02 нм/Igξ. Знайдено, %: С 46,50; Н 2,11; S 9,83;  $C_{25}H_{13}F_6ClN_4O_4S_2$ . Розраховано, %: С 46,40; Н 2,02; S 9,90.

**Симетричний карбоціанін 20** із перхлорату 0,81 г (0,002 моль) 4-метил-2-трифторметил-8-хлорпіримідо(2,1-*b*)бензтіазолію ( $R=Cl$ ) синтезовано аналогічно. Вихід становить 3,33 г (49 %), т. пл. 287–288 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  654/5,02 нм/Igξ. Знайдено, %: С 44,25; Н 1,76; S 9,54.  $C_{25}H_{11}F_6Cl_2N_4O_4S$ . Розраховано, %: С 44,12; Н 1,62; S 9,41.

**Мероціанін А21.** Суміш перхлорату 0,32 г (0,001 моль) 5-метил-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію, 0,31 г (0,001 моль), 5-ацетанілідометилен N-етилроданіну, 5–7 мл бутанолу і декілька крапель триетиламіну кип'яють 20–25 хв. Реакційну суміш охолоджують до кімнатної температури, кристалічний осад відфільтровують, промивають спиртом, ефіром і перекристалізують з оцтового ангідриду. Вихід становить 0,17 г (43 %), т. пл. 259–260 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  533/4,79 і 552/4,76 нм/Igξ. Знайдено, %: С 42,89; Н 2,82; S 24,62;  $C_{14}H_{11}F_3N_3OS_3$ . Розраховано, %: С 42,75; Н 2,91; S 24,77.

**Мероціанін А22** з перхлорату 0,33 г (0,001 моль) 3,5-диметил-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R_1=CH_3$ ) і 0,31 г (0,001 моль) 5-ацетанілідометилен N-етилроданіну синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,21 г (51 %), т. пл. 261–262 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  525/4,79 і 548/4,77 нм/Igξ. Знайдено, %: С 46,01; Н 3,72; S 23,13.  $C_{16}H_{15}F_3N_3OS_3$ . Розраховано, %: С 45,93; Н 3,59; S 22,97.

**Мероціанін А23** з перхлорату 0,39 г (0,001 моль) 5-метил-3-феніл-7-трифторметилтіазоло(3,2-*a*)піримідинію ( $R=C_6H_5$ ) і 0,31 г (0,001 моль) 5-ацетанілідометилен N-етилроданіну синтезовано аналогічно. Вихід становить 0,26 г (57 %), т. пл. 273–274 °С,  $\lambda_{\text{макс}}$  541/4,82 і 552/4,95 нм/Igξ. Знайдено, %: С 55,55; Н 3,59; S 20,71.  $C_{20}H_{16}F_3N_3OS_3$ . Розраховано, %: С 51,39; Н 3,42; S 20,57.

**ВИСНОВОК.** У результаті представлено-го дослідження з перхлоратів трифторметилтіазоло(3,2-а)піримідинію та трифторметилпіримідо(2,1-б)бензтіазолію синтезовано 23 поліметиленові барвники різного типу: 10 стирилів, 4 монометинціаніни, 3 симетричні і 3 несиметричні карбоціаніни, 3 мероціаніни. Для кожного барвника визначено максимуми поглинання та їхня інтенсивність, а також представлено характеристики кривим поглинання (для  $\alpha$ -монометинціанінів крива відносно пологга з одним максимумом поглинання) та результати елементного аналізу по Карбону, Гідрогену і Сульфору.

Встановлено, що введення до складу поліметинових барвників трифторметильної групи в піримідиновому кільці призводить до батохромного зміщення максимуму поглинання для кожного барвника на певну величину. Наявність у п'ятому положенні тіазольного циклу фенольної групи спричиняє батохромне зміщення максимуму поглинання барвника.



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

**POLYMETHYNE DYES WITH THIAZOLO (3,2-a) PYRIMIDINE AND PYRIMIDO(2,1-b)BENZTHIAZOLE SALTS WITH A TRIFLUOROMETHYL GROUP IN THE PYRIMIDINE CYCLE.**

**S.I. Shulga, O.S. Shulga**

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

There are synthesized various types of polymethine dyes from trifluoromethylthiazolo(3,2-a)pyrimidinium and trifluoromethylpyrimido(2,1-b)benzthiazolium perchlorates various types of polymethine dyes were obtained – styryls, monomethinecyanines, symmetrical and asymmetrical carbocyanines, merocyanines. The absorption maxima and their intensities are determined for each dye, absorption characteristics curves and elemen-

tal analysis data for Carbon, Hydrogen and Sulfur are provided. As a result of the dyes absorption maxima analysis containing a trifluoromethyl group in the pyrimidine ring and synthesized in this reaserch with the absorption maxima of dyes without a trifluoromethyl group in the pyrimidine ring, the bathochromic effect of the trifluoromethyl group on the dyes absorption maxima was established. The phenyl in the fifth position of the thiazole ring causes a bathochromic shift of the dye absorption maximum. There are characteristics of the absorption curve. The  $\alpha$ - and  $\gamma$ -derivatives of monocyanines have a significant difference. The curve is flat with one absorption maximum for  $\alpha$ -derivatives. The curve is narrower and contains two absorption maxima for  $\gamma$ -derivatives. The absorption curves of merocyanines also contain two maxima. The results of elemental analysis for Carbon, Hydrogen and Sulfur are presented. The resulting polymethine dyes are easily synthesized from

thiazolo(3,2-a)pyrimidinium and pyramido(2,3-b)benzthiazole in an acetic anhydride medium with product output at least 41%. The styrene product output are 53–93%. Synthesized dyes are crystallized from acetic anhydride. Symmetrical carbocyanines are crystallized from dimethylformamide.

**Keywords:** trifluoromethylthiazolo(3,2-a)pyrimidinium, trifluoromethylpyrimido(2,1-b)-benzthiazolium, polymethine dyes, absorption spectra, the intensity.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Крпельницька Ю. В. *Поліметинові барвники як потенційні сенсibilізатори гетероструктур на основі титан (IV) оксиду*. 2017. (Doctoral dissertation, БДМУ).
2. Вишневський 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 університету імені Тараса Шевченка. Серія: Фізико-математичні науки*. 2013. 4. С. 217–222.
3. Шевченко Ю. О., Лопаткін Ю. М., Кондратенко П. О. Застосування теоретико-групового аналізу для дослідження флуоресценції поліметинових барвників. *Фізика, електроніка, електротехніка: матеріали та програма науково-технічної конференції, м. Суми, 5–9 лютого 2018 р.* С. 35.
4. Кобаса І. М., Воробець М. М., Сема О. В., Крпельницька Ю. В. Нові світлочутливі матеріали на основі TiO<sub>2</sub> і мероціанінового поліметинового барвника. *Науковий вісник Чернівецького університету. Хімія*. 2019. 8(18). С. 66–71.

5. Костенко О. М., Дмитрієва С. Ю., Ярмолюк С. М. Білки та ціанінові барвники. 2. Застосування реакції пірилієвих барвників з амінами для ковалентного мічення амінокислот і пептидів. *Біополімери і клітина*. 2001. 17(1). С. 80–84.
6. 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. 7, 3(27). С. 3–24.
7. Шульга С. І., Чуйгук В. А. Полиметиновые красители из тиазоло[3,2-а]пиримидиниевых и пиримидо[2,1-в]бензтиазолиевых солей. *Украинский химический журнал*. 1973. 39 (11). С. 1151–1155.

## REFERENCES

1. Kropelnytska Yu. V. *Polimetynovi barvnyky yak potentsiini sensybilizatory heterostruktur na osnovi tytan (IV) oksydu*. 2017. (Doctoral dissertation, BDMU).
2. Vyshnevskiy S. Yu., Dmytruk I. M., Nauhenko A. P., Briks Yu. L., Slominskyi, Yu. L. *Osoblyvosti vzaiemodii polimetynovykh barvnykiv iz napivprovodnykovymy nanochastynkamy pry nyzkykh temperatura-kh*. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu imeni Tarasa Shevchenka*. Serii: Fyzyko-matematychni nauky. 2013. 4: 217–222.
3. Shevchenko, Yu.O., Yu.M. Lopatkin, P.O. Kondratenko *Zastosuvannya teoretyko-hrupovoho analizu dlia doslidzhennia fluorestsentsii polimetynovykh barvnykiv*. *Fyzyka, elektronika, elektrotekhnika: materialy ta prohrama naukovo-tekhnichnoi konferentsii, m. Sumy, 5–9 liutoho 2018*. 35.
4. Kobasa, I. M., Vorobets, M. M., Sema, O. V., & Kropelnytska, Yu. V. *Novi svitlochutlyvi*

- materialy na osnovi TiO<sub>2</sub> i merotsianinovoho polimetynovoho barvnyka. *Naukovyi visnyk Chernivetskoho universytetu. Khimiia*. 2019. **8**(18): 66–71.
5. Kostenko O. M., Dmitriieva S. Yu., Yarmoliuk S. M. Bilky ta tsianinovi barvnyky. 2. Zastosuvannia reaktsii piryliievykh barvnykiv z aminamy dlia kovalentnoho michennia aminokyslot i peptydiv. *Biopolymers and Cell*. 2001. **17**(1): 80–84. doi: 10.7124/bc.0005A1
  6. 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. 7. **3**(27): 3–24.
  7. Shulga S. I., Chuiguk V. A. Polimetynovye krasiteli iz tiazolo[3,2-a]pirimidinievikh i pirimido[2,1-v]benztiazolievikh solei. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*. 1973. **39**(11): 1151–1155.

Стаття надійшла 29.04.2023.