

УДК 547.772

СИНТЕЗ ДІАЗОБАРВНИКІВ НА ОСНОВІ ТІОФЕНДІАЗОНІЄВИХ СОЛЕЙ ТА ЇХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

О. Барабаш, М. Остап'юк, М. Шегедин, Ю. Остап'юк*

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: y.ostapiuk@gmail.com*

Описано метод отримання низки нових тієнілазобарвників. 1-[Тіофен-3-ілдіазеніл]нафтален-2-оли і 1-[тіофен-2-ілдіазеніл]нафтален-2-оли синтезовано в умовах реакції азосполучення взаємодією тіофендіазонієвих солей з β -нафтолом. Досліджено спектрофотометричні характеристики цих сполук та їх залежність від кислотності середовища.

Ключові слова: 2-амінотіофени, 3-амінотіофени, тієнілдіазоній хлориди, азобарвники, спектрофотометрія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.6102.279>

1. Вступ

2-Амінотіофени та 3-амінотіофени – важливий клас гетероциклічних сполук, оскільки завдяки наявності аміногрупи можуть бути використані для введення тіофенового фрагмента у цільову молекулу, а ряд їхніх похідних проявляють біологічну активність, а також можуть використовуватись в аналітичній хімії. Одним зі зручних підходів до модифікації амінотіофенів є реакція діазотування та наступне застосування діазонієвих солей у подальших перетвореннях, зокрема в реакції діазосполучення [1–5].

Азобарвники становлять найбільшу групу органічних реагентів, які використовують у спектрофотометричному аналізі. Вони також трапляються у різноманітних галузях промисловості, головню, через стійкість їх кольору та низьку ціну. Для цих барвників характерні хромофорні азогрупи ($-N=N-$), що обумовлюють широкий спектр кольорів [6].

Тієнілазобарвники спершу були синтезовані з метою використання у фарбуванні тканин завдяки доступності та високій світлостійкості [5, 7–9]. Дослідження азобарвників на основі 2- та 3-амінотіофенів показали можливість їхнього застосування у сонячних батареях [10]. Ряд заміщених арилазотіофенів проявляють антимікробну [11–14] та протипухлинну активність [15, 16].

2. Результати досліджень та їх обговорення

Раніше ми синтезували ряд тіазолілазобарвників та показали можливість їх застосування для спектрофотометричних визначень завдяки хорошій вибірковості та чутливості у широкому діапазоні рН, а також завдяки синтетичній доступності [17–20].

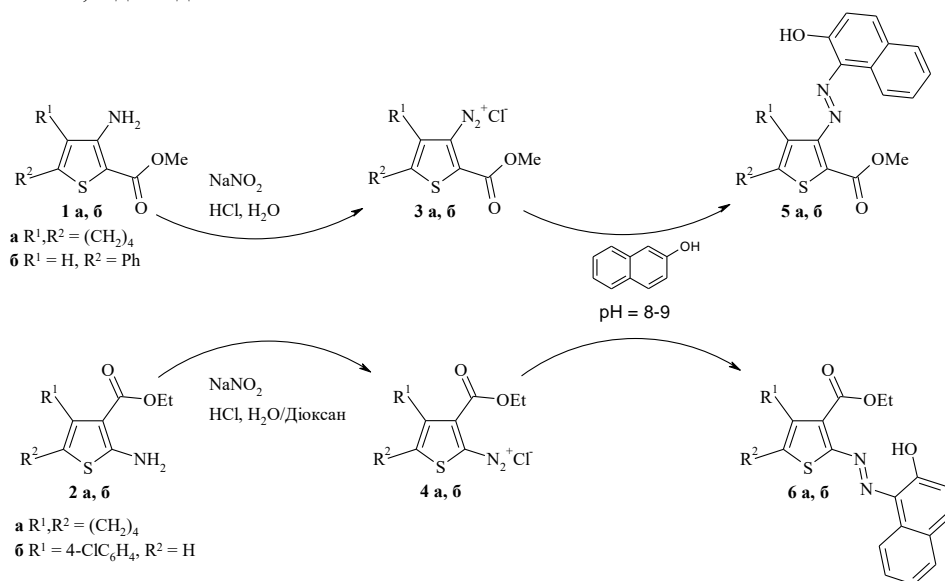
З метою продовження пошуку нових селективних та чутливих хромогенних барвників та вивчення впливу позицій аміногрупи у тіофеновому кільці на характеристики реагенту ми дослідили можливість синтезу діазобарвників на основі заміщених 3-амінотіофенів та 2-амінотіофенів Гевальда.

У цій праці описано метод синтезу 1-[тіофен-2-ілдіазеніл]нафтален-2-олів та 1-[тіофен-3-ілдіазеніл]нафтален-2-олів з використанням діазосолей на основі 2- та 3-амінотіофенів, відповідно.

Вихідні заміщені 2-аміно-3-карбетокситіофени отримували взаємодією кетонів з етилціаноацетатом та сіркою у класичних умовах реакції Гевальда згідно з описаними методиками [21, 22], а 3-аміно-2-карбетокситіофени – з продуктів бромарилування 2-хлоракрилонітрилу за методиками, описаними раніше [23–25].

Наші дослідження показали можливість діазотування 3-аміно-2-карбетокситіофенів **1** взаємодією з нітритом натрію у середовищі хлоридної кислоти в температурному інтервалі від -5 до 0 °С. 2-Аміно-3-карбетокситіофени **2** через суттєво нижчу основність не вдається діазотувати в середовищі лише хлоридної кислоти, попри те, що такий підхід описано в [26]. Однак застосування суміші діоксан–хлоридна кислота дало можливість реалізувати реакцію діазотування із задовільним результатом. З'ясовано, що 3-амінотіофени **1** діазотуються швидше та краще (не утворюються смолисті домішки) порівняно з 2-амінотіофенами **2**. Також 3-тієнілдіазоній хлориди виявились більш стійкими, аніж 2-тієнілдіазоній хлориди.

Наступна взаємодія отриманих діазосолей **3** та **4** з β -нафтолом приводить до утворення 1-[тіофен-3-ілдіазеніл]нафтален-2-олів **5** і 1-[тіофен-2-ілдіазеніл]нафтален-2-олів **6**, відповідно:



Реакція проходить у лужному середовищі, що підтримується за допомогою натрій карбонату [27–29]. 1-[Тіофен-3-ілдіазеніл]нафтален-2-оли **5** і 1-[тіофен-2-ілдіазеніл]нафтален-2-оли **6** утворюються з виходами 37–86 % у розрахунку на відповідний вихідний амінотіофен. Будову досліджуваних сполук підтверджено за допомогою ЯМР ^1H спектроскопії, а чистоту – хромато-мас-спектрометричним методом. У спектрах ЯМР ^1H простежуємо цікаву особливість – сигнал протона гідроксильної групи нафтольного фрагмента знаходиться у дуже слабкому полі: при 14,6 м.ч. – для сполук **5** та 16,3 м.ч. – для сполук **6**.

Для отриманих барвників ми провели спектрофотометричні вимірювання, дослідивши залежність їхніх спектрів поглинання від кислотності середовища.

Експериментально визначено, що максимум світлопоглинання розчинів метил-3-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-2-карбоксилату **5a** практично не залежить від кислотності середовища (рис. 1). Сполука **5a** має максимум поглинання за довжини хвилі 498 нм в інтервалі рН 1,0–14,0. Варто зазначити, що попри можливість гідролізу естерної групи у лужному середовищі (що, очевидно, мало б привести до зміни у спектрах поглинання) цього не відбувалось. Розчини були стабільні протягом, щонайменше, 3 год.

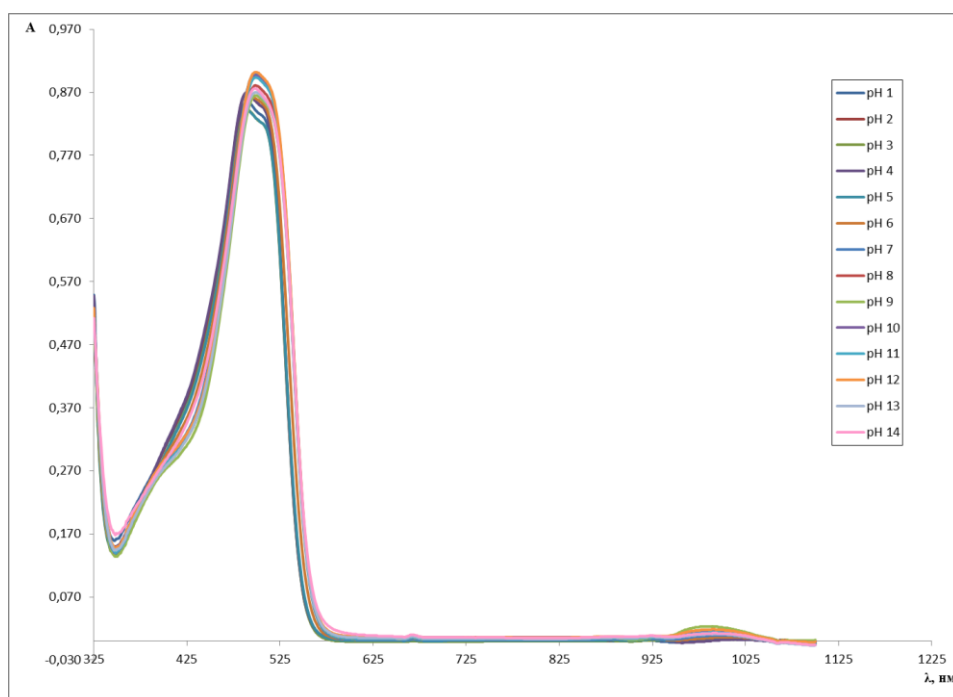


Рис. 1. Спектри поглинання метил-3-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-2-карбоксилату **5a** залежно від рН (рН = 1,0–14,0; $l = 1,0$ см; $C_{5a} = 1,07 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{NaCl} = 0,10$ моль/л)

Fig. 1. Absorption spectra of methyl 3-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-2-carboxylate **5a** solutions depending on the medium acidity, pH = 1,0–14,0; $l = 1,0$ cm; $C_{5a} = 1,07 \times 10^{-4}$ mol/L; $C_{NaCl} = 0,10$ mol/L

Спектри поглинання метил-3-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-5-фенілтіофен-2-карбоксилату **5b** практично не залежать від кислотності середовища (рис. 2). У всьому інтервалі рН 1,0–14,0 сполука **5b** має один максимум поглинання в діапазоні довжин хвиль 503–525 нм.

Тієнілазобарвники **5** мають яскраво-червоне забарвлення. Середнє значення ефективного молярного коефіцієнта світлопоглинання для сполуки **5a** при $\lambda = 498$ нм за рН = 1,0 є доволі високим та становить $8,13 \times 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹, а для сполуки **5b** при $\lambda = 503$ нм за рН = 1,0 є задовільним та становить $3,07 \times 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

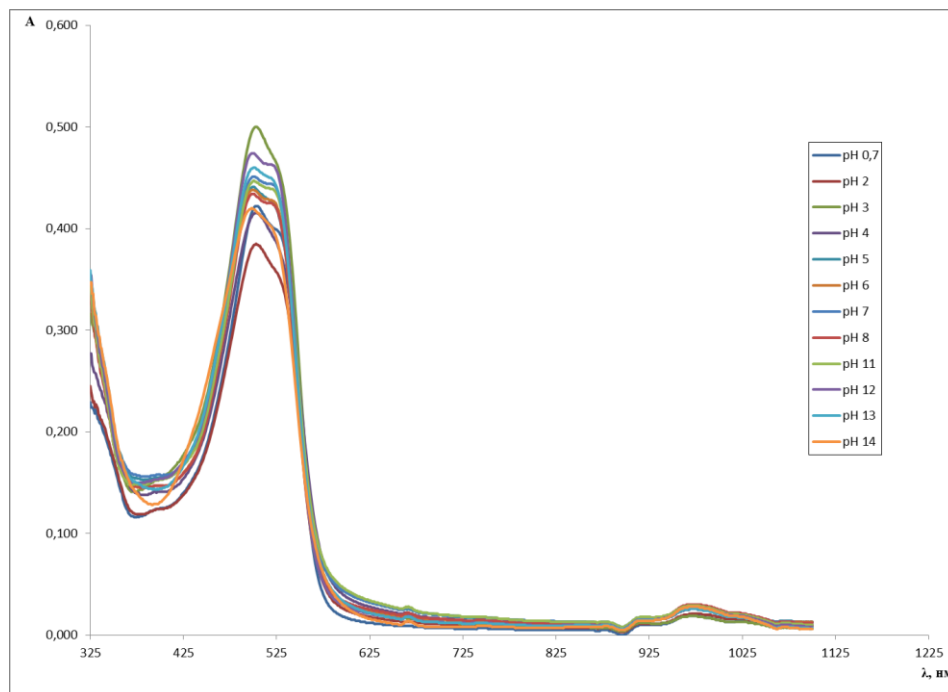


Рис. 2. Спектри поглинання метил-3-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-5-фенілтіофен-2-карбоксилату **5b** залежно від рН (рН = 0,7–14,0; $l = 1,0$ см; $C_{5b} = 1,40 \times 10^{-4}$ моль/л; $C_{NaCl} = 0,10$ моль/л)

Fig. 2. Absorption spectra of methyl 3-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl]-5-phenylthiophene-2-carboxylate **5b** solutions depending on the medium acidity, рН = 0,7–14,0; $l = 1,0$ cm; $C_{5b} = 1,40 \times 10^{-4}$ mol/L; $C_{NaCl} = 0,10$ mol/L

Сполуки **6** мають суттєво інтенсивніше забарвлення як в твердому стані, так і в розчинах. Визначено, що максимум світлопоглинання розчинів етил-2-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилату **6a** залежить від кислотності середовища (рис. 3). Сполука **5a** має максимум поглинання за довжини хвилі 525 нм в інтервалі рН 1,0–12,0. У сильнолужному середовищі простежено два максимуми, а саме 365 та 553 нм при рН 13,0–14,0.

Для етил-4-(4-хлорофеніл)-2-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]тіофен-3-карбоксилату **6b** простежуємо схожу залежність спектрів поглинання від кислотності середовища (рис. 4). В інтервалі рН 1,0–12,0 сполука **6b** має один максимум поглинання за довжини хвилі 511 нм. У сильнолужному середовищі простежуються два максимуми: 354 та 543 нм за значень рН 13,0–14,0.

Тієнілазобарвники **6** мають темно-бордове забарвлення та високе значення ефективного молярного коефіцієнта світлопоглинання, яке для сполуки **6a** при $\lambda = 525$ нм за рН = 1,0 становить $2,33 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹, а для сполуки **6b** при $\lambda = 511$ нм за рН = 1,0 – $1,20 \times 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

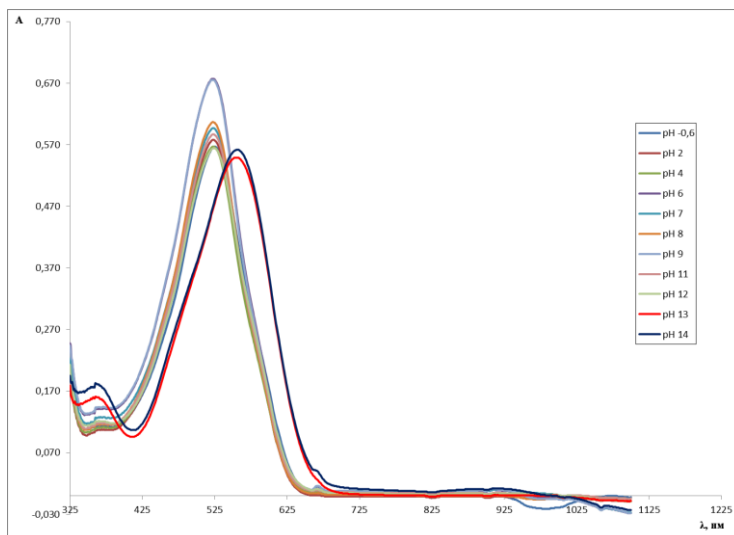


Рис. 3. Спектри поглинання етил-2-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилату **6a** залежно від рН (рН = -0,6–14,0; $l = 1,0$ см; $C_{6a} = 2,57 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{NaCl} = 0,10$ моль/л)

Fig. 3. Absorption spectra of ethyl 2-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl]-4,5,6,7-tetrahydro-1-benzothiophene-3-carboxylate **6a** solutions depending on the medium acidity, pH = -0,6–14,0; $l = 1,0$ cm; $C_{6a} = 2,57 \times 10^{-5}$ mol/L; $C_{NaCl} = 0,10$ mol/L

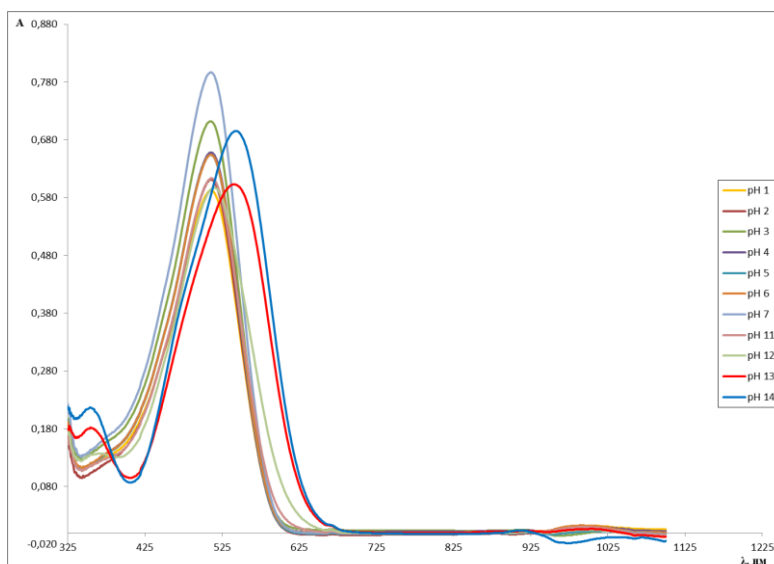


Рис. 4. Спектри поглинання етил-4-(4-хлорофеніл)-2-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]тіофен-3-карбоксилату **6b** залежно від рН (рН = 1,0–14,0; $l = 1,0$ см; $C_{6b} = 4,91 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{NaCl} = 0,10$ моль/л)

Fig. 4. Absorption spectra of ethyl 4-(4-chlorophenyl)-2-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazenyl]thiophene-3-carboxylate **6a** solutions depending on the medium acidity, pH = 1,0–14,0; $l = 1,0$ cm; $C_{6b} = 4,91 \times 10^{-5}$ mol/L; $C_{NaCl} = 0,10$ mol/L

3. Висновки

Ми розробили зручний і простий метод отримання ряду раніше не описаних 1-[тіофен-3-ілдіазеніл]нафтален-2-олів і 1-[тіофен-2-ілдіазеніл]нафтален-2-олів, перспективних для дослідження як аналітичних реагентів для спектрофотометрії. На основі спектрофотометричних досліджень можна робити висновки, що вагомий вплив на забарвлення, залежність максимуму поглинання від рН та значення ефективного молярного коефіцієнта світлопоглинання має положення (2- чи 3-) азогрупи у тіофеновому циклі. Водночас природа замісників у положеннях 4 і 5 тіофенового циклу (аліфатичні чи ароматичні) мало впливає на спектрофотометричні характеристики досліджуваних речовин.

4. Матеріали та методики експерименту

Спектри ЯМР записували на приладі Bruker DRX 500 (500 МГц), розчинник – ДМСО-*d*₆, внутрішній стандарт – ТМС.

Вихідний насичений розчин барвників готували розчиненням наважки речовини в етанолі (96 %) або метанолі. Концентрації вихідних розчинів: **5a** – 0,6 мг/мл ($1,64 \times 10^{-3}$ М), **5b** – 0,6 мг/мл ($1,54 \times 10^{-3}$ М), **6a** – 0,37 мг/мл ($9,67 \times 10^{-4}$ М), **6b** – 0,26 мг/мл ($5,95 \times 10^{-4}$ М). Необхідне значення кислотності рН забезпечували використанням розчинів хлоридної кислоти НСІ, цитратної кислоти, натрію гідрофосфату, бури та натрій гідроксиду NaOH. Робочі розчини готували розведенням вихідних. Вимірювання оптичної густини розчинів проводили на спектрофотометрі Тегмо Fisher GENESYS 10S Vis v4.003 2D9Q265009 у кварцових кюветках (l = 1,0 см). Розчин порівняння – розчинник і дистильована вода (їх суміш). Вимірювання і контроль рН розчинів проводили за допомогою рН-метра Hanna Instruments 2211 із комбінованим скляним електродом.

Метил-3-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-2-карбоксилат **5a**

До метил-3-аміно-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-2-карбоксилату **1a** (2,12 г, 10 ммоль) додають НСІ (2,2 мл, 20 ммоль). Суспензію нагрівають до 60 °С, щоб утворився прозорий розчин. Розчин охолоджують до 0 °С і додають порціями кристалічний натрій нітрит (0,69 г, 10 ммоль), підтримуючи температуру нижче 5 °С. Через 5 хв смолистий осад відфільтровують, а прозорий розчин повільно додають за інтенсивного перемішування до суміші β-нафтолу (1,44 г, 10 ммоль), NaOH (0,4 г, 10 ммоль), Na₂CO₃ (20 г, 188,7 ммоль) і 50 см³ води. Температуру підтримують нижче 5 °С. Після додавання діазонієвої солі суміш перемішують 2 год за кімнатної температури і розбавляють водою (200 см³). Осад відфільтровують і перекристалізують з суміші етанол-ДМФА (2:1).

Аналогічно синтезують метил 3-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-5-фенілтіофен-2-карбоксилат **5b**.

Метил-3-[(2-гідроксинафтален-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-2-карбоксилат 5a. Вихід 86 %. Червоні кристали. T_{пл} 210 °С. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, ДМСО-*d*₆) δ: 16,33 (с, 1H, OH), 8,20–8,16 (м, 1H, Ar), 7,77 (д, J = 9,3 Hz, 1H, Ar), 7,67 (д, J = 7,5 Hz, 1H, Ar), 7,56–7,50 (м, 1H, Ar), 7,35 (т, J = 7,5 Hz, 1H, Ar), 6,70 (д, J = 9,8 Hz, 1H, Ar), 3,89 (с, 3H, CH₃), 3,03 (с, 2H, CH₂), 2,71 (с, 2H, CH₂), 1,83–1,76 (м, 4H, CH₂). Знайдено, %: С 65,38; Н 4,86; N 7,55. С₂₀H₁₈N₂O₃S. Обчислено, %: С 65,56; Н 4,95; N 7,64.

Метил-3-[(2-гідроксинафтаген-1-іл)діазеніл]-5-фенілтіофен-2-карбоксилат 5б. Вихід 81 %. Червоні кристали. $T_{пл}$ 211 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ : 16,28 (с, 1H, OH), 8,59 (д, $J = 7,9$ Hz, 1H, Ar), 8,52 (д, $J = 8,8$ Hz, 1H, Ar), 8,27–8,24 (м, 1H, Ar), 8,03–8,00 (м, 1H, Ar), 7,96–7,92 (м, 2H, Ar), 7,83–7,78 (м, 1H, Ar), 7,54–7,43 (м, 2H, Ar), 7,40–7,34 (м, 1H, Ar), 6,72–6,62 (м, 2H, Ar), 3,94 (с, 3H, CH₃). Знайдено, %: С 65,92; Н 4,07; N 7,09. $C_{22}H_{16}N_2O_3S$. Обчислено, %: С 68,03; Н 4,15; N 7,21.

Етил-2-[(2-гідроксинафтаген-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилат 6а

Етил-2-аміно-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилат **2а** (2,25 г, 10 ммоль) розчиняють у діоксані (10 мл). Суспензію нагрівають до 60 °С, щоб утворився прозорий розчин, до якого додають HCl (6,6 мл, 60 ммоль). Розчин охолоджують до –5 °С і додають порціями кристалічний натрій нітрит (1,38 г, 20 ммоль), підтримуючи температуру нижче –10 °С. Через 10 хв смолистий осад відфільтровують і прозорий розчин повільно додають за інтенсивного перемішування до суміші β -нафтолу (1,44 г, 10 ммоль), NaOH (0,4 г, 10 ммоль), Na₂CO₃ (19 г, 60 ммоль) у 50 мл води. Температуру підтримують нижче 5 °С. Після додавання діазонієвої солі суміш перемішують 2 год за кімнатної температури і розбавляють водою (200 мл). Осад відфільтровують і перекристалізують із суміші етанол-ДМФА (2:1).

Аналогічно синтезують етил 4-(4-хлорофеніл)-2-[(2-гідроксинафтаген-1-іл)діазеніл]тіофен-3-карбоксилат **6б**.

Етил-2-[(2-гідроксинафтаген-1-іл)діазеніл]-4,5,6,7-тетрагідро-1-бензотіофен-3-карбоксилат 6а. Вихід 78 %. Фіолетово-чорні кристали. $T_{пл}$ 164 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ : 14,60 (с, 1H, OH), 8,45 (д, $J = 7,4$ Hz, 1H, Ar), 8,00–7,95 (м, 2H, Ar), 7,62–7,40 (м, 2H, Ar), 7,05 (с, 1H, Ar), 4,31 (к, $J = 7,1$ Hz, 2H, CH₂), 2,68 (с, 2H, CH₂), 2,58 (с, 2H, CH₂), 1,79–1,65 (м, 4H, CH₂), 1,29 (т, $J = 7,1$ Hz, 3H, CH₃). Знайдено, %: С 66,18; Н 5,22; N 7,37. $C_{21}H_{20}N_2O_3S$. Обчислено, %: С 66,30; Н 5,30; N 7,36.

Етил-4-(4-хлорофеніл)-2-[(2-гідроксинафтаген-1-іл)діазеніл]тіофен-3-карбоксилат 6б. Вихід 37 %. Фіолетово-чорні кристали. $T_{пл}$ 201 °С. Спектр ЯМР 1H (400 МГц, ДМСО- d_6) δ : 14,84–14,60 (ш.с, 1H, OH), 7,82–7,58 (м, 3H, Ar), 7,54–7,48 (м, 2H, Ar), 7,46 (д, $J = 8,2$ Hz, 2H, C₆H₄), 7,39 (д, $J = 8,0$ Hz, 2H, C₆H₄), 7,35–7,21 (м, 1H, Ar), 6,77 (с, 1H, тіофен), 4,20 (к, $J = 6,9$ Hz, 2H, CH₂), 1,10 (т, $J = 6,9$ Hz, 3H, CH₃). Знайдено, %: С 63,09; Н 3,83; N 6,30. $C_{23}H_{17}ClN_2O_3S$. Обчислено, %: С 63,23; Н 3,92; N 6,41.

1. Migianu E., Kirsch G. Synthesis of new thieno[b]azepinediones from α -methylene ketones // Synthesis. 2002. Vol. 8. P. 1096–1100.
DOI: <https://doi.org/10.1055/s-2002-31963>
2. Brault L., Migianu E., Nèguesque A. et al. New thiophene analogues of kenpaullone: synthesis and biological evaluation in breast cancer cells // Eur. J. Med. Chem. 2005. Vol. 40. P. 757–763. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2005.02.010>
3. Yannopoulos C. G., Xu P., Ni F. et al. HCV NS5B polymerase-bound conformation of a soluble sulfonamide inhibitor by 2D transferred NOESY // Bioorg. & Med. Chem. Lett. 2004. Vol. 14. P. 5333–5337.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2004.08.018>

4. Vega S., Madroneroi R., Diaz J. A. et al. Thiophene isosteres: synthesis and pharmacological study of 3-(azol-1-yl)thieno isothiazole-1,1-dioxides // *Eur. J. Med. Chem.* 1988. Vol. 23. P. 329–334. DOI: [https://doi.org/10.1016/0223-5234\(88\)90204-8](https://doi.org/10.1016/0223-5234(88)90204-8)
5. Towns A. D. Developments in azo disperse dyes derived from heterocyclic diazo components // *Dyes Pigm.* 1999. Vol. 42. P. 3–28. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(99\)00005-4](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(99)00005-4)
6. Lemos V. A., Santos E. S., Santos M. S., Yamaki R. T. Thiazolylazo dyes and their application in analytical methods // *Microchim. Acta.* 2007. Vol. 204. P. 189–204. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0704-9>
7. Al-Mousawi S. M., El-Asasery M. A., Mahmoud H. M. Disperse dyes based on aminothiophenes: their dyeing applications on polyester fabrics and their antimicrobial activity // *Molecules.* 2013. Vol. 18. P. 7081–7092. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules18067081>
8. Abdel-Latif E., Amer F. A. Synthesis of some 4-arylazo-3-hydroxythiophene disperse dyes for dyeing polyester fabrics // *Monatsh. Chem.* 2008. Vol. 139 (5). P. 561–567. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0722-2>
9. Maradiya H. R., Patel V. S. Thiophene based monoazo disperse dyes for polyester fabric. *J. Serb. Chem. Soc.* 2002. Vol. 67. P. 17–25.
10. Radwan A. S., Makhlof M. M., Abdel-Latif E. Azothiophene dyes nanotubes structure based thin films: Synthesis, structural and optical characterization toward application in dye-sensitized solar cells // *Dyes and Pigm.* 2016. Vol. 134. P. 516–525. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.043>
11. Fekri A., Keshk E. M. Utility involving thioacetanilides as precursors for synthesis of new thiazole, thiadiazole and thiophene derivatives with antimicrobial activity // *J. Sulfur Chem.* 2016. Vol. 37 (2). P. 148–161. DOI: <https://doi.org/10.1080/17415993.2015.1114117>
12. Gafer H. E., Ehab A.-L. Antimicrobial activity of some new 4-arylazo-3-methylthiophene disperse dyes on polyester fabrics // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. Vol. 122 (1). P. 83–89. DOI: <https://doi.org/10.1002/app.33857>
13. Gabera H. M., Bagleyb M. C., Sherifc S. M. Antimicrobial investigations on synthetic p-tolylazo derivatives of thienopyrimidinone based on an ortho-functionalized thiophene nucleus // *Eur. J. Chem.* 2010. Vol. 1 (2). P. 115–123. DOI: <https://doi.org/10.5155/eurjchem.1.2.115-123.56>
14. Fadda A. A., El-badraw A. M., Refat H. M., Abdel-Latif E. Synthesis of some new 2-substituted-4-sulfamoylphenylazo-thiophene and/or thiazole derivatives as antibacterial agents // *Phosphorus, Sulfur, Silicon Relat. Elem.* 2016. Vol. 191 (5). P. 778–785. DOI: <https://doi.org/10.1080/10426507.2015.1100183>
15. Abdel-Latif E., Keshk E. M., Khalil A.-G. M. et al. Synthesis, Characterization, and Anticancer Activity (MCF-7) of Some Acetanilide-based // *J. Het. Chem.* 2018. Vol. 55 (10). P. 2334–2341. DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.3294>
16. Fadda A. A., Abdel-Latif E., El-Mekawy R. E. Synthesis of some new arylazo-thiophene and arylazopyrazole derivatives as antitumor agents // *J Pharm. Pharmacol.* 2012. Vol. 3 (2). P. 148–157. DOI: <https://doi.org/10.4236/pp.2012.32022>
17. Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y. et al. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(II) with novel thiazolylazo dyes // *RSC Advances.* 2018. Vol. 8 (29). P. 15940–15950. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA02039F>

18. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y.* et al. A green cloud-point microextraction method for spectrophotometric determination of Ni(II) ions with 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol // *J. Mol. Liquids*. 2017. Vol. 242. P. 471–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.047>
19. *Tupys A., Kalembkiewicz J., Bazel Y.* et al. 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1127. P. 722–733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>
20. *Tupys A., Kalembkiewicz J., Ostapiuk Y.* et al. Synthesis, structural characterization and thermal studies of a novel reagent 1-[(5-benzyl-1,3-thiazol-2-yl) diazenyl]naphthalene-2-ol // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2017. Vol. 127 (3). P. 2233–2242. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5784-0>
21. *Gewald K., Schinke E., Böttcher H.* 2-Amino-Thiophene aus methylenaktiven nitrilen carbonylverbindungen und schwefel // *Chem. Ber.* 1966. Vol. 99. P. 94–100. DOI: <https://doi.org/10.1002/cber.19660990116>
22. *Silva-Júnior E. F., Silva E. P. S., França P. H. B.* et al. Design, synthesis, molecular docking and biological evaluation of thiophen-2-iminothiazolidine derivatives for use against *Trypanosoma cruzi* // *Bioorg. & Med. Chem.* 2016. Vol. 24 (18). P. 4228–4240. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bmc.2016.07.013>
23. *Batsyts S., Ostapiuk Y., Danyliv Ja.* et al. Synthesis of substituted 3-amino-thiophenes and mechanism of their formation // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2014. Iss. 55. P. 325–331 (in Ukrainian)
24. *Shehedyn M., Kravets M., Ostapiuk Y.* Synthesis of 6-(R-phenyl)-3-phenylthieno[3,2-d][1,2,3]triazin-4(3H)-ones // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2017. Iss. 58 (2). P. 308–312 (in Ukrainian)
25. *Ostapiuk Y., Kravets M., Shehedyn M.* et al. Synthesis of 2-(R-phenyl)thieno[3,2-b]pyridine-5,7(4H,6H)-diones // *Visnyk Lviv Univ. Ser. Chem.* 2016. Iss. 57 (2). P. 379–382 (in Ukrainian).
26. *Sabnis R. W., Rangnekar D. W.* Synthesis of 2-N-(benzo[b]thiophen-2-yl)benzo and heterofused-1,2,3-triazoles // *J. Het. Chem.* 1990. Vol. 27 (2). P. 417–420. DOI: <https://doi.org/10.1002/jhet.5570270258>
27. *Bazel Y., Tupys A., Ostapiuk Y.* et al. A simple non-extractive green method for the spectrophotometric sequential injection determination of copper(ii) with novel thiazolylazo dyes // *RSC Advances*. 2018. Vol. 8, No. 29. P. 15940–15950. DOI: <https://doi.org/10.1039/C8RA02039F>
28. *Fizer M., Sidey V., Tupys A.* et al. On the structure of transition metals complexes with the new tridentate dye of thiazole series: theoretical and experimental studies // *J. Mol. Struct.* 2017. Vol. 1149. P. 669–682. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.08.037>
29. *Tupys A., Kalembkiewicz J., Bazel Y.* et al. A. 1-[(5-Benzyl-1,3-thiazol-2-yl)diazenyl]naphthalene-2-ol: X-ray structure, spectroscopic characterization, dissociation studies and application in mercury(II) detection // *Journal of Molecular Structure*. 2017. Vol. 1127. P. 722–733. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.07.119>

**SYNTHESIS OF AZO-DYES BASED ON THIOPHENDIAZONIUM SALTS
AND THEIR SPECTROPHOTOMETRIC PROPERTIES****O. Barabash, M. Ostapiuk, M. Shehedyn, Y. Ostapiuk****Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, UA-79005 Lviv, Ukraine
e-mail: y.ostapiuk@gmail.com*

New thienylazo reagents the methyl 3-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazanyl]-4-R¹-5-R²-thiophene-2-carboxylates and methyl 2-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazanyl]-4-R¹-5-R²-thiophene-3-carboxylates have been synthesized for the first time. They are obtained by interaction of thienyldiazonium chlorides and β -naphthol under azo coupling reaction conditions. Methyl 3-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazanyl]-4-R¹-5-R²-thiophene-2-carboxylates and methyl 2-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazanyl]-4-R¹-5-R²-thiophene-3-carboxylates might be perspective reagents for spectrophotometry analytical research. ¹H, ¹³C NMR spectra were used to confirm the obtained compounds structure. The influences of structure of the new synthesized dyes and azo-group position in thiophene ring on the spectrophotometric properties were studied. The medium acidity effects on the absorption spectra of the reagents have been investigated. Two forms of the methyl 2-[(2-hydroxynaphthalen-1-yl)diazanyl]-4-R¹-5-R²-thiophene-3-carboxylates at different acidities of the medium have been observed.

Based on spectrophotometric studies, it can be concluded that a significant effect on the color, dependence of the maximum absorption on pH, and the value of the effective molar light absorption coefficient are determined by the structure of a substituted thiophene cycle. Location of the azo group near the 3rd or 2nd carbons of thiophene ring causes a considerable contribution into mentioned properties. At the same time, a type of the substituents at the 4rd and 5th carbon atoms of the thiophene cycle (aliphatic or aromatic substituents) has minor effect on the spectrophotometric characteristics of the tested substances.

Keywords: 2-Aminothiophenes, 3-Aminothiophenes, Thiophenediazonium chlorides, Thienylazo dyes, Spectrophotometric detection, Azo coupling.

Стаття надійшла до редколегії 1.11.2019

Прийнята до друку 19.02.2020