

УДК 547.796.1+547.759.3+547.869.5+54.057

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КАРБАЗОЛИЛ- И ФЕНОТИАЗИНИЛ-*бис*-ТЕТРАЗОЛОВ

Ю. В. ГРИГОРЬЕВ<sup>1)</sup>, И. А. САДОВСКИЙ<sup>1)</sup>, ЧЕН БОВЕН<sup>1)</sup>,  
И. М. ГРИГОРЬЕВА<sup>1)</sup>, О. А. ИВАШКЕВИЧ<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,  
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Исследованы возможности введения тетразолильных групп в молекулы карбазола и фенотиазина путем замещения атомов водорода карбоциклов. Показано, что методы нитрования и восстановления могут использоваться для получения 3,6-диаминокарбазола и 3,7-диаминофенотиазина, которые вступают в реакцию гетероциклизации с триэтилортоформиатом и азидом натрия, образуя с хорошим выходом 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин соответственно. Состав и строение полученных соединений определены методами элементного анализа, ЯМР- и ИК-спектроскопии. В результате введения тетразолильных групп в молекулы карбазола и фенотиазина максимум их поглощения в UV-VIS-спектрах сдвигается в коротковолновую область на 85 нм в случае с фенотиозином и на 15 нм в случае с карбазолом. Такие сдвиги максимума поглощения связаны с электроноакцепторным влиянием тетразолильных циклов и, как следствие, перераспределением  $\pi$ -электронной плотности в молекулах карбазолил- и фенотиазинил-*бис*-тетразолов по сравнению с молекулами исходных карбазола и фенотиазина. Установлено, что 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин является кислотно-основным индикатором, водные растворы которого изменяют окраску в интервале значений pH от 11,6 до 10,5.

**Ключевые слова:** карбазол; фенотиазин; функционализация; 1-замещенные тетразолы; синтез.

**Благодарность.** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.01.01 государственной программы научных исследований «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биоорганическая химия»).

### Образец цитирования:

Григорьев ЮВ, Садовский ИА, Чен Бовен, Григорьева ИМ, Ивашкевич ОА. Синтез и свойства карбазолил- и фенотиазинил-*бис*-тетразолов. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;1:20–27. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-20-27>

### For citation:

Grigoriev YV, Sadovsky IA, Chen Bowen, Grigorieva IM, Ivashkevich OA. Synthesis and properties of carbazolyl- and phenothiazinyl-*bis*-tetrazoles. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;1:20–27. Russian. <https://doi.org/10.33581/2520-257X-2023-1-20-27>

### Авторы:

**Юрий Викторович Григорьев** – кандидат химических наук, доцент; заведующий лабораторией химии конденсированных сред.

**Игорь Анатольевич Садовский** – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Ю. В. Григорьев.

**Чен Бовен** – магистрант кафедры неорганической химии химического факультета. Научный руководитель – Ю. В. Григорьев.

**Инна Михайловна Григорьева** – научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

**Олег Анатольевич Ивашкевич** – академик НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор; главный научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред.

### Authors:

**Yuri V. Grigoriev**, PhD (chemistry), docent; head of the laboratory for chemistry of condensed systems. [azole@bsu.by](mailto:azole@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0002-8153-835X>

**Igor A. Sadovsky**, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry. [sadovskii1998@gmail.com](mailto:sadovskii1998@gmail.com)

**Chen Bowen**, master's degree student at the department of inorganic chemistry, faculty of chemistry. [c2020bowen@gmail.com](mailto:c2020bowen@gmail.com)

**Inna M. Grigorieva**, researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems. [inna.61@mail.ru](mailto:inna.61@mail.ru)

**Oleg A. Ivashkevich**, academician of the National Academy of Sciences of Belarus, doctor of science (chemistry), full professor; chief researcher at the laboratory for chemistry of condensed systems. [ivashkevicho@bsu.by](mailto:ivashkevicho@bsu.by)

<https://orcid.org/0000-0002-5006-2715>

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CARBAZOLYL-  
AND PHENOTHIAZINYL-*bis*-TETRAZOLESY. V. GRIGORIEV<sup>a</sup>, I. A. SADOVSKY<sup>a</sup>, CHEN BOWEN<sup>a</sup>,  
I. M. GRIGORIEVA<sup>a</sup>, O. A. IVASHKEVICH<sup>a</sup><sup>a</sup>Research Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,  
14 Lienenhradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: Y. V. Grigoriev (azole@bsu.by)

The possibility of introducing tetrazolyl groups into carbazole and phenothiazine molecules by substitution of hydrogen atoms of carbocycles has been investigated. It has been shown that the classical nitration-reduction methods can be used for preparation of 3,6-diaminocarbazole and 3,7-diaminophenothiazine which can be involved into reaction with triethyl orthoformate and sodium azide, giving in moderate yield 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole and 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine, respectively. The composition and structure of the obtained compounds were determined by elemental analysis, NMR and IR spectroscopy. The introduction of tetrazolyl groups into the carbazole and phenothiazine molecules shifts their maximum absorption in UV-VIS spectra into the short-wave region by 85 nm in the case of phenothiazine and by 15 nm in the case of carbazole. The latter is due to electron acceptor influence of tetrazole cycles and, as a consequence, redistribution of  $\pi$ -electron density in carbazolyl- and phenothiazinyl-*bis*-tetrazoles molecules as compared to the original carbazole and phenothiazine. It was found that 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine is an acid-base indicator, whose aqueous solutions change colour in the pH range of 11.6–10.5.

**Keywords:** carbazole; phenothiazine; functionalisation; 1-substituted tetrazoles; synthesis.

**Acknowledgements.** The research was supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.01.01 of the state program of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry»).

## Введение

В последние десятилетия синтетическая химия производных карбазола и фенотиазина активно развивается, что связано с перспективами практического использования этих соединений в медицине, технике, сельском хозяйстве и других областях жизнедеятельности человека. В настоящее время структурные фрагменты карбазола и фенотиазина присутствуют в синтетических препаратах, предназначенных для лечения гипертонии, сердечных заболеваний, туберкулеза, малярии, гепатита С, бактериальных заражений и др. [1–4]. Благодаря тому, что карбазол и фенотиазин имеют сопряженную  $\pi$ -электронную систему, характеристики которой могут целенаправленно изменяться путем введения различных заместителей, карбазол- и фенотиазинсодержащие соединения являются компонентами таких материалов, как электропроводящие полимеры, жидкие кристаллы, светоизлучающие красители и др. [5–9]. Публикации последних лет свидетельствуют о том, что производные карбазола и фенотиазина, содержащие в молекуле электроноакцепторные заместители, являются перспективными компонентами термически активируемых светодиодов с замедленной флуоресценцией (TADF OLED) [9–13]. Несмотря на то что к настоящему времени разработаны методы синтеза большого количества функционально замещенных карбазолов и фенотиазинов, их тетразолсодержащие производные неизвестны. Однако соединения, сочетающие в своей структуре как тетразолный, так и карбазольный или фенотиазиновый цикл, могут иметь необычные, практически важные свойства, поскольку установлено, что производные тетразола проявляют различную биологическую активность [14], образуют широкий круг комплексов металлов, обладающих рядом таких практически важных свойств, как спин-кроссовер, ферромагнетизм, способность селективно сорбировать газы и др. [15–20]. Ряд исследований в области синтетической и координационной химии производных тетразола представлены в работах [21–26]. Настоящее исследование посвящено разработке методов синтеза неизвестных до настоящего времени карбазолил- и фенотиазинил-*bis*-тетразолов, а также изучению свойств этих соединений.

## Материалы и методы исследования

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) регистрировали на приборе Bruker Avance 500 (США) в дейтерированном диметилсульфоксиде при рабочих частотах 500 МГц ( $^1\text{H}$ ) и 125 МГц ( $^{13}\text{C}$ ). ИК-спектры (область 4000–500  $\text{cm}^{-1}$ ) записывали на спектрофотометре Thermo Avatar 330 (Nicolet, США). Дифференциальный термический анализ проводили на анализаторе Netzsch STA 449 (Германия) в атмосфере азота (тигли  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Нагревание в интервале температур 30–500 °С осуществляли со скоростью 10 град/мин. Использовали реагенты и растворители квалификации не ниже «ч.».

**3,6-Динитрокарбазол.** К гомогенной смеси 5,35 г (0,022 моль) тригидрата нитрата меди(II), 14,7 мл (0,36 моль) уксусной кислоты и 22 мл (0,022 моль) уксусного ангидрида при комнатной температуре и перемешивании добавляли порционно в течение 10 мин 3,0 г (0,018 моль) карбазола. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре 0,5 ч, после чего нагревали до 90 °С и перемешивали еще 0,5 ч. По окончании процесса реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и при перемешивании выливали в 200 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали большим количеством воды и сушили на воздухе. Полученный аморфный порошок помещали в раствор 14,0 г (0,25 моль) гидроксида калия в 360 мл смеси этанола и воды (1 : 1), перемешивали 0,5 ч, выдерживали еще 0,5 ч без перемешивания и фильтровали. Фильтрат подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH ~3–4, разбавляли в 3 раза водой, отфильтровывали образовавшийся осадок и сушили в вакууме при 50 °С. После перекристаллизации из нитробензола получали 1,5 г (33 %) 3,6-динитрокарбазола в виде аморфного порошка желтого цвета с температурой плавления 381–383 °С (383–385 °С [27]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 7,74 (д, 2H, 2 · CH), 8,37 (д, 2H, 2 · CH), 9,46 (с, 2H, 2 · CH), 12,67 (с, 1H, NH); спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 112,2, 118,6, 122,3, 122,5, 141,0, 144,4; C<sub>12</sub>H<sub>7</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (257,20), %: C 55,69 (рассчитано 56,04), H 2,68 (рассчитано 2,74), N 16,01 (рассчитано 16,34).

**3,6-Диаминокарбазол.** Смесь 0,771 г (0,003 моль) 3,6-динитрокарбазола, 3,5 г (0,03 моль) гранулированного олова, 18 мл ледяной уксусной кислоты и 2,7 мл концентрированной соляной кислоты перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 25 ч. По окончании процесса реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры и отфильтровывали непрореагировавшее олово. Фильтрат разбавляли в 2 раза водой, нейтрализовали 10 % водным раствором NaOH до pH, равного 6. Образовавшийся осадок 3,6-диаминокарбазола отфильтровывали и сушили в вакууме при комнатной температуре. Получали 0,49 г (81 %) продукта в виде сиреневого аморфного порошка с температурой плавления 305–307 °С (312–313 °С [28]). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 7,51–7,69 (м, 6H, карбазол), 10,37 (с, 4H, 2 · NH<sub>2</sub>), 12,09 (с, 1H, NH); спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 110,9, 112,3, 116,5, 120,7, 121,7, 139,4; C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (197,24), %: C 72,89 (рассчитано 73,07), H 5,48 (рассчитано 5,62), N 21,01 (рассчитано 21,30).

**3,6-Ди(тетразол-1-ил)карбазол. Метод А.** Смесь 0,591 г (0,003 моль) 3,6-диаминокарбазола, 0,455 г (0,007 моль) NaN<sub>3</sub>, 2,66 г (0,018 моль) HC(OEt)<sub>3</sub> и 3,6 г (0,06 моль) CH<sub>3</sub>COOH перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 5 ч. По окончании процесса реакцию смесь при перемешивании выливали в раствор 5 мл концентрированной соляной кислоты в 20 мл воды. Отфильтровывали образовавшийся осадок целевого продукта, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при комнатной температуре. После очистки переосаждением из диметилформамида в воду получали 0,52 г (57 %) 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола в виде аморфного светло-коричневого порошка.

**Метод Б.** Смесь 0,257 г (0,001 моль) 3,6-динитрокарбазола и 2,37 г (0,02 моль) олова в 30 мл 20 % соляной кислоты кипятили с обратным охлаждением при перемешивании в течение 1,5 ч, добавляли 5 мл CH<sub>3</sub>COOH и продолжали процесс на протяжении 20 ч. Затем реакцию смесь охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали, образовавшийся бесцветный осадок сушили на воздухе. К полученному продукту добавляли 0,16 г (0,0025 моль) NaN<sub>3</sub>, 1,0 г (0,007 моль) HC(OEt)<sub>3</sub> и 3,0 г (0,05 моль) CH<sub>3</sub>COOH, и реакцию смесь перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 5 ч. По окончании процесса реакцию смесь при перемешивании выливали в 30 мл 25 % соляной кислоты. Полученный осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили на воздухе. После перекристаллизации из смеси диметилформамида и воды (1 : 1) получали 0,27 г (89 %) 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола в виде аморфного светло-коричневого порошка, разлагающегося без плавления с максимумом экзотермического эффекта при 270 °С. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м. д.: 7,82 (д, 2H, 2 · CH<sub>карбазол</sub>), 7,96 (д, 2H, 2 · CH<sub>карбазол</sub>), 8,81 (с, 2H, 2 · CH<sub>карбазол</sub>), 10,09 (с, 2H, 2 · CH<sub>тетразол</sub>), 12,67 (с, 1H, NH); спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ, м. д.: 112,6, 114,3, 120,3, 122,3, 126,1, 140,5, 142,4; ИК-спектр, см<sup>-1</sup>: 3245 сл., 3094 ср., 1662 сл., 1610 сл., 1586 сл., 1549 сл., 1498 с., 1392 сл., 1310 ср., 1245 ср., 1206 ср., 1178 с., 1093 с., 1045 ср., 1000 ср., 967 сл., 861 ср., 806 с., 735 сл., 715 сл., 661 ср., 591 с., 560 ср., 534 ср., 511 ср., 418 ср.; C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>9</sub> (303,28), %: C 55,39 (рассчитано 55,44), H 3,02 (рассчитано 2,99), N 41,03 (рассчитано 41,57).

**3,7-Динитрофенотиазин.** К смеси 2,0 г (0,001 моль) фенотиазина, 10 мл дихлорметана и 4 мл уксусной кислоты при перемешивании порционно добавляли 2,1 г (0,003 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 10 мин. В момент добавления нитрита натрия реакция смесь приобретала зеленую окраску, которая по мере протекания реакции темнела и, наконец, становилась темно-фиолетовой. После этого дополнительно добавляли 12 мл уксусной кислоты, 10 мл дихлорметана и 2,1 г (0,003 моль) нитрита натрия. Реакционную смесь перемешивали 2 ч, образовавшийся осадок 3,7-динитрофенотиазина отфильтровывали и промывали этанолом, водой и снова этанолом (по 10 мл). Полученный продукт перемешивали 20 мин в 10 мл диметилформамида при температуре 90–100 °С, охлаждали до комнатной температуры, фильтровали и промывали 15 мл этанола. После высушивания в вакууме при комнатной температуре получали 2,5 г (86 %) 3,7-динитрофенотиазина в виде коричневого аморфного порошка с температурой плавления

ния выше 350 °С. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 6,73–6,75 (д, 2H, ArH), 7,78 (с, 2H, ArH), 7,86–7,88 (д, 2H, ArH), 10,12 (с, 1H, NH); спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 114,6, 116,6, 121,6, 124,7, 142,4, 145,0;  $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_4\text{S}$  (289,27), %: С 49,47 (рассчитано 49,83), Н 2,62 (рассчитано 2,44), N 14,09 (рассчитано 14,53).

**3,7-Ди(тетразол-1-ил)фенотиазин.** Смесь 2,89 г (0,01 моль) 3,7-динитрофенотиазина, 23,7 г (0,2 моль) олова, 300 мл 20 % соляной кислоты и 50 мл уксусной кислоты кипятили с обратным охлаждением при перемешивании в течение 20 ч. Затем реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, отфильтровывали и сушили на воздухе образовавшийся бесцветный осадок. К полученному продукту добавляли 1,95 г (0,03 моль)  $\text{NaN}_3$ , 14,8 г (0,01 моль)  $\text{HC}(\text{OEt})_3$  и 14,4 г (0,24 моль)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и реакционную смесь перемешивали с обратным охлаждением при 100 °С в течение 5 ч. По окончании процесса реакционную смесь при перемешивании выливали в смесь 30 мл 25 % соляной кислоты. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили в вакууме при 100 °С. Получали 3,2 г (95 %) 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина в виде аморфного порошка черного цвета с температурой разложения 257 °С после очистки переосаждением из диметилформаида в воду. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 6,85–6,86 (д, 2H, ArH), 7,51–7,54 (м, 4H, ArH), 9,35 (с, 1H, NH), 9,92 (с, 2H,  $\text{CH}_{\text{тетразол}}$ ); спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 114,95, 116,91, 119,17, 121,08, 128,23, 141,78, 141,84; ИК-спектр,  $\text{cm}^{-1}$ : 3286 с., 3199 ср., 2925 ср., 1655 с., 1607 ср., 1489 ос., 1434 ср., 1385 ср., 1319 с., 1205 с., 1177 ср., 1145 сл., 1090 с., 1052 ср., 1009 ср., 967 сл., 899 сл., 861 ср., 804 ср., 745 сл., 711 сл., 659 сл., 565 сл., 521 сл., 472 сл., 446 сл.;  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{N}_9\text{S}$  (335,35), %: С 50,37 (рассчитано 50,14), Н 2,61 (рассчитано 2,44), N 37,19 (рассчитано 37,59).

### Результаты и их обсуждение

Функциональные группы могут быть введены в молекулы карбазола и фенотиазина путем замещения либо атомов водорода карбоциклов, либо протона у атома азота [29]. В целях получения соединений, сочетающих в своей структуре как карбазольный или фенотиазинный, так и тетразольный цикл, изучены возможности введения тетразольных фрагментов в карбоциклы карбазола и фенотиазина. Известно, что удобным методом получения 1-замещенных тетразолов является реакция гетероциклизации первичных аминов с триэтилортоформиатом и азидом натрия [30]. В то же время первичные арил-амины можно получить нитрованием арильного цикла и последующим восстановлением нитрогруппы. Именно этот подход использовался в настоящей работе для введения тетразол-1-ильных заместителей в арильные циклы карбазола и фенотиазина. Схемы проведенных превращений представлены на рис. 1.

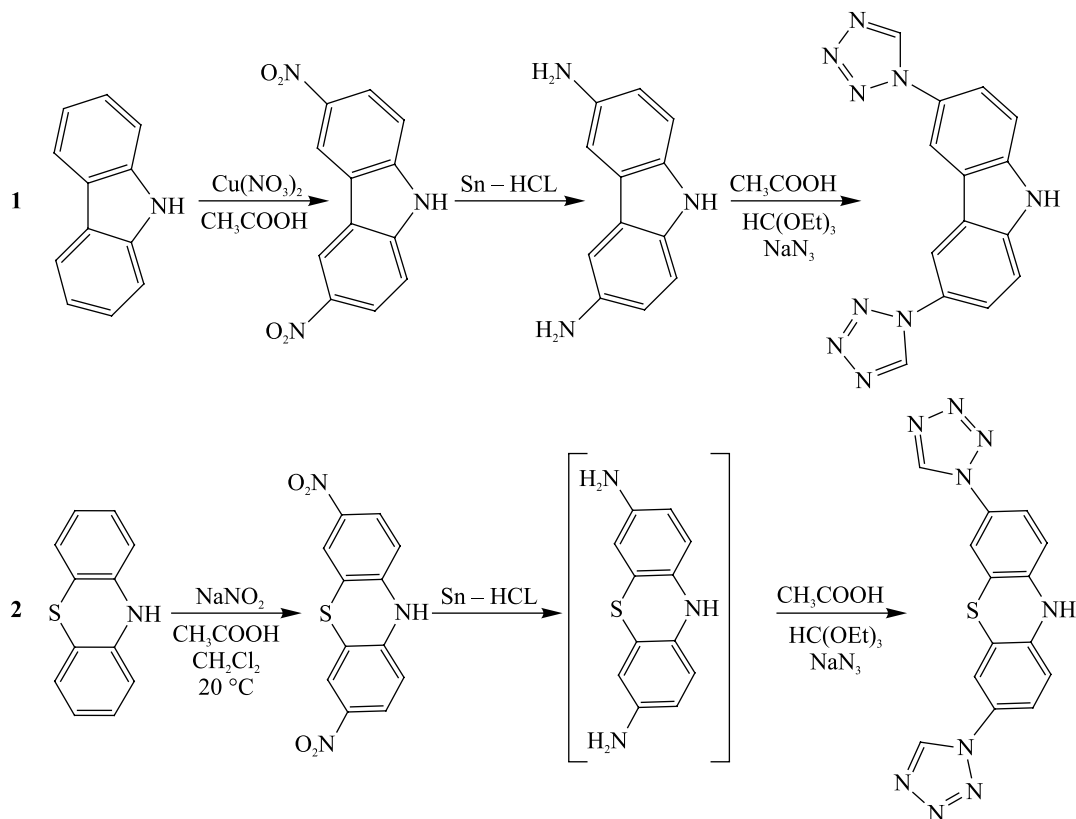


Рис. 1. Схемы синтеза 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола (1) и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина (2)

Fig. 1. Synthesis of 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole (1) and 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine (2)

3,6-Динитрокарбазол был получен нитрованием карбазола в мягких условиях с применением нитрующей смеси  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_3\text{COOH}$ . Обязательным условием успешного протекания реакции является отсутствие в реакционной смеси воды, в связи с чем процесс проводили в смеси уксусной кислоты и уксусного ангидрида. Несмотря на использование относительно мягкой нитрующей смеси, в результате реакции образуется смесь 3,6- и 1,6-динитрокарбазолов. Разделение продуктов реакции было основано на их различной растворимости в спиртовом растворе гидроксида калия. Дополнительно целевой продукт очищался методом перекристаллизации. Восстановление 3,6-динитрокарбазола атомарным водородом ( $\text{Sn} - \text{HCl}$ ) с выходом более 80 % приводит к образованию 3,6-диаминокарбазола. Следует отметить, что из-за малой растворимости 3,6-динитрокарбазола в соляной кислоте реакцию проводили в смеси соляной и уксусной кислот. Это позволило существенно сократить время, необходимое для полного протекания реакции. Образующийся продукт имеет техническое качество (содержание основного вещества, по данным ЯМР-спектроскопии, составляет около 95 %) и при хранении на воздухе быстро меняет цвет, что связано, по-видимому, с протекающими процессами окисления. Таким образом, имеет смысл вводить его в следующую реакцию непосредственно после получения. 3,6-Диаминокарбазол гладко взаимодействует с триэтилортоформиатом и азидом натрия в уксусной кислоте, образуя 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол с выходом около 60 % (метод А).

В целях оптимизации процесса получения 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола в рамках настоящей работы предложен метод его получения, исключая очистку промежуточного 3,6-диаминокарбазола перед стадией гетероциклизации с триэтилортоформиатом и азидом натрия (метод Б). Оптимизированный метод позволяет получать целевой 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол с выходом около 90 %.

3,7-Динитрофенотиазин был получен нитрованием фенотиазина азотистой кислотой, образующейся *in situ* из нитрита натрия и уксусной кислоты. Использование именно такой нитрующей системы исключает возможное окисление циклического атома серы фенотиазина, наблюдаемое, например, при его нитровании азотной кислотой. Восстановление 3,7-динитрофенотиазина атомарным водородом ( $\text{Sn} - \text{HCl}$ ) приводит к образованию 3,7-диаминофенотиазина. Из-за малой растворимости 3,7-динитрофенотиазина в соляной кислоте, как и в случае с 3,6-динитрокарбазолом, реакцию проводили в смеси соляной и уксусной кислот. Образующийся продукт, выпадающий в осадок из реакционной смеси, вводился в реакцию с триэтилортоформиатом и азидом натрия без очистки и идентификации, приводя к целевому 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазину с выходом более 90 %.

3,6-Ди(тетразол-1-ил)карбазол и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин малорастворимы в воде и большинстве органических растворителей, за исключением диметилформамида и диметилсульфоксида. В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  этих соединений присутствуют характерные для 1-замещенных арилтетразолов синглеты протонов у атома углерода тетразольного цикла в области 9,9–10,1 м. д., сигналы арильных протонов 3,6-дизамещенных карбазолов и 3,7-дизамещенных фенотиозинов в интервале 6,8–8,8 м. д., а также сигналы NH-групп. В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  присутствуют характерные сигналы циклического атома углерода тетразольного цикла в области 140–142 м. д.

По данным комплексного термического анализа, 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин разлагаются без плавления с выраженными экзоэффектами, имеющими максимумы при 270 °С (рис. 2) и 257,1 °С (рис. 3) соответственно. Наличие экзоэффекта при термическом разложении изученных соединений обусловлено деструкцией тетразольных циклов, входящих в состав их молекул.

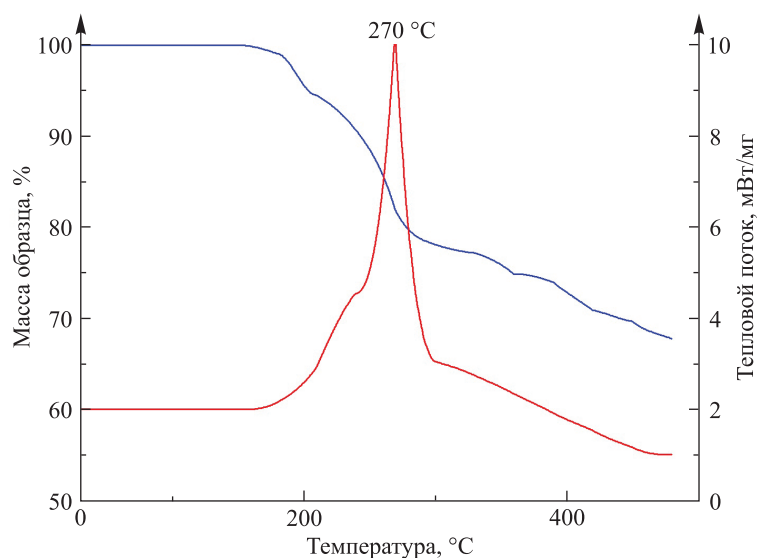


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные для 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола

Fig. 2. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole

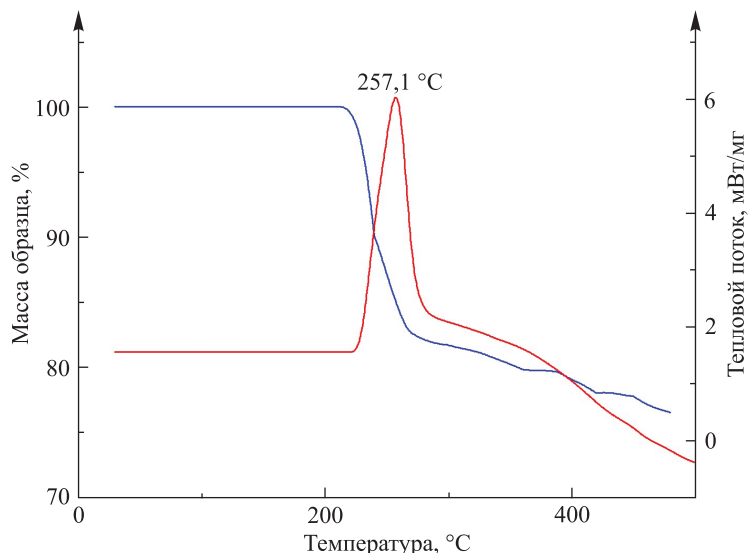


Рис. 3. Кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные для 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина  
Fig. 3. Thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry plots for 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine

Согласно данным UV-VIS спектроскопии (рис. 4) в результате введения тетразолильных группировок в молекулы карбазола и фенотиазина максимум поглощения сдвигается в коротковолновую область спектра, что обусловлено электроноакцепторным влиянием тетразолильных заместителей и, как следствие, перераспределением  $\pi$ -электронной плотности в молекулах карбазолил- и фенотиазинил-бис-тетразолов.

Как показали проведенные исследования, 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин является кислотно-основным индикатором, водные растворы которого меняют цвет в зависимости от pH среды. В сильнощелочной среде цвет индикатора красный, в нейтральной и кислой среде он темно-фиолетовый. Границы перехода, определенные методом потенциометрического титрования, находятся в интервале значений pH от 11,6 до 10,5 (рис. 5).

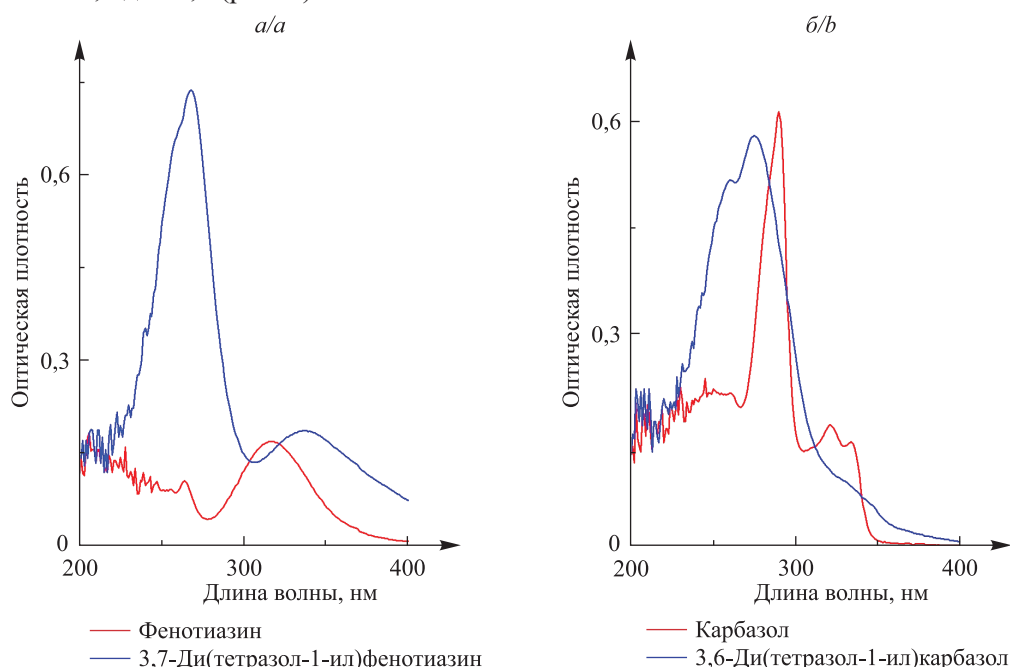


Рис. 4. Спектры UV-VIS:  
а – фенотиазин и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин;  
б – карбазол и 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазол

Fig. 4. UV-VIS spectra:  
а – phenothiazine and 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine;  
б – carbazole and 3,6-di(tetrazol-1-yl)carbazole

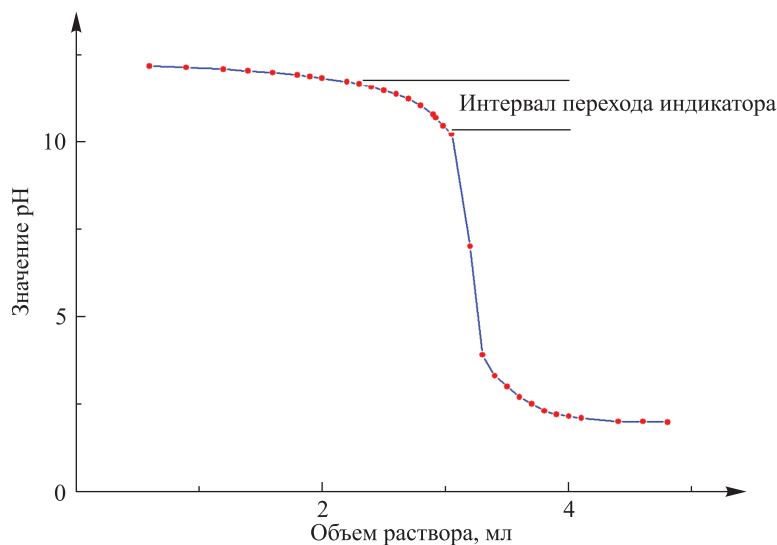


Рис. 5. Кривая титрования 0,035 н. раствора гидроксида натрия 0,1 н. раствором серной кислоты в присутствии 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина в качестве индикатора

Fig. 5. Titration curve of 0.035 N sodium hydroxide solution with 0.1 N sulfuric acid solution in the presence of 3,7-di(tetrazol-1-yl)phenothiazine as indicator

### Заклучение

Экспериментально исследованы возможности введения тетразолильных заместителей в молекулы карбазола и фенотиазина путем замещения атомов водорода карбоциклов. Показано, что методы нитрования и восстановления могут использоваться для получения 3,6-диаминокарбазола и 3,7-диаминофенотиазина, гетероциклизация которых с триэтилортоформиатом и азидом натрия приводит к получению с хорошим выходом 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина соответственно. Изучены некоторые физико-химические (растворимость, термическая устойчивость) и спектральные (ИК, ЯМР, UV-VIS) свойства 3,6-ди(тетразол-1-ил)карбазола и 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазина. Установлено, что 3,7-ди(тетразол-1-ил)фенотиазин является кислотно-основным индикатором, водные растворы которого изменяют окраску в интервале значений pH от 11,6 до 10,5.

### Библиографические ссылки / References

1. Bashir M, Bano A, Ijaz AS, Chaudhary BA. Recent developments and biological activities of *N*-substituted carbazole derivatives: a review. *Molecules*. 2015;20(8):13496–13517. DOI: 10.3390/molecules200813496.
2. Varga B, Csonka Á, Csonka A, Molnár J, Amaral L, Spengler G. Possible biological and clinical applications of phenothiazines. *Anticancer Research*. 2017;37(11):5983–5993. DOI: 10.21873/anticancer.12045.
3. Kalkanidis M, Klonis N, Tilley L, Deady LW. Novel phenothiazine antimalarials: synthesis, antimalarial activity, and inhibition of the formation of  $\beta$ -haematin. *Biochemical Pharmacology*. 2002;63(5):833–842. DOI: 10.1016/s0006-2952(01)00840-1.
4. Onoabedje EA, Egu SA, Ezeokonkwo MA, Okoro UC. Highlights of molecular structures and applications of phenothiazine and phenoxazine polycycles. *Journal of Molecular Structure*. 2019;1175:956–962. DOI: 10.1016/J.MOLSTRUC.2018.08.064.
5. Manickam M, Iqbal P, Belloni M, Kumar S, Preece JA. A brief review of carbazole-based photorefractive liquid crystalline materials. *Israel Journal of Chemistry*. 2012;52(10):917–934. DOI: 10.1002/ijch.201200058.
6. Karon K, Lapkowski M. Carbazole electrochemistry: a short review. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2015;19(9):2601–2610. DOI: 10.1007/s10008-015-2973-x.
7. Jia H-L, Peng Z-J, Chen Y-C, Huang C-Y, Guan M-Y. Highly efficient stereoscopic phenothiazine dyes with different anchors for dye-sensitized solar cells. *New Journal of Chemistry*. 2018;42(23):18702–18707. DOI: 10.1039/C8NJ04164D.
8. Qiu X, Shi J, Xu X, Lu Y, Sun Q, Xue S, et al. Tuning the optoelectronic properties of phenothiazine-based D–A-type emitters through changing acceptor pattern. *Dyes and Pigments*. 2017;147:6–15. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.07.064.
9. Luo J-S, Wan Z-Q, Jia C-Y. Recent advances in phenothiazine-based dyes for dye-sensitized solar cells. *Chinese Chemical Letters*. 2016;27(8):1304–1318. DOI: 10.1016/j.ccl.2016.07.002.
10. Buckley A. *Organic light-emitting diodes (OLEDs): materials, devices and applications*. [S. l.]: Woodhead Publishing; 2013. 666 p.
11. Krucaite G, Grigalevicius S. A review on low-molar-mass carbazole-based derivatives for organic light emitting diodes. *Synthetic Metals*. 2019;247:90–108. DOI: 10.1016/j.synthmet.2018.11.017.
12. Bezvikonnyi O, Gudeika D, Volyniuk D, Mimaite V, Sebastine BR, Grazulevicius JV. Effect of donor substituents on thermally activated delayed fluorescence of diphenylsulfone derivatives. *Journal of Luminescence*. 2019;206:250–259. DOI: 10.1016/j.jlumin.2018.10.018.

13. Shanmugasundaram K, Chitumalla RK, Jang J, Choe Y. Phenothiazine based blue emitter for light-emitting electrochemical cells. *New Journal of Chemistry*. 2017;41(18):9668–9673. DOI: 10.1039/C7NJ00976C.
14. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Tetrazoles for biomedicine. *Russian Chemical Reviews*. 2019;88(6):644–676. DOI: 10.1070/RCR4864.
15. Gaponik PN, Voitekhovich SV, Ivashkevich OA. Metal derivatives of tetrazoles. *Russian Chemical Reviews*. 2006;75(6):507–539. DOI: 10.1070/RC2006v075n06ABEH003601.
16. Popova EA, Trifonov RE, Ostrovskii VA. Advances in synthesis of tetrazoles coordinated to metal ions. *ARKIVOC*. 2012;2012(1):45–65. DOI: 10.3998/ark.5550190.0013.102.
17. Massi M, Stagni S, Ogden MI. Lanthanoid tetrazole coordination complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;375:164–172. DOI: 10.1016/j.ccr.2017.11.017.
18. Tăbăcaru A, Pettinari C, Galli S. Coordination polymers and metal-organic frameworks built up with poly(tetrazolate) ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 2018;372:1–30. DOI: 10.1016/j.ccr.2018.05.024.
19. Coronado E, Giménez-Marqués M, Mínguez Espallargas G, Rey F, Vitorica-Yrezábal IJ. Spin-crossover modification through selective CO<sub>2</sub> sorption. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(43):15986–15989. DOI: 10.1021/ja407135k.
20. Xing G, Zhang Y, Cao X. Bifunctional 3D porous Cu(I) metal-organic framework with gas sorption and luminescent properties. *Journal of Molecular Structure*. 2017;1146:793–796. DOI: 10.1016/j.molstruc.2017.06.058.
21. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Bogomyakov AS, et al. 1-(1,2,4-Triazol-3-yl)-1H-tetrazoles and their complexation with copper(II) chloride. *Polyhedron*. 2020;176:114299. DOI: 10.1016/j.poly.2019.114299.
22. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Klose J, Kersting B, et al. Polymeric chain complexes of copper(II) chloride with 1,5-disubstituted tetrazoles: structure and magnetic properties. *Polyhedron*. 2021;194:114907. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114907.
23. Voitekhovich SV, Lyakhov AS, Shiman DI, Grigoriev YV, Ivashkevich LS, Klose J, et al. 1,3-Bis(1-methyl-1H-tetrazol-5-yl)propane and its coordination polymers with Cu<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> and Cu<sub>3</sub>Cl<sub>6</sub> units. *Polyhedron*. 2020;190:114793. DOI: 10.1016/j.poly.2020.114793.
24. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Matulis VE, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. 2-(1H-Tetrazol-1-yl)thiazole: complexation and copper-assisted tetrazole ring transformation. *Polyhedron*. 2019;171:423–432. DOI: 10.1016/j.poly.2019.07.030.
25. Voitekhovich SV, Grigoriev YV, Lyakhov AS, Ivashkevich LS, Ivashkevich OA. The first organocopper tetrazole derivative: synthesis and characterization. *Dalton Transactions*. 2016;45(34):13406–13414. DOI: 10.1039/C6DT02306A.
26. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Gaponik PN, Ivashkevich OA. New advances in chemistry of tetrazoles. *Sviridovskie chteniya*. 2014;10:193–205. Russian.
27. Kyziox JB, Daszkiewicz Z, Hetper J. Fragmentation of some nitrocarbazoles and their 9-alkyl derivatives. *Organic Mass Spectrometry*. 1987;22(1):39–42. DOI: 10.1002/oms.1210220110.
28. Litvinenko LM, Shved EN, Popova RS, Popov AF, Pirgo MD. Spatial structure and electronic conduction of bridge compounds. *Doklady Chemistry*. 1981;258:208–211.
29. RamVJ, Sethi A, Nath M, Pratap R. *The chemistry of heterocycles: nomenclature and chemistry of three to five membered heterocycles*. Netherlands: Elsevier; 2019. Chapter 5, Five-Membered Heterocycles; p. 149–478.
30. Grigoriev YV, Voitekhovich SV, Karavai VP, Ivashkevich OA. Synthesis of tetrazole and its derivatives by heterocyclization reaction involving primary amines, orthoesters, and azides. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2017;53(6–7):670–681. DOI: 10.1007/s10593-017-2108-7.

Получена 28.10.2022 / принята 22.12.2022.  
Received 28.10.2022 / accepted 22.12.2022.