

С.М. Куліш, В.П. Буряк, О.І. Панасенко, Є.Г. Книш

ДОСЛІДЖЕННЯ ТІОН-ТІОЛЬНОЇ ТАУТОМЕРІЇ 5-(ПІРИДИН-2-ІЛ)-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНУ ТА 4-ФЕНІЛ-5-(ПІРИДИН-2-ІЛ)-4Н-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТІОНУ

Запорізький державний медичний університет

Ключові слова: тіон-тіольна таутомерія, УФ-спектри, смуги поглинання.

Ключевые слова: тион-тиольная таутомерия, УФ-спектры, полосы поглощения.

Key words: thion-thiol tautomerism, UV-spectra's, closing strips.

Вивчені УФ-спектри 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону і 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону в розчинниках різної полярності. Проведені дослідження дозволили ідентифікувати типи електронних переходів, які обумовлюють смуги поглинання. Вивчена тіон-тіольна таутомерія.

Изучены УФ-спектры 5-(пиридин-2-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиона и 4-фенил-5-(пиридин-2-ил)-4Н-1,2,4-триазол-3-тиона в растворителях разной полярности. Проведенные исследования позволили идентифицировать типы электронных переходов обуславливающие полосы поглощения. Изучена тион-тиольная таутомерия.

We have had research UV-spectra's of 5-(pyridin-2-yl)-4Н-1,2,4-triazole-3-thion and 4-phenyl-5-(pyridin-2-yl)-4Н-1,2,4-triazole-3-thion in solutions of different polarity. We have had established identified types of different transition which were characterized by closing strips after our researching. We have had research of thion-thiol tautomerism.

Метою дослідження було вивчення характеру УФ-спектрів 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону (I) та 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону (II) в розчинниках різної полярності (вода, етанол, 0,1 М НСІ, 1 М Н₂SO₄, 0,1 М NaOH, н-гексан) для встановлення природи досліджуваних смуг вбирання, а також виявлення тіон-тіольної таутомерії аналізованих сполук в залежності від природи розчинника.

Вимірювання ультрафіолетових спектрів проводилось за допомогою приладу SPECORD 200-222U214 в кварцових кюветах з товщиною робочого шару в 1 см. У всіх випадках використовувалися розчинники, які мали аналітичну кваліфікацію «хімічно чисті».

За своєю структурою сполука I є 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіоном, тобто складається з двох циклів. Перший цикл (А) являє собою 1,2,4-тріазол-3-тіон, а другий – піридиновий (В), який сполучений з 1,2,4-тріазолом зв'язком 5→2'.

Як відомо [3] моноциклічні гетероароматичні сполуки, які вміщують три гетероатоми у п'ятичленному кільці проявляють одну смугу помірної інтенсивності біля короткохвильової межі ближнього ультрафіолету.

За ствердженнями Mason [9] характерною особливістю спектрів вбирання незміщеного 1,2,4-тріазолу є відсутність смуг, які обумовлені переходом з орбіти неподілених електронів гетероатомів на π-орбіту кільця. У даному випадку орбіти неподілених електронів гетероатомів володіють більшим s-характером у порівнянні з аналогічною орбітою у шестичленних циклах у зв'язку з меншими валентними кутами у перших. Нижча вакантна π-орбіта 1,2,4-тріазолу не має у загальному випадку вузлової площини, яка проходить крізь гетероатоми, і тому n→p*-смуги даного п'ятичленного ароматичного гетероциклу повинні бути середньої інтенсивності. У згаданій роботі стверджується, що 1,2,4-тріазол у водному розчині характеризується однією смугою вбирання при 187 нм (ε_{макс} 3300). При цьому переходи типу n→p* включають приєднання електрону до π системи, що знаходиться у збудженому стані, і слід вважати, що у п'ятичленному тріазидному ароматичному гетероциклі, які вміщують у середньому 1,2 π-електрони на один атом кільця, подібні переходи проявляють високу енергію і, можливо, перекриваються

p→p* переходами.

Для повного виявлення природи смуг, що спостерігаються необхідно виявити вплив тіольного угруповання на 1,2,4-тріазольний цикл, а також визначити чим є піридиніл-2 субституент по відношенню до циклу А – електронодонором чи електроакцептором.

Безумовно, що =S-субституент є електронодонором до 1,2,4-тріазольного циклу [6], про що свідчать переходи електронів у циклі А. Для того, щоб виявити роль піридиніл-2 субституента по відношенню до 1,2,4-тріазол-3-тіону необхідно було розрахувати загальну електронегативність (ЗЕН) окремо для циклу А, а також в цілому в молекулі досліджуваної речовини.

Розрахунки проводилися з використанням програмного пакету MOPAC, заряди окремих атомів в молекулах по Міллікену за методом MINDO/3. (див. табл.1)

Таблиця 1

Розрахунки загальної електронегативності в молекулі досліджуваної речовини

Незаміщений 1,2,4-тріазол-3-тіон		Піридиніл-2-заміщений 1,2,4-тріазол-3-тіон	
C ₅	0,06686	C ₅	0,1033
N ₄	-0,16221	N ₄	-0,45753
S	-0,65707	S	-0,6755
C ₃	0,61867	C ₃	0,08173
N ₂	-0,15716	N ₂	-0,40357
N ₁	-0,06392	N ₁	-0,02655
ЗЕН	-0,35483	ЗЕН	-0,77017

Як видно з розрахунків загальна електронегативність піридиніл-2-заміщеного 1,2,4-тріазол-3-тіону перевищує електронегативність незаміщеного 1,2,4-тріазол-3-тіону у 2,17 разів, тобто піридиніл-2 субституент у відношенні до 1,2,4-тріазол-3-тіону є електронодонором і тому в молекулі аналізованої речовини можуть спостерігатися переходи електронів, які позначені на *рисунку 1*.

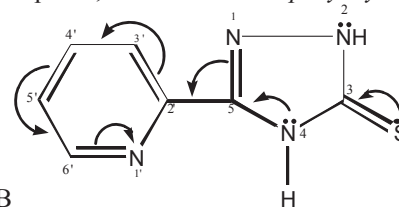


Рисунок 1. Переходи електронів в молекулі 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону

Відомо, що піридин (цикл В в молекулі І) представляє собою циклічну систему із шістьма π -елекtrонами [7]. Можна очікувати у першому приближенні, що спектральні властивості піридину будуть аналогічні властивостям бензолу. Така схожість дійсно спостерігається, адже необхідно враховувати, що спектр піридину має особливості, обумовлені неподіленою парою електронів атому азоту. Так, наприклад, у піридина, окрім вбирання бензольного типу, можлива також $n \rightarrow \pi^*$ -смуга, яка і проявляється, за винятком, коли піридин піддається протонізації або утворює четвертинну основу.

За даними Platt [12], згідно моделі вільного електрону, при розчинненні у н-гексані $n \rightarrow \pi^*$ -смуга спостерігається у вигляді перегину $\lambda_{\text{макс}}$ 176 нм на довгохвильовому схилі $\pi \rightarrow \pi^*$ -смуги $\lambda_{\text{макс}}$ 251 нм. При переході до полярних розчинників відбувається типовий гіпсохромний зсув, однак у даному випадку спостерігається також трохи незвичний ефект. В результаті гіпсохромного зсуву $n \rightarrow \pi^*$ -смуга накладається на максимум $\pi \rightarrow \pi^*$ -смуги так, що останній виявляє більш розвинену структуру у полярних розчинниках.

Таблиця 2

Спектральна характеристика 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону

№ з/п	Концентрація, розчинник	λ , нм	ϵ	$\lg \epsilon$	Перехід електронів
1	4,21 × 10 ⁻⁵ моль/л вода	218	15000	4,18	¹ L _a – смуга π > π* -перехід р-π- супряження
		247	20200	4,31	
		290	12000	4,08	
2	3,78 × 10 ⁻⁵ моль/л етанол	250	470	3,67	π > π* -перехід р-π- супряження
		310	23000	4,35	
3	4,05 × 10 ⁻⁵ моль/л соляна кислота	214	5500	4,13	¹ L _a – смуга π > π* -перехід р-π- супряження
		258	10000	4,02	
		340	2000	3,35	
4	3,89 × 10 ⁻⁵ моль/л сірчана кислота	216	8500	3,93	¹ L _a – смуга π > π* -перехід р-π- супряження
		260	7500	3,87	
		295	7500	3,87	
5	4,35 × 10 ⁻⁵ моль/л гідроксид натрію	240	8900	3,95	π > π* -перехід р-π- супряження
310	3000	3,48			
6	5,01 × 10 ⁻⁵ моль/л гексан	203	22000	4,35	¹ L _a – смуга ¹ L _a – смуга ¹ L _a – смуга ¹ L _a – смуга ¹ L _a – смуга р-π- супряження
		205	35000	4,55	
		207	45000	4,65	
		212	45000	4,65	
		215	50000	4,70	
		317	400	2,60	

Як видно з даних наведених в таблиці 2 УФ-спектри 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону у воді, етанолі, 0,1 М НСl, 1 М Н2SO4 характеризуються трьома смугами вбирання. Перша смуга має максимум в межах 214-218 нм, друга – в межах 247-260 нм, третя – в межах 290-340 нм. Лужні розчини (0,1 М NaOH) сполуки І характеризуються двома смугами вбирання з максимумами відповідно при 240 та 310 нм. В мало полярному розчиннику (н-гексан) ультрафіолетовий спектр досліджуваної речовини проявляє більш розвинену коливальну структуру з

шістьма максимумами при 203, 205, 207, 212, 215, 217 нм. Таким чином на підставі даних наукової літератури та результатів наших дослідів можна зробити певні висновки, які стосуються інтерпретації природи досліджуваних смуг 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону.

Перша смуга ($\lambda_{\text{макс}}$ 214-218 нм) за класифікацією Klevens і Platt [8] є типовою ¹L_a – смугою, яка обумовлюється локальним збудженням електронів у циклі піридиніл-2. Тим більше у н-гексані ультрафіолетовий спектр досліджуваної речовини проявляє тонку коливальну структуру, яка є типовою для смуг, що спостерігаються.

Максимуми в межах 247-260 нм є результатом $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів електронів, тобто ¹L_b – смугою, з одночасним накладанням на неї $n \rightarrow \pi^*$ -переходів, що характерні для 1,2,4-тріазол-3-тіону та піридиніл-2 (цикл А) та піридиніл-2 (цикл В). Цей факт підтверджується тим, що у полярних розчинниках (0,1 М НСl та 1 М Н2SO4) УФ-спектри сполуки І виявляють більш розвинену структуру ніж у воді та етанолі (див. табл. 2).

Третя смуга вбирання 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону має характерні максимуми в межах 290-340 нм. Виходячи з розрахунків, які наведені в табл. 2 та загальних переходів електронів в молекулі сполуки І в цілому, можна сказати, що ця смуга є результатом р-π-супряження між циклом А та циклом В (див. рис. 1). Це пов'язано із взаємодією неподілених пар π-електронів обох циклів, що приводить до утворення єдиної делокалізованої електронної хмари, яка і є р-π-супряженням [5]. Напевно, що збільшення розмірів єдиної електронної системи і приводить до батохромного зміщення цієї смуги, особливо в етанолі, 0,1 М НСl та 0,1 М NaOH тим більш відомо, що атоми або атомні угруповання, які мають неподілені електронні пари, як у нашому випадку, є аукохромними і тому викликають довгохвильове зміщення одночасно з гіпсохромним ефектом [10, 11].

4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіон (сполука ІІ) відрізняється за своєю структурою від сполуки І наявністю фенільного радикалу в положенні 4 молекули 1,2,4-тріазол-3-тіону.

Ультрафіолетовий спектр сполуки ІІ характеризується, в залежності від розчинників, трьома смугами вбирання. Перша смуга має максимуми в межах 213-217 нм, друга – 232-270 нм, третя – 305-340 нм (див табл. 4).

З нашої точки зору цікавим було провести розрахунки електронегативності атомів фенільного циклу, який сполучений із речовиною І по N4-атомі молекули 1,2,4-тріазол-3-тіону.

Розрахунки проводилися, як це зазначено вище, з використанням програмного пакету MOPAC, а заряди окремих атомів визначалися по Міллікену за методом MINDO/3. (див. табл.3)

Таблиця 3

Розрахунки загальної електронегативності в молекулі досліджуваної речовини

Незаміщений 1,2,4-тріазол-3-тіон		Піридиніл-2-заміщений 1,2,4-тріазол-3-тіон		4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіон	
C ₅	0,06686	C ₅	0,1033	C ₅	0,13629
N ₄	-0,16221	N ₄	-0,45753	N ₄	-0,19627
S	-0,65707	S	-0,6755	S	-1,09821
C ₃	0,61867	C ₃	0,08173	C ₃	0,80121
N ₂	-0,15716	N ₂	-0,40357	N ₂	-0,015828
N ₁	-0,06392	N ₁	-0,02655	N ₁	-0,05128
ЗЕН	-0,35483	ЗЕН	-0,77017	ЗЕН	-0,56654



Таблиця 4

Спектральна характеристика 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону

№ з/п	Концентрація, розчинник	λ , нм	ϵ	$\lg\epsilon$	Перехід електронів
1	$3,18 \times 10^{-5}$ моль/л Вода	215 257	23600 19000	4,37 4,27	1L_a – смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід
2	$4,25 \times 10^{-5}$ моль/л Етанол	213 247 270 320	940 1100 400,00 1400	2,97 3,04 2,60 3,15	1L_a – смуга 1L_b – смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід p - π супряження
3	$4,36 \times 10^{-5}$ моль/л Соляна кислота	215 262 340	6300 10000 2300	3,80 4,03 3,36	1L_a – смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід p - π -супряження
4	$3,69 \times 10^{-5}$ моль/л Сірчана кислота	217 262 340	7500 14200 3300	3,88 4,15 3,52	1L_a – смуга $\pi \rightarrow \pi^*$ -перехід p - π -супряження
5	$2,85 \times 10^{-5}$ моль/л Гідроксид натрію	240 305	2400 3200	3,37 3,50	1L_b – смуга p - π -супряження
6	$4,21 \times 10^{-5}$ моль/л Гексан	232 320	2400 1700	3,38 3,22	1L_b – смуга p - π -супряження

На підставі наведених розрахунків можна зробити висновок, фенільний радикал є донором по відношенню до молекули речовини I, але в деякій мірі стягує на себе певну частину її електронної густини:

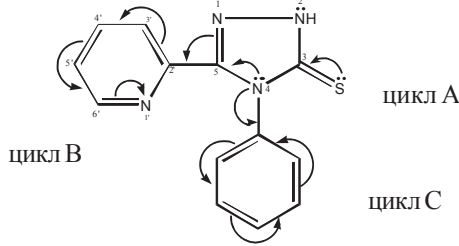


Рисунок 2. Переходи електронів в молекулі 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону

У порівнянні структура молекули II відрізняється від структури молекули I наявністю фенільного радикалу в положенні N4.

Таким чином при інтерпретації природи смуг вбирання молекули речовини II треба враховувати внесок до цього циклу С (фенільний радикал).

Загальновідомо, що бензол має три смуги вбирання, які пов'язані з переходами π -електронів [10]. Найбільш короткохвильова смуга, що належить дозволеному переходу $\pi \rightarrow \pi^*$, має максимум при 180 нм ($\epsilon=50000$). Наступна смуга ($\epsilon_{\text{макс}}=200$ нм) заборонена за симетрією, у зв'язку з чим її інтенсивність ≈ 7000 . Найбільш характерним поглинанням бензолу є так звана смуга бензольного вбирання, яка розміщена в межах 230-270 нм. Вона заборонена за симетрією, має малу інтенсивність ($\epsilon_{\text{макс}}=200$) та характерну коливальну структуру.

Таким чином поява смуг вбирання в молекулі 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону обумовлена майже так само як у молекулі 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону. Відмінністю сполуки II від сполуки I є наявність фенільного радикалу в положенні N4.

На рис. 2 зазначено, а розрахунки (див табл. 3) доказують, що фенільний цикл є донором по відношенню до сполуки I, але при цьому фенільний цикл стягує на себе певну кількість електронів від атому азоту N4.

Виходячи з наведених даних, можна зробити висновок, що перша смуга вбирання сполуки II ($\lambda_{\text{макс}}=213-217$ нм) обумовлена локальним збудженням електронів фенільного ядра, тобто є 1L_a – смугою. Цей факт підтверджується ще й тим, що у порівнянні з водними розчинами сполука II в етанолі проявляє коливальну структуру досліджуваніх смуг, а в н-гексані ця смуга піддається значному гіпсохромному зміщенню і її максимум знаходиться нижче 200 нм (див. табл. 4).

Друга смуга вбирання сполуки II характеризується інтенсивними максимумами ($\epsilon_{\text{макс}}=3,38$ при 232 нм у н-гексані до $\epsilon_{\text{макс}}=4,26$ при 257 нм у воді). При переході від малополярного розчинника (н-гексан) до більш полярних (0,1 М НСІ, 1 М Н₂SO₄, 0,1 М NaOH вода, етанол) досліджувана смуга зміщується батохромно, а її інтенсивність збільшується (див. табл. 4). Таким чином можна зробити висновок, що максимумами другої смуги вбирання сполуки II обумовлені $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами електронів бензольного та піридинового циклів і тому її за класифікацією Klevens та Platt слід позначити як 1L_b – смугу.

Беручи до уваги пояснення щодо характеру третьої смуги вбирання сполуки I, розрахунки кількісних значень елек-

тронегативності атомів циклу А, циклу В та циклу С, а також молекули речовини II в цілому можна сказати, що третя смуга є результатом p - π -супряження піридинового та фенільного циклів з 1,2,4-тріазол-3-тіоном, тобто ця смуга обумовлена локальним збудженням зазначених вище субституентів.

Крім пояснення характеру смуг, що спостерігаються, вбирання 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону та 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону і у зв'язку з наявністю в молекулі 1,2,4-тріазолу тіонного субституенту по С3 необхідно виявити можливість існування молекули I та II у тіон-тіольних таутомерних формах.

Таутомерія являє собою динамічний ізомерію, оскільки таутамери легко перетворюються один в одного у розчинах. УФ-спектрофотометричний метод можна з успіхом застосовувати для вивчення процесів встановлення рівноваги у тих випадках, коли ізомеризації підлягає хроматофорна група, тобто відбувається міграція подвійного зв'язку. Такий процес супроводжується суттєвими змінами в електронних спектрах. Так, у нашому випадку, при тіон-тіольній таутомерії відбувається перехід від хроматофора тіонної групи до ізолюваного подвійного зв'язку заміщеної тіольної групи:



Рисунок 3. Тіон-тіольна таутомерія ізолюваного фрагменту 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону

Таким чином виходячи із структури досліджуваних речовин можна передбачити, що вони можуть проявляти тіон-тіольну таутомерію:

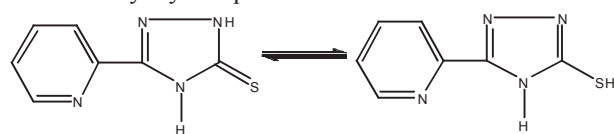


Рисунок 4. Тіон-тіольні форми таутомерії 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону

Наведені в *таблиці 2* дані свідчать про те, що найбільш характерною смугою вбирання для УФ-спектрів 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону є смуга, яка знаходиться в межах 240 нм (0,1 М NaOH), 260 нм (1 М H₂SO₄). Ця смуга є результатом $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів з одночасним накладанням на неї $n \rightarrow \pi^*$ -переходу, що характерний для 1,2,4-тріазол-3-тіону [4]. Загальновідомо [2], що сполуки, які вміщують в своїй структурі таку ненасичену групу, як C=S мають смуги вбирання, обумовлені синглет-синглетними $n \rightarrow \pi^*$ -переходами.

Віднесення смуги вбирання з максимумами в межах 240-260 нм до певного електронного переходу можна добре проілюструвати на прикладі тіон-тіольного хромофору (*рис. 3*), який вміщує σ -, π - та n -електрони.

Цей ізольований фрагмент молекули 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону в основному стані має плоску будову, і валентні електрони розподіляються по наступних орбіталях:

- симетрична та антисиметрична зв'язуючі π -орбіти групи C-N;
- зв'язуюча σ -орбіта групи C=S;
- зв'язуюча σ -орбіта групи C=S;
- незв'язуючі орбіти неподілених пар атому сульфуру.

Одна з неподілених пар електронів атому сульфуру знаходиться на p -орбіті (n_p), друга займає гібридну sp -орбіту (n_{sp}).

Найвищою зайнятою орбітою буде незв'язуюча π -орбіта, незв'язуюча sp - та зв'язуючі σ -орбіти.

Найнижчою незайнятою орбітою зазначеного фрагменту молекули буде розпушуюча σ -орбіта C=S (σ^*).

Можливі електронні переходи, які відбуваються в ізольованому фрагменті молекули наведені на *рис. 5*.

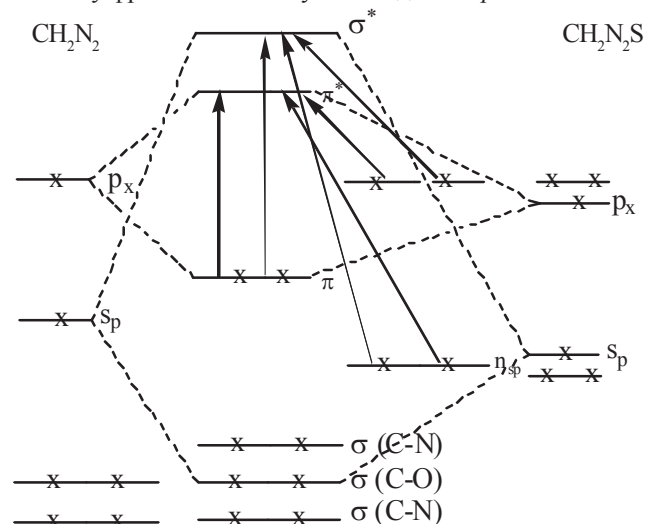
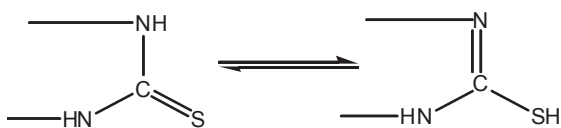


Рисунок 5. Схема енергетичних рівнів ізольованого тіон-тіольного фрагмента



Виходячи з даних наведених на *рис. 5* можна зробити висновок, що смуга вбирання, яка спостерігається в спектрі сполуки I при $\lambda_{\text{макс}}$ 240-260 нм, належить переходу з незв'язуючої p -орбіти на розпушуючу π^* -орбіту, так званий $n \rightarrow \pi^*$ -перехід.

Таким чином, на підставі вищезгаданого, можна стверджувати, що інтенсивність і положення максимуму смуги в межах 240-260 нм безпосередньо пов'язані з тіон-тіольною таутомерією 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону.

З *табл. 2* видно, що у етанольному розчині переважає тіонна форма сполуки I, основний максимум вбирання якої знаходиться при 250 нм. У лужному розчині (0,1 М NaOH) тіон-тіольна рівновага, імовірно, зміщується в сторону тіольної форми з $\lambda_{\text{макс}}$ 240 нм, а $\Delta\lambda_{\text{макс}}$ складає 10 нм. Таким чином максимуми основної смуги 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону знаходиться ≈ 250 нм. Звідси виходить, що і у нейтральному розчиннику (вода) ця сполука також існує у вигляді тіонної форми, максимуми якої знаходиться при 247 нм, а $\Delta\lambda$ складає 3 нм.

Ізольований тіон-тіольний таутомер можна також розглянути як S-H кислоту [11] і тому у кислих розчинниках (0,1 М HCl та 1 М H₂SO₄) сполука I знаходиться переважно у вигляді тіольного таутомеру [12]. Цей висновок підтверджується також тим фактом, що із збільшенням полярності розчинника $n \rightarrow \pi^*$ -смуга проявляє батохромний зсув на 10 нм. У мало полярному розчиннику (н-гексан) максимум ≈ 250 нм не спостерігається (*див табл. 2*).

4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіон також може існувати у двох таутомерних формах:

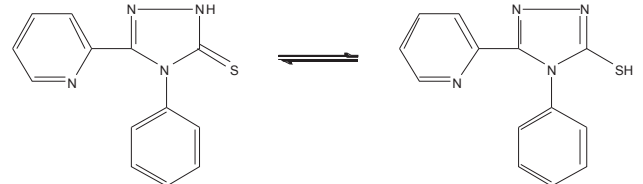


Рисунок 6. Тіон-тіольна таутомерія 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону (сполука II)

Як свідчать дані, наведені в *табл. 4*, сполука II так само, як і сполука I має основний максимум, який в певній мірі обумовлений $n \rightarrow \pi^*$ -переходами тіон-тіольного хромофору в межах від 232 нм (н-гексан) до 262 нм (0,1 М HCl). Експериментальні дані свідчать, що для сполуки II в етанольному розчині найбільш характерна тіонна форма ($\lambda_{\text{макс}}$ 247 нм). Більша стійкість тіонної форми, очевидно, не залежить від розчинника і спостерігається для сполуки II у водному розчині ($\lambda_{\text{макс}}$ 257 нм) та н-гексані ($\lambda_{\text{макс}}$ 232 нм). Гіпсохромне зміщення на 25 нм основного максимуму сполуки II у н-гексані пов'язано із значно меншою полярністю цього розчинника у порівнянні із етанолом.

У лужному середовищі (0,1 М NaOH) тіон-тіольна рівновага, очевидно, зміщується у сторону «кислотної» тіольної форми з утворенням S-натрієвого похідного, яке має спектр вбирання, типовий для сполуки I у цьому ж розчиннику.

У кислих розчинах (0,1 М HCl і 1 М H₂SO₄) сполука II



характеризується основним максимумом в обох випадках при 262 нм (див. табл. 4). Безумовно, що і в цьому випадку 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіон існує у формі тіольного таутомеру.

Деякі розходження в положенні основного максимуму обох сполук пояснюється більш сильним супряженням фенільної групи (у порівнянні з 1,2,4-тріазолом та піридинілом), яка надає гетероциклічним сполукам ароматичний характер.

ВИСНОВКИ

1. Вивчені УФ-спектри 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону та 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону у розчинниках різної полярності (вода, етанол, 0,1 М НСІ, 1 М Н₂SO₄, 0,1 М NaOH, н-гексан).

2. Встановлено, що перша смуга 5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону ($\lambda_{\text{макс}}$ 214-218 нм) обумовлена локальним збудженням електронів у циклі піридиніл-2, друга смуга з максимумами в межах 247-260 нм є результатом $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів електронів, тобто є 1L_b – смугою з одночасним накладанням $n \rightarrow \pi^*$ -переходу. Третя смуга має характерні максимуми в межах 290-340 нм, які є результатом $p \rightarrow \pi$ -супряження між 1,2,4-тріазол-3-тіону та піридиніл-2.

3. Для 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону перша смуга ($\lambda_{\text{макс}}$ 213-217 нм) обумовлена локальним збудженням електронів фенільного ядра, тобто є 1L_a – смугою. Друга інтенсивна смуга з $\lambda_{\text{макс}}$ від 232 нм (н-гексан) до 257 нм (вода) обумовлена $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходами електронів бензольного та піридинового циклів. Третя смуга з $\lambda_{\text{макс}}$ в межах 320-340 нм є результатом $p \rightarrow \pi$ -супряження піридинового та фенільного циклів з 1,2,4-тріазол-3-тіоном.

4. На підставі експерименту встановлено, що для 5-(піри-

дин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону та 4-феніл-5-(піридин-2-іл)-4Н-1,2,4-тріазол-3-тіону основною смугою, яка залежить від тіон-тіольної таутомерії є смуга з максимумами в межах 240-260 нм (сполука I) та при 232-262 нм (сполука II).

5. В нейтральних розчинах (вода, етанол, н-гексан) досліджувані сполуки існують, переважно, у формі тіону, а у лужному (0,1 М NaOH) та кислих розчинах (0,1 М НСІ і 1 М Н₂SO₄) проявляють у більшій мірі тіольну таутомерію.

ЛІТЕРАТУРА

1. Бернштейн И.М., Каминский Ю.Л. Спектрофотометрический анализ в органической химии. Л.: Химия, 1975. – 232с.
2. Казычина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ – ИК – и ЯМР – спектроскопии в органической химии. Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа., - 1971. -264с.
3. Мейсон С.Ф. Электронные спектры поглощения гетероциклических соединений. - В кн.: Физические методы в химии гетероциклических соединений (ред. Катрицкий А.). – М. – Л.: Химия. – 1966.- С. 319- 393.
4. Пальм В.А. Введение в теоретическую органическую химию. М.: “Высшая школа”, 1974.- 446с.
5. Свердлова О.В. Электронные спектры в органической химии. – 2-е изд., перераб. – Л.: Химия, 1985.- 248 с.
6. Сильвестрейн Р., Басслер Т., Морил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977.-590с.
7. Штерн Э., Тилмонс К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. – М.: Мир, 1974. – 295 с.
8. Klevens H.B., Platt J.R. Spectral resemblance of cata-condensed hydrocarbons. – J. Chem. Phys., 1949. V.17. - №5. – P. 470 – 481.
9. Mason S.F. The electronic spectra of N-Heteroaromatic system. Part II. Substituted monocyclic azines. – I. Chem. Soc., 1959.-p. 1247-1253.
10. Nachod F.C., Phillips W.D. (Ed.). Determination of organic structures by Physical methods – N.I. – L., Acad. Press., 1962. – 772p.
11. Phillips I.P. Spectra – Structure Correlation N.I. – L., 1964. – 172p.
12. Platt I.R. Wavelength formulas and configuration interaction in brooker dyes chain molecules. – I. Chem. Phys., 1956.-V.25, № 1. – P. 80-105.

ВІДОМОСТІ ПРО АВТОРІВ: Є.Г. Книш д. фарм. н., професор, завідувач кафедри УЕФ ЗДМУ;
В.П. Буряк д. фарм. н., професор, завідувач кафедри токсикологічної та неорганічної хімії ЗДМУ;
О.І. Панасенко д. фарм. н., професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії ЗДМУ;
С.М. Куліш – аспірант кафедри токсикологічної та неорганічної хімії ЗДМУ.