этиологии // Труды XI Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. – Иваново: ИГЭУ. – 2004. – С.254-257.

8. Взаимодействие ферримагнитных коллоидов с бактериями / *Вольтер Е.Р., Брусенцов Н.А., Полянский В.А.* // Труды XI Международной Плесской конференции по магнитным жидкостям. – Иваново: ИГЭУ. – 2004. – С.234-239.

9. *Билько І. П.* Вимоги до взяття та доставки матеріалу для мікробіологічних досліджень / Билько І. П. // Сучасні інфекції. – 2001. – №3. – С.106-108.

10. *Львовская Е.И., Волчегорский Н.А.* Спектрофотометрическое определение конечных продуктов ПОЛ // Вопр.мед.химии. – 1991. – Т.37,№4. – С.92-93.

11. *Минухин В.В., Шамрай В.Г., Губина-Вакулик Г.И. и др.* Устройство для нанесения дозированного ожога мелким животным // Мед. реферат. журн. – 1985. – Разд. 4. – № 12. – Публ. 3621. – С. 66.

12. *Барабой В.А.* Механизмы стресса и перекисное окисление липидов // Успехи современной биологии. – 1991. – №6. – С.923-931.

Відомості про авторів:
В.В. Мінухін, д.мед.н., проф. каф. мікробіології, вірусол. та імунології ХНМУ;
Є.Я.Левітін, д.фарм.н., проф., зав. каф. неорганічної хімії НФаУ;
Л.В. Гончарова ас. кафедри мікробіології, вірусології та імунології ХНМУ;
І.О. Ведерникова, канд.фарм.н., доц. каф. неорганічної хімії НФаУ.
Адреса для листування: Ведерникова Ірина Олексіївна, 61145, м.Харків, вул. Клочківська, буд.197-А, кв. 157.
Тел. (057)7573140

УДК 547.193:615.017.33

В.В. Парченко, В.П. Буряк, О.І. Панасенко, Є.Г. Книш, Б.П. Зоря, Т.О. Панасенко

УЛЬТРАФІОЛЕТОВІ СПЕКТРИ ВБИРАННЯ ПОХІДНИХ 5-(ФУРАН-2-ІЛ)-4-R-1,2,4-ТРІАЗОЛ-3-ТІОНУ. СПЕКТРАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ТА ВИВЧЕННЯ ТІОН-ТІОЛЬНОЇ ТАУТОМЕРІЇ 4-АЛКІЛ- ТА АРИЛПОХІДНИХ 5-(ФУРАН-2-ІЛ)-4-R-1,2,4-ТРІАЗОЛ-3-ТІОНУ

Запорізький державний медичний університет

Ключові слова: *5-(фуран-2-іл)-4-R-1,2,4-триазол-3-тіони, УФ-спектри, спектральна характеристика.*
Ключевые слова: *5-(фуран-2-ил)-4-R-1,2,4-триазол-3-тионы, УФ-спектры, спектральная характеристика.*
Key words: *5-(furan-2-il)-4-R-1,2,4-triazol-3-tions, UV-spectra, the spectral description.*

Проведено дослідження УФ-спектрів 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону у розчинниках різної полярності. Встановлені типи переходів електронів та тип супряження, які обумовлюють появу смуг вбирання у досліджуваних електронних спектрів. Вивчена тіон-тіольна таутомерія аналізованих сполук та встановлено тип рівноваги у залежності від використаного розчинника.

Проведено исследования УФ-спектров 5-(фуран-2-ил)-4-метил-1,2,3-триазол-3-тиона, 5-(фуран-2-ил)-4-(2-метилфенил)-1,2,4-триазол-3-тиона, 5-(фуран-2-ил)-4-(3-метилфенил)-1,2,4-триазол-3-тиона, 5-(фуран-2-ил)-4-(4-метилфенил)-1,2,4-триазол-3-тиона, 5-(фуран-2-ил)-4-(2-метоксифенил)-1,2,4-триазол-3-тиона в растворителях разной полярности. Установлены типы перехода электронов и тип сопряжения, которые обуславливают появление полос поглощения в исследуемых электронных спектрах. Изучена тион-тиольная таутомерия анализируемых соединений и установлен тип равновесия в зависимости от используемого растворителя.

We have carried out the UV-spectra researches by 5-(furan-2-il)-4-methil-1,2,3-triazol-3-tion, 5-(furan-2-il)-4-(2-metilphenil)-1,2,4-triazol-3-tion, 5-(furan-2-il)-4 (3-metilphenil)-1,2,4-triazol-3-tion, 5-(furan-2-il)-4-(4-metilphenil)-1,2,4-triazol-3-tion, 5-(furan-2-il)-4-(2-metoksiphenil)-1,2,4-triazol-3-tion in the different polarity dissolvents. We have established types of the electrons transition and interface type which are cause occurrence of the absorption strips by investigated electron spectra. We had studied tion-tiol tautomerism of the analyzed bonds. We had established the type of balance which was depending by the using dissolvent.

МЕТОЮ проведення дослідження було вивчення ультрафіолетових спектрів 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіону (I), 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону (II), 5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону (III), 5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону (IV), та 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону (V) у розчинниках різної полярності (вода, 95% етанол, 0,1М HCl, 1М H_2SO_4, 0,1М NaOH, н-гексан) для встановлення залежності характеру електронних спектрів аналізованих речовин від будови, проведення класифікації переходів електронів та вівчення їх тіон-тіольної таутомерії.

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.

Як свідчать дані проведеного нами експерименту УФ-спектри 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіону (I) у всіх використаних розчинниках характеризуються трьома смугами вбирання, положення та інтенсивність яких безумовно залежить від будови сполуки, природи та полярності розчинників, а також pH середовища (табл.1).

Перша смуга речовини (I) у воді має три смуги вбирання з максимумами відповідно при 205, 254 та 276 нм. В цьому випадку найбільш інтенсивною є друга смуга з максимумом при 254 нм.

При переході від води до 95% етанолу відбувається батохромне зміщення максимумів всіх трьох смуг. Найбільше батохромне зміщення спостерігається для першого максимума від 205 до 215 нм (+10 нм) та третього – від 276 до 290 нм (+14 нм). Друга смуга вбирання залишається найбільш інтенсивною, але зазнає незначного батохромного зміщення від 254 до 255 нм (+1 нм).

В 0,1М HCl для дослідження сполуки (I) також спостерігаються три смуги з максимумами відповідно при 205, 251 та 278 нм. У цьому випадку перша смуга вбирання при порівнянні спектрів водних розчинів з розчинами у

©ᵘ.ᵘ. єΔΥάΙ ΡΞΣ, ᵘ.є. ᵒ ΨΥδΞ, ɔ.ᴗ. єΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, ₒ.ᶜ.ˣ ΡΜέ, ᵒ.є.ʳ ΣΥδ, ´.ɔ. єΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, 2008

0,1М HCl не змінюється і також знаходиться при 205 нм (табл. 1), друга смуга зміщується гіпсохромно на -3 нм (від 254 нм до 251 нм), а максимум третьої смуги вбирання зміщується лише на +2 нм (від 276 нм до 278 нм (табл.1).

При переході від 0,1М HCl до 1М H_2SO_4 лише перший максимум зміщується батохромно на +11нм від 205 нм (вода) до 216 нм (1М H_2SO_4). Другий та перший максимуми майже не зміщуються (+1 нм).

У лужному середовищі (0,1М NaOH) батохромно зміщуються лише максимуми першої та третьої смуги, відповідно на +19нм і + 7нм. Максимум другої смуги зміщується гіпсохромно на -17нм.

Загальновідомо, що н-гексан, як розчинник характеризується малою полярністю [9] і тому електронний спектр органічних сполук характеризується тонкою коливальною структурою. І в наших дослідженнях для спектрів сполуки (І) у н-гексані також проявляється коливальна структура. Таким чином на підставі проведених досліджень по вивченню характеру спектрів сполуки (І) від її будови та використаного розчинника можна зробити наступні висновки:

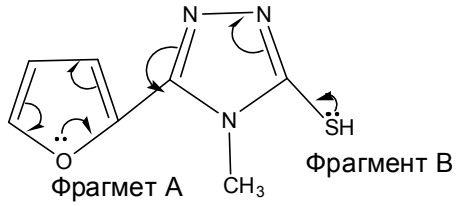
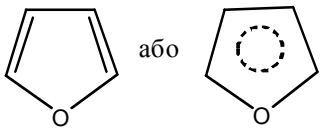


Рис.1. Переходи електронів в молекулі 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіону

Як позначено на *рис.1* смуги вбирання в молекулі сполуки (І) залежать від переходів електронів як в молекулі в цілому, так і в її фрагментах А та В.

Фрагмент А представляє собою 5-(фуран-2-іл) і як відомо з даних наукової літератури [5], фуран, як пірол та тіофен характеризуються секстетом електронів, які утворюють циклічне супряження, у якому беруть участь 2р-електрони гетероатому:



Атом кисню в циклі фурану не має вакантних d-орбіталей. Дієнова система його відрізняється малою супряженістю і в результаті альтернування зарядів грає роль напівпровідника подібно звичайному полієновому ланцюгу [8].

Згідно квантово-механічним уявленням [6, 13], ультрафіолетовий спектр обумовлюється вбиранням світлової енергії валентними електронами при їх переході з основного на енергетично більш високий рівень. До основного стану електрони повертаються, лише вибравши вбирану енергію на випромінювання. Ординарному зв`язку типу С-С відповідає $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -перехід, що вимагає значної витрати енергії, і йому відповідають смуги вбирання в далекому УФ-регіоні (А – смуга, $\lambda$<200 нм). Електрони подвійного зв`язку С=С, С=О, N-N легко збуджуються, а відповідний їм $\pi \rightarrow \pi^*$ - перехід має спектральну смугу в області 200 нм (К-смуга) Незв'язуюча пара електронів кисню, азоту та сірки при збуджені переходить на n- або π^*- рівні. Зона вбирання $n \rightarrow \pi^*$ - переходу 260 – 280 нм (В-смуга).

Ультрафіолетовий спектр фурану та його похідних [1], які мають у бічному ланцюгу алкільні субстітуєнти у полярних та неполярних розчинниках характеризуються інтенсивною К-смугою ($\pi \rightarrow \pi^*$ - переходи електронів) та менш інтенсивною В-смугою ($n \rightarrow \pi^*$ - переходи електронів).

Згідно з даними Е. Штерна та К. Тіммонса [14] введення до молекули фурану субстітуєнтів, особливо таких, які вміщують атоми з неподіленими електронами або кратними зв`язками, батохромно зміщує інтенсивну К-смугу ($\pi \rightarrow \pi^*$ - переходи електронів), вона може перекривати інтенсивну В-смугу ($n \rightarrow \pi^*$ - переходи електронів). В нашому випадку ми можемо віднести до алкільних похідних фурану фрагмент А молекули 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіону (*рис.1*).

За даними Mason [15] електроний спектр 1,2,4-тріазолу та його алкільних похідних характеризується смугою помірної інтенсивності для короткохвильової межі ближнього ультрафіолетового спектру (λ_{max} 187 нм, ε_{max} 3300), який обумовлений $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходами електронів. В 1,2,4 – тріазоловому циклі [12] орбіта неподілених електронів гетероатомів володіє значно більшим s-характером у порівнянні з аналогічною орбітою у шестичленних циклах у зв`язку з меншими валентними кутами у перших. Нижча валентна $\pi$-орбіта, п`ятичленної циклічної системи не має у загальному випадку вузлової площини, яка проходить крізь гетероатоми, і тому $n \rightarrow \pi^*$ - смуги проявляють дуже низьку інтенсивність за виключенням випадків, коли 1,2,4 – тріазолове кільце є анільованим. Переходи типу $n \rightarrow \pi^*$ включають приєднання електрону до π-системи, яка знаходиться у збудженому стані, і слід вважати, що у данному п`ятичленному ароматичному гетероциклі, що вміщує в середньому 1,2 π-електрони на один атом кільця, подібні переходи повинні мати високу енергію і, можливо, перекриваються $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходами. Про наявність $n \rightarrow \pi^*$-переходів в УФ-спектрах речовини (І) свідчить їх зсув до короткохвильової частини спектру при переході від неполярних розчинників до полярних (*табл.1*).

Таким чином, на підставі даних наукової літератури та власних досліджень, можна зробити висновки, щодо обумовленості досліджуваних смуг вбирання тими чи іншими переходами електронів.

Як зазначалося нами раніше (*табл. 1*), електронні спектри сполуки (І) у використаних розчинних (вода, 95% етанолом, 0,1М HCl, 1М H_2SO_4, 0,1М NaOH, н-гексан) характеризуються трьома смугами вбирання. Перша смуга проявляє максимуми в межах 205 – 224 нм, друга – 237 – 256 нм, третя – 270 – 290 нм (*табл.1*). Таким чином можна сказати, що перша смуга обумовлена $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходами електронів в фурановому циклі (К-смуга). Вона характерна для незаміщенного фурану та його алкільних

©ᵘ .ᵘ . єΔΥάΙ ΡΞΣ, ᵘ . є. ᵒ ΨΥδΞ, ɔ. єΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, ₒ .ᶜ . ˣ ΡΜέ, ᵒ . є. ᵣ ΣΥδ, ´. ɔ. єΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, 2008

похідних [14] і тому найчастіше умовно позначається як «фуранова» смуга.

Друга смуга сполуки I є результатом накладання $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів електронів (К-смуга) 1,2,4 – тріазольного циклу та $n \rightarrow \pi^*$ - переходу електронів фуранового циклу. Цей факт підтверджується ще й тим, що при переході до полярних розчинників відбувається типовий гіпсохромний зсув другої смуги вбирання сполуки (I) [14]. В результаті гіпсохромного зсуву $n \rightarrow \pi^*$ - смуга фурану, як зазначено вище, накладається на максимум $\pi \rightarrow \pi^*$ - смуги 1,2,4 – тріазольного циклу і тому остання виявляє більш розвинуту коливальну структуру у полярних, а не у вуглеводних розчинниках (*табл. 1)*:

Розчинник	λ_{max} ,нм
Вода	254
Етанол	255
0,1М HCl	251
0,1М NaOH	237

Третю смугу вбирання 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-трізол-3-тіону (табл.1) слід розглядати як результат р-π – супряження у всій молекулі досліджуваної сполуки (рис.1), тобто є результатом переходу електронів у фурановому циклі (фрагмент А) та у фрагменті В (4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіон). Виникнення р-π – супряження, у даному випадку, є результатом взаємодії неподілених електронних пар з π-електронами, що спричиняє утворення єдиної делокалізованої електронної хмари. Додатковим підтвердженням утворення р-π – супряження в молекулі сполуки (I) є той факт, що електронні спектри вбирання р-π – супряжених між собою фрагментів А та В зазнають суттєвих змін навіть у слабо кислих розчинах. Інтенсивність відповідної р-π– смуги збігається із збільшенням кислотності, підтверджуючи тим самим участь електронів неподілених пар у відповідних переходах. Зниження інтенсивності є процесом зворотнім, при підлужені кислих розчинів інтенсивність досліджуваної смуги спадає (табл.1). 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіон (сполука II), 5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіон (сполука III), 5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону (сполука IV) відрізняються від 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіону (сполука I) наявністю в положенні N4 1,2,4– тріазольного циклу відповідно 2-метилфенільного-, 3-метилфенільного- та 4-метилфенільного- субстітуєнтів. Як видно з даних, які наведені в *табл. 1,* УФ-спектри сполук II – IV у воді, етанолі, 0,1М HCl, 1М H2SO4, 0,1М NaOH, н-гексані також характеризуються трьома смугами вбирання (*табл. 1*). Перша смуга сполуки II знаходиться в межах 205-229 нм, друга 235-258 нм, третя 264-295 нм. Беручи до уваги структуру 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, дані літератури [1, 5, 12] та власні дослідження можна передбачити, що електронний спектр сполуки (II) може бути обумовлений вказаними переходами електронів (*рис. 2*):

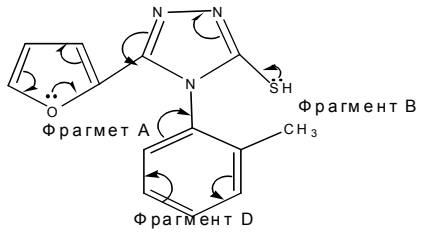


Рис.2. Переходи електронів в молекулі 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону

Ультрафіолетовий спектр сполуки (III) (5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону) у використаних розчинниках також характеризується трьома смугами вбирання, які відповідно знаходяться в межах 210-220 нм (перша смуга), 224-240 нм (друга смуга) та 263-292 нм (третя смуга). І в цьому випадку можливо, що досліджувані смуги вбирання знаходяться у залежності від наступних переходів електронів у сполуці III (*рис.3*).

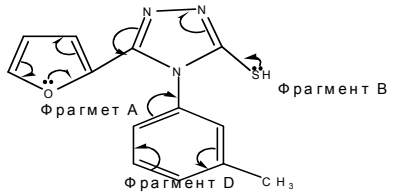


Рис.3. Переходи електронів в молекулі 5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону

Переходи електронів в молекулі 5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону (сполука IV) обумовлюють смуги вбирання досліджуваної в данному випадку молекули (*рис.4)*:

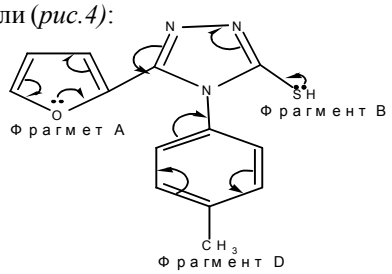


Рис.4. Переходи електронів в молекулі 5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону

Максимуми сполуки IV також характерні трьома смугами вбирання. Перша смуга проявляє максимум в межах 204-230 нм, друга 235-272 нм, третя – 260-295 нм в залежності від використання розчинників (*табл.1*). Як відомо з даних наукової літератури [4, 11, 12, 14] в УФ-спектрі бензолу у н-гексані спостерігається три смуги вбирання при 184 нм (ε_{max} 60000), 204 нм (ε_{max} 7900) та 256 нм (ε_{max} 200). Для позначення смуг вбирання бензолу ми використовували в даній роботі рекомендації Klevens та Plat [16]. Перша смуга вбирання бензолу (1В-смуга) при 184 нм знаходиться у вакумній частині УФ-спектру і не реєструється використаним нами спектрофотометром SPECORD 200-222, який має можливість вивчати вибіркове поглинання електронних смуг лише з 200 нм. Введення алкільних груп (у нашому випадку це метильний суб-

©ᵘ .ᵘ . єΔΥάΙ ΡΞΣ, ᵘ . є. ᵒ ΨΥδΞ, ɔ.ˍ єΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, ₒ .ᶜ . ˣ ΡΜέ, ᵒ . є. ʳ ΣΥδ, ´. ɔ. єΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, 2008

стітуєнт) в бензольне кільце приводить лише до незначного батохромного зсуву ^1L_a – смуги, яка є результатом локального збудження електронів фенільного ядра ($\pi\rightarrow\pi^*$ - перехід) і знаходиться при 205 нм. $^1L_в$ – смуга бензолу, яка обумовлена переходом електронів між симетричним основним та збудженим станами молекули також зазнає батохромного зміщення на +6 нм і знаходиться для молекули метилбензолу при 262 нм [10]. Зазначений факт, а саме, зсув у довгохвильову частину УФ-спектру досліджуваної смуги разом із зміною полярності розчинників характерний для $\pi\rightarrow\pi^*$- переходів у зв'язку з тим, що при цьому відбувається збільшення дипольного моменту молекули. Як видно з т*абл. 1* положення метильної групи в бензольному циклі етанольних розчинів сполуки (II – IV) майже не впливає на положення максимумів ^1L_a та $^1L_в$ – смуг у воді, етанолі, 0,1М HCl, 1М H2SO4, 0,1М NaOH, н-гексані. Лише у лужному розчині (0,1М NaOH) друга смуга зміщується гіпсохромно на 12 нм (сполука II), на 14 нм (сполука III) та на 21 нм (сполука IV):

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Сполука	Розчинник	λ_{max} , нм
5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіон	етанол	254
	0,1М NaOH	242
5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіон	етанол	254
	0,1М NaOH	240
5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіон	етанол	256
	0,1М NaOH	235

Описані раніше спектри вбирання та електронні переходи фрагментів А та В, а також характер електронних смуг метильних похідних бензолу (фрагменти С, D, E) дозволяють в певній мірі пояснити походження УФ-спектрів сполук (II- IV).

Першу смугу вбирання сполук (II – IV) слід розглядати, як результат накладання $\pi\rightarrow\pi^*$ - переходів електронів фуранового циклу та ^1L_a смуги 2-, 3- та 4-метилфенільного радикалу. Загальна оптична густина другої смуги вбирання досліджуваних сполук (II- IV) обумовлена загальним внеском $\pi\rightarrow\pi^*$ - переходів 1,2,4 – тріазольного циклу до $^1L_в$-смуги метильних похідних бензолу.

Третя смуга вбирання для 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону та 5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону у данному випадку слід розглядати, як результат р –р – супряження, що спостерігається у молекулі (II- IV) в цілому.

5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіон (сполукаV) відрізняється від сполук (I – IV) наявністю 2-метоксифенільного субстітуєнту в положенні N_4 замість метильного (сполука I) або 2-, 3- або 4-метилфенільного субстітуєнтів.

УФ – спектр сполуки V у всіх використаних розчинниках характеризується наявністю трьох смуг вбирання. Перша смуга має максимум в межах 210 – 222 нм, друга – 228 – 260 нм, третя – 263 – 300 нм (*табл. 1*). Наведені дані свідчать про відмінність характеру електронного спектру сполуки V від особливостей смуг вбирання сполук (I – IV). Це, безумовно, пов`язано з наявністю метоксифен-

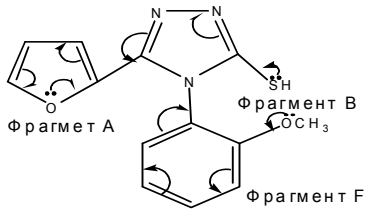


Рис.5. Переходи електронів в молекулі 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону

Типи електронних переходів та УФ-спектри, які характерні для фрагментів А та В молекули сполуки (V) описані нами вище. Тому з нашої точки зору необхідно розглянути переходи електронів та можливість р-супряження в молекулі анізолу.

Як свідчить наукова література [11, 12, 14] для анізолового хромофору характерними є р-π – супряження у зазначеному субстітуєнті (λ_{max} 217 нм у н-гексані) та $\pi\rightarrow\pi^*$ - перехід електронів, спричинений локальним збудженням фенільного ядра (λ_{max} 271 нм у н-гексані):

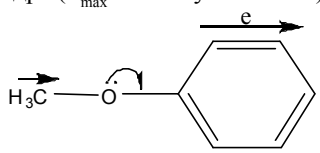
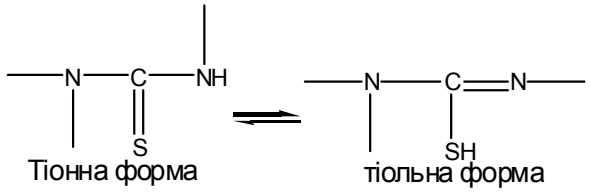


Рис. 6. Переходи електронів в анізоловому субстітуєнті

Незначне зміщення максимумів першої смуги вбирання сполуки (V) у воді, етанолі, 0,1м розчині хлоридної кислоти та н-гексані є доказом наявності р-π – супряження, а не $\pi\rightarrow\pi^*$ - переходу електронів у данному випадку (*табл. 1)*.

Таким чином перша смуга вбирання розчинів 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону обумовлена р-π – супряженням у анізоловому хромофорі, друга – є результатом накладання $^1L_в$ – смуги на поглинання, яке обумовлено $\pi\rightarrow\pi^*$ - переходом електронів у 1,2,4 – тріазольному циклі, а третя смуга, безумовно, в результаті р-π – супряження всієї молекули сполуки (V) (*рис.5*).

Всі молекули досліджуваних речовин I –V містять в положенні C_3 циклу 1,2,4 – тріазолу тіонне угрупування і тому цікавим було вивчення можливості існування тіон-тіольної таутомерії досліджуваних сполук у розчинах. Таутомерію можна визначити як динамічну рівновагу ізомерних структур [2, 3]. При обговоренні впливу ізомеризації на спектри вбирання певний інтерес представляє тіон-тіольна таутомерія, оскільки при цьому встановлюється динамічна рівновага, у якій бере участь хромофорна тіонна група і яку можна дослідити спектральними методами. Зазначений вид таутомерії для всіх досліджуваних сполук у загальному вигляді можна представити наступною схемою:



©ᵘ .ᵘ . є ΔΥάΙ Ρ=Σ, ᵘ . є. ᵒ ΨΥδ=, ɔ.‿ є ΔΡΔΦΙ Ρ=Σ, ₒₒ .ᶜ . ˣ ΡΜέ, ᵒ . є. ʳ ΣΥδ, ´. ɔ. є ΔΡΔΦΙ Ρ=Σ, 2008

Інтерпретація існування можливих форм тіон-тіольної таутомерії сполук (I – V) та пояснення зв`язку між абсорбційними властивостями і будовою у нашому випадку базується на порівнянні УФ-спектрів відповідних сполук у розчинниках різної полярності та різного значення pH середовища. Наведені в *табл.1* дані вказують, що в етанольному розчині переважає тіонна форма; більша стійкість тіонної форми можливо не залежить від розчинника і спостерігається також в деякій мірі для водних розчинів, а найбільше для розчинів аналізованих сполук у н-гексані. Це явище найбільш характерне для 5-(фуран-2-іл)-4метил-1,2,4-тріазол-3-тіону (сполука I).

У лужних розчинах тіон-тіольна рівновага, мабуть, зміщується в сторону «кислотної» тіольної форми з утворенням S-натрієвого похідного.

Сполуки (II – V) у нейтральних розчинниках (вода, етанол, н-гексан) існують переважно у тіонній формі. Винятком є 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл) -1,2,4-тріазол-3-тіон який в нейтральному і у лужному розчинах має найбільшу спектральну відмінність своєї третьої смуги вбирання і тому у вказаних розчинниках (вода, 0,1M NaOH) переважно існує в тіонній формі. Це можна пояснити більш сильним супряженням метоксибензолу у порівнянні з метильним та метилфенільним субстієнтами (сполук I-IV), який надає 1,2,4 – тріазольному циклу більш ароматичний характер [16]. Всі досліджувані нами сполуки без винятку у кислих розчинниках переважно існують у тіольній формі (табл.1).

ВИСНОВКИ

1. Вивчені УФ-спектри вбирання 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-траізол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4- (3-метилфеніл) -1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(4-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону у воді, етанолі, 0,1M HCl, 1M H2SO4, 0,1M NaOH, н-гексані.

2. Встановлено, що УФ-спектри досліджвуних сполук у всіх випадках характеризуються трьома смугами вбирання, положення максимумів та їх спектральні характеристики залежать від використанних розчинників.

3. УФ-спектри 5-(фуран-2-іл)-4-метил-1,2,4-тріазол-3-тіону характеризуються трьома смугами вбирання. Перша смуга проявляє максимуми в межах 205 – 224 нм, друга – 237 – 256 нм, третя – 270 – 290 нм. При цьому перша смуга обумовлена $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходами електронів фуранового циклу, друга є результатом накладання $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів електронів 1,2,4 – тріазольного циклу, третю смугу слід розглядати як результат р-π – супряження у всій молекулі досліджуваної сполуки.

4. УФ-спектри 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4-(3-метилфеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону, 5-(фуран-2-іл)-4- (4-метилфеніл)- 1,2,4- тріазол -3-тіону мають три смуги вбирання. Перша в межах 205-230 нм, друга – 224-272 нм, третя – 260-295 нм. Встановлено, що перша смуга є результатом накладання $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів електронів фуранового циклу та ^1L_a смуга 2-, 3- та 4-метилфенільного радикалу. Друга смуга обумовлена загальним внеском $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходу 1,2,4 – тріазольного циклу до $^1L_в$-смуги метильних похідних бензолу, третя смуга виникає в результаті р-π – супряження в молекулах досліджуємих сполук.

5. УФ-спектр 5-(фуран-2-іл)-4-(2-метоксифеніл)-1,2,4-тріазол-3-тіону характеризується трьома смугами вбирання. Перша смуга має максимуми в межах 210-222 нм і обумовлена р-π – супряженням анізольного (метоксибензольного) хромофору, друга – 228-260 нм є результатом накладання ^1L_b на $\pi \rightarrow \pi^*$ - переходів електронів 1,2,4 – тріазольному циклі; третя – 263-300 нм є результатом р-π – супряження всієї молекули сполуки, що вивчалася.

6. Вивчена тіон-тіольна таутомерія всіх досліджуваних сполук. При цьому встановлено, що у нейтральних розчинниках ці речовини існують переважно у тіонній формі, у лужному розчині рівновага зміщується в сторону тіольної форми з утворенням s-натрієвого похідного. Всі сполуки у кислих розчинниках переважно існують у тіольній формі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Атлас електронных спектров 5-нитрофурановых соединений (*Я.А. Эйдус, А. Экмане, К. Вентер, С.А. Гиллер*.-Рига, Зинантне, 1968.-256с.
2. *Берштейн И.Я., Каминский Ю.Л.* Спектрофотометрический анализ в органической химии.-Л.:Химия, 1975.-230с.
3. *Большаков Т.Ф. Ватаго В.С., Агрест Ф.Б.* Ультрафиолетовые спектры гетероароматических соединений.-Л: Химия, 1969.-504с.
4. *Бранд Дж., Эглинтон Т.* Применение спектроскопии в органической химии.-М.: Мир.1967.-279с.
5. *Несмеянов А.Н., Несмеянов М.А.* Начало органической химии: В 2-х т. – М.:Химия, 1974.-Т.1.-623с.; Т.2.- 744с.
6. *Пальм В.А.* Введение в теоретическую органическую химию.-М.: Высшая школа, 1974.-446с.
7. *Парченко В.В., Буряк В.П., Панасенко О.І., Книш Є.Г.* / Спектральна характеристика 5-(фуран-2-іл)-1,2,4-тріазол-3-тіону. – Запорізький медичний журнал, 2006, №2. – С. 149-152.
8. *Попов Е.М.; Коган Т.А.* Строение сопряженных углеводородов с открытыми цепями // Успехи химии.-2006-Т:75, вып.2.-с.256-295
9. Райхардт К. Растворители и эфекты среды в органической химии. Пер. С англ. – М.:, 1991. – 763 с.
10. *Сайдов Т.В., Свердлова О.В.* Практическое руководство по молекулярной спектроскопии.-Л.: Изд-во ЛТУ, 1980.-136с.
11. *Свердлова О.В.* Электронные спектры в органической химии.-Ленинград: Химия.1985.-248с.
12. *Сильверстейн Р., Баслер Т., Моррил Т.* Спектрометрическая идентификация органических соединений.-М.: Мир. 1977.-590с.
13. *Хигаси К., Баба Х., Рембаум А.* Квантовая органическая химия.-М.:Мир, 1967.-379с.
14. *Штерн Э., Тиммонс К.* Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии.-М.: Мир, 1974.-296с.
15. *Mason S.T.* The electronic specter of the heteroaromatic system. Pt.II. Substituted monocyclic azines// I.Chem.Soc.-1959.-№ 5.- p.1247-1253.
16. *Rlevens H.B., Plat I.R.* Spectrac resemblances of catacondensed hydrocarbons// I. Chem. Phys.-1949.-Vol.17, № 5.-p.470-481.

Відомості про авторів: Буряк В.П. – д.фарм.н., професор, завідувач кафедри токсикологічної та неорганічної хімії;
Парченко В.В. – к.фарм.н., асистент кафедри токсикологічної та неорганічної хімії; Панасенко О.І. - д.фарм.н., професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії; Книш Є.Г. – д.фарм.н., професор, завідувач кафедри УЕФ; Зоря Б.П. - д.фарм.н., професор кафедри токсикологічної та неорганічної хімії; Панасенко Т.О. – магістр кафедри внутрішніх хвороб 1

Адреса для листування

69035 м. Запоріжжя, пр. Маяковського 26, ЗДМУ кафедра токсикологічної та неорганічної хімії (Буряк В.П.)

©ᵘ .ᵘ . ϵΔΥάΙ ΡΞΣ, ᵘ . ϵ. ᵒ ΨΥδΞ, ϶.ᵢ ϵΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, ₒ .ᶜ . ˣ ΡΜέ, ᵒ . ϵ. ʳ ΣΥδ, ´. ϶. ϵΔΡΔΦΙ ΡΞΣ, 2008