

На правах рукописи

КАЮМОВА РЕГИНА РОБЕРТОВНА

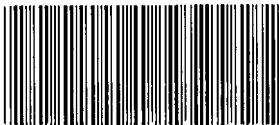
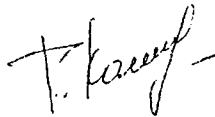
**ФОТО- И ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ 1,2,4-ТРИАЗОЛА И ЕГО
ПРОИЗВОДНЫХ В РАСТВОРАХ**

02.00.04 - Физическая химия

29 АПР 2015

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



005567780

Уфа - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Уфимском Институте химии Российской академии наук.

Научный руководитель:

кандидат химических наук
Мамыкин Александр Васильевич
старший научный сотрудник лаборатории химической физики Федерального государственного бюджетного учреждения науки Уфимского Института химии Российской академии наук

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Шарипов Глюс Лябирович
заведующий лабораторией химии высоких энергий и катализа Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института нефтехимии и катализа Российской академии наук

доктор химических наук
Мирочник Анатолий Григорьевич
заведующий лабораторией светотрансформирующих материалов Института химии Дальневосточного отделения Российской академии наук

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики молекул и кристаллов Уфимского научного центра Российской академии наук (г. Уфа)

Защита диссертации состоится «14» мая 2015 года в 14⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д 002.004.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Уфимского Института химии РАН по адресу: 450054, Башкортостан, г. Уфа, проспект Октября, 71; факс (347) 2356066, e-mail: chemorg@anrb.ru.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке Уфимского научного центра РАН и на сайте: <http://www.chem.anrb.ru/>.

Автореферат разослан «10» апреля 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, профессор



Ф.А. Валеев.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Производные азотсодержащих гетероциклов в настоящее время являются одними из основных биологически активных веществ, используемых при создании новых фармацевтических препаратов. В лекарственных средствах, которые широко применяются при лечении неврологических (тразодон), грибковых (флуконазол), вирусных (рибавирин), сердечно-сосудистых заболеваний и других, действующим веществом являются производные 1,2,4-триазола. Кроме того, некоторые соединения этого класса предложено использовать в оптоэлектронике и при создании новых высокоэнергетических материалов.

Производные 1,2,4-триазола обладают люминесцентными свойствами. Высокая чувствительность люминесцентного метода и характеристичность спектров фотолюминесценции этих соединений позволяют анализировать низкие концентрации этих веществ.

Однако фотолюминесцентные свойства производных 1,2,4-триазола остаются малоизученными. Согласно литературным данным, люминесценция (фото-, электро-) производных 1,2,4-триазола характерна для их комплексных соединений с различными ионами металлов (медь, цинк, иридий, кадмий и другие), а также триазольных фрагментов в составе полимерных цепей. Наличие фотолюминесценции производных 1,2,4-триазола является предпосылкой для исследования и их хемилюминесценции в окислительно-восстановительных реакциях, которая до сих пор не была обнаружена. Между тем, анализ изменения интенсивности хемилюминесценции в ходе окисления данных соединений при варьировании концентраций реагентов и анализ спектров фотолюминесценции продуктов окисления дают возможность изучать механизм этих реакций и, соответственно, идентифицировать продукты реакции. Поэтому исследование (фото-, хеми-) люминесценции 1,2,4-триазола и его производных представляет актуальную задачу для качественного анализа, особенно низких концентраций (10^{-9} М) этих веществ, в процессе создания на их основе новых лекарственных препаратов, изучения фармакокинетики этих препаратов и выявления возможных метаболитов (продуктов окисления).

Результаты, изложенные в диссертации, являются частью исследований, проводимых в УФИХ РАН по темам: «Хемилюминесценция ионов 4f- и 5f- элементов в конденсированной фазе», «Химия возбужденных молекул и комплексов металлов и реакции, сопровождающиеся излучением света» (номера Государственной регистрации 0120.0601534, 0120.0801445). Работа выполнена при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (просекты № 05-32285-а и № 08-03-00147-а),

415

Совета по грантам Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (НШ-5486.2006.3), программ Отделения химии и наук о материалах РАН «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических процессов» (№ 1-ОХ), Федерального агентства по науке и инновациям (госконтракт № 02.513.12.0050).

Цель работы. Экспериментальное и теоретическое выявление закономерностей образования электронно-возбуждённых состояний 1,2,4-триазола и его производных при облучении светом и в ходе окислительно-восстановительных реакций.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- исследование фотофизических свойств 1,2,4-триазола и его производных в растворах диметилсульфоксида (ДМСО), изопропанола по спектрам поглощения, фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ, а также установление природы эмиттеров фотонов и определение квантовых выходов ФЛ;
- регистрация хемилуминесценции (ХЛ) в окислительно-восстановительных реакциях с участием 1,2,4-триазола и его производных с различными окислителями;
- идентификация методами ФЛ, УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии продуктов реакции, в том числе и эмиттеров фотонов в обнаруженной в ходе выполнения настоящего исследования яркой ХЛ реакции при окислении 3-бром-5-гидразино-1-(тетан-3-ил)-1,2,4-триазола анионом супероксида (O_2^-), установление ее механизма и определение квантового выхода ХЛ.

Научная новизна и практическая значимость. Обнаружена и исследована ФЛ 1,2,4-триазола и его производных, в том числе тетансодержащих в растворах ДМСО и изопропанола. В спектрах возбуждения ФЛ всех исследуемых соединений обнаружены две области поглощения и, соответственно, две области (280 - 460 нм; 540 - 640 нм) в спектре испускания.

Посредством экспериментальных исследований и теоретических расчетов установлено, что для коротковолновой области спектра ФЛ характерна флуоресценция, а для длинноволновой – фосфоресценция, которая наблюдается как при возбуждении УФ светом (длина волны возбуждающего света (λ_{ex}) 270 нм) через синглетно-возбужденное состояние (с последующей интеркомбинационной конверсией), так и при прямом возбуждении ($\lambda_{ex} = 520$ нм) в триплетно-возбужденное состояние. Экспериментально установлено, что эмиттером излучения является триазольный цикл.

Обнаружена ХЛ при окислении 1,2,4-триазола и его производных различными окислителями: озоном, перекисью водорода, анионом супероксида, персульфатом натрия, дифторидом ксенона и другими.

Проведено исследование наиболее интенсивной ХЛ, которая наблюдается при окислении 3-бром-5-гидразино-1-(тетрап-3-ил)-1,2,4-триазола супероксид-ионом в ДМСО. Методом ВЭЖХ выделены стабильные продукты реакции. Методами хромато-масс-спектрометрии, ЯМР ^{13}C и ^1H , УФ- и ИК-спектроскопии установлены структуры промежуточных и конечных продуктов реакции, в том числе эмиттеров фотонов, излучающих при 435 и 565 нм. Предложен механизм данной реакции, приводящий к образованию возбужденных продуктов. Квантовый выход ХЛ составил 10^{-9} Эйнштейн/моль (Э/моль).

Наличие люминесцентных свойств исследованных производных 1,2,4-триазола, а также способность их к комплексообразованию с различными ионами металлов перспективно для создания материалов в оптоэлектронике. Кроме того, люминесцентные (фото-, хеми-) свойства данных соединений можно применить на практике при анализе новых лекарственных препаратов на основе производных 1,2,4-триазола «in vitro» (в пробирке) и «in vivo» (в организме), а также идентификации их метаболитов, образующихся в ходе окислительно-восстановительных реакций в человеческом организме.

Положения, выносимые на защиту:

1. ФЛ 1,2,4-триазола и его производных в растворе ДМСО. Анализ их спектров ФЛ и возбуждения ФЛ. Установление механизма испускания и его экспериментально – теоретическое обоснование. Определение природы эмиттеров фотонов и квантовых выходов ФЛ.
2. Результаты исследования ХЛ в окислительно-восстановительных реакциях триазолов с различными окислителями.
3. ХЛ при окислении 3-бром-5-гидразино-1-(тетрап-3-ил)-1,2,4-триазола анионом супероксида в растворе ДМСО. Идентификация продуктов окисления в этой реакции и установление ее механизма.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на конференциях: VIII Региональная школа-конференция для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии (Уфа, 2008); Международная научно-практическая конференция «Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения» (Новый свет, АР Крым, Украина, 2009); XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии и Молодежная конференция-школа «Физико-химические методы в химии координационных соединений» (Санкт-Петербург, 2009); VII Всероссийская конференция с молодежной научной школой «Химия и медицина, Орхимед-2009» (Уфа, 2009); Международная

заочная научно-практическая конференция «Актуальные научные вопросы и современные образовательные технологии» (Тамбов, 2013); XXV конференция «Современная химическая физика» (Туапсе, 2013); Международная заочная научно-практическая конференция «Проблемы и перспективы развития науки и образования в XXI веке» (Липецк, 2014); Всероссийская конференция «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах» (Уфа, 2014).

Публикации. Основные научные результаты диссертации опубликованы в 4 статьях, 3 из которых, в журналах, рекомендованных ВАК и тезисах 8 докладов: 5 – на Международных, 2 – на Всероссийских и 1 – на Региональной конференциях.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, литературного обзора (глава 1), экспериментальной части (глава 2), обсуждения результатов (глава 3), выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 166 страницах машинописного текста, включает 77 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 171 наименование.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В главе освещены фото- и электролюминесцентные свойства комплексных соединений, а также полимерных структур, содержащих триазольные фрагменты; хемилюминесцентные свойства пятичленных гетероциклов с одним и двумя атомами азота; а также области применения производных 1,2,4-триазола.

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В главе приведены характеристики объектов исследований и методы их очистки, описание экспериментального оборудования и установок, методики проведения экспериментов и теоретических исследований.

Глава 3. ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1 Спектрально-люминесцентное исследование 1,2,4-триазола и его производных в растворе ДМСО.

Производные 1,2,4-триазола обладают люминесцентными свойствами. В литературе известна фото- и электролюминесценция производных 1,2,4-триазола в составе комплексных соединений с различными ионами металлов (кадмий, цинк, медь и другими) и триазольных фрагментов в составе полимерных материалов, которые для большинства таких соединений наблюдаются в сине-зеленой (350 – 500 нм) области оптического спектра.

Присоединение ионов металлов-комплексообразователей, различных заместителей к триазольному циклу, а также варьирование фазовым состоянием и координационным

окружением молекулы способствуют изменению спектра свечения в широком диапазоне длин волн, от голубой до красной области. В качестве заместителей для модификации спектрально-оптических свойств 1,2,4-триазола нами были выбраны тиетановый цикл, в котором атом серы находится в различных состояниях окисления (в виде сульфидной, сульфоксидной и сульфоновой групп) и ариленгидразины (рисунок 3.1). В биохимическом аспекте такая модификация была определена тем, что тиетанодержащие бензимидазолы и ксантины обладают иммуностропной, противомикробной, противовирусной активностью, влияют на монооксигеназную систему печени, а гетероциклические илденгидразины входят в состав лекарственных препаратов (фтивазид, фурагина). Поэтому предполагалось, что присоединение данных заместителей к триазольному циклу будет способствовать появлению новых биологических свойств, не характерных для других уже известных производных 1,2,4-триазола, а также появлению возможности новых производных 1,2,4-триазола к комплексообразованию и, соответственно, изменению их физико-химических свойств.

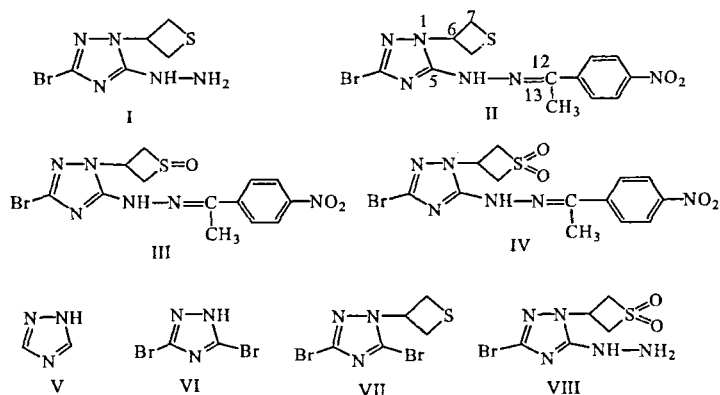


Рисунок 3.1. – Химические формулы 1,2,4-триазола и его производных.

Соединения I – IV, VI, VII были синтезированы на кафедре фармацевтической химии с курсами аналитической и токсикологической химии Башкирского государственного медицинского университета (БГМУ).

На рисунке 3.2 приведены спектры ФЛ ($\lambda_{ex} = 270$ и 520 нм) и возбуждения ФЛ (длина волны регистрации (λ_{em}) 610 нм) соединения I в растворе ДМСО.*

*Измерения проведены на оборудовании ЦКП «Химия» УФИХ РАН.

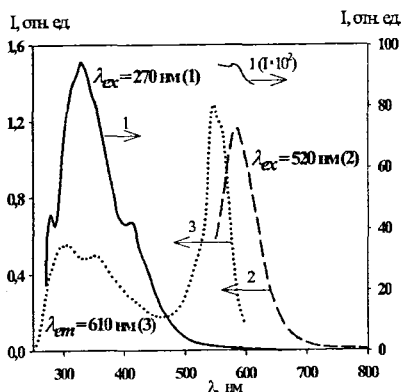


Рисунок 3.2 – Спектры соединения I: 1, 2 – ФЛ; 3 – возбуждения ФЛ ($c(I) = 10^{-3}$ М, ДМСО, 298 К).

Наиболее интересные результаты были получены при исследовании спектра возбуждения ФЛ (спектр 3) соединения I в ДМСО, в котором проявляются две области поглощения с максимумами (λ_{max}) 308, 355 нм – в одной и 542 нм – в другой области, при фотовозбуждении в которые, также регистрируется люминесценция в двух интервалах длин волн: коротковолновом – 280 – 440 нм и длинноволновом – 540 – 620 нм, с существенно более низкой интенсивностью. Длинноволновая компонента наблюдается и в спектре ФЛ при $\lambda_{ex} = 270$ нм (спектр 1). Ее интенсивность в спектре ФЛ при $\lambda_{ex} = 270$ нм (спектр 1) в 1.5 раза больше, чем в спектре ФЛ при $\lambda_{ex} = 520$ нм (спектр 2).

Несоответствие спектров поглощения и возбуждения ФЛ может быть связано с наличием в исследованном растворе разных эмиттеров фотонов, которые отвечают за люминесценцию: один – в коротковолновой, другой – в длинноволновой областях оптического спектра. Возбуждение ФЛ в этих областях может происходить по-разному (разными длинами волн), а именно, коротковолновой – светом длины волны возбуждения 270 нм, а длинноволновой – 520 нм.

Однако, из-за наличия длинноволновой люминесценции в обоих спектрах ФЛ (рисунок 3.2, спектры 1, 2) и пропорциональности изменения свечения в этих областях при $\lambda_{ex} = 270$ и 520 нм, данное предположение было исключено.

Поэтому мы предположили, что коротковолновая компонента спектра ФЛ обусловлена синглет-синглетным – флуоресцентным, а длинноволновая триплет-синглетным – фосфоресцентным переходами, а именно, коротковолновая люминесценция соответствует флуоресценции, а длинноволновая – фосфоресценции. С целью проверки такого предположения было проведено теоретическое исследование молекулы 1H-1,2,4-триазола в приближении методов теории функционала плотности. Согласно результатам вычислений энергия незамещенного триазола, находящегося в триплетно- возбужденном

состоянии, лежит выше равновесного основного состояния на $209.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ в приближении метода [B3LYP / 6-311+G(d,p)]. Для более надежного отнесения максимума испускания был смоделирован вертикальный переход из равновесного триплетного в неравновесное синглетное состояние ($\text{нм} / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$): $704.6 / 169.8_{\text{H}_2\text{O}}$, $706.7 / 169.3_{\text{DMCO}}$ [EFPSCM-B3LYP / 6-311+G(d,p)]. Как следует из результатов расчета, величины экспериментальных и теоретически определенных энергий переходов близки по значению, что позволяет с достаточной уверенностью интерпретировать свечение в длинноволновой области как фосфоресценцию триазольного кольца.

В пользу данного предположения свидетельствуют и экспериментальные данные. При сопоставлении спектров испускания и возбуждения ФЛ 1,2,4-триазола (соединение V) и его дибромпроизводного (соединение VI) обнаружен «эффект тяжелого атома» (брома, присутствие которого, как известно в литературе, инициирует интеркомбинационный синглет-триплетный переход). При введении атомов брома в молекулу триазола наблюдается эффективное тушение интенсивности в коротковолновой и увеличение интенсивности в длинноволновой областях в спектрах возбуждения и ФЛ (рисунок 3.3).

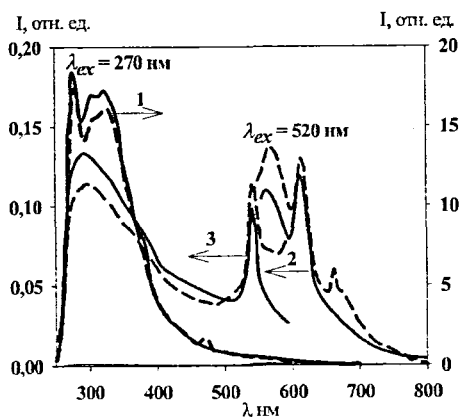


Рисунок 3.3 – Спектры соединений V (—) и VI (---): 1, 2 – ФЛ; 3 – возбуждения ФЛ ($c(\text{V}, \text{VI}) = 10^{-3} \text{ M}$, $\lambda_{\text{em}} = 610 \text{ нм}$, ДМСО, 298 K).

Кроме того, в спектре ФЛ водного раствора 1,2,4-триазола, после барботажа его кислородом (который, согласно литературным данным, дезактивирует триплетно-возбужденные состояния), наблюдается уменьшение интенсивности свечения в длинноволновой области. А его вытеснение из исследованного раствора «тяжелым» газом – аргоном, наоборот приводит к увеличению интенсивности этой компоненты спектра ФЛ (рисунок 3.4).

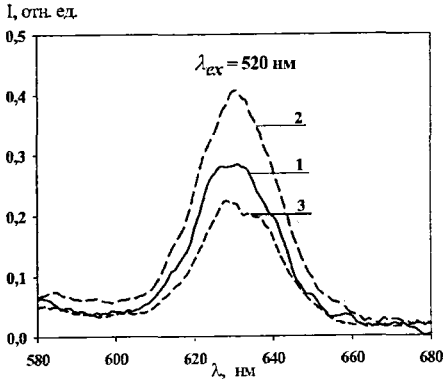


Рисунок 3.4 – Спектры ФЛ соединения V: ($c(V) = 10^{-3}$ М, ДМСО, 298 К).
Атмосфера: 1 – воздух, 2 – аргон,
3 – кислород.

Данные области испускания проявляются в спектрах ФЛ всех исследованных соединений, в том числе и в спектре ФЛ незамещенного 1,2,4-триазола, с гипсо- и батофлорными сдвигами в расположении максимумов в пределах 60 нм в растворах ДМСО (таблица 3.1) и изопропанола (рисунок 3.5).

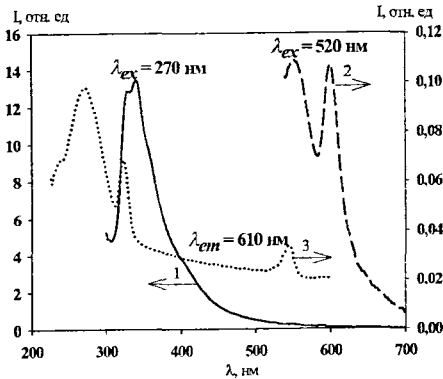
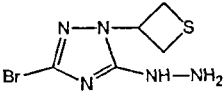
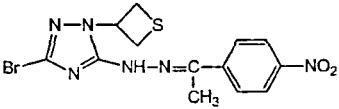
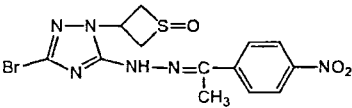
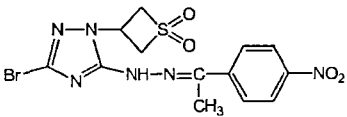

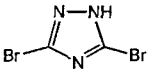
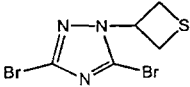


Рисунок 3.5 – Спектры соединения V:
1, 2 – ФЛ; 3 – возбуждения ФЛ
($c(V) = 10^{-4}$ М, C_3H_7OH , 298 К).

Исходя из этих экспериментальных данных, было установлено, что источником эмиссии является триазольный цикл.

Таблица 3.1 – Параметры ФЛ соединений II – IV ($c = 10^{-4}$ M); I, V – VII ($c = 10^{-3}$ M);
($\lambda_{ex} = 270, 520$ нм, ДМСО, 298 K).

Соединение	Длина волны возбуждающего света и максимумы ФЛ, нм (интенсивность ФЛ, отн. ед.).	$\Phi \cdot 10^5$
<p>(I)</p> 	<p>$\lambda_{ex} = 270$ нм: $\lambda_{max} = 280$ (45), 330 (95), 444 нм (42).</p> <p>$\lambda_{ex} = 520$ нм: $\lambda_{max} = 590$ (1.1).</p>	6730.0
<p>(II)</p> 	<p>$\lambda_{ex} = 270$ нм: $\lambda_{max} = 310$ (0.18), 444 (0.2);</p> <p>$\lambda_{ex} = 520$ нм: $\lambda_{max} = 548$ (0.18), 614 (0.01).</p>	1.5
<p>(III)</p> 	<p>$\lambda_{ex} = 270$ нм: $\lambda_{max} = 308$ (0.02), 450 (0.06);</p> <p>$\lambda_{ex} = 520$ нм: $\lambda_{max} = 546$ (0.01), 616 (0.01).</p>	0.03
<p>(IV)</p> 	<p>$\lambda_{ex} = 270$ нм: $\lambda_{max} = 298$ (0.03), 448 (0.12);</p> <p>$\lambda_{ex} = 520$ нм: $\lambda_{max} = 552$ (0.014), 614 (0.002).</p>	0.1

<p>(V)</p> 	<p>$\lambda_{ex} = 270$ нм: $\lambda_{max} = 280$ (18.4), 328 (17.2).</p> <p>$\lambda_{ex} = 520$ нм: $\lambda_{max} = 565$ (0.11), 612 (0.12).</p>	<p>2430.0</p>
<p>(VI)</p> 	<p>$\lambda_{ex} = 270$ нм: $\lambda_{max} = 280$ (17.4), 328 (16.2).</p> <p>$\lambda_{ex} = 520$ нм: $\lambda_{max} = 569$ (0.14), 615 (0.13), 661 (0.57).</p>	<p>2300.0</p>
<p>(VII)</p> 	<p>$\lambda_{ex} = 270$ нм: $\lambda_{max} = 335$ нм (13.6).</p> <p>$\lambda_{ex} = 520$ нм: $\lambda_{max} = 575$ (0.02), 610 (0.02).</p>	<p>530.0</p>

Примечание: Φ – квантовый выход флуоресценции. Φ для всех соединений рассчитаны для спектров ФЛ при $\lambda_{ex} = 270$ нм и пересчитаны для $C = 10^{-4}$ М.

Как видно из данных таблицы 3.1, наибольшее значение Φ флуоресценции, кроме соединения I, имеет 1,2,4-триазол (соединение V), оно составляет $24.3 \cdot 10^{-3}$ Э/моль. Введение атомов брома в молекулу триазола (соединение VI) приводит к уменьшению Φ флуоресценции до $23 \cdot 10^{-3}$ Э/моль. К ещё большему снижению величины Φ флуоресценции приводит присоединение тетранового цикла к атому N¹ триазольного кольца (соединение VII). Однако при замещении одного атома брома на электронодонорный заместитель – гидразинную группу происходит резкое увеличение Φ флуоресценции в 13 раз ($67.3 \cdot 10^{-3}$ Э/моль), а на арилидегидразинную – существенное уменьшение Φ флуоресценции до 0.03 – $1.5 \cdot 10^{-5}$ Э/моль, которое вызвано, вероятно,

увеличением безызлучательных потерь энергии возбуждения на колебания связей заместителя в положении 5 триазольного цикла.

3.2 Регистрация ХЛ в окислительно-восстановительных реакциях 1,2,4-триазола и его производных.

Наличие фотолуминесцентных свойств 1,2,4-триазола и его производных являлось предпосылкой и для возможности их хемивозбуждения в окислительно-восстановительных реакциях. Согласно литературным данным, ХЛ была исследована при окислении пятичленных гетероциклов с одним и двумя атомами азота, однако ХЛ с участием производных 1,2,4-триазола до сих пор не была обнаружена. Нами проведены опыты по регистрации ХЛ в окислительно-восстановительных реакциях 1,2,4-триазола и его производных с различными окислителями: супероксид-ионом, дифторидом и триоксидом ксенона, озоном, перекисью водорода, как в водных, так и в неводных растворителях, в различных средах и в присутствии катализаторов. Некоторые данные об интенсивности свечения в этих реакциях приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – ХЛ в окислительно-восстановительных реакциях 1,2,4-триазола и его производных.

Соединение	Окислитель	Условия проведения реакции, 298 К	Интенсивность ХЛ, отн. ед.
<i>1,2,4-триазол</i>			
10^{-2} М	$4 \cdot 10^{-2}$ М H_2O_2	$5 \cdot 10^{-2}$ М CH_3COOH .	0.8
10^{-1} М	3 М H_2O_2 , 1 М CH_3COOH	0.1М HClO_4 , pH = 1.	0.4
10^{-1} М	$4 \cdot 10^{-1}$ М H_2O_2	0.1 М NaOH, 10^{-4} М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$.	68.8
10^{-1} М	0.25 М H_2O_2 ,	0.1 М NaNO_2 , 0.02 М $\text{Tb}_2(\text{SO}_4)_3$.	11.7
10^{-3} М	$2 \cdot 10^{-4}$ М O_3	0.1 М H_2SO_4 , pH=2.	27
10^{-4} М	$2 \cdot 10^{-4}$ М O_3	0.1 М NaOH, pH=11.	12
10^{-1} М	$6 \cdot 10^{-2}$ М H_2O_2	0.1 М NaNO_2 , 0.1 М HClO_4 .	1
$6 \cdot 10^{-2}$ М	$8 \cdot 10^{-2}$ М H_2O_2	0.1 М CH_3COOH , $8 \cdot 10^{-2}$ М Na_2MoO_4 .	0.7
$5 \cdot 10^{-2}$ М	$6 \cdot 10^{-2}$ М H_2O_2	$6 \cdot 10^{-2}$ М Na_2MoO_4 .	0.2

<i>3-меркапто- 1,2,4-триазол</i>			
10^{-4} М	$2 \cdot 10^{-4}$ М O_3	0.1 М NaOH, pH = 11.	14.3
10^{-3} М	10^{-3} М H_2O_2	0.1 М CH_3COOH .	0.6
10^{-3} М	10^{-3} М XeO_3	pH = 7.	0.5
10^{-2} М	$8 \cdot 10^{-2}$ М XeO_3	0.1 М H_2SO_4 .	1
10^{-2} М	$6 \cdot 10^{-2}$ М O_3	0.1 М KOH, pH = 11.	16
10^{-3} М	10^{-3} М H_2O_2	0.1 М CH_3COOH .	40
10^{-3} М	$4 \cdot 10^{-3}$ М H_2O_2	0.1 М HCOOH.	7
10^{-2} М	1 М CF_3CO_3H	0,5 М $NaNO_2$.	1.1
10^{-2} М	1 М H_2O_2	0.1 М H_2SO_4 .	6.3
<i>3-амино-1,2,4-триазол</i>			
10^{-2} М	10^{-2} М XeF_2	pH = 1.5.	1.4
10^{-2} М	10^{-2} М XeF_2	0.1 М NaOH, pH = 11.	14
10^{-3} М	10^{-3} М XeO_3	pH = 7.	0.8
10^{-3} М	10^{-3} М XeO_3	10^{-4} М $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$.	1
10^{-3} М	$2 \cdot 10^{-4}$ М O_3 ,	0.1 М NaOH, pH = 11.	60
10^{-2} М	10^{-3} М H_2O_2	0.1 М CH_3COOH ,	6.3
		0.1 М $HClO_4$.	
10^{-1} М	3 М H_2O_2	0.1 М CH_3COOH ,	0.5
		0.1 М $HClO_4$.	
10^{-3} М	10^{-3} М H_2O_2	0.1 М HCOOH.	2.3
<i>3-бром-5- гидразино-1-(тиетан- 3-ил)-1,2,4-триазол</i>			
10^{-2} М	$6 \cdot 10^{-4}$ М O_2^-	DMCO.	186
<i>3,5-дибром-1- (тиетан-3-ил)-1H- 1,2,4-триазол</i>			
10^{-2} М	$6 \cdot 10^{-4}$ М O_2^-	DMCO.	—

Дальнейшее исследование ХЛ этих реакции, в большинстве случаев, не было проведено из-за недостаточной ее интенсивности.

3.3 Изучение хемилюминесценции при окислении 3-бром-5-гидразино-1-(гипетап-3-ил)-1,2,4-триазола анионом супероксида в растворе ДМСО.

Наиболее интенсивная ХЛ была обнаружена при смешивании раствора соединения I в ДМСО и аэрированного щелочного (KOH, $C = 3 \cdot 10^{-3}$ M) раствора ДМСО. Изменение интенсивности свечения во времени носит сложный характер: сначала наблюдается резкий всплеск интенсивности и экспоненциальный спад; после индукционного периода (около двух минут), происходит резкое увеличение интенсивности, которая достигает максимума через 40 секунд (рисунок 3.6).

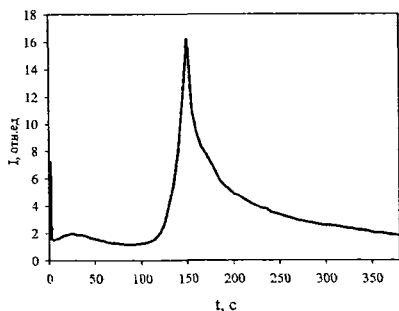


Рисунок 3.6 – Изменение интенсивности ХЛ во времени при окислении соединения I ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) супероксид-ионом ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ M, ДМСО, 298 K).

Чтобы исключить свечение самой окислительной системы был проведен контрольный опыт (в отсутствии соединения I), в котором регистрировали ХЛ при приливании ДМСО к раствору окислителя в ДМСО. Свечение в данном опыте не наблюдалось. Отсутствовала также и ФЛ образцов: ДМСО и супероксид-иона ($O_2^{\cdot -}$) в ДМСО.

Излучение ХЛ реакции сосредоточено в области 400 – 590 нм, с максимумами 436 и 540 нм (рисунок 3.7, спектр 3). Для определения природы эмиттеров ХЛ были получены спектры ФЛ (рисунок 3.7): соединения I в ДМСО (исходное) (спектр 1) и продуктов окисления соединения I в реакционной смеси после завершения ХЛ (спектр 2).

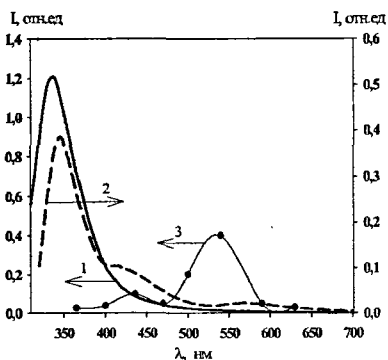


Рисунок 3.7 – Спектры: ФЛ 1 – соединения I ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M); 2 – продуктов окисления I ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) $O_2^{\cdot -}$ ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ M), $\lambda_{ex} = 270$ нм; 3 – ХЛ при окислении I ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) $O_2^{\cdot -}$ ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ M, ДМСО, 298 K).

Как видно из рисунка 3.6 в ходе окисления соединения I появляются новые полосы излучения ФЛ при 435 и 562 нм (спектр 2), которые не наблюдаются в растворе исходного (неокисленного) образца соединения I в ДМСО (спектр 1). Максимумы в спектрах ХЛ и ФЛ продуктов окисления соединения I лежат в одной области. Это позволило предположить, что эмиттерами фотонов являются не промежуточные продукты, а конечные продукты реакции.

Изменение интенсивности ХЛ во времени сопровождается изменением спектра поглощения продуктов окисления в ходе реакции. Поэтому были записаны спектры поглощения продуктов окисления соединения I в ходе реакции и после её окончания (рисунок 3.8).

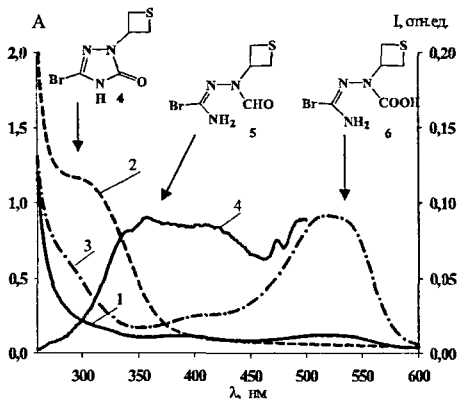


Рисунок 3.8 – Спектры: поглощения 1 – в момент смешивания, 2 – через 5 мин., 3 – через 20 часов ($l = 10$ мм), 4 – возбуждения ФЛ продуктов окисления I ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) $O_2^{\cdot -}$ ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ M, $\lambda_{em} = 650$ нм, ДМСО, 298 K). Спектры 1 – 3 соответствуют оси (A) слева, спектр 4 – оси (I, отн. ед.) справа.

Максимумы поглощения 300 нм и свечение в области 435 нм могут относиться к образованию интермедиата, содержащего карбонильную группу. Поэтому, в качестве возможного продукта было предположено соединение 4 (рисунок 3.8). Оно получено в чистом виде и использовано в качестве модельного соединения. В спектре поглощения

этого соединения имеется максимум при 300 нм. Кроме того, масс-спектр модельного соединения соответствует масс-спектру одного из продуктов реакции, относящегося к иону $[M-H]^-$ с m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 234 (26) и 236 (20) в образце продуктов окисления соединения I супероксид-ионом, как по массе, так и по времени удерживания (3.55 мин.).

Однако, несовпадение спектров поглощения и возбуждения ФЛ продуктов окисления соединения I в коротковолновой области и отсутствие свечения модельного соединения в области 435 нм (его спектр ФЛ имеет максимум при 335 нм), свидетельствовало о том, что это соединение не является эмиттером фотонов в данной реакции. Поэтому (на основании литературных данных, в которых авторы люминесценцию в области 435 нм относят к соединениям, содержащим карбонильную группу), мы предположили образование в ходе реакции окисления соединения 5 (рисунок 3.8), которое может получиться при разрыве триазольного цикла. Оно было обнаружено в спектре ЯМР ^{13}C в образце продуктов окисления соединения I.

Длинноволновые компоненты спектров поглощения и возбуждения ФЛ продуктов окисления соединения I совпадают и обусловлены образованием другого эмиттера фотонов – соединения 6. Оно было обнаружено по масс-спектрам в одной из фракций (элюент: гексан – изопропанол (87/13)), излучающей в области 565 нм после разделения реакционной смеси методом ВЭЖХ.

Методами ^{13}C , ^1H ЯМР- (500 МГц) и ИК-спектроскопии, а также хромато-масс-спектрометрии идентифицированы продукты окисления соединения I анионом супероксида, как в реакционной смеси, так и после разделения ее методом ВЭЖХ.

В спектре ЯМР ^{13}C продуктов реакции, в отличие от спектра ЯМР ^{13}C соединения I (исходное) в ДМСО- d_6 , появляются новые сигналы дублетный 145.30 м.д. и синглетный 157.62 м.д., которые показывают, что в ходе реакции происходит отрыв гидразинной группы с образованием незамещенного атома C^5 триазольного цикла, а также сигналы карбонильной при 198.6 м.д. и карбоксильной при 168.7 м.д. групп, свидетельствующие об окислении атома C^5 триазольного цикла. В спектре ЯМР ^1H продуктов реакции, в отличие от протонного спектра исходного соединения в ДМСО- d_6 , имеются сигналы синглетный 6.5 м.д. и слабopольные сигналы протонов: уш. с. 7.8, 8.4, 9.5, 10.1 м.д., соответствующие, по-видимому, нестабильным интермедиатам распада гидразинной группы. Эти данные соответствуют изменениям, наблюдающимся в ходе окисления соединения I анионом супероксида в ИК спектрах, в которых исчезает характеристичная полоса, соответствующая валентным колебаниям $-\text{NH}-\text{NH}_2$ группы ($\nu = 1581 \text{ см}^{-1}$).

В масс-спектре продуктов окисления соединения I супероксид-ионом кроме пиков ионов, относящихся к исходному соединению, появляются новые пики ионов $[M-H]^-$ с m/z

($I_{\text{отн}}$, %): 262 (74) и 264 (84); 218 (5) и 220 (4); 234 (26) и 236 (20); 252 (16) и 254 (6), которые соответствуют структурам соединений 2a, 2b; 3; 4; 6 (рисунок 3.9).

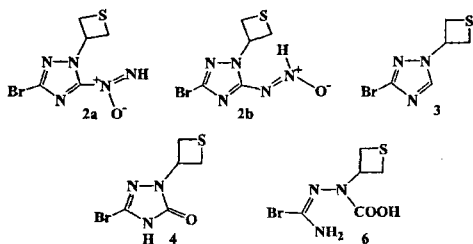


Рисунок 3.9 – Продукты окисления I ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) O_2^- ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ M): соединения 2a, 2b, 3, 4, 6, ДМСО.

Полученные данные позволяют предложить следующую схему реакции окисления соединения I супероксид-ионом (рисунок 3.10). Квантовый выход ХЛ для данной реакции составил 10^{-9} Э/моль.

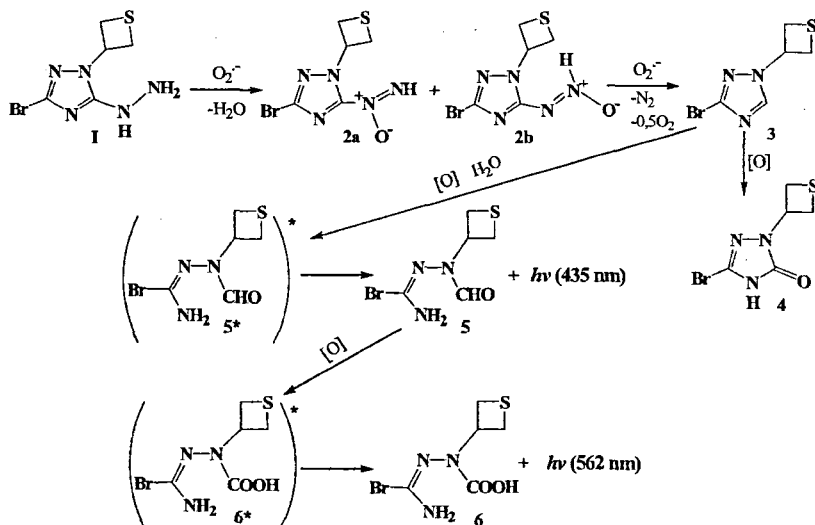


Рисунок 3.10 – Схема окисления I ($c = 5 \cdot 10^{-3}$ M) O_2^- ($c = 3 \cdot 10^{-4}$ M, ДМСО, 298 K).

Данная схема была сопоставлена с изменением интенсивности ХЛ в разные периоды времени. Увеличение интенсивности ХЛ первые 5 с. после начала реакции, вероятно, имеет нехимическую природу. Аналогичные всплески интенсивности при смешивании реагентов описаны в литературе и отнесены к специфическому физическому взаимодействию капель с поверхностным слоем реакционного раствора в момент смешивания. Малоинтенсивное свечение в ходе реакции в течении 5 – 50 с. соответствует стадии окисления гидразинной группы с образованием соединений 2a и/или 2b. Отрыв

гидразинной группы от триазольного кольца с образованием соединения 3, а также присоединение к атому C^5 цикла кислорода (соединение 4) происходит через 50 с. от начала реакции и продолжается в течении 70 с. Наиболее интенсивное свечение реакционной смеси через 2 минуты после смешивания, сопровождается, по-видимому, стадией раскрытия триазольного цикла с образованием соединений 5, 6 в возбужденном состоянии.

3.4. Исследование тушения флуоресценции $Eu(III)$ 1,2,4-триазолом и его производными.

Известно, что ионы $Eu(III)$ широко используются в качестве люминесцентных зондов в биологии и медицине. Одним из условий применимости ионов $Eu(III)$ в качестве люминесцентных меток является наличие их комплексобразования с субстратом. Флуоресценция ионов лантанидов очень чувствительна к изменению координационного окружения и данные по тушению ФЛ $Eu(III)$ позволяют установить наличие его комплексобразования с акцепторами – 1,2,4-триазолом и его производными.

На рисунках 3.11 – 3.12 приведены спектры излучения и возбуждения ФЛ растворов $Eu(III)$ в изопропанол в присутствии 1,2,4-триазола.

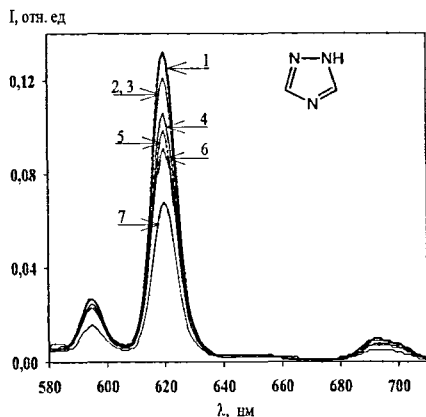


Рисунок 3.11 – Спектры ФЛ: $Eu(NO_3)_3$ ($c = 2 \cdot 10^{-3} M$) в зависимости от c соединения V: 1 – без V; 2 – $10^{-3} M$; 3 – $2 \cdot 10^{-3} M$; 4 – $3 \cdot 10^{-3} M$; 5 – $4 \cdot 10^{-3} M$; 6 – $5 \cdot 10^{-3} M$; 7 – $6 \cdot 10^{-3} M$ (C_3H_7OH , $\lambda_{ex} = 400 \text{ нм}$, 298 K).

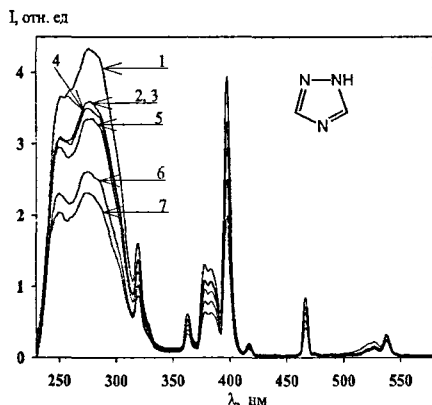


Рисунок 3.12 – Спектры возбуждения ФЛ: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ($c = 2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) в зависимости от c соединения V: 1 – без V; 2 – $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 3 – $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 4 – $3 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 5 – $4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 6 – $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$; 7 – $6 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, 298 K).

Тушение интенсивности (I/I_0) ФЛ $\text{Eu}(\text{III})$ от концентрации акцепторов $[Q]$ удовлетворительно описывается уравнением Штерна-Фольмера:

$$I_0/I - 1 = k\tau[Q], \quad I_0/I - 1 = K_{SV}[Q] \quad (1)$$

где K_{SV} – константа Штерна-Фольмера (константа тушения), k – бимолекулярная константа скорости тушения ФЛ $\text{Eu}(\text{III})$, τ – время загорания ФЛ $\text{Eu}(\text{III})$ в отсутствие акцептора.

Из наклона прямых в координатах уравнения (1) были определены константы тушения K_{SV} флуоресценции иона $\text{Eu}(\text{III})$ (табл. 3.3). Время жизни ФЛ $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ в растворе изопропанола равно 10^{-6} с и значения бимолекулярных констант тушения $k = K_{SV}/\tau$ приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3. – Тушение ФЛ нитрата европия соединениями II – V ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, $\lambda_{\text{ex}} = 400 \text{ nm}$, 298 K).

Соединение	(II)	(III)	(IV)	(V)
K_{SV} , л/моль	$(0.7 \pm 0.1) \cdot 10^6$	$(0.1 \pm 0.01) \cdot 10^6$	$(0.1 \pm 0.01) \cdot 10^3$	$(0.07 \pm 0.01) \cdot 10^6$
k , л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹	$0.7 \cdot 10^{12}$	$0.1 \cdot 10^{12}$	$0.1 \cdot 10^9$	$0.7 \cdot 10^{11}$

Обращает на себя внимание значительное превышение для соединений II и III диффузионного предела. Константа скорости диффузии (k_d) в изопропаноле составляет $2.7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ (298 K). Подобные отклонения свидетельствуют о том, что для соединений II и III тушение ФЛ $\text{Eu}(\text{III})$, вероятно, осуществляется по статическому механизму в результате внутрикомплексного безызлучательного переноса энергии. Таким образом, константы тушения Штерна-Фольмера ФЛ $\text{Eu}(\text{III})$ соединениями II и III (табл. 3.3.) отражают прочность комплексов.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы спектры излучения и возбуждения ФЛ 1,2,4-триазола и его производных в растворах ДМСО и изопропанола. В спектрах излучения и возбуждения ФЛ всех исследованных соединений, кроме коротковолновой (270 – 460 нм), впервые обнаружена длинноволновая (540 – 630 нм) область. Установлено, что эмиттером свечения в этих областях является триазольный цикл.
2. Экспериментально и квантово-химически установлено, что свечение в коротковолновой области соответствует флуоресценции, а в длинноволновой – фосфоресценции, наблюдаемой при комнатной температуре и регистрируемой как при фотовозбуждении синглетных уровней, так и при прямом возбуждении синглет-триплетного перехода.
3. Впервые зарегистрирована ХЛ при окислении 1,2,4-триазола и его производных различными окислителями: анионом супероксида, озоном, перекисью водорода, дифторидом и триоксидом ксенона.
4. Исследована ХЛ реакция при окислении 3-бром-5-гидразино-1-(тиетан-3-ил)-1,2,4-триазола анионом супероксида. Установлен механизм этой реакции, в которой эмиттерами фотонов являются конечные продукты окисления, содержащие карбонильную и карбоксильную группы (1,1-[амино(бромо)метилен]-3-тиетан-3-илгидразинкарбоновая кислота, N-формил-N-тиетан-3-илкарбомогидразонил бромид), образующихся при разрыве триазольного цикла. Квантовый выход ХЛ составил 10^{-9} Э/моль.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Галкин, Е. Г. Влияние степени окисления серы на пути фрагментации S-содержащих производных 1,2,4-триазола при ионизации электронами / Е. Г. Галкин, А. С. Ерастов, Е. М. Вырыпаев, Р. Р. Каюмова, С. А. Мещерякова, И. И. Фурлей // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16, №2. – С. 32-35.
2. Каюмова, Р. Р. Исследование структуры и люминесценции тиетансодержащих 1,2,4-триазолов / Р. Р. Каюмова, С. С. Остахов, А. В. Мамыкин, Р. Р. Муслухов, Г. Ф. Исакова, С. П. Иванов, С. А. Мещерякова, Е. Э. Клен, Ф. А. Халиуллин, В. П. Казаков // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81 (143), Вып.6. – С.1010-1017.
3. Каюмова, Р. Р. Исследование хемиллюминесценции производных 1,2,4-триазола в растворах / Р. Р. Каюмова, Р. Р. Муслухов, М. Ф. Абдуллин, Е. Э. Клен, Ф. А. Халиуллин,

Г. Ф. Магадеева, А. В. Мамыкин, С. Л. Хурсан // *Химия гетероциклических соединений*. – 2014. – № 7. – С.1062-1068.

4. Каюмова, Р. Р. Фотолюминесценция 1,2,4-триазола и его производных / Р. Р. Каюмова, А. В. Мамыкин, С. Л. Хурсан // *Физика молекул и кристаллов: сб. статей II Всероссийской конференции «Нелинейные и резонансные явления в конденсированных средах»*. – Уфа, 2014. – Вып.2 – С. 116-122.

5. Остахов, С. С. Исследование фотолюминесценции тиазан-производных 1,2,4-триазола / С. С. Остахов, Р. Р. Каюмова, С. А. Мещерякова, А. В. Мамыкин, В. П. Казаков // *Тезисы докладов VIII Региональной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых по математике, физике и химии / РИЦ БашГУ – Уфа, 2008. – Т. I. – С. 143.*

6. Каюмова, Р. Р. Синтез и фотолюминесценция тиазан-производных 1,2,4-триазола. Спектры возбуждения и флюоресценции / Р. Р. Каюмова, Е. Э. Клен, С. А. Мещерякова, Ф. А. Халиуллин, А. В. Мамыкин, С. С. Остахов, В. П. Казаков // *Биологически активные вещества: фундаментальные и прикладные вопросы получения и применения: Международная научно-практическая конференция: материалы конф. – Новый свет, АР Крым, Украина, 2009. – С. 65-66.*

7. Каюмова, Р. Р. Синтез производных 1,2,4-триазолов и их комплексообразование с лантаноидами, исследованное методами спектрофотометрии, кинетической спектроскопии / Р. Р. Каюмова, Е. Э. Клен, С. А. Мещерякова, Ф. А. Халиуллин, А. В. Мамыкин, С. С. Остахов, В. П. Казаков. // *Физико-химические методы в химии координационных соединений: Сб. тезисов XXIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии и Молодежной конференции-школы – Санкт-Петербург, 2009. – С. 291.*

8. Каюмова, Р. Р. Тиазан-производные 1,2,4-триазола. Синтез и исследование их спектров возбуждения и флюоресценции / Р. Р. Каюмова, Е. Э. Клен, С. А. Мещерякова, Ф. А. Халиуллин, А. В. Мамыкин, С. С. Остахов, В. П. Казаков // *Химия и медицина, ОРХИМЕД-2009: Сб. тезисов VII Всероссийской научной конференции с Молодежной Научной школой / ИОХ УНЦ РАН [и др.]. – Уфа, 2009. – С. 182.*

9. Каюмова, Р. Р. О хемиллюминесценции в растворе диметилсульфоксида производных 1,2,4-триазола / Р. Р. Каюмова, А. В. Мамыкин, Г. А. Масыгутова, С. С. Остахов // *Актуальные научные вопросы и современные образовательные технологии: Международная заочная научно-практической конференция: материалы конф. – Тамбов, 2013. – С. 62.*

10. Каюмова, Р. Р. Исследование хемиллюминесценции в растворах производных 1,2,4-триазолов / Р. Р. Каюмова, А. В. Мамыкин, Г. А. Масыгутова, С. С. Остахов // Современная химическая физика: Сб. тезисов XXV Всероссийской конференции. – Туапсе, 2013. – С. 77.

11. Каюмова, Р. Р. Изучение механизма окисления в растворах титансодержащих производных 1,2,4-триазола супероксидом методами ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрией / Р. Р. Каюмова, Р. Р. Муслухов, М. Ф. Абдуллин, Е. Э. Клен, Ф. А. Халиуллин, Г. Ф. Магадеева, А. В. Мамыкин, С. Л. Хурсан. // Проблемы и перспективы развития науки и образования в XXI веке: Сб. научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Липецк, 2014. – С. 15.

12. Каюмова, Р. Р. Хемиллюминесценция при окислении титансодержащих производных 1,2,4-триазола супероксидом в ДМСО / Р. Р. Каюмова, Р. Р. Муслухов, М. Ф. Абдуллин, Е. Э. Клен, Ф. А. Халиуллин, Г. Ф. Магадеева, А. В. Мамыкин, С. Л. Хурсан. // Проблемы и перспективы развития науки и образования в XXI веке: Сб. научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. – Липецк, 2014. – С. 16.

11

Лицензия №0177 от 10.06.96 г.

Подписано в печать 19.03.2015 г.

Бумага офсетная. Отпечатано на ризографе.
Формат 60x84 1/16. Усл.печ.л. 1. Уч.-изд.л.1.

Тираж 140 экз. Заказ №67

Типография ГБОУ ВПО
«Башгосмедуниверситет Минздрава РФ»
450000, г. Уфа, ул. Ленина, 3