УДК 547.792.2.+ 547.556 + 547.789

ВЗАЄМОДІЯ 3-МЕТАЛІЛТІО-4-ФЕНІЛ-5-R-1,2,4-ТРИАЗОЛІВ З АРИЛТЕЛУРТРИГАЛОГЕНІДАМИ

Русин І.Ф., Кривов'яз А.О., Фаринюк Ю.І., Сливка М.В., Лендєл В.Г.

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», 88000, м. Ужгород, вул О. Федиця 53/1

Синтез нових телуровмісних конденсованих похідних 1,2,4-триазолу є важливою і актуальною задачею, оскільки такі сполуки можуть володіти цілою низкою цінних властивостей [1-3].

Для одержання вищезгаданих гетероциклів відоме використання методу електрофільної гетероциклізації ненасичених похідних 1,2,4-триазолу під дією тетрагалогенідів телуру [4-6]. Очевидно, що використання в якості телуровмісних електрофільних реагентів арилтелуртригалогенідів дозволило б суттєво розширити синтетичні можливості даного методу за рахунок комбінації замісників не тільки в молекулах вихідних ненасичених субстратів, але й в ароматичному фрагменті електрофіла.

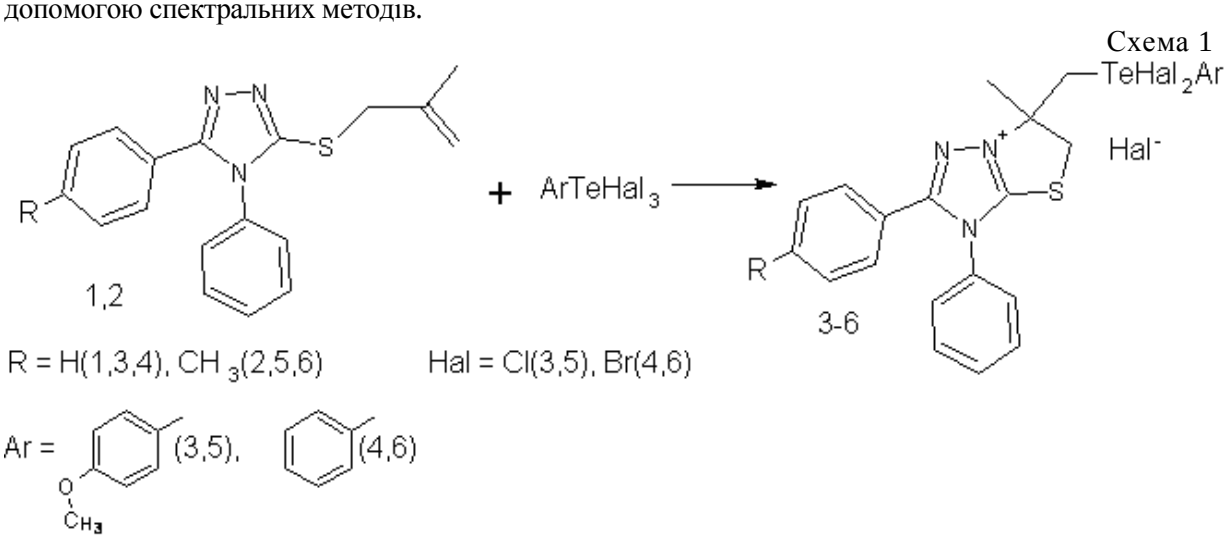
З цих причин ми поставили за мету дослідити взаємодію ненасичених похідних 1,2,4-триазолу з арилтелуртригалогенідами, вивчити оптимальні умови проведення реакцій та ідентифікувати отримані продукти за допомогою спектральних методів.

В якості модельних ненасичених субстратів нами були обрані 5-заміщені-3-металілтіо-4-феніл-1,2,4-триазоли **(1,2)**. Синтез даних сполук здійснювали за описаними методиками [7]. Фізико-хімічні та спектральні характеристики сполук **(1,2)** відповідають літературним даним.

В якості електрофільних реагентів нами використані фенілтелуртрибромід та 4-метоксифенілтелуртрихлорид, які одержані згідно з методик [3].

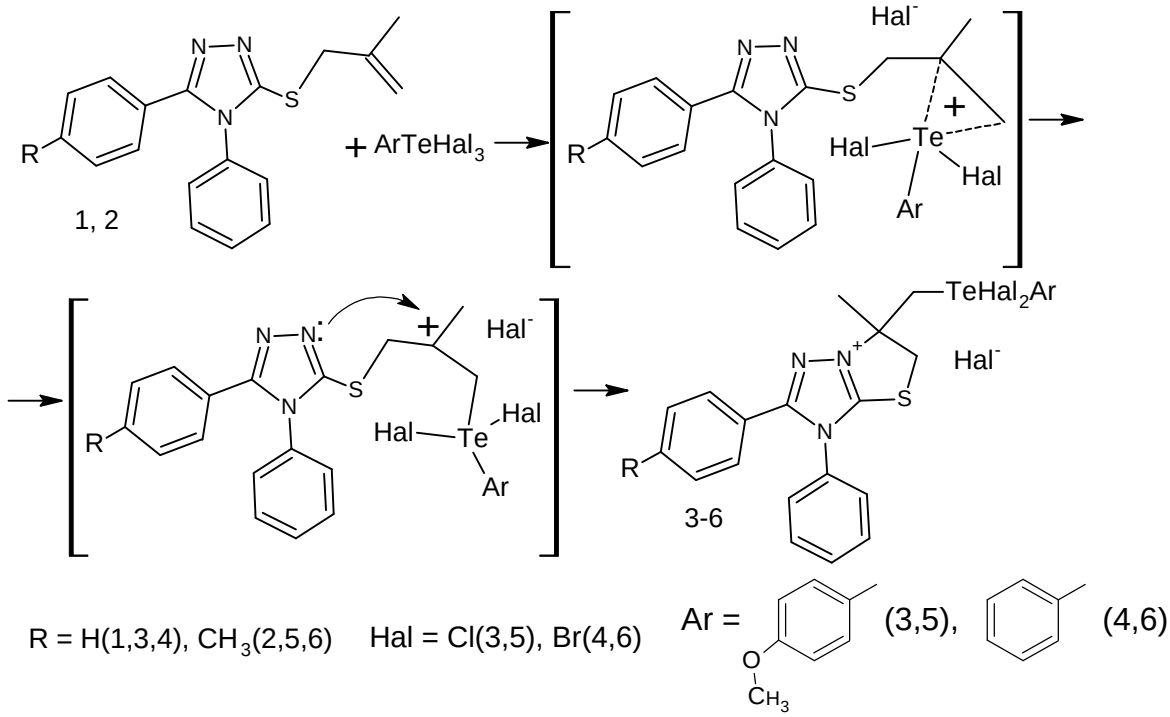
На основі спектральних даних, результатів елементного аналізу та хроматографічних досліджень нами показано, що взаємодія 3-металілтіо-4-феніл-5-R-1,2,4-триазолів **(1,2)** з арилтелуртригалогенідами відбувається селективно з утворенням конденсованих 6-дигалогено-арилтелурометил-6-метил-2-арил-3-феніл-5,6-дигідро-3*H*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазол-7-ій галогенідів **(3-6)** (Схема 1).

Схема 1



Так, у спектрі ЯМР ^{1}H сполуки **(6)** відсутні сигнали металільного фрагменту вихідного металілтіотриазолу **(1)**, натомість з'являються сигнали екзо- та ендоциклічних метиленових груп, представлені чотирма дублетами в області 4.40-4.70 м.ч. В сильному полі проявляються синглети метильної групи тіазольного кільця та *n*-толільного замісника триазольного циклу при 1.92 та 2.35 м.ч. відповідно. Сигнали ароматичних протонів представлені п'ятьма мультиплетами в області 7.30-7.70 м.ч.

Схема 2



R = H(1,3,4), CH_3(2,5,6) Hal = Cl(3,5), Br(4,6) Ar = (3,5), (4,6)

Враховуючи те, що в молекулах вихідних 3-металілтіотриазолів **(1,2)** наявні два активні нуклеофільні центри, можна запропонувати наступний механізм взаємодії арилтелур тригалогенідів з цими ненасиченими субстратами (Схема 2): на першій стадії відбувається атака електрофіла по кратному зв'язку металільного фрагменту вихідного триазолу з утворенням відповідного π-комплексу, який на наступному етапі перегруповується в σ-комплекс. На завершальній стадії проходить замикання тіазольного кільця за участю неподіленої електронної пари атома нітрогену триазольного циклу з утворенням конденсованих телуровмісних сполук **(3-6)**.

Таким чином, нами було показано можливість використання арилтелуртригалогенідів в якості агентів електрофільної гетероциклізації металільних тіоетерів симетричних триазолів.

Експериментальна частина

Спектри ЯМР ^{1}H зняті на приладі "Varian VXR-300" (300 МГц) в ДМСО D_6 з внутрішнім стандартом ТМС.

6-Дигалогеноарилтелурометил-6-метил-2арил-3-феніл-5,6-дигідро-3*H*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазол-7-ій галогеніди (3-6)

До розчину 0,05 моль пропенілтіотриазолів **(1,2)** в 40 мл льодяної оцтової кислоти при нагріванні і постійному перемішуванні додають по краплям розчин 0,05 моль арилтелуртригалогенідів в 20 мл льодяної оцтової кислоти. Реакційну суміш перемішують при нагріванні до 80^0C протягом 6-7 год. Після охолодження продукти, що випадають в осад,

відфільтровують, промивають діетиловим етером і висушують в ексикаторі.

6-Дихлоро-4-метоксифенілтелуро-метил-6-метил-2,3-дифеніл-5,6-дигідро-3*H*-[1,3]тіазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазол-7-ій хлорид (3)

Вихід 62 %, $T_{пл}$ 250°С
Rf= 0,68 (гексан:спирт 1:1)
Знайдено % N: 6,90 $C_{25}H_{24}Cl_2N_3OSTe$
Обчислено % N: 6,85

6-(Дибромофенілтелуро)метил-6-метил-2,3-дифеніл-5,6-дигідро-3*H*-[1,3] тіазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазол-7-ій бромід (4)

Вихід 60 %, $T_{пл}$ 238°С (з розкл.)
Rf= 0,70 (гексан:спирт 1:1)
Знайдено % N: 6,29 $C_{24}H_{22}Br_2N_3STe$
Обчислено % N: 6,25

6-(Дихлоро-4-метоксифенілтелуро)метил-6-метил-2-(4-толіл)-3-феніл-5,6-дигідро-3*H*- [1,3]тіазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазол-7-ій хлорид (5)

Вихід 60 %, $T_{пл}$ 253-155°С (з розкл.)
Rf= 0,70 (гексан:спирт 1:1)
Знайдено % N: 6,75 $C_{26}H_{26}Cl_2N_3OSTe$
Обчислено % N: 6,70

Спектр ЯМР ^{1}H в ДМСО-D_6 (δ, м.ч.): 1.92 с (3Н, CH_3); 2.35 с (3Н, CH_3); 3.72 с (3Н, OCH_3); 4.43, 4.47, 4.61, 4.66 4д (4Н, $2CH_2$); 7.33, 7.46, 7.51, 7.61, 7.70 5м (18 Н, C_6H_5, $2C_6H_4$).

6-(Дибромофенілтелуро)метил-6-метил-2-(4-толіл)-3-феніл-5,6-дигідро-3*H*- [1,3]тіазоло[3,2-*b*]-1,2,4-триазол-7-ій бромід (6)

Вихід 68 %, $T_{пл}$ 242°С (з розкл.)
Rf= 0,73 (гексан:спирт 1:1)
Знайдено % N: 6,13 $C_{25}H_{24}Br_2N_3STe$
Обчислено % N: 6,13

Спектр ЯМР ^{1}H в ДМСО-D_6 (δ, м.ч.): 1.92 с (3Н, CH_3); 2.35 с (3Н, CH_3); 4.42, 4.48, 4.58, 4.65 4д (4Н, $2CH_2$); 7.33, 7.46, 7.51, 7.61, 7.70 5м (19 Н, $2C_6H_5$, C_6H_4)

Література

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух томах. – Изд. 13-е, новое. – Харьков: Торсинг, 1998.- С. 2478 (1 том).
2. Калугина М.С., Русецкая Н.Ю. Антибактериальное действие нового теллуроорганического препарата на клинические штаммы pseudomonas aeruginosa.- Материалы 71-й межрегиональной научно-практической конференции студентов и молодых ученых с международным участием, Изд: Саратовского медицинского университета, 2010.- С. 97.
3. Садеков И.Д., Максименко А.А., Минкин В.И. Химия теллурорганических соединений. Ростов-на-Дону: Издательство Ростовского университета, 1983. 328 с.
4. Онисько М.Ю./Реакції тетрагалогенідів селену і телуру з ацетиленовими сполуками/Канд.дис., Київ.-2001.-С. 67-68.
5. Взаємодія тетрагалогенідів телуру з 4-аліл-1,2,4-триазол-3-тіонами / Русин І.Ф., Сливка М.В., Балог І.М. Маньо Н.П., Лендєл В.Г. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія: Хімія. - В.14. – 2005. – С. 146-148.
6. Русин І.Ф. Дослідження регіоселективності взаємодії 3-(2-метил-2-пропеніл)-3-тіо-4,5-дифеніл-1,2,4-триазолу з тетрагалогенідами селену і телуру / І.Ф.Русин, М.В. Сливка, В.Г. Лендєл. // Журн. орган. фарм. хімії. – 2010. – Т.8. – Вип. 1(29). – С. 67-70.
7. Сливка М.В. Синтез конденсованих та функціональних похідних 2Н-1,2,4-триазол-3-тіону.Канд.дис., Київ.-2001.-110с.

THE INTERACTION OF 3-METHALLYLTHIO-4-PHENYL-5-R-1,2,4-TRIAZOLES WITH ARYLTELLURIUMTHREEHALIDES

Rusin I.F., Krivovjaz A.O., Farinuk Ur.I., Slivka M.V., Lendel V.G.

It was shown the possibility of application aryltelluriumthreehalides as agents of electrophilic heterocyclization of methallyl thioethers symmetric triazoles.