

Katedra i Zakład Chemii Ogólnej. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: prof. dr hab. Stanisław Biliński

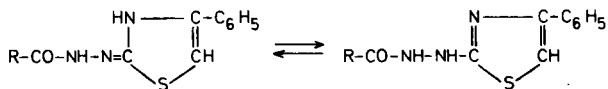
Lidia BIELAK, Stanisław BILIŃSKI,
Małgorzata KIEŁCZYKOWSKA, Diwa MISIUNA

**Tautomeria układu 2-hydrazyno-4-fenylotiazol \rightleftharpoons hydrazon 4-fenylotiazol-2-onu.
Pochodne acylowe. II. (4-fenilo-3-R-tiazol-2-ilideno)- oraz β -metylo- β -
(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazydy kwasu pikolinowego, nikotynowego,
izonikotynowego**

Таутомерия системы 2-гидразин-4-фенилтиазол \rightleftharpoons гидразон 4-фенилтиазол-2-она.
Производные кислот. II. (4-фенил-3-R-тиазол-2-илиден)- и β -метил- β -(4-фенилтиазол-2-ил)-
-гидразиды пиколиновой, никотиновой, изоникотиновой кислоты

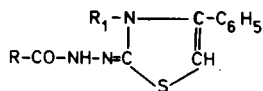
The Tautomerism of 2-Hydrazino-4-phenylthiazole \rightleftharpoons 4-Phenylthiazol-2-one Hydrazone System.
The Derivatives of Acids. II. (4-Phenyl-3-R-thiazol-2-ylidene)- and β -Methyl- β -(4-phenylthiazol-2-yl)-
hydrazides of Picolinic, Nicotinic, Isonicotinic Acid

Kontynuując prace nad tautomerią acylohydrazonów 4-fenilo-3-R-tiazol-2-onu [11] objęliśmy tym razem badaniami serię odpowiednich połączeń tytułowych kwasów pirydynowych. Są to związki: III-H, IV-H, V-H, w których możliwa jest tautomeria:



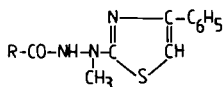
III-H $R=2-C_5H_4N$, IV-H $R=3-C_5H_4N$ [3], V-H $R=4-C_5H_4N$ [12],

związki III-a, IV-a, V-a, III-b, IV-b, V-b o zabloкованей strukturze tiazolinowej:



III-a $R=2-C_5H_4N$ $R_1=CH_3$ [5], III-b $R=2-C_5H_4N$ $R_1=C_6H_5$ [5],
 IV-a $R=3-C_5H_4N$ $R_1=CH_3$ [6], IV-b $R=3-C_5H_4N$ $R_1=C_6H_5$ [6],
 V-a $R=4-C_5H_4N$ $R_1=CH_3$ [7], V-b $R=4-C_5H_4N$ $R_1=C_6H_5$ [7]

i związki III, IV, V o zablokowanej strukturze tiazolowej:



III $R=2-C_5H_4N$, IV $R=3-C_5H_4N$, V $R=4-C_5H_4N$.

Dla pochodnych kwasu pikolinowego wyznaczono 3 stałe równowagi: pK_1 i pK_2 (związane z odprotonowaniem obu pierścieni heterocyklicznych) oraz pK_3 (związaną z dysocjacją formy enolowej badanych związków [11]). Dla pochodnych pozostałych kwasów udało się wyznaczyć tylko wartości pK_3 . Stałe pK_1 i pK_2 okazały się tak zbliżone, że podano jedynie przedziały ich wartości. Wartość pK_3 związku III-b, ze względu na jego minimalną rozpuszczalność nawet w samym metanolu i konieczność stosowania kiuwet o grubości warstwy $l = 5$ cm, jest obarczona stosunkowo dużym błędem. Szybki rozkład związków III-H, IV-H i V-H w środowisku silnie zasadowym uniemożliwił wyznaczenie stałych równowagi związanych z ewentualną formą dianionową [11]. Analityczne długości fali dla kolejnych równowag oraz obliczone wartości stałych dysocjacji zestawiono w tab. 1. Widma absorpcji dikationów, cząstek obojętnych i monoanionów omawianych połączeń oraz monokationów pochodnych kwasu pikolinowego przedstawiono na ryc. 1—10.

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Synteza odczynników

1. (4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu pikolinowego (III-H)

Mieszaninę 0,015 mola tiosemikarbazydu kwasu pikolinowego [1], 0,015 mola ω -bromoacetofenonu oraz 3 g bezwodnego octanu sodowego w 25 cm³ metanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 20 min. Następnie oziębiono, wydzielony osad odsączono. Po krystalizacji z mieszaniny metanol: 2-metoksyetanol (1:1) bezbarwne płytki o t.t. 188—190°C (z rozkładem). Wydajność 36%.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{15}H_{12}N_4OS$ obliczono: 60,79% C, 4,08% H;
otrzymano: 60,49% C, 4,19% H.

1.1. Hydroliza kwaśna związku III-H: 2-hydrazyno-4-fenylotiazol

1 g związku III-H ogrzewano w 30 cm³ 15% HCl w ciągu 3 h do wrzenia, następnie oziębiono i zobojętniono stężonym amoniakiem. Wytrącony produkt krystalizowano z etanolu. Bezbarwne igły o t.t. 163—165°C. Wydajność 0,4 g (60%).

Analiza:

Dla wzoru: $C_9H_9N_3S$ obliczono: 21,97% N;
otrzymano: 21,77% N.

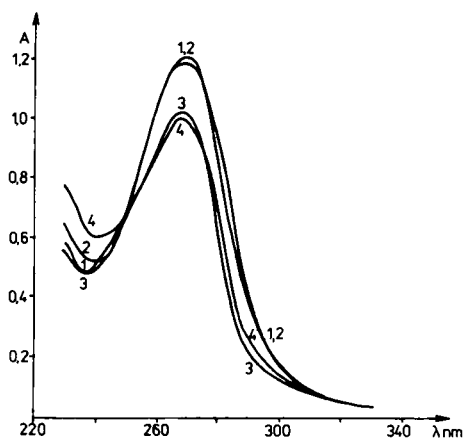
Mieszanina ze związkiem otrzymanym wg Beyera [2] topi się bez depresji.

Tabela 1

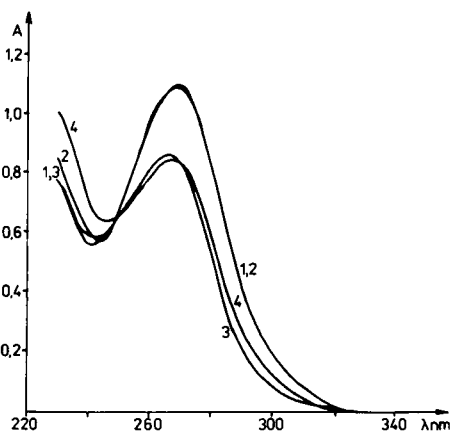
Związek	Typ reakcji	$\lambda_{\text{anal.}}$ nm	pK
III-H	$\text{LH}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_3^+ + \text{H}^+$	234	< 1
	$\text{LH}_3^+ \rightleftharpoons \text{LH}_2 + \text{H}^+$		
	$\text{LH}_2 \rightleftharpoons \text{LH}^- + \text{H}^+$	250	$2,24 \pm 0,04$ $9,58 \pm 0,05$ *
	$\text{LH}^- \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + \text{H}^+$		
III	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	240	< 1
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	246	$2,00 \pm 0,05$ $10,64 \pm 0,03$
III-a	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	300	< 1
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	334	$3,70 \pm 0,03$ $11,44 \pm 0,07$
III-b	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	300	< 1
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$	334	$3,37 \pm 0,03$ $11,30 \pm 0,10$
IV-H	$\text{LH}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_3^+ + \text{H}^+$	252	2 stałe w przedziale wartości 1,5–3,5 $8,85 \pm 0,04$ *
	$\text{LH}_3^+ \rightleftharpoons \text{LH}_2 + \text{H}^+$		
	$\text{LH}_2 \rightleftharpoons \text{LH}^- + \text{H}^+$		
	$\text{LH}^- \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + \text{H}^+$		
IV	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	246	2 stałe w przedziale wartości 1–3 $9,77 \pm 0,04$
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$		
IV-a	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	334	2 stałe w przedziale wartości 3–4 $10,83 \pm 0,03$
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$		
IV-b	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	330	2 stałe w przedziale wartości 2–4 $10,60 \pm 0,06$
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$		
V-H	$\text{LH}_4^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_3^+ + \text{H}^+$	252	2 stałe w przedziale wartości 1,5–3 $8,29 \pm 0,03$ *
	$\text{LH}_3^+ \rightleftharpoons \text{LH}_2 + \text{H}^+$		
	$\text{LH}_2 \rightleftharpoons \text{LH}^- + \text{H}^+$		
	$\text{LH}^- \rightleftharpoons \text{L}^{2-} + \text{H}^+$		
V	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	246	2 stałe w przedziale wartości 1–3 $9,29 \pm 0,03$
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$		
V-a	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	370	2 stałe w przedziale wartości 2–4 $10,22 \pm 0,03$
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$		
V-b	$\text{LH}_3^{2+} \rightleftharpoons \text{LH}_2^+ + \text{H}^+$	368	2 stałe w przedziale wartości 2–3 $10,03 \pm 0,03$
	$\text{LH}_2^+ \rightleftharpoons \text{LH} + \text{H}^+$		
	$\text{LH} \rightleftharpoons \text{L}^- + \text{H}^+$		

* Bardzo szybki rozkład związku w środowisku silnie alkalicznym.

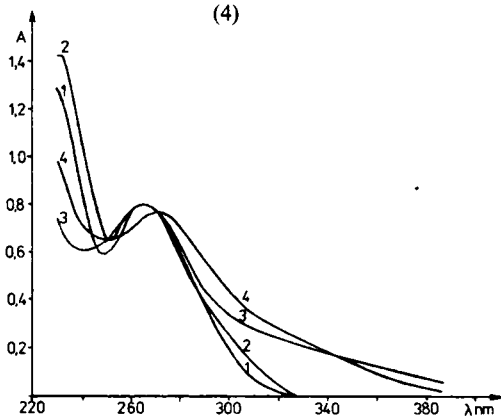
* Very fast decomposition of the compound in strongly alkaline medium.



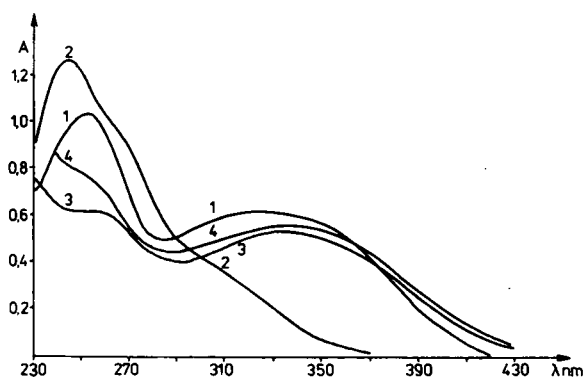
Ryc. 1. Widma absorpcji dikationów związków: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)
The absorption spectra of the dications of compounds: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)



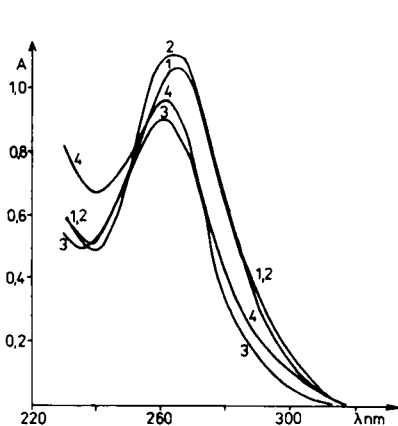
Ryc. 2. Widma absorpcji monokationów związków: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)
The absorption spectra of the monocations of compounds: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)



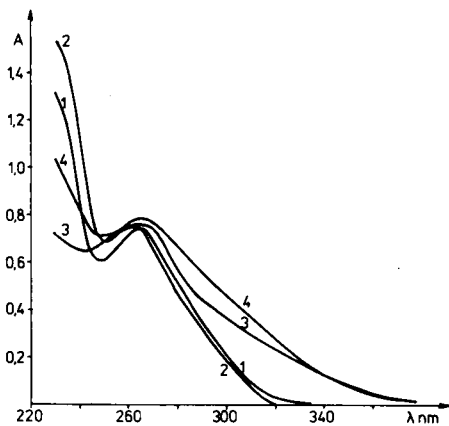
Ryc. 3. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)



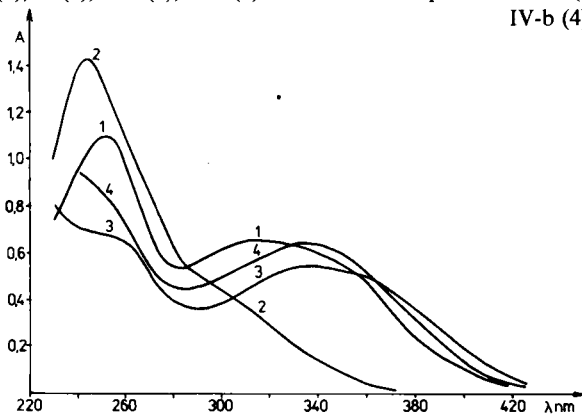
Ryc. 4. Widma absorpcji monoanionów związków: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)
The absorption spectra of the monoanions of compounds: III-H (1), III (2), III-a (3), III-b (4)



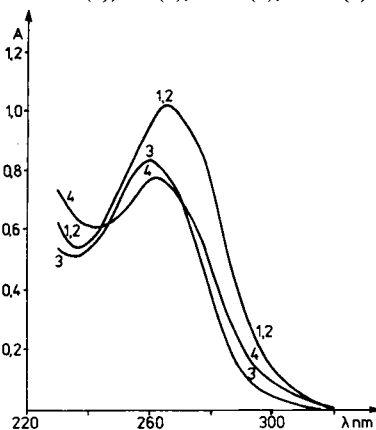
Ryc. 5. Widma absorpcji dikationów związków: IV-H (1), IV (2), IV-a (3), IV-b (4)
The absorption spectra of the dications of compounds: IV-H (1), IV (2), IV-a (3), IV-b (4)



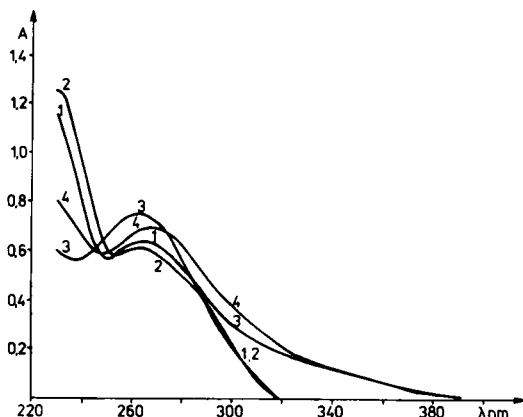
Ryc. 6. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: IV-H (1), IV (2), IV-a (3), IV-b (4)
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: IV-H (1), IV (2), IV-a (3), IV-b (4)



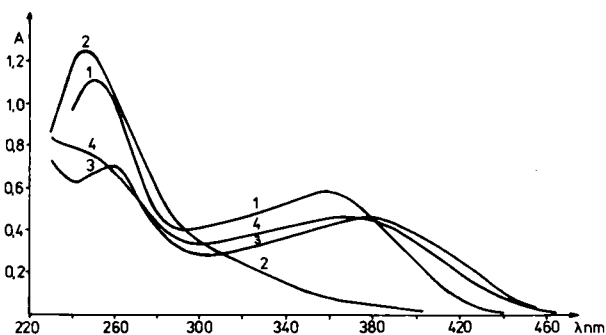
Ryc. 7. Widma absorpcji monoanionów związków: IV-H (1), IV (2), IV-a (3), IV-b (4)
The absorption spectra of the monoanions of compounds: IV-H (1), IV (2), IV-a (3), IV-b (4)



Ryc. 8. Widma absorpcji dikationów związków: V-H (1), V (2), V-a (3), V-b (4)
The absorption spectra of the dications of compounds: V-H (1), V (2), V-a (3), V-b (4)



Ryc. 9. Widma absorpcji cząstek obojętnych związków: V-H (1), V (2), V-a (3), V-b (4)
The absorption spectra of the neutral molecules of compounds: V-H (1), V (2), V-a (3), V-b (4)



Ryc. 10. Widma absorpcji monoanionów związków: V-H (1), V (2), V-a (3), V-b (4)
The absorption spectra of the monoanions of compounds: V-H (1), V (2), V-a (3), V-b (4)

2. β-metylo-β-(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazydy III, IV, V

0,01 mola 2-metylotiosemikarbazydu odpowiedniego kwasu [4] oraz 0,01 mola ω-bromoacetofenonu w 30 cm³ etanolu ogrzewano do wrzenia w ciągu 3 h. Otrzymane roztwory zobojętniano nasyconym wodnym roztworem octanu sodowego. Wydzielone osady przemywano wodą i krystalizowano z odpowiedniego rozpuszczalnika.

2.1. β-metylo-β-(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu pikolinowego (III)

70% metanol, bezbarwne blaszki o t.t. 135—137°C. Wydajność 74%.

Analiza:

Dla wzoru: C₁₆H₁₄N₄OS obliczono: 61,91% C, 4,54% H, 18,05% N;
otrzymano: 61,92% C, 4,58% H, 17,85% N.

2.2. β -metylo- β -(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu nikotynowego (IV)

50% metanol, bezbarwne słupki o t.t. 168—170°C. Wydajność 68%.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{14}N_4OS$ obliczono: 61,91% C, 4,54% H, 18,05% N;
otrzymano: 61,98% C, 4,73% H, 17,82% N.

2.3. β -metylo- β -(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu izonikotynowego (V)

Benzen, bezbarwne kostki o t.t. 128—130°C. Wydajność 80%.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{14}N_4OS$ obliczono: 61,91% C, 4,54% H, 18,05% N;
otrzymano: 61,61% C, 5,08% H, 18,05% N.

3. β -metylo- β -(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazyd kwasu pikolinowego (III)

Do 0,01 mola chlorku kwasu pikolinowego w 20 cm³ dimetyloformamidu dodano 0,01 mola 2-(α -metylohydrazyno)-4-fenylotiazolu [8]. Całość ogrzewano w temp. 70—80°C w ciągu 2 h. Następnie odparowano pod zmniejszonym ciśnieniem, pozostałość rozpuszczono w wodzie i zobojętniono nasyconym wodnym roztworem octanu sodowego. Produkt krystalizowano z 70% metanolu. Bezbarwne blaszki o t.t. 135—137°C. Wydajność 9%.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{16}H_{14}N_4OS$ obliczono: 18,05% N;
otrzymano: 18,27% N.

Mieszanina ze związkami otrzymanymi w pkt 2.1. topi się bez depresji.

4. Hydroliza kwaśna związków III, IV, V: 2-(α -metylohydrazyno)-4-fenylotiazol

0,5 g odpowiedniego związku w 10 cm³ 15% roztworu HCl ogrzewano 2 h do wrzenia. Całość oziębiano i zobojętniano rozcieńczonym amoniakiem. Produkty krystalizowano z 50% etanolu. Bezbarwne słupki o t.t. 90—92°C. Wydajności: III — 50%, IV — 80%, V — 60%.

Analiza:

Dla wzoru: $C_{10}H_{11}N_3S$ obliczono: 20,47% N;
otrzymano: 20,59% N.

Kolejne mieszaniny ze związkami otrzymanymi przy cyklizacji 2-metylotiosemikarbazydu z ω -bromoacetofenonem [8] topią się bez depresji.

Roztwory badanych związków, aparatura

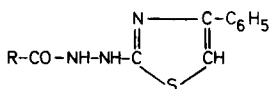
Roztwory podstawowe o stężeniach 10^{-3} M (związki III, III-H, III-a, IV, IV-H, IV-a, IV-b, V, V-H, V-a, V-b) i 5×10^{-4} M (związek III-b) przygotowano przez rozpuszczenie odważki związku w metanolu. Roztwory robocze o stężeniach odpowiednio 2×10^{-4} M i 5×10^{-5} M przygotowano przez rozcieńczenie roztworów podstawowych wodą (w przypadku połączeń III, III-H, III-a, IV, IV-H, IV-a, IV-b, V, V-H, V-a) lub metanolem (w przypadku połączeń III-b i V-b). Absorbancję mierzono spektrofotometrem VSU-2P. Do pomiarów pH stosowano pehametr firmy RADELKIS typ OP208/1.

Analiza spektralna

Przygotowano serię roztworów o stałym stężeniu związków odpowiednio 2×10^{-5} M (dla związków III, III-H, III-a, IV, IV-H, IV-a, IV-b, V, V-H, V-a w 2% metanolu, dla związku V-b w 10% metanolu) i 5×10^{-6} M (dla związku III-b w 10% metanolu). Wartości pH zmieniały się w zakresie 0–14. Absorbancję przygotowanych roztworów mierzono w całym zakresie widma od 230 nm (w przypadku trudności z zerowaniem spektrofotometru — od 240 nm).

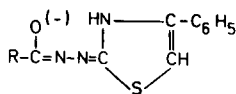
OMÓWIENIE WYNIKÓW

Kształt krzywych absorpcji cząstek obojętnych związków III-H, IV-H i V-H (ryc. 3, 6, 9), szczególnie w części długofalowej widma, wskazuje, że występują one w roztworze w formie tiazolowej:



III-H $R=2-C_5H_4N$, IV-H $R=3-C_5H_4N$, V-H $R=4-C_5H_4N$.

Natomiast w przypadku monoanionów tych samych związków (ryc. 4, 7, 10) w roztworze na miejsce przewaga formy tiazolinowej:

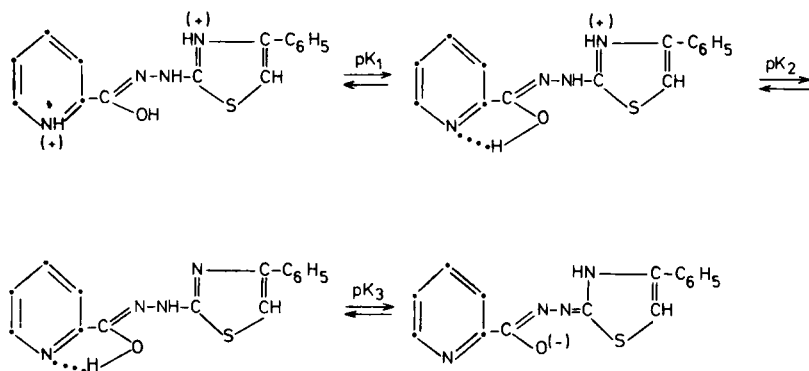


III-H $R=2-C_5H_4N$, IV-H $R=3-C_5H_4N$, V-H $R=4-C_5H_4N$.

Podobnie jak w serii analogów 4-metylowych [10, 4], ustalenie kolejności protonowania pierścieni heterocyklicznych jest bardzo utrudnione. Wynika to z możliwości uzyskania widm monokationów tylko dla pochodnych kwasu pikolinowego oraz z faktu, że widma te wykazują duże podobieństwo do krzywych absorpcji tak dikationów wszystkich badanych połączeń, jak i monokationów odpowiednich pochodnych kwasu benzoowego [11]. Opierając się na uzyskanych dotychczas wynikach [11, 4], można jedynie przypuszczać, że w przypadku pochodnych kwasu izonikotynowego i nikotynowego stała pK_1 związana jest z odprotonowaniem pierścienia tiazolowego, a pK_2 — pierścienia pirydynowego.

Równowaga kwasowo-zasadowa w szeregu pochodnych kwasu pikolinowego wymaga odrębnej interpretacji. Wartości pK_1 związków III-H, III-a, III-b i III oraz ich analogów 4-metylowych [4] są wyraźnie niższe ($pK_1 < 1$), a wartości pK_3 — wyższe od odpowiednich stałych wyliczonych dla połączeń pozostałych kwasów pirydynowych. Może to sugerować odmienną kolejność protonowania pierścieni heterocyklicznych (np. III-H, schemat 1) z udziałem wewnątrzcząsteczkowego wiązania wodorowego formy enolowej (monokation, cząstka obojętna).

Schemat 1



Podobny przypadek, dotyczący zarówno kolejności protonowania, jak i udziału wiązania wodorowego, stwierdzony został przez Kozo Nagano i wsp. [9] w badaniach nad równowagą kwasowo-zasadową wolnych hydrazonów kwasu pikolinowego, izonikotynowego i nikotynowego.

PIŚMIENNICTWO

1. Atsushi Sugii, Hiroko Okokazana: 2-Substituted Pyridines as Analytical Reagents. II. Spectrophotometric Determination of Iron with 1-Picolinoylthiosemicarbazide. *Bunseki Kagaku* 13 (1), 51, 1964 — wg Chem. Abstr. 59, 5749 g.
2. Beyer H. i wsp.: Über Thiazole. XII. Mitteilung Synthesen von Thiazolyl-(2)-hydrazinen. *Ber.* 85, 1122, 1952.
3. Biliński S.: Studia nad syntezą pochodnych kwasu nikotynowego. Dysertacja doktorska. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1963.
4. Bielak L., Misiuna D., Biliński S.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazol-2-onu. VI. Stałe jonizacji 4-metylo-3-R-tiazol-2-ilideno- oraz β-metylo-β-(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazonów kwasu pikolinowego, nikotynowego, izonikotynowego. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* 42, 5, 1987.
5. Biliński S., Bielak L.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazylu kwasu pikolinowego z α-chlorowocetonami. Część II. Reakcja z ω-chloroacetofenonem. *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D* 30, 113, 1975.

6. Biliński S., Bielak L.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazylu kwasu nikotynowego z α -chlorowcoketonami. II. Reakcja z ω -chloroacetofenonem. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **28**, 171, 1973.
7. Biliński S.: Kondensacja 4-R-tiosemikarbazylu kwasu izonikotynowego z α -chlorowcoketonami. II. Reakcja z ω -chloroacetofenonem. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio AA **13**, 203, 1968.
8. Biliński S. i wsp.: Tautomeria układu 2-hydrazyno-4-fenylotiazol \rightleftharpoons hydrazon 4-fenylotiazolonu-2. Pochodne aldehydowe. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **32**, 221, 1977.
9. Kozo Nagano i wsp.: Metal Complexes of Isonicotinoylhydrazine and Related Compounds. II. Acid Dissociation Constants and Ultraviolet Absorption Spectra of Isonicotinoylhydrazine and Related Compounds. Chem. Pharm. Bull. **11**, 797, 1963.
10. Misiuna D. i wsp.: Równowaga kwasowo-zasadowa pochodnych hydrazonu 4-metylo-3-R-tiazol-2-onu. V. Stałe jonizacji 4-metylo-3-R-tiazol-2-ilideno- oraz β -metylo- β -(4-metylo-tiazol-2-ilo)-hydrazonów kwasu octowego i benzooesowego. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **38**, 217, 1983.
11. Misiuna D. i wsp.: Tautomeria układu 2-hydrazyno-4-fenylotiazol \rightleftharpoons hydrazon 4-fenylotiazol-2-onu. Pochodne acylowe. I. 4-fenyl-3-R-tiazol-2-ilideno- oraz β -metylo- β -(4-fenylotiazol-2-ilo)-hydrazony kwasu octowego i benzooesowego. Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, Sectio D **42**, 167, 1987.
12. Urban T.: O pewnych heterocyklicznych pochodnych hydrazylu kwasu izonikotynowego. Dysertacja doktorska. Uniwersytet Jagielloński, Kraków 1963.

Otrzymano 1989.03.22.

РЕЗЮМЕ

Спектрофотометрическим методом определено константы ионизации водных растворов соединений:

III-H $pK_1 < 1$; $pK_2 = 2,24 \pm 0,04$; $pK_3 = 9,58 \pm 0,05$; в сильно щелочной среде соединение неустойчивое;

IV-H pK_1, pK_2 — две константы в пределе 1,5—3,5; $pK_3 = 8,85 \pm 0,04$; в сильно щелочной среде соединение неустойчивое;

V-H pK_1, pK_2 — две константы в пределе 1,5—3; $pK_3 = 8,29 \pm 0,03$; в сильно щелочной среде соединение неустойчивое;

III-a $pK_1 < 1$; $pK_2 = 3,70 \pm 0,03$; $pK_3 = 11,44 \pm 0,07$;

III-b $pK_1 < 1$; $pK_2 = 3,37 \pm 0,03$; $pK_3 = 11,30 \pm 0,10$

IV-a pK_1, pK_2 — две константы в пределе 3—4; $pK_3 = 10,83 \pm 0,03$;

IV-b pK_1, pK_2 — две константы в пределе 2—4; $pK_3 = 10,60 \pm 0,06$;

V-a pK_1, pK_2 — две константы в пределе 2—4; $pK_3 = 10,22 \pm 0,03$;

V-b pK_1, pK_2 — две константы в пределе 2—3; $pK_3 = 10,03 \pm 0,03$;

III $pK_1 < 1$; $pK_2 = 2,00 \pm 0,05$; $pK_3 = 10,64 \pm 0,03$;

IV pK_1, pK_2 — две константы в пределе 1—3; $pK_3 = 9,77 \pm 0,04$;

V pK_1, pK_2 — две константы в пределе 1—3; $pK_3 = 9,29 \pm 0,03$.

Сравнение спектров поглощения соединений III-H, IV-H, V-H со спектрами III, IV, V (структура тиазола) и III-a, III-b, IV-a, IV-b, V-a, V-b (структура тиазолина) показывает, что у нейтральных молекул III-H, IV-H, V-H строение тиазола, у моноанионов III-H, IV-H, V-H преобладает форма тиазолина.

SUMMARY

The ionization constants of the following compounds have been determined spectrophotometrically in aqueous solution:

III-H $pK_1 < 1$; $pK_2 = 2.24 \pm 0.04$; $pK_3 = 9.58 \pm 0.05$; in the strongly alkaline medium the compound is unstable;

IV-H pK_1, pK_2 — two constants in the range 1.5—3.5; $pK_3 = 8.85 \pm 0.04$; in the strongly alkaline medium the compound is unstable;

V-H pK_1, pK_2 — two constants in the range 1.5—3; $pK_3 = 8.29 \pm 0.03$; in the strongly alkaline medium the compound is unstable;

III-a $pK_1 < 1$; $pK_2 = 3.70 \pm 0.03$; $pK_3 = 11.44 \pm 0.07$;

III-b $pK_1 < 1$; $pK_2 = 3.37 \pm 0.03$; $pK_3 = 11.30 \pm 0.10$;

IV-a pK_1, pK_2 — two constants in the range 3—4; $pK_3 = 10.83 \pm 0.03$;

IV-b pK_1, pK_2 — two constants in the range 2—4; $pK_3 = 10.60 \pm 0.06$;

V-a pK_1, pK_2 — two constants in the range 2—4; $pK_3 = 10.22 \pm 0.03$;

V-b pK_1, pK_2 — two constants in the range 2—3; $pK_3 = 10.03 \pm 0.03$;

III $pK_1 < 1$; $pK_2 = 2.00 \pm 0.05$; $pK_3 = 10.64 \pm 0.03$;

IV pK_1, pK_2 — two constants in the range 1—3; $pK_3 = 9.77 \pm 0.04$;

V pK_1, pK_2 — two constants in the range 1—3; $pK_3 = 9.29 \pm 0.03$;

From the comparison of absorption spectra in UV of the III-H, IV-H and V-H derivatives with the spectra of III, IV, V (thiazole form) and III-a, III-b, IV-a, IV-b, V-a, V-b (thiazoline form) compounds it results that the neutral molecules of III-H, IV-H and V-H have thiazole form while in the monoanions of III-H, IV-H and V-H thiazoline form prevails.

