

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ТОМ XVI

ВЫП. I(57)

Май 1979

ТАРТУ

ИК-СПЕКТРЫ АМИДОВ И ГИДРАЗИДОВ ШАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В.П.Черных, В.И.Макурина, П.А.Безуглый, З.Ф.Черных

Харьковский фармацевтический институт

Харьков, УССР

Поступило 10 января 1979 г.

Синтезированы замещенные амиды и гидразиды щавелевой кислоты, для которых сняты и интерпретированы ИК-спектры. Осуществлена корреляция частот валентных колебаний CO и SO₂ групп с ϵ -константами Гаммета.

Ранее [1-4] нами был получен ряд производных щавелевой кислоты, для которых изучены кислотно-основные и спектральные свойства и проведена корреляция последних с ϵ -константами Гаммета.

Продолжая исследование реакционной способности производных щавелевой кислоты мы синтезировали гидразиды замещенных ариламидов щавелевой кислоты $RC_6H_4NHCOSONHNH_2$ (I), фениламида аренсульфогидразидов щавелевой кислоты $p-RC_6H_4SO_2NHNHCOSONHC_6H_5$ (II), ароилгидразиды бензолсульфогидразидов щавелевой кислоты $C_6H_5NHNHCOSONHNHCOS_6H_4R-p$ (III) и замещенные ароилгидразиды p -толуолсульфогидразидов щавелевой кислоты $p-CH_3C_6H_4SO_2NHNHCOSONHNHCOS_6H_4R-p$ (IV).

Синтез гидразидов (I) проводился в результате гидразинолиза эфиров арилоксаминовой кислоты, соединения (II) - по реакции амидирования эфиров аренсульфогидразидов щавелевой кислоты первичными ароматическими аминами, а ацилгидразиды (III) и (IV) получены ацилированием гидразидов аренсульфогидразидов щавелевой кислоты хлорангидридами карбоновых кислот.

Синтезированные соединения представляют собой бесцветные кристаллические вещества, растворимые в водных щелочах и органических растворителях.

Идентификация полученных соединений производилась с помощью ИК-спектров (табл.). ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20 в области 800–3600 см^{-1} на призмах NaCl и LiF в таблетках KBr, концентрация 0,5%.

Таблица
ИК-спектры соединений (I–IV)

№ соединения	R	ν_{NH}	ν_{CO}	$\nu_{\text{SO}_2^{\text{ас}}}$	$\nu_{\text{SO}_2^{\text{с}}}$
I-1	p-CH ₃	3300	1680		
I-2	m-CH ₃	3335	1690		
I-3	H	3336, 3300	1676		
I-4	p-OCH ₃	3330, 3292	1685		
I-5	p-Cl	3350, 3300	1670		
I-6	m-Cl	3340, 3300	1680		
I-7	p-Br	3350, 3300	1670		
I-8	p-NO ₂	3345, 3285	1665		
II-1	H	3350, 3320, 3270	1712, 1690	1355	1174
II-2	CH ₃	3310, 3190	1705, 1690	1360	1170
II-3	OCH ₃	3360, 3305, 3270	1712, 1690	1362	1165
II-4	Br	3360, 3325, 3275	1718, 1692	1365	1175
II-5	NO ₂	3365, 3310, 3275	1710, 1690	1350	1178
III-1	H	3362, 3268, 3218	1690	1355	1180
III-2	Br	3370, 3288, 3218	1695	1358	1180
III-3	NO ₂	3190, 3130	1710, 1680	1358	1182
IV-1	H	3350, 3268, 3212	1695	1355	1178
IV-2	Br	3358, 3285, 3212	1690	1360	1178
IV-3	NO ₂	3180, 3128	1708	1355	1178

ИК-спектры всех групп соединений содержат полосы поглощения, характеризующие валентные колебания NH-групп (3130–3370 см^{-1}), а также карбонильных групп в области 1700 см^{-1} . Для соединений (II–IV), кроме того, характерны полосы поглощения симметричных (1165–1182 см^{-1}) и ассимметричных (1355–1362 см^{-1}) валентных колебаний сульфонильной группы.

Для гидразидов (II-5), (III-3) и (IV-3), содержащих в своем составе группу NO_2 проявляются частоты валентных колебаний этой группы в области 1540 см^{-1} ($\nu_{\text{NO}_2^{\text{as}}}$) и 1330 см^{-1} ($\nu_{\text{NO}_2^{\text{s}}}$).

Исследуемые соединения имеют в своем составе две карбонильные группы, связанные друг с другом простой связью. Как отмечается в литературе [5] для подобных соединений должна наблюдаться одна полоса валентных колебаний CO группы в области 1700 см^{-1} , если соединения имеют транс-расположение карбонильных групп и две полосы поглощения в этой области в случае цис-расположения CO групп. Дублетный характер карбонильных полос в ИК-спектрах соединений (II) свидетельствует о том, что для них проявляется симметричные колебания групп CO, что может быть связано с их цис-расположением. Для гидразидов (I, III, IV), по-видимому, характерно транс-расположение карбонильных групп.

Наличие у исследуемых соединений NH, CO и SO_2 групп создает благоприятные условия для образования водородных связей как межмолекулярных так и внутримолекулярных. Такое предположение подтверждается ИК-спектрами гидразидов (I-IV). Поглощение, вызванное NH группами того же порядка, что и поглощения, обычно проявляемые при образовании водородных связей типа $\text{NH} \cdots \text{O}$.

ИК-спектральный анализ исследуемых соединений позволяет выявить влияние заместителей в бензольном кольце арилсульфогидразидной части молекулы на характеристические колебания CO и SO_2 групп. Для гидразидов (II) получено корреляционное уравнение связи между $\nu_{\text{SO}_2^{\text{s}}}$ и ϵ -константами Гаммета имеет вид: $\nu_{\text{SO}_2^{\text{s}}} = 1171 + 22,3 \cdot \epsilon$ ($r = 0,971$, $sp = 5,3$). Из общей корреляции выпадает точка, соответствующая $R = \text{NO}_2$. Частоты валентных колебаний CO группы соединений (I) коррелируются с ϵ -константами Гаммета: $\nu_{\text{CO}} = 1679 - 16,8 \cdot \epsilon$ ($r = 0,968$, $sp = 6,1$). В общую корреляцию не включались ν_{CO} мета-заместителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. А. Петянин, В. П. Черных, В. И. Макурина, Реакц. способн. орган. соед., IX, в. I, 153 (1972).
2. В. П. Черных, В. И. Макурина, П. А. Петянин, Реакц. способн. орган. соед., XI, в. I, 13 (1974).
3. П. А. Петянин, В. П. Черных, В. И. Макурина, ЖОрХ, X, в. 12, 2584 (1974).
4. В. П. Черных, В. И. Макурина, П. А. Петянин, ЖОрХ, XI, в. 3, 556 (1975).
5. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, изд. " Мир ", М., 143, (1971).