

ИЗУЧЕНИЕ СТРОЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АМИНО-
И АМИДОКИСЛОТ — ПРОИЗВОДНЫХ ТИОФЕНА
МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. ХАЖАКЯН, И. П. БАДАЛЯНЦ, А. П. МКРТЧЯН и А. С. НОРАВЯН

Институт тонкой органической химии им. А. Л. Миджояна
АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 18 V 1977

Исследованы структуры некоторых amino- и амидокислот—производных 5,5-диметилтетрагидропирано(3,4-b)тиофенов в области $1000\text{—}3700\text{ см}^{-1}$ в кристаллическом состоянии и в растворе хлороформа. Установлено, что изучаемые кислоты образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи типа хелатов, в растворе же межмолекулярные связи рвутся.

Рис. 1., табл. 1, библиографические ссылки 8.

Изучению строения природных аминокислот посвящено много работ. Подробно изучались их структуры методом рентгеноструктурного анализа [1], комбинационного рассеяния света [2], УФ и ИК спектроскопии [3] с определением почти всех параметров молекулы. Структуры синтетических аминокислот, получению которых в последнее время посвящено много работ, изучены сравнительно мало.

Настоящая статья посвящена исследованию строения amino- и амидокислот, являющихся производными тиофена, где кислотная и аминная группы находятся в 4 и 5 положениях тиофенового ядра. Такое расположение функциональных групп оправдано тем, что в этом случае становятся возможными внутримолекулярные взаимодействия, стабилизирующие подвижный водород карбоксильной группы.

Получение и способы очистки изучаемых соединений описаны в [4]. ИК спектры сняты на приборе UR-20 в кристаллическом состоянии (таблетки с КВг, суспензия в вазелиновом масле) и в растворе хлороформа, очищенном по способу [5]. Минимальная концентрация растворов $0,005\text{ моль/л}$ при толщине слоя 10 мм . Исследование растворов проводилось с учетом концентрационной зависимости спектров (табл.).

В спектре аминокислоты I в кристаллическом состоянии поглощение ОН группы находится в области $2450\text{—}3500\text{ см}^{-1}$ в виде широкой полосы, свойственной хелатным структурам. Эта полоса поглощения присутствует также в спектре амидокислоты (III) и отсутствует у эфиров кислот II и IV.

Поглощение группы NH_2 находится при 3475 ($\nu_{\text{NH}\dots\pi}$), 3465 ($\nu_{\text{NH}\dots\pi}$), 3350 ($\nu_{\text{NH}\text{связ.}}$) [6], полоса 1645 соответствует δ_{NH_2} , а 1635 см^{-1} — ν_{CO} .

В спектрах разбавленных растворов положение полосы ν_{OH} не меняется. Вместо трех полос ν_{NH} появляются две: 3510 и 3350 см^{-1} , указывающие на разрыв межмолекулярных связей. Полоса валентных колебаний CO в спектре раствора смещается до 1670 см^{-1} . Такое повышение частоты поглощения в разбавленных растворах объясняется, по-видимому, тем, что группа NH_2 , сопряженная с карбонилем кислоты, ведет себя подобно амиду, для которого при разбавлении характерно смещение полосы от 1635 до 1670 см^{-1} (рис.).

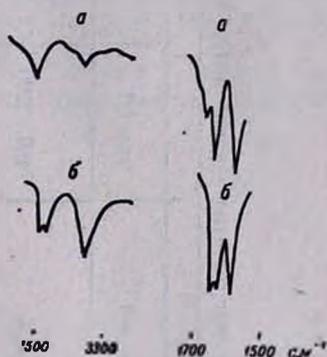
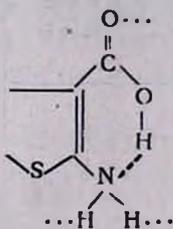


Рис. ИК спектр соед. I: а — раствор в хлорформе, б — суспензия в вазелиновом масле.

Из полученных данных можно предположить, что аминокислота I в кристаллическом состоянии представляет собой систему с внутри- и межмолекулярными водородными связями, где гидроксильная группа образует с азотом аминя внутримолекулярные ассоциаты по схеме



В разбавленных растворах межмолекулярные связи разрываются и остаются только хелатные структуры.

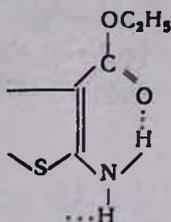
В спектре этилового эфира этой же кислоты II для кристаллического состояния полоса поглощения ν_{NH} имеет сложную структуру и состоит из следующих компонентов: 3420, 3300, 3280, 3180 см^{-1} . Полосы 1640 и 1725 см^{-1} относятся к δ_{NH_2} и δ_{CO} , соответственно. В спектрах разбавленных растворов появляется полоса 3510 см^{-1} , относящаяся к $\nu_{\text{NH}\text{связ.}}$, а полосы 3350, 3280, 3180 см^{-1} для $\nu_{\text{NH}\text{связ.}}$ не исчезают.

Эти данные указывают на то, что в эфире, как и в аминокислоте, в разбавленных растворах межмолекулярные связи раскрываются и остаются лишь внутримолекулярные взаимодействия.

Таблица

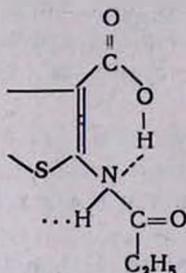
2N-Замещенные-3-карбокси (карбэтокси)-5,5-диметилтетрагидропирано (3,4-в)тиофены

Соединение	R ₁	R ₂	Кристаллическое состояние			Раствор в CHCl ₃				
			$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{NH}, \sigma_{NH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{NH}, \sigma_{NH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=O}, \text{см}^{-1}$		
I	H	H	2450—3500	3475 3465 3350 1645	1635	2460—3500	3510 3350 1645	1670		
II	C ₂ H ₅	H	—	3420 3300 3280 3180 1640	1725	—	3510 3350 3280 3180 1700	1730		
III	H	COC ₂ H ₅	$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{NH}, \sigma_{NH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{C=O}$ кисл., см^{-1}	ν_{CO} амид, см^{-1}	$\nu_{OH}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{NH}, \sigma_{NH}, \text{см}^{-1}$	ν_{CO} кисл., см^{-1}	ν_{CO} амид, см^{-1}
			2430—3500	3480 3320 3180 1540	1670	1625	2450—3500	3505 3380 3205 1510	1670	1680
IV	OC ₂ H ₅	COCH ₃	—	3350 3280 1540	1705	1625	—	—	—	



Гидроксильная группа амидокислоты III ведет себя аналогично OH группе аминокислот, образуя внутримолекулярную водородную связь, что на ИК спектрах обнаруживается широкой полосой в области 2550—3500 см^{-1} , которая не исчезает и при сильном разбавлении. В кристаллическом состоянии ν_{NH} амида соответствуют полосы 3480, 3320 3180, $\delta_{\text{NH}} - 1540$, $\nu_{\text{CO}_{\text{кисл.}}} - 1670$, $\nu_{\text{CO}_{\text{амид.}}} - 1625 \text{ см}^{-1}$.

Строение молекулы амидокислоты можно представить следующим образом:



Для эфира амидокислоты (соед. IV) исследовались спектры только в кристаллическом состоянии. Имеющиеся в спектрах полосы поглощения указывают на наличие сильных ассоциированных групп, но полученные данные недостаточны для определения характера образованных ассоциатов [7] из-за нерастворимости соединения в применяемых для исследования растворителях.

Кроме указанных соединений, были изучены и другие амино- и амидокислоты этого же типа, но из-за схожести результатов они не приводятся.

**ԹԻՈՖԵՆԻ ՇԱՐՔԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱՄԻՆԱ- ԵՎ ԱՄԻԳԱԹՔՈՒՆԵՐԻ
ՎԱՌՈՒՅՑԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻՎ ՍՊԵԿՏՐԱԼ
ԱՆԱԼԻԶԻ ՕԳԵՈՒԹՅԱՄԲ**

1. Վ. ԽԱԺԱՎՅԱՆ, Ի. Պ. ԲԱԴԱԼՅԱՆՑ, Զ. Պ. ՄԿՐՏՅՅԱՆ Լ Ա. Ս. ՆՈՐԱՎՅԱՆ

1000—3700 սմ^{-1} տիրույթում ուսումնասիրված է թիոֆենի մի քանի մամինա- և մամիդաթթուների կառուցը:

Ընթացողում է, որ թթուները բյուրեղային վիճակում կազմում են ներ-և միջմոլեկուլյար ասոցիատներ, նոսր լուծույթներում, ներմոլեկուլյար խելատներ:

Ենթադրվում է նաև, որ ամինախումբը, զուգորդված ԲԲՎի կարբոնիլ խմբի հետ ունի ամիդային հատկություն: Բյուրեղային վիճակում նրա տատանման շերտը 1635 է, իսկ լուծույթում՝ 1670 սմ⁻¹:

STUDY OF THE STRUCTURE OF SOME AMINO ACIDS AND ACID AMIDES OF THE THIOPHENE SERIES BY IR SPECTRAL ANALYSIS

L. V. KHAZIYAKIAN, I. P. BADALIAN, II. P. MKRTCHIAN
and A. S. NORAVIAN

The structure of some amino acids and acid amides of the thiophene series has been studied in the region of 1000—3700 cm^{-1} . It was supposed that in the crystalline state the acids form intra- and intermolecular associates. In dilute solutions they form intramolecular chelates.

It was also assumed that the amino group, conjugated with the carbonyl group of the acid, displays amidic properties. In the crystalline state its vibration band was found at 1635 cm^{-1} while in solution, it appeared at 1670 cm^{-1} .

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Г. В. Гурская, Структура аминокислот, Изд. «Наука», М., 1966.
2. J. T. Edsall, J. W. Otvos, A. Rich, J. Am. Chem. Soc., 72, 474 (1950).
3. N. Fuson, M-L Josten, R. L. Powell, J. Am. Chem. Soc., 74, 1 (1952).
4. А. С. Норавян, А. П. Мкртчян, И. А. Джагацпаян, И. М. Назарян, Н. Е. Акопян, С. А. Вартачан, Хим. фарм. ж., 11, 38 (1977).
5. P. M. Gross, S. H. Saylor, J. Am. Chem. Soc., 53, 1744 (1931).
6. Н. А. Кузнецов, А. А. Смоленский, ЖПС, 20, 672 (1974).
7. В. И. Шведов, В. К. Васильева, А. А. Гринев, ХГС, 12, 1602 (1970).