ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ
XXXIII, № 4, 1980

УДК 543.422.4+541.69+547.435

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ САРКОЗИНА МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Л. В. ХАЖАКЯН, А. Г. ДАВТЯН и А. Г. АГАБАБЯН

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

Поступило 10 VIII 1979

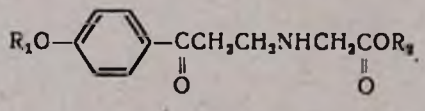
Изучены ИК спектры N-[β-(*п*-алкоксибензоил)этил]глицинов, их этиловых эфиров и гидрохлоридов. Установлено, что свободная аминогруппа присутствует только в молекулах эфиров. В гидрохлоридах кислот кетонный кислород образует межмолекулярную водородную связь с гидроксилом. Показано, что длина радикала R_1 не влияет на внутри- и межмолекулярные взаимодействия.

Рис. 1, табл. 1, библ. ссылок 5.

Ранее нами был синтезирован и проверен на биологическую активность с целью получения новых лекарственных веществ из серии N-производных глицина (саркозина) ряд N-[β-(*п*-алкоксибензоил)этил]глицинов и их производных [1].

Строение саркозина изучено Новаком [2], Липпинкоттом [3], Киршенбаумом [4], Ватсоном [5] и другими. Даны характеристики основных частот, высказано предположение о циклическом строении биполярного иона саркозина. Однако производные его мало изучены.

Настоящая статья посвящена изучению строения производных саркозина общей формулы



$R_1 = CH_3 \ldots, C_5H_{11}$, включая *изо*-радикалы; $R_2 = H, C_2H_5$

а также гидрохлоридов как свободных кислот ($R_2 = H$), так и эфиров ($R_2 = C_2H_5$).

В изучаемых соединениях кетогруппа, эфирный карбонил и ароматическое ядро могут влиять на меж- или внутримолекулярные взаимодействия и сместить в молекуле центры, ответственные за биологические свойства.

В спектрах всех соединений есть полосы поглощения, присущие ароматическим ядрам (3030, 1600, 1580 $см^{-1}$).

При постановке задачи нас интересовали частоты, характерные для групп $\overset{+}{N}H_2$, NH, COO^-, OH, C=O (кетона), C=O (кислоты). Так как в этих областях спектры гомологов практически идентичны, приводятся данные только для соединений с $R_1=C_2H_5$ (рис. и табл).

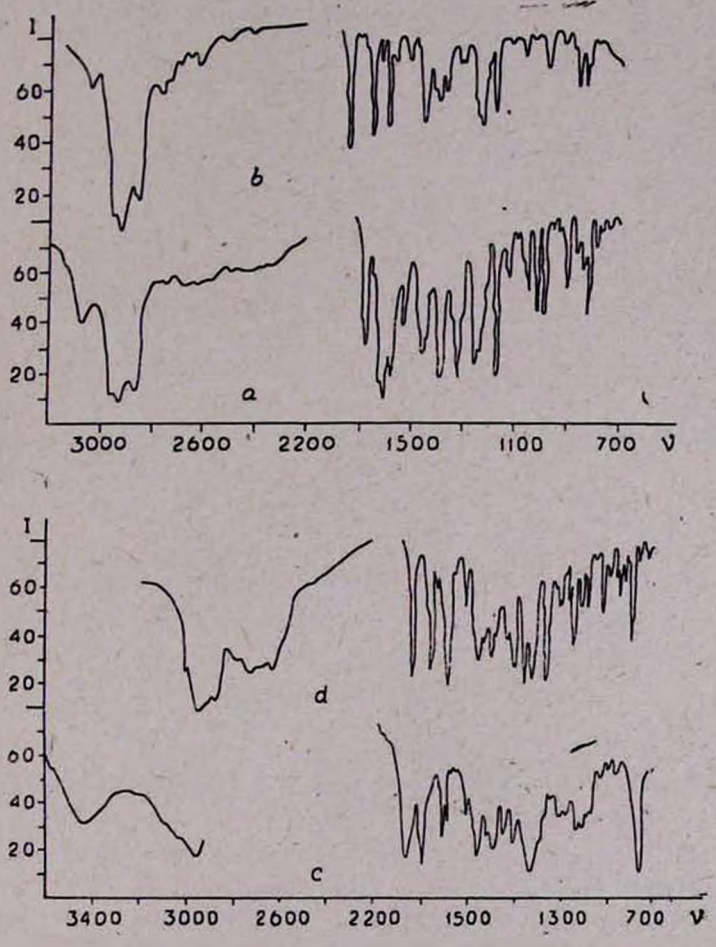


Рис. 1.

Как и следовало ожидать, аминокислоты *а* (табл.) проявляют себя как цвиттер-ионы. Доказательством этого служит отсутствие у этих соединений характерных полос группы OH. Вместо этого появляются частоты, присущие группе $\overset{+}{N}H_2$: четкая и сильная полоса $\nu_{\overset{+}{N}H_2}$ (3085 $см^{-1}$), $\delta_{\overset{+}{N}H_2}$ (1625 $см^{-1}$), как плечо к сильному поглощению COO^- при 1608 $см^{-1}$ и ароматического ядра, а также полоса средней интенсивности $\rho_{\overset{+}{N}H_2}$ (908 $см^{-1}$). Вместо полосы поглощения кислотного карбонила обнаружена полоса, характерная для ионизированных карбоксильных групп COO^- (1608 $см^{-1}$).

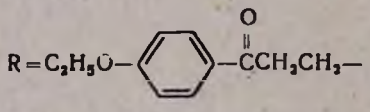
Амидная полоса, которая, по всей вероятности, находится около 1475 $см^{-1}$, не всегда четко выражена и проявляется в виде слабого плеча к основному колебанию вазелинового масла.

Таблица

Данные ИК спектров изучаемых соединений, $см^{-1}$

$\overset{+}{R}NH_2CH_2COO^-$*	$[\overset{+}{R}NH_2CH_2COOH]^+Cl^-$	$RNHCH_2C(=O)OC_2H_5$	$[\overset{+}{R}NH_2CH_2C(=O)OC_2H_5]^+Cl^-$
a	*b*	*c*	*d*
		3445 ν_{NH}	
3085 $\nu_{\overset{+}{N}H_3}$	3055 $\nu_{\overset{+}{N}H_3}$		3085 $\nu_{\overset{+}{N}H_3}$
	2770 ν_{OH}		
	1755 $\nu_{C=O}$ (1)	1755 $\nu_{C=O}$ (3)	1745 $\nu_{C=O}$ (3)
1675 $\nu_{C=O}$ (2)	1662 $\nu_{C=O}$ (2)	1685 $\nu_{C=O}$ (2)	1675 $\nu_{C=O}$ (2)
1625 $\delta_{\overset{+}{N}H_3}$	1635 $\nu_{\overset{+}{N}H_3}$		1625 $\delta_{\overset{+}{N}H_3}$
1608 ν_{COO^-}			
908 $\rho_{\overset{+}{N}H_3}$	908 $\rho_{\overset{+}{N}H_3}$		908 $\rho_{\overset{+}{N}H_3}$

* Все соединения с группой $\overset{+}{N}H_3$ имеют слабые частоты в области 2700—2300 $см^{-1}$. 1 — кислотный, 2 — сложноэфирный, 3 — кетонный



Доказательством цвиттерионной структуры этих кислот являются и полосы поглощения 2750, 2620, 2550 $см^{-1}$. Частота $\nu_{C=O}$ кетона, проявляющаяся при 1675 $см^{-1}$, очень близка к описанным в литературе частотам карбонильной группы, сопряженной с ароматическим ядром.

При переходе к гидрохлоридам (*b*) появляются частоты 1755 ($\nu_{C=O}$ кислоты) и 2770 $см^{-1}$ (ν_{OH}). Поглощение $\nu_{\overset{+}{N}H_3}$, по сравнению с цвиттерионной структурой, менее четко выражено, смещено на 30 $см^{-1}$ и появляется при 3055 $см^{-1}$, $\delta_{\overset{+}{N}H_3}$ смещается до 1635 $см^{-1}$, частота кетогруппы снижается до 1662 $см^{-1}$, что, возможно, связано с межмолекулярным взаимодействием кето- и гидроксильной групп в кристаллах. Длина радикала R_1 не влияет на меж- или внутримолекулярное взаимодействие. В эфирах кислот (*c*) и их гидрохлоридах (*d*), где нет гидроксильных групп и взаимодействие между молекулами за счет C=O....HO отсутствует, частота поглощения кетогруппы повышается до 1685 $см^{-1}$.

Полоса поглощения ν_{NH} (3445 $см^{-1}$), появляющаяся в спектрах эфиров (*c*), доказывает наличие неассоциированной аминогруппы.

У гидрохлоридов эфиров свободная NH группа отсутствует; здесь также обнаруживается ион $\overset{+}{N}H_2$ с частотами 3085, 1625 и 908 $см^{-1}$. Полоса поглощения кетогруппы находится вблизи нормального значения — 1675 $см^{-1}$.

Экспериментальная часть

ИК спектры сняты на приборе UR-20; вещества взяты в виде пасты с вазелиновым маслом. Чистота и индивидуальность полученных соединений проверялись также методами ГЖХ на хроматографе «Хром-4» и тонкослойной хроматографией на закрепленном слое силикагель-гипс.

ՍԱՐԿՈՋԻՆԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԻԿ ՍՊԵԿՏՐԱԼ ԱՆԱԼԻԶԻ ՄԻՋՈՑՈՎ

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ, Ա. Գ. ԴԱՎԹՅԱՆ և Հ. Գ. ԱՂԱԲԱԲՅԱՆ

Հետազոտված է N-[β-(պ-ալկօքսիբենզոիլ)էթիլ]գլիցինների, նրանց էթիլ էսթերների և հիդրոքլորիդների ԻԿ սպեկտրները։

Յույց է տրված, որ միայն էթիլի էսթերներն ունեն ազատ ամինային խումբ։ Մյուս բոլոր խմբերում ազոտը հանդես է գալիս $\overset{+}{N}H_2$ ձևով։ Թթուների հիդրոքլորիդներում կետոնային թթվածինը միջմոլեկուլյար ջրածնային կապ է գոյացնում հիդրօքսիլ խմբի հետ։ Հաստատված է, որ R_1 ռադիկալի երկարությունը չի ազդում ներ- և միջմոլեկուլյար կապի վրա։

STUDY OF A NUMBER SARKOSINE DERIVATIVES BY MEANS OF IR SPFCTRAL ANALYSIS

L. V. KHAZHAKIAN, A. G. DAVTIAN and A. G. AGABABIAN

The IR speptra of N-[β-(*p*-alkoxybenzoyl)ethyl]-glycines, their ethyl esters and hydrochlorides have been investigated. It has been shown that only the esters have a free amine group. In all other groups the nitrogen is in the form of $\overset{+}{N}H_2$. The ketonic oxygen in the hydrochlorides of the acids forms an intermolecular hydrogen bond with the hydroxyl group. It has been established that the intra- and intermolecular bonds are not affected by the length of the R_1 radical.

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. Г. Агабабян, Г. А. Геворгян* и др., Хим.-фарм. ж., 9, 73 (1977).
2. *A. Novak, M. Cotrait*, Ann. Chim., 1, 263 (1966).
3. *A. Leifer, E. R. Lippincott*, J. Am. Chem. Soc., 79, 5098 (1957).
4. *D. M. Kirschenbaum*, Appl. Spectroscopy, 17, 149 (1963).
5. *C. C. Watson*, Spectrochim. Acta, 16, 1322 (1960).