

УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭФИРОВ 4(5)-АМИНОИМИДАЗОЛ-5(4)-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

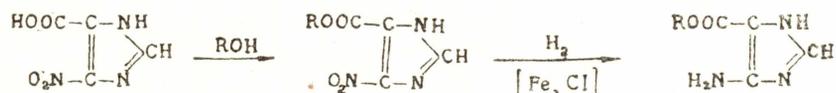
В. Р. КОРОЛЕВА

(Представлено профессором доктором химических наук Л. П. Кулевым)

В ранее опубликованной работе [1] сообщалось о синтезе ряда эфиров 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты, представляющих интерес в фармакологическом отношении. С целью изучения спектральных характеристик полученных продуктов нами были сняты их спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой частях спектра.

Из литературных данных известно [2], что 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновая кислота имеет максимум поглощения при $\lambda = 260$ $m\mu$ ($\epsilon = 9300$) в щелочной среде (рН=9). Исследовались также спектры поглощения в ультрафиолете хлоргидрата этилового эфира 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты и некоторых его производных (3). Найдено, что хлоргидрат этилового эфира 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты имеет максимум поглощения при $\lambda = 274$ $m\mu$ ($\epsilon = 14400$). О спектрах поглощения других эфиров 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты сведений в литературе найдено не было.

Исходным продуктом для получения эфиров 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты является 4(5)-нитроимидазол-5(4)-карбоновая кислота. Синтез проводился по следующей схеме:



Ввиду того, что в литературе не было найдено данных о спектрах поглощения исходной 4(5)-нитроимидазол-5(4)-карбоновой кислоты, проведено спектроскопическое исследование в ультрафиолете этой кислоты и двух ее эфиров.

Спектры поглощения снимались на кварцевом спектрофотометре СФ-4 в области 220—480 $m\mu$. Источниками света являлись водородная лампа и лампа накаливания с естественным охлаждением. Толщина поглощающего слоя 1 см. Рабочая концентрация $1 \cdot 10^{-4}$ М— $2,5 \cdot 10^{-5}$ М. В качестве растворителей применялись специально очищенные вода и этиловый спирт. Кривые строились в системе, где по оси абсцисс откладывались длины волны (λ) в $m\mu$, а по оси ординат — логарифмы молярного коэффициента погашения (ϵ). Полученные результаты сведены в таблицы 1 и 2.

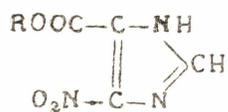


Таблица 1

№	R	$\lambda_{\text{max}} \text{ \AA}$	ϵ_{max}	Растворители
1	H	3050	10840	вода
2	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	2220	91600	спирт
		2820	57400	
3	<i>iso</i> -C ₄ H ₉	2220	69200	спирт
		2820	30600	

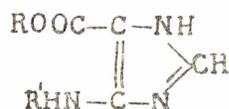


Таблица 2

№	R	R'	Основание		Хлоргидраты		Пикраты	
			$\lambda_{\text{max}} \text{ \AA}$	ϵ_{max}	$\lambda_{\text{max}} \text{ \AA}$	ϵ_{max}	$\lambda_{\text{max}} \text{ \AA}$	ϵ_{max}
1	CH ₃	H	—	—	2720	14100	2600	17500
							3550—3600	13000
2	C ₂ H ₅	H	2720	12600	2720	13100	2600	16800
							3550—3600	12850
3	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	2720	12420	2720	11470	2600	25900
							3550—3600	18920
4	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	H	2720	12700	—	—	2600	17280
							3550—3600	12900
5	<i>n</i> -C ₄ H ₉	H	2700	10250	2710	11750	2600	27000
							3550—3600	21600
6	<i>iso</i> -C ₄ H ₉	H	2720	13300	2720	12300	2600	27100
							3550—3600	19400
7	<i>iso</i> -C ₅ H ₁₁	H	—	—	2710	12100	2600	15500
							3550—3600	12200
8*	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CO	2320	112500	—	—	—	—
			2920	104700				

Как видно из приведенной табл. 2, длина волны λ_{max} для оснований и хлоргидратов аминоэфиров колеблется в пределах 2700—2720 Å. Как уже упоминалось выше, для хлоргидрата этилового аминоэфира максимум поглощения описан при $\lambda_{\text{max}} = 2740 \text{ m}\mu$, при этом в качестве растворителя использовался спирт. Мы проводили исследование

* Растворитель — спирт. Для всех остальных веществ растворителем служит вода.

в водной среде, возможно, этим и объясняется небольшая разница в длине волны максимума поглощения и в величине молярного коэффициента поглощения.

Как видно из табл. 1, этерификация 4(5)-нитроимидазол — 5(4)-карбоновой кислоты приводит к гипсохромному эффекту на 230 Å. В то же время для этой кислоты и ее эфиров наблюдается большая разница в величине интенсивности поглощения.

Как указывают Гиллем и Штерн [4], сама нитрогруппа дает одну слабую полосу поглощения ($\epsilon=15$) в области 2700—2800 Å.

При замене нитрогруппы на аминогруппу происходит изменение в положении величины максимума поглощения. Основания и хлоргидраты эфиров 4(5)-аминоимидазол — 5(4)-карбоновой кислоты дают максимум поглощения при $\lambda_{\max}=2700\text{—}2720$ Å, сдвигаясь на 100—120 Å относительно нитроэфиров и на 330—350 Å относительно 4(5)-нитроимидазол — 5(4)-карбоновой кислоты в сторону более коротких длин волн.

Как было указано выше, сама 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновая кислота имеет $\lambda_{\max}=260$ м μ (при pH=9). Этерификация приводит к смещению λ_{\max} на 100—120 Å в сторону более длинных волн. В этом проявляется отличие от 4(5)-нитроимидазол-5(4)-карбоновой кислоты, этерификация которой приводит к смещению λ_{\max} в сторону более коротких волн.

Введение в аминогруппу этилового эфира 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты бензоильного радикала вызывает появление двух максимумов поглощения при 2320 Å и 2920 Å. По-видимому, здесь происходит сдвиг полосы поглощения на 200 Å в сторону более длинных волн по сравнению с этиловым эфиром 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты, и появляется новая полоса поглощения, характерная для бензоильного кольца.

Пикраты аминоэфиров дают два максимума поглощения: при $\lambda=2600$ Å, характерного для имидазольного кольца, и при $\lambda=3550\text{—}3600$ Å, характерного для пикриновой кислоты. При этом обнаруживается сдвиг максимума поглощения на 100—120 Å по сравнению с основаниями и хлоргидратами. Вероятнее всего, этот сдвиг обусловлен возникновением комплексной связи между пикриновой кислотой и аминоэфиром.

Выводы

Изучено поглощение в ультрафиолетовой и видимой части спектра 4(5)-нитроимидазол-5(4)-карбоновой кислоты, ее эфиров, а также оснований, хлоргидратов и пикратов эфиров 4(5)-аминоимидазол-5(4)-карбоновой кислоты. Наблюдаются смещения в положении длины волны максимума поглощения при замене нитрогруппы на аминогруппу, этерификации, при образовании пикратов и при бензоилировании аминогруппы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. П. Кулев и В. Р. Королева. ЖОХ, XXIX, 2401, 1959.
2. G. S. Rabinowitz J. biol. Chem., 218, 175, 1956.
3. H. Bader, J. D. Downer. J. Chem. Soc., 2775, 1949.
4. А. Гиллем и Е. Штерн. Электронные спектры поглощения органических соединений, Инлит, Москва, 1957.