

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛКИЛИРОВАННЫХ АЦЕТАМИДОВ И ГЛИЦИНАМИДОВ С НИТРОФЕНОЛАМИ

Л. П. ПЕТРЕНКО, Н. Д. СТРЕЛЬНИКОВА, В. Д. ГОЛЬЦЕВ,
А. Г. ПЕЧЕНКИН, А. А. ЖЕЛНОВ

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Ранее нами было изучено взаимодействие диамидов дикарбоновых кислот и других амидов с изомерными нитрофенолами в воде [1]. Интересно было выяснить влияние спиртов и неполярных растворителей на межмолекулярное взаимодействие амидов карбоновых и аминокислот с *p*-нитрофенолом и дигалогенонитрофенолами. В предыдущей работе нами было исследовано взаимодействие амидов карбоновых и дикарбоновых кислот с 2,6-дибром-4-нитрофенолом в безводном метиловом спирте [2]. В настоящей работе приводятся результаты исследования межмолекулярного взаимодействия *N*-метил-, *N,N*-диметил-, *N,N*-диэтил-ацетамида, *N,N'*-диметил-, *N,N,N',N'*-тетраметилглициринамида в бутиловом, изобутиловом спиртах и хлороформе с нитрофенолами: 2,6-дибром-, 2,6-дихлор-4-нитрофенолом, *p*-нитрофенолом.

Так как ацетамид очень плохо растворим в данных растворителях, а комплексообразующая способность его, как показывает предыдущее исследование, в безводном метаноле намного меньше, чем его алкильных производных, это не позволило нам исследовать количественно взаимодействие его с различными нитрофенолами в данных растворителях.

Исследование проводили методом ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопии.

Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения исследуемых систем были сняты на СФ-4А в области 220—440 *mμ*. Во всех изученных системах были обнаружены изменения в спектрах: у *p*-нитрофенола под влиянием амидов и амин-амидов карбоновых кислот происходит сдвиг и увеличение интенсивности полосы 310 *mμ*, у дигалогенонитрофенолов — уменьшение интенсивности полосы 310 *mμ* и появление новой полосы 350—420 *mμ* (растворитель — хлороформ, бутиловый спирт). На рис. 1 представлены спектры поглощения реакционных и аддитивных смесей алкилпроизводных ацетамида и глицинамида с 2,6-дибром-4-нитрофенолом в хлороформе.

Измерения констант равновесия исследуемых систем проводили в области 350—410 *mμ* при температуре 21—22°C. Указанные амиды в данной области спектра оптически прозрачны.

Константы равновесия рассчитывались по методу Кетелье [3]. Данные обрабатывались методом наименьших квадратов [4]. Прямолинейная зависимость функции $y = \frac{C_D}{D-D_0}$ от $x = \frac{1}{C_D}$ показывает, что в системах образуются комплексы состава 1:1 (C_A — концентр.

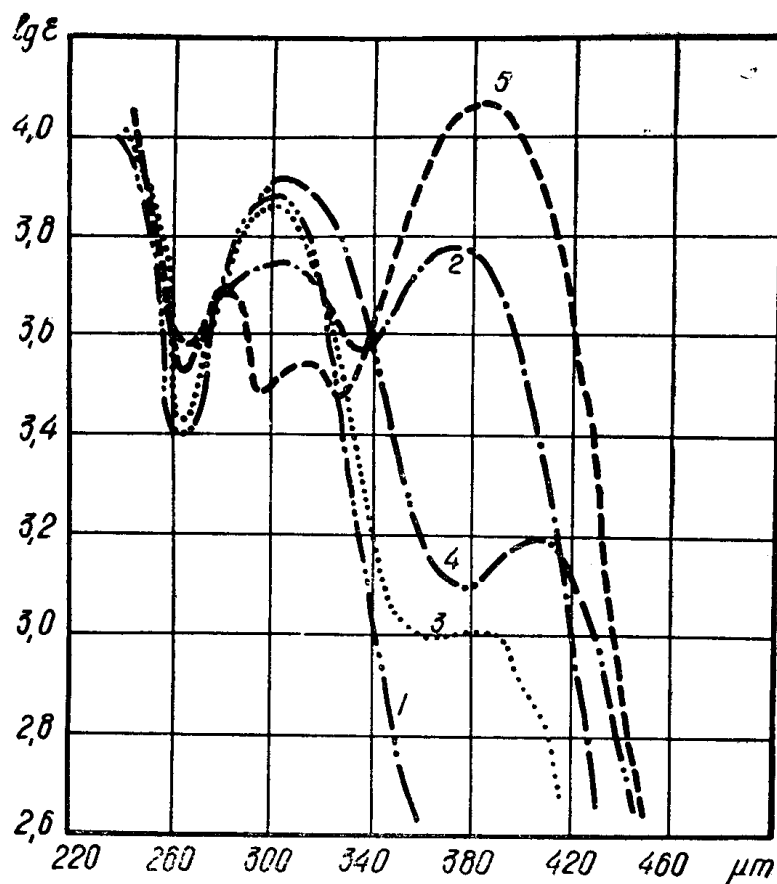


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 2,6-дибром-4-нитрофенола (2,6-ДБНФ) + амиды различного строения: 1 — 2,6-ДБНФ $C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 — 2,6-ДБНФ + N_1N' — диметилглицинамид $C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 3 — 2,6-ДБНФ + N — метилацетамид $C = 5 \cdot 10^{-1}$ моль/л, 4 — 2,6-ДБНФ + $N_1N_1N_1'N'$ — тетраметилглицинамид $C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 5 — 2,6-ДБНФ + N_1N — диэтилацетамид $C = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

нитрофенола, C_D — концентр. амида, l — толщина поглощающего слоя, D — оптическая плотность нитрофенола, D — оптическая плотность системы).

Константы равновесия данных систем рассчитывались также методом Нагакура [5]. Было получено совпадение величин констант равновесия, полученных этими методами. Все данные, обработанные статистически [4], сведены в табл. 1.

Обсуждение результатов

По данным ряда исследователей координация амидов с фенолами и нитрофилами осуществляется за счет кислородного атома карбонильной группы и протонов фенолов. С помощью ИК-спектров мы

установили, что при взаимодействии амидов и амин-амидов как с фенолом, так и с дигалогенонитрофенолами происходит сдвиг полосы валентных колебаний карбонильной группы амидов в сторону больших частот. Так, для системы N, N, N^1, N^1 — тетраметилглицинамид + 2,6-дибром-4-нитрофенол полоса валентных колебаний группы $>C=O$ сдвигается на 43 см^{-1} . Полоса валентных колебаний гидроксильной группы дигалогенонитрофенолов смещается под влиянием водородной связи с карбонильной группой данных амидов в сторону меньших частот.

С введением алкильных радикалов в амидную группу электронная плотность на кислородном атоме повышается, взаимодействие метилированных и тем более этилированных ацетамидов с нитрофилами характеризуется большей величиной констант равновесия (табл. 1).

Таблица 1

Величины констант равновесия и состав комплексов алкилированных амидов и амин-амидов с нитрофенолами в различных растворителях

Наименование амидов	2,6-дибром-4-нитрофенол					
	состав	C_4H_9OH	состав	$i-C_4H_9OH$	состав	$CHCl_3$
N -метилацетамид		—	1:1	$14,3 \pm 1,6$	1:1	$2,47 \pm 0,2$
N_1N -диметилацетамид		—	1:1	$69,5 \pm 7,8$	1:1	$4,1 \pm 0,4$
N_1N -диэтилацетамид		—	1:1	$116,5 \pm 18,7$	1:1	$10,3 \pm 0,2$
N_1N^1 -диметилглицинамид	1:1	1700 ± 100	1:1	591 ± 74	1:1	$38,4 \pm 2,9$
$N_1N_1N_1^1N^1$ -тетраметилглицинамид	1:1	17260	1:1	5160 ± 740	1:1	494 ± 25

р-нитрофенол		2,6 дихлор-4-нитрофенол	
состав	$CHCl_3$	состав	$CHCl_3$
	—		—
	—		—
	—		—
1:1	$100 \pm 12,0$	1:1	200 ± 15

Интересно отметить, что с увеличением констант устойчивости синхронно увеличиваются и величины $\Delta \lg \epsilon$ спектральных полос реакционных смесей, имеющих одинаковые концентрации донора и акцептора.

При исследовании влияния растворителей на межмолекулярное взаимодействие оказалось, что в хлороформе значительно снижается комплексообразующая способность амидов.

Выводы

1. Спектрофотометрическим методом изучена комплексообразующая способность 5 амидов с нитрофенолами различного строения в бу-

тиловом, изобутиловом спиртах и хлороформе. Во всех системах обнаружено межмолекулярное взаимодействие.

2. Установлен состав комплексов 1:1 и рассчитаны константы равновесия алкильных производных ацетамида и глицинамида с нитрофенолами в указанных растворителях.

3. На основании данных ИК-спектроскопии установлено, что координация в комплексах алкильных производных ацетамида и аминокетамида осуществляется за счет карбонильной группы амидов и гидроксильных протонов фенолов различного строения.

4. Показано, что алкилированные группы NH_2 — у ацетамидов повышают величины констант равновесия их с нитрофенолами в данных растворителях.

5. Установлено, что введение метилированной аминогруппы — $\text{—N} \begin{matrix} \swarrow R \\ \searrow R \end{matrix}$ в ацетамид увеличивает величину констант равновесия глицинамидов по сравнению с амидами в реакциях их с дигалогенонитрофенолами.

6. Введение заместителей в положение 2,6-п-нитрофенола приводит к увеличению их протонодонорной активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Гольцев, Н. Д. Стрельникова, А. П. Изокенайте. Сборник, Органические комплексные соединения, Томск, 1964.
 2. Л. П. Петренко, В. Д. Гольцев, Н. Д. Стрельникова, А. Г. Печенкин, А. А. Желнов. Известия ТПИ (в печати).
 3. Norman. J. Rose and Russel S. Drago. J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 6138.
 4. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. 1964, М.—Л.
 5. S. Nagakura, J. Amer. Chem. Soc. (1954), 76, 3070.
-