

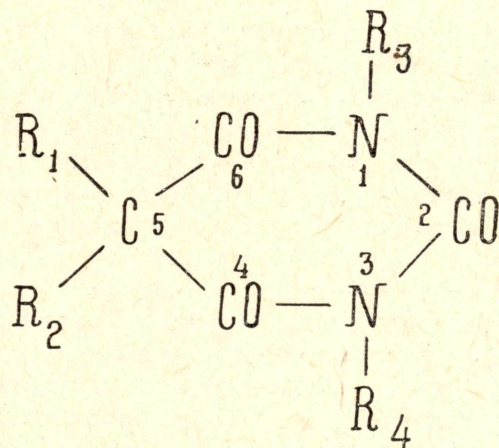
## К ВОПРОСУ О МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БАРБИТУРОВОЙ КИСЛОТЫ С НИТРОФЕНОЛАМИ

А. А. ШЕСТЕРОВА, Л. П. ПЕТРЕНКО, А. П. ИЗАКЕНАЙТЕ,  
А. Г. ПЕЧЕНКИН, Н. Д. СТРЕЛЬНИКОВА

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

В литературе имеются данные о комплексообразующей способности производных барбитуровой кислоты (веронал, люминал, бензонал и др.) с п-нитрофенолом [1]. Приводятся сведения о корреляции между физиологической активностью (противосудорожное и снотворное действие) и величинами констант равновесия этих препаратов с п-нитрофенолом, выбранным в качестве модельного реагента в реакциях межмолекулярного взаимодействия.

В данной работе мы исследовали вышеуказанную закономерность на более широком ряду синтезированных нами производственных барбитуровой кислоты и изучили влияние химического строения этих веществ на силу межмолекулярного взаимодействия их с п-нитрофенолом. Синтезированные нами производные барбитуровой кислоты имеют общую структурную формулу:



Исследование реакции комплексообразования между п-нитрофенолом и барбитуратами проводили спектрофотометрически на приборе СФ-4А при температуре 21—22°C. В качестве растворителей были взяты абсолютированный метиловый и 96% этиловый спирты. Расчет констант равновесия проводился по методу Нагакура [2]. Получена хорошая сходимость констант равновесия, определенных этим методом,



с данными, полученными по методу Хаммика — Уордли, модифицированному В. Д. Гольцевым [3]. Это позволяет считать, что при взаимодействии барбитуратов с п-нитрофенолом образуются комплексы состава 1:1. Результаты расчета обработаны статистически и сведены в табл. 1.

Таблица 1

№ п. п.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	K л/моль
1	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	195*
2	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1434±71
3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1202±56
4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	891±60
5	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1828±77
6	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	н-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1783±23
7	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2100* 1565±164
8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	изо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	236*
9	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	H	419* 441±31
10	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2600* 2085±256
11	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН <sub>3</sub>	H	455±45
12	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	H	78±12
13	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	изо-С <sub>5</sub> H <sub>11</sub>	H	H	1883±376
14	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	СН <sub>3</sub>	COС <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	326±15**
15	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	изо-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	H	H	322±12**

\* — данные [1];

\*\* — повышение оптической плотности

При исследовании электронных спектров поглощения растворов п-нитрофенола в воде, 96% этиловом спирте оказалось, что в отличие от других абсолютированных спиртов нормального и разветвленного строения, в этих растворителях в спектре п-нитрофенола появляется полоса 390. Интенсивность этой полосы зависит от концентрации п-нитрофенола и содержания воды в этиловом спирте. Мы предполагаем, что в растворах п-нитрофенола в 96% этиловом спирте имеют место конкурирующие реакции (схема а, б и рис. 1. [1]). Появление новой полосы (390 *mμ*) в видимой области спектра можно объяснить ионизацией образующегося межмолекулярного соединения.

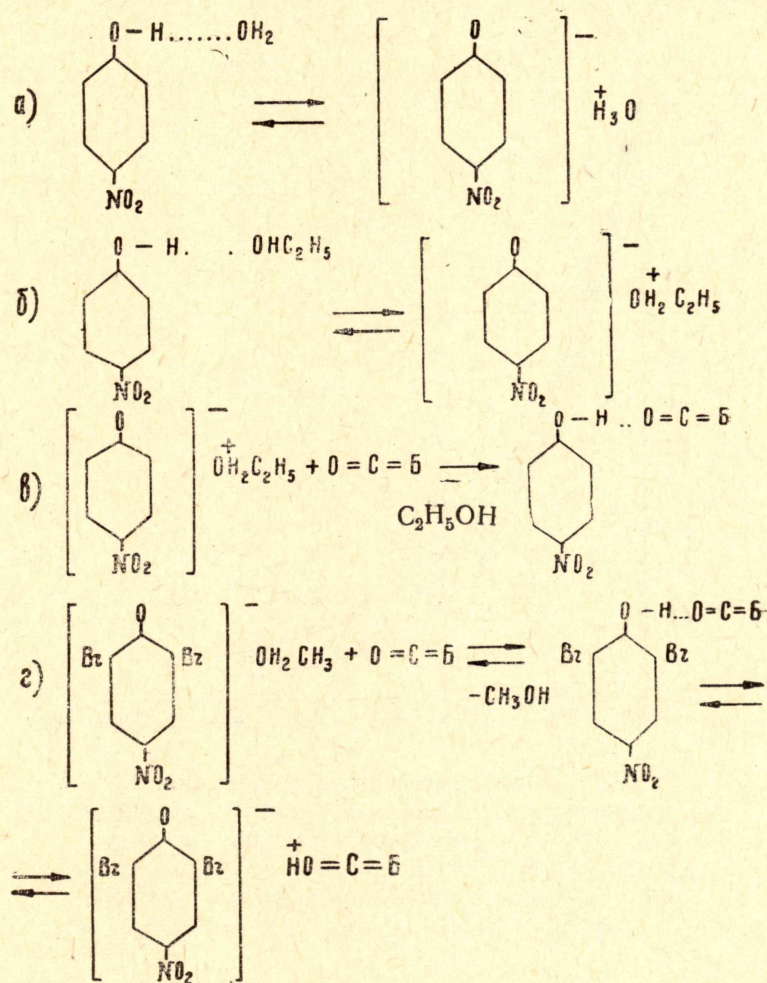
Эндрюс и Киффер [4] объясняют появление новых полос в видимой области спектра при взаимодействии симметричного тринитробензола с алифатическими аминами также образованием ионной формы нитросоединения и указывают, что полярность растворителя оказывает большое влияние на степень диссоциации таких комплексных соединений.

При исследовании электронных спектров поглощения п-нитрофенола в неполярных и мало полярных растворителях (абсолютированных спиртах нормального и разветвленного строения, хлороформе) полоса 390 *mμ* нами не обнаружена.

При изучении взаимодействия п-нитрофенола с барбитуратами в метиловом и 96% этиловом спиртах наблюдается уменьшение интен-



сивности длинноволновой полосы п-нитрофенола (390  $m\mu$ ). Барбитураты в этой области спектра оптически прозрачны. Такое уменьшение интенсивности полосы 390  $m\mu$  можно объяснить взаимодействием бар-



$O = C = O$  - (общая формула барбитуратов  
приведенная в тексте)

битуратов с п-нитрофенолом с образованием мало ионизированного комплекса (схема в, рис. 1).

Мы считаем, что на степень ионизации изучаемых комплексов влияет как строение барбитуратов, так и строение нитрофенолов. Так, при взаимодействии барбитуратов (табл. 1, преп. 14, 15) с п-нитрофенолом наблюдается повышение интенсивности полосы 390  $m\mu$ , что свидетельствует о более сильной ионизации этих комплексных соединений.

Для выяснения влияния строения нитрофенолов на ионизацию комплексных соединений нитрофенолов с барбитуратами были сняты электронные спектры поглощения реакционных и аддитивных смесей 2,6-дибром-4-нитрофенола с вероналом и люминалом в метиловом и 96% этиловом спиртах (рис. 2). Выбор 2,6-дибром-4-нитрофенола в качестве второго модельного реагента был не случаен. В литературе [5] имеются данные, что введение заместителей первого рода в 2,6-положение п-нитрофенола ослабляет связь  $O-H$  в молекулах таких фенолов. Предыдущие наши исследования [6] показали, что подобный



эффект оказывает введение заместителей в 2,6 положение п-нитрофенола на подвижность протона в этих молекулах, что, несомненно, может способствовать более легкой ионизации комплексов дигалогено-нитрофенолов с барбитуратами.

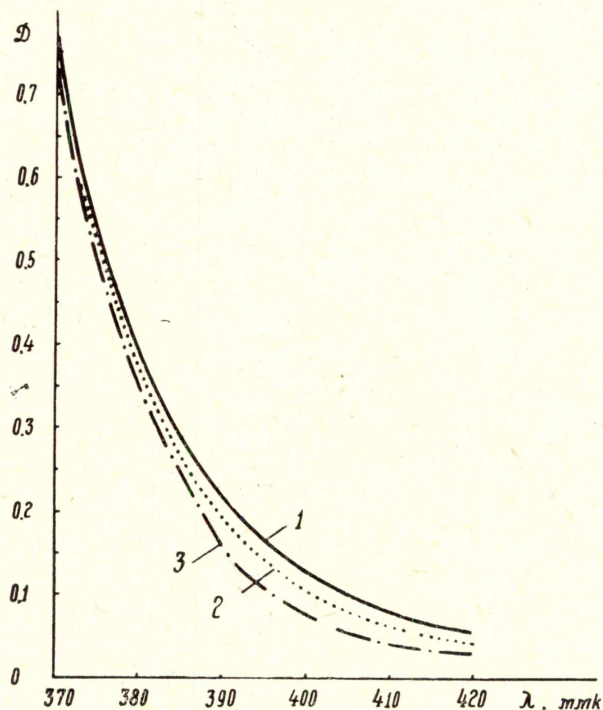


Рис. 1. Электронные спектры поглощения: 1 — п-нитрофенол в метаноле  $C_H = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $= 1$  см; 2 — п-нитрофенол + веронал в метаноле  $C_H = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_L = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л  $= 1$  см; 3 — п-нитрофенол + люминал в метаноле  $C_H = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $C_B = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л  $= 1$  см

Из рис. 2 видно, что при рассмотрении 2,6-дибром-4-нитрофенола в метиловом спирте появляется полоса 390  $m\mu$ , что указывает на образование ионной формы этого нитрофенола (рис. 2 и схема г). Интенсивность поглощения этой полосы в 2,6-дибром-4-нитрофенола в 96% этиловом спирте в 2—3 раза выше, чем в абсолютированном метиловом спирте, что, по-видимому, объясняется более сильным конкурирующим влиянием молекул воды и образованием более диссоциированного комплекса между водой и этим нитрофенолом. При взаимодействии барбитуратов с 2,6-дибром-4-нитрофенолом в метиловом спирте происходит увеличение оптической плотности полосы 390  $m\mu$ , что подтверждает выше высказанные предположения о том, что образующиеся комплексные соединения находятся в ионизированном состоянии.

С целью количественной оценки силы межмолекулярного взаимодействия в зависимости от строения барбитуратов мы провели, как указывалось выше, расчет констант равновесия п-нитрофенола с барбитурами в 96% этиловом спирте.

Из полученных данных (табл. 1) по этому вопросу можно сделать следующее заключение:

1. Длина второго алкильного радикала в положении 5 у 5-этилбарбитуровых кислот не оказывает существенного влияния на донор-



ную способность карбонильных групп барбитуратов, однако радикалы разветвленного строения несколько снижают способность этих соединений к комплексообразованию.

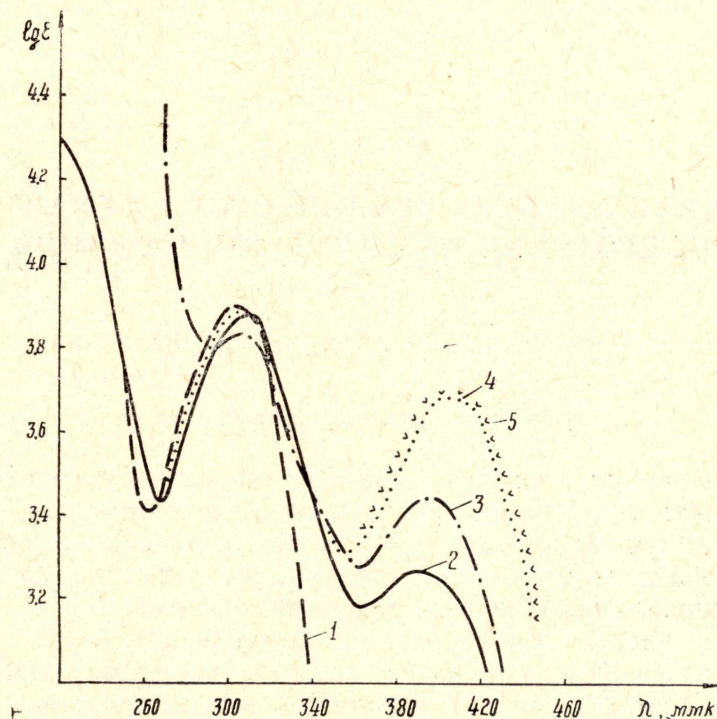


Рис. 2. Электронные спектры поглощения:  
 1 — 2,6-дибром-4-нитрофенол (2,6 ДБНФ) в хлороформе  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 2 — 2,6 ДБНФ в метиловом спирте  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 3 — 2,6 ДБНФ  $C = 1 \cdot 10^{-3}$  + люминал,  $c = 1 \cdot 10^{-1}$  моль/л; 4 — 2,6 ДБНФ в этиловом спирте  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  моль/л; 5 — 2,6 ДБНФ  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  + люминал  $c = 1 \cdot 10^{-1}$

2. Введение фенильного радикала в положение 5 вместо одного из алкильных приводит к увеличению комплексообразующей способности (сравнить препараты 1 и 9, 8 и 13 табл. 1).

3. Введение бензоильного остатка в положение 1 (3) значительно увеличивает комплексообразующую способность этих соединений с п-нитрофенолом по сравнению с незамещенными в этом положении барбитуратами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Стрельникова. Диссертация, Томск (1966).
2. S. Nagakura. J. Amer. Chem. Soc., **76**, 3070 (1954).
3. В. Д. Гольцев, Н. Д. Стрельникова и др. Сб. «Органические комплексные соединения», Томск (1965).
4. Л. Эндрюс, Р. Кифер. «Органические комплексные соединения», М. (1967).
5. В. В. Ершов, Г. Н. Никифоров. Успехи химии, **11**, 1953 (1966).
6. Л. П. Петренко, Н. Д. Стрельникова и др. Известия ТПИ (в печати).