

Zakład Chemii Ogólnej. Instytut Chemii Podstawowych. Akademia Medyczna w Lublinie
Kierownik: doc. dr hab. Stanisław Biliński

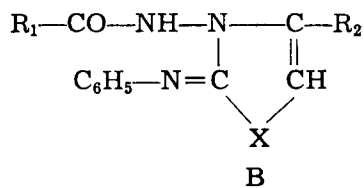
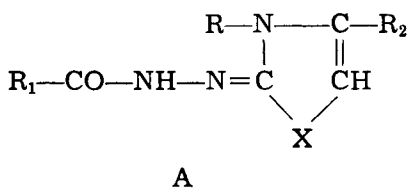
Stanisław BILIŃSKI, Józef CHMIELEWSKI

**Selenazole. V. Analiza spektrofotometryczna produktów reakcji
4-R-selenosemikarbazydu kwasu izonikotynowego z chloroacetonem
i omega-chloroacetofenonem**

Селеназолы. V. Спектрофотометрический анализ продуктов реакции
4-R-селеносемикарбазида изоникотиновой кислоты с хлорацетоном
и omega-хлорацетофеноном

Selenazoles V. The Spectrophotometrical Analysis of the Products of the Reaction
of Isonicotinic Acid 4-R-selenosemicarbazides with Chloracetone and Omega-
-chloracetophenone

Przy ustalaniu struktury produktów cyklizacji 4-R-selenosemikarbazydu kwasu izonikotynowego ($R=C_2H_5$, C_6H_5) z chloroacetonem i omega-chloroacetofenonem przeprowadzono szereg pomiarów w nadfiolecie i podczerwieni. Jako wzorców używano analogów siarkowych badanych połączeń.

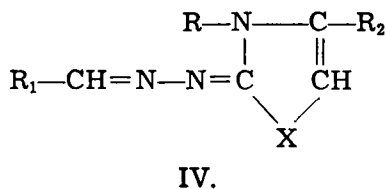


A—I—Se do A—IV—Se (X=Se).

A—I—S do A—IV—S (X=S).

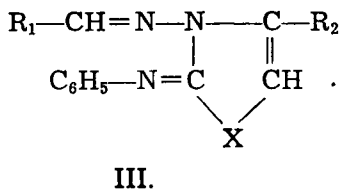
B—I—Se do B—II—Se (X=Se).

B—I—S do B—II—S (X=S).



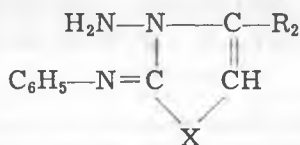
IVa, b—Se (X=Se).

IVa, b—S (X=S).



IIIa, b—Se (X=Se).

IIIa, b—S (X=S).



II

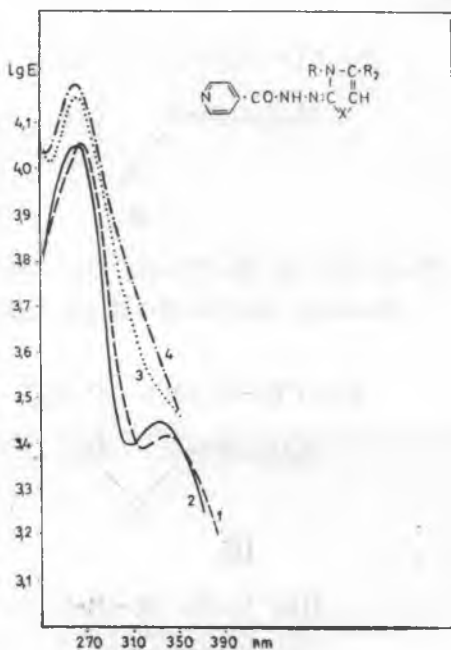
IIa, b—Se (X=Se).

IIa, b—S (X=S).

Spektroskopia w nadfiolecie.

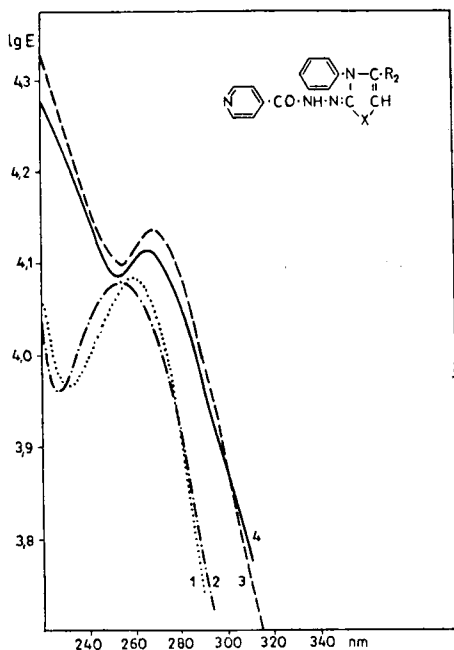
W piśmiennictwie brak jest danych dotyczących widm w nadfiolecie pochodnych hydrazoneu selenazolonu-3 i 3-amino-selenazolinu. Stosunkowo nieliczne są również pozycje omawiające widma odpowiednich połączeń tiazolu. Można tutaj wymienić jedynie kilka produktów kondensacji 2-hydrazyno-4-metylo-tiazolu z różnymi aldehydami i ketonami aromatycznymi (IV. X=S, R=H, R₂=CH₃)(1). W jednej z poprzednich prac przedstawiliśmy także wyniki pomiarów dla izonikotynoiloowych i nikotynoiloowych pochodnych A i B (X=S, R=CH₃, C₆H₅, R₁=4-C₅H₄N, 3-C₅H₄N, R₂=CH₃, C₆H₅)(2-5), a ostatnio — dla pirydynylenowych pochodnych selenazolowych typu A (IV. X=Se, R=C₂H₅, C₆H₅, R₁=4-C₅H₄N, 3-C₅H₄N, 2-C₅H₄N, R₂=CH₃, C₆H₅)(6, 7). Pomiarów dokonano przy pomocy spektrofotometru VSU-2P firmy Carl Zeiss Jena, stosując etanolowe roztwory badanych związków.

1. Pochodne izonikotynoiloowe (tab. 1, ryc. 1—3).

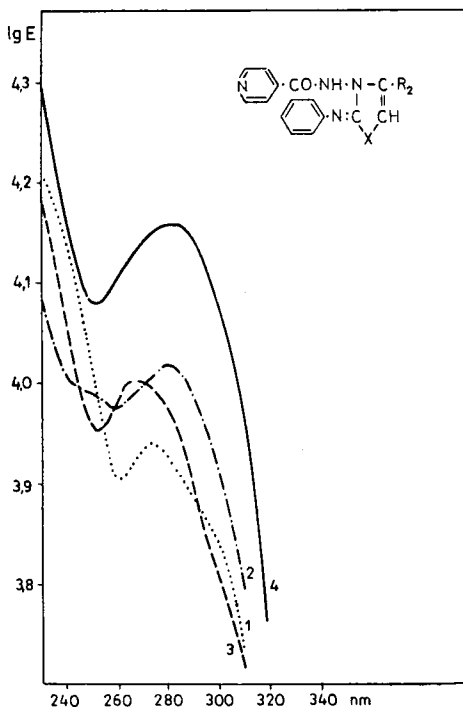


Ryc. 1. Widma w nadfiolecie związków: A-I-Se (1), A-I-S (2), A-III-Se (3), A-III-S (4)

Ultraviolet spectra of compounds: A-I-Se (1), A-I-S (2), A-III-Se (3), A-III-S (4)



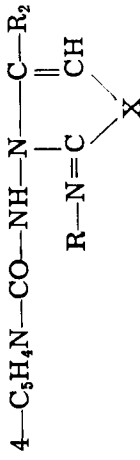
Ryc. 2. Widma w nadfiolecie związków: A-II-Se (1), A-II-S (2), A-IV-Se (3), A-IV-S (4)
 Ultraviolet spectra of compounds: A-II-Se (1), A-II-S (2), A-IV-Se (3), A-IV-S (4)



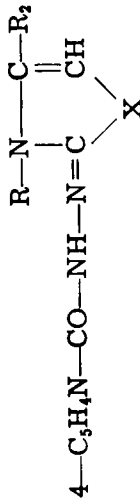
Ryc. 3. Widma w nadfiolecie związków: B-I-Se (1), B-I-S (2), B-II-Se (3), B-II-S (4)
 Ultraviolet spectra of compounds: B-I-Se (1), B-I-S (2), B-II-Se (3), B-II-S (4)

Analogi siarkowe i selenowe typu A dają podobne widma o bardzo zbliżonych wartościach λ -max. Wprowadzenie atomu Se do pierścienia azolu powoduje nieznaczne batochromowe przesunięcie λ -max o kilka nm. W przypadku porównywalnym par A-I-S i A-I-Se oraz A-III-S i A-III-Se w przesunięciu tym może mieć swój udział również rodnik etylowy. W widmach związków A-I-Se do A-IV-Se występuje charakterystyczne pasmo o λ -max = 260—269 nm. Pasma takie (λ -max = 254—266 nm) występuje również w widmach wszystkich analogów siarkowych (A-I-S do A-IV-S) tych połączeń. W przypadkach A-I-Se i A-I-S w części długofalowej widma pojawia się drugie słabe pasmo (odpowiednio λ -max. = 340 nm i 332 nm). Mniejsze natomiast w porównaniu z izomerycznymi połączeniami A jest zróżnicowanie widm selenowych połączeń typu B. Przy analogach siarkowych występuje wyraźne batochromowe przesunięcie pasma do 281 nm. Przesunięcie takie ma miejsce tylko w widmach pary A-II-Se i B-I-Se. Pasma związków A-IV-Se i B-II-Se mają jednakową wartość

Tabela 1

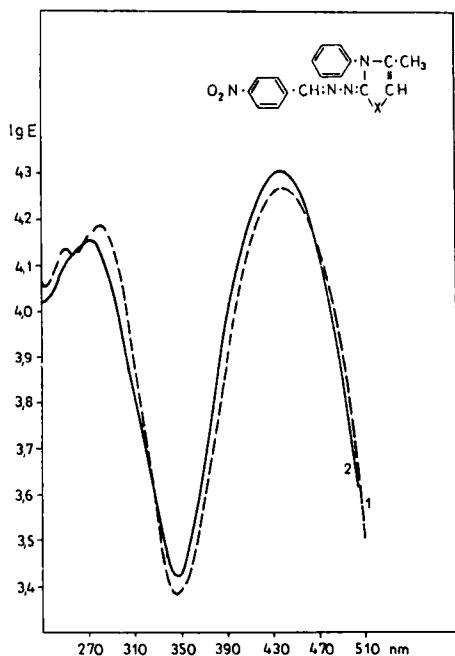


B

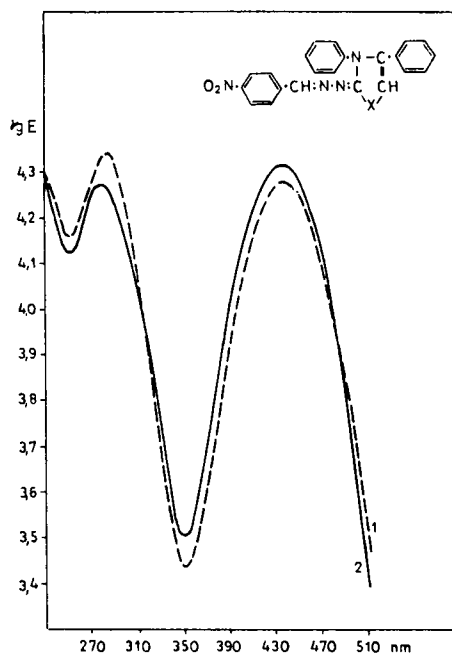


A

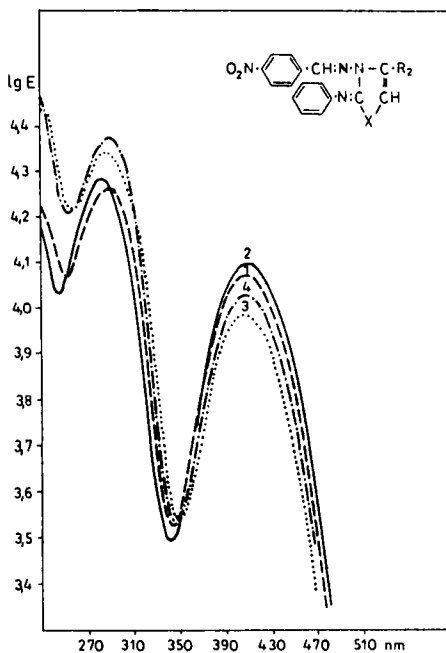
związek	X=Se				X=S					
	R	R ₂	λ-max	ε	Typ Ryc.	ε	λ-max	R ₂	R	związek
A-I-Se	C ₂ H ₅	CH ₃	266 340	11 350 2 600	A 1	11 300 2 775	262 332	CH ₃	CH ₃	A-I-S
A-III-Se	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	262	14 375	A 1	15 400	260	C ₆ H ₅	CH ₃	A-III-S
A-II-Se	C ₆ H ₅	CH ₃	260	12 150	A 2	12 050	254	CH ₃	C ₆ H ₅	A-II-S
A-IV-Se	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	269	13 750	A 2	13 000	266	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B-IV-S
B-I-Se	C ₆ H ₅	CH ₃	274	8 700	B 3	10 400	281	CH ₃	C ₆ H ₅	B-I-S
B-II-Se	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	269	10 050	B 3	14 400	281	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	B-II-S



Ryc. 4. Widma w nadfiolecie związków:
IVa-Se (1), IVa-S- (2)
Ultraviolet spectra of compounds: IVa-
-Se (1), IVa-S (2)

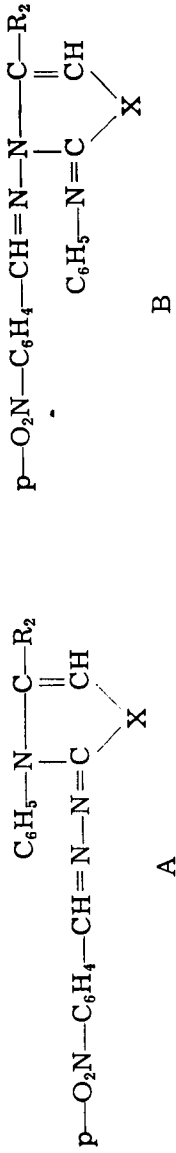


Ryc. 5. Widma w nadfiolecie związków:
IVb-Se (1), IVb-S (2)
Ultraviolet spectra of compounds: IVb-
-Se (1), IVb-S (2)



Ryc. 6. Widma w nadfiolecie związków:
IIIa-Se (1), IIIa-S (2), IIIb-Se (3),
IIIb-S (4)
Ultraviolet spectra of compounds:
III-Se (1), IIIa-S (2), IIIb-Se (3), IIIb-S
(4)

Tabela 2



związek	X=Se		X=S		R ₂	związek
	R ₂	λ-max	ε	Ryc.		
IVa-Se	CH ₃	252	13 750	A	4	240—260*
		282	15 360			271
		440	18 900			435
IVb-Se	C ₆ H ₅	285	21 970	A	5	280
		440	19 170			435
IIIa-Se	CH ₃	290	18 340	B	6	285
		410	11 840			410
IIIb-Se	C ₆ H ₅	286	22 000	B	6	290
		405	9 675			410

* W obszarze tym występuje słabe przegięcie.

λ -max (269 nm) i różnią się jedynie wielkością absorpcji. W przeciwieństwie do par analogów siarkowych i selenowych typu A zamiana atomu S w pierścieniu azolu na atom Se powoduje wyraźne przesunięcie hipsokromowe.

2. Pochodne p-nitro-benzylidenowe (tab. 2, ryc. 4—6).

Analogi siarkowe i selenowe typu A i B dają również parami bardzo podobne widma. Każde z nich zawiera dwa pasma. Jedno w obszarze 282—290 nm — drugie, zróżnicowane zależnie od struktury:

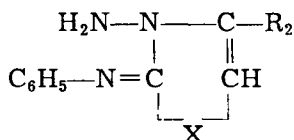
dla połączeń A — 440 nm;

dla połączeń B — 405—410 nm.

W części długofalowej widma związku IVa—Se pojawia się dodatkowo pasmo o λ -max = 252 nm. W widmie analogu siarkowego (IVa-S) odpowiada mu występujące w tym obszarze (240—260 nm) słabo zaznaczone przegięcie. Różnice spowodowane przejściem od tiazolu do selenazolu są nieznaczne. Przesunięcie batochromowe występuje w przypadku obu pasm widm związków typu A. W widmie związku IIIa-Se pasmo pierwsze ulega również przesunięciu batochromowemu (do 290 nm), natomiast pasmo drugie pozostaje bez zmian (410 nm). Przesunięcie hipsokromowe obu pasm ma miejsce tylko w widmie związku IIIb-Se. W porównaniu z analogami siarkowymi w widmach izomerycznych połączeń selenowych A i B obserwuje się mniejsze przesunięcie batochromowe pierwszego pasma. Hipsokromowe przesunięcie drugiego pasma jest równie duże jak w widmach połączeń tiazolowych.

3. Selenazoliny (tab. 3, ryc. 7).

Tabela 3

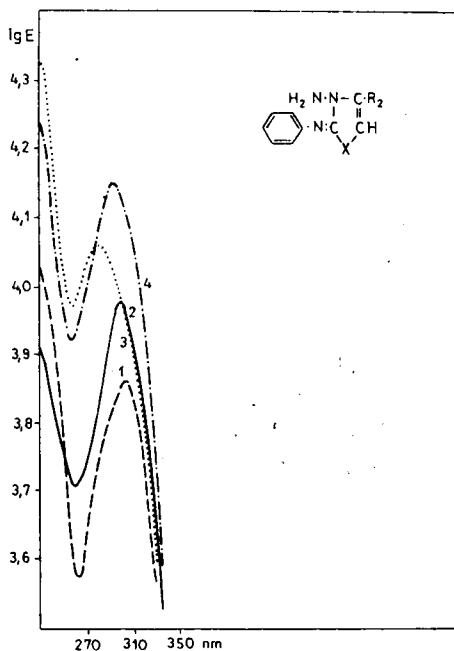


związek	X=Se				X=S		
	R ₂	λ -max	ϵ	ϵ	λ -max	R ₂	związek
IIa-Se	CH ₃	304	7 300	9 550	300	CH ₃	IIa-S
IIb-Se	C ₆ H ₅	282	11 550	14 200	294	C ₆ H ₅	IIb-S

Widma wszystkich związków posiadają jedno pasmo w obszarze 282—304 nm. Wprowadzenie atomu Se do pierścienia powoduje nieznaczne przesunięcie batochromowe w przypadku pary analogów 4-metylowych (IIa-Se i IIa-S). W widmach analogów 4-fenylowych (IIb-Se i IIb-S) występuje wyraźne przesunięcie hipsokromowe pasma selenazoliny.

Spektroskopia w podczerwieni

Podobnie jak w przypadku widm w nadfiolecie brak jest w piśmiennictwie danych dotyczących przedmiotowych związków selenowych. Z analogów siarkowych oprócz wspomnianych już badań omawiających



Ryc. 7. Widma w nadfiolecie związków: IIa-Se (1), IIa-S (2), IIb-Se (3), IIb-S (4)

Ultraviolet spectra of compounds: IIa-Se (1), IIa-S (2), IIb- (3), IIb-S (4)

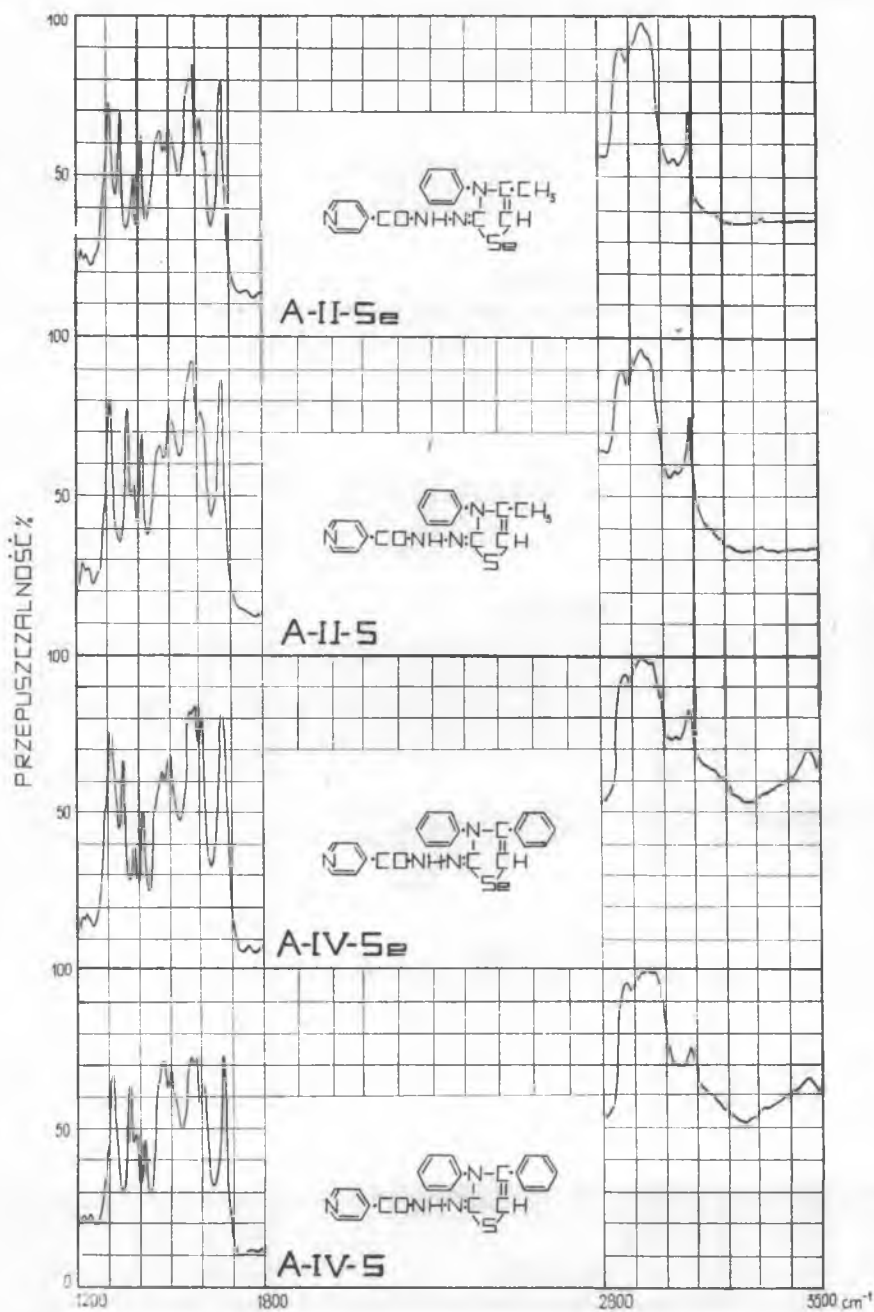
pochodne pirydoilowe A i B⁽²⁻⁵⁾ oraz pochodne 2-hydrazyno-4-metylo-tiazolu⁽¹⁾ należy wymienić pracę H ü n i g a⁽⁸⁾, w której podana jest zresztą tylko charakterystyka pasma grupy karbonylowej połączeń benzoilowych obu typów (A i B, X=S, R=R₁=C₆H₅, R₂=CH₃, C₆H₅) i M i j o v i c a⁽⁹⁾ — omawiającą widmo hydrazynu kwasu 2-hydrazyno-tiazolo-karbonylowego-4. Pomiary przeprowadzono przy pomocy spektrofotometru UR-10 firmy Carl Zeiss Jena stosując zawiesziny badanych związków w nujolu. Jako wzorców użyto odpowiednich analogów siarkowych badanych związków.

1. Pochodne izonikotynoilowe (tab. 4—6, ryc. 8, 9).

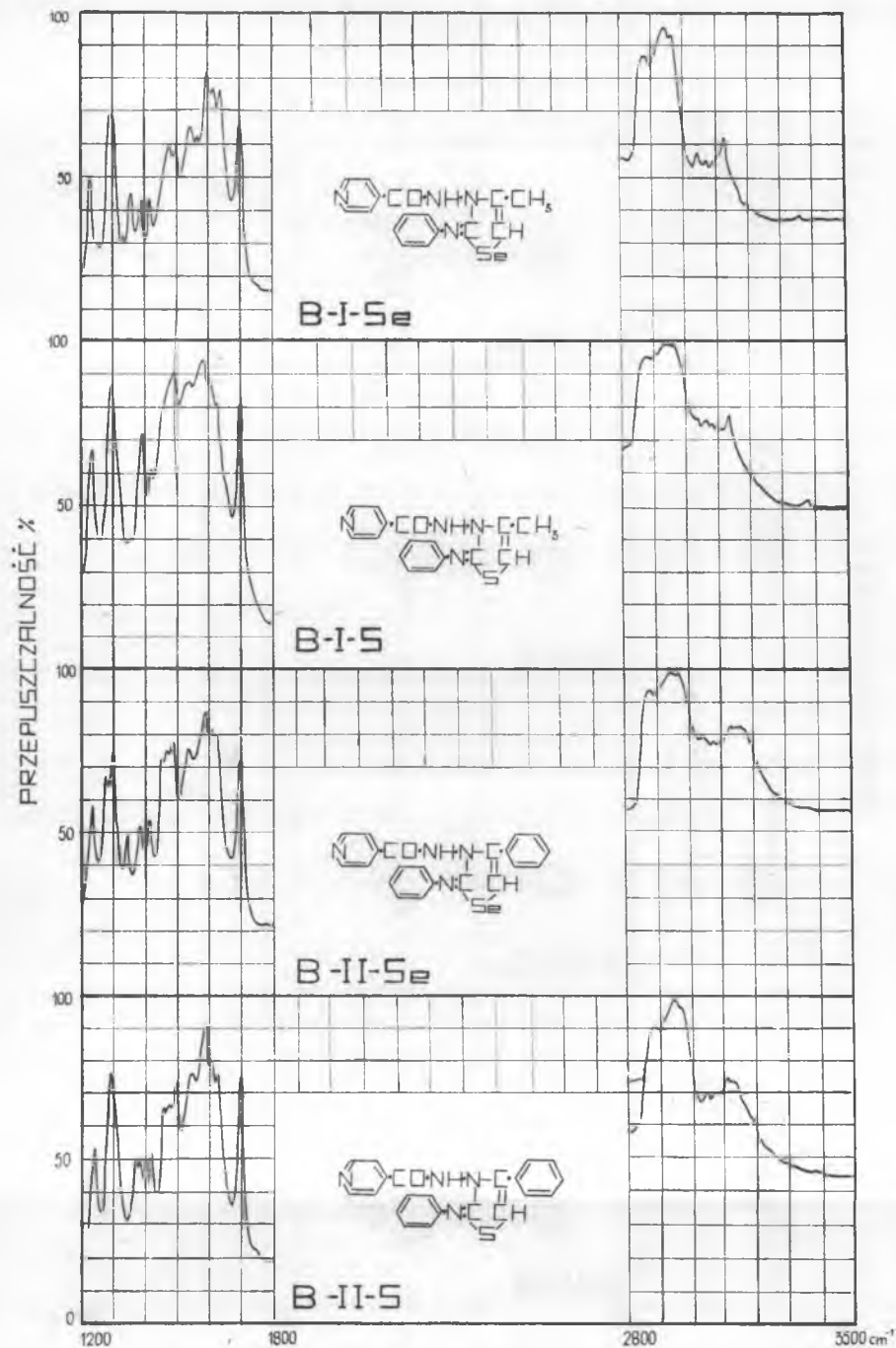
Przy pochodnych izonikotynoilowych za podstawę porównań wzięto przede wszystkim pasmo drgań walencyjnych grupy karbonylowej (pasmo amidowe I) w widmach połączeń A i B. Podobnie jak w przypadku analogów siarkowych przy selenazolowych połączeniach B obserwuje się przesunięcie tego pasma w kierunku mniejszych liczb falowych.

2. Pochodne p-nitro-benzylidenowe (tab. 7).

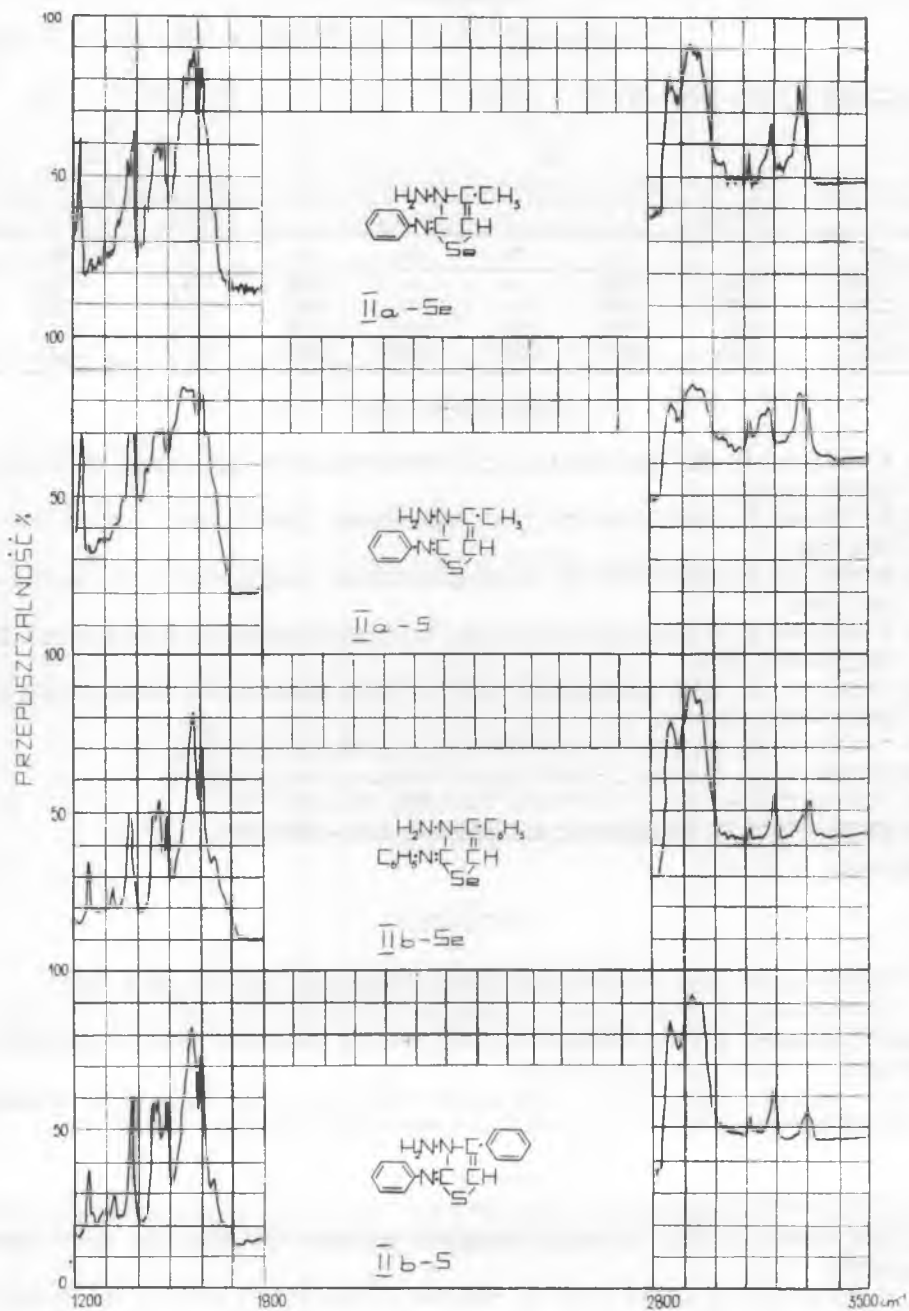
3. Selenazolini (tab. 8, ryc. 10).



Ryc. 8. Widma w podczerwieni związków: A-II-Se, A-II-S, A-IV-Se, A-IV-S
Infrared spectra of compounds: A-II-Se, A-II-S, A-IV-Se, A-IV-S



Ryc. 9. Widma w podczerwieni związków: B-I-Se, B-I-S, B-II-Se, B-II-S
 Infrared spectra of compounds: B-I-Se, B-I-S, B-II-Se, B-II-S



Ryc. 10. Widma w podczerwieni związków: IIa-Se, IIa-S, IIb-Se, IIb-S
Infrared spectra of compounds: IIa-Se, IIa-S, IIb-Se, IIb-S

Tabela 4

$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \quad \\ \text{N}=\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{X} \end{array} $		$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{N}-\text{C}-\text{R}_2 \\ \quad \\ \text{N}=\text{C} \quad \text{CH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{X} \end{array} $	
A		B	
X=Se		X=S	
R	R ₂	A	B
C ₂ H ₅	CH ₃	1675	—
C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	1665	—
C ₆ H ₅	CH ₃	1670	1699
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	1667	1700
			1696
			1668

PIŚMIENNICTWO

1. Avramovici S., Apachitei E., Zugravescu I.: Ann. Stiint. Univ. Jasi. **12**, 73—80, 1966.
2. Biliński S.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **13**, 183—202, 1968.
3. Biliński S.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **13**, 203—222, 1968.
4. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio D, **28**, 161—170, 1973.
5. Biliński S., Bielak L.: Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio D, **28**, 171—187, 1973.
6. Biliński S., Urban T.: Acta Polon. Pharm. **32**, 159—164, 1975.
7. Biliński S., Urban T.: Acta Polon. Pharm. — praca w druku.
8. Hünig S., Lampe W.: J. Prakt. Chem. **280**, 264—278, 1959.
9. Mijovic M. P., Walker J.: J. Chem. Soc. 3381—3395, 1961.

Otrzymano 28 II 1976.

РЕЗЮМЕ

Представлено результаты спектрофотометрического анализа (ИФ, ИК):

а) Соединений, полученных в реакции 4-R-селеносемикарбазида изоникотиновой кислоты с хлорацетоном (A-I-Se, A-II-Se, B-I-Se) и омега-хлорацетофеноном (A-III-Se, A-IV-Se, B-II-Se);

б) продуктов щелочного и кислотного гидролиза этих соединений (IIa-Se и IIb-Se) и их п-нитро-бензилиденовых производных (IIIa-Se и IIIb-Se).

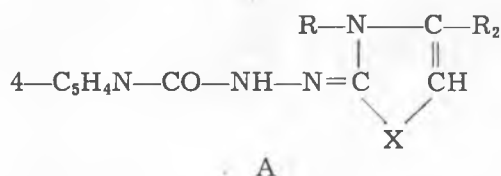
SUMMARY

The results of the spectrophotometrical analysis (UV and IR) have been presented.

a) Compounds obtained from the reaction of isonicotinic acid 4-R-selenosemi-carbazides with chloroacetone (A-I-Se, A-II-Se and B-I-Se) and omega-chloro-acetophenone (A-III-Se, A-IV-Se and B-II-Se).

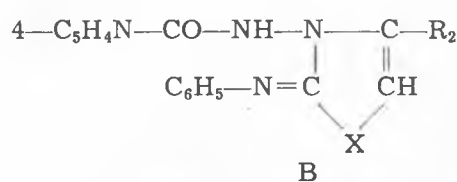
b) The products of acid and alkaline hydrolysis of these compounds (IIa-Se and IIb-Se) and their p-nitro-benzylidene derivatives (IIIa-Se and IIIb-Se).

Tabela 5



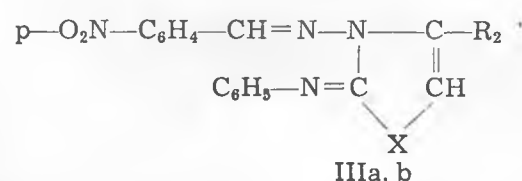
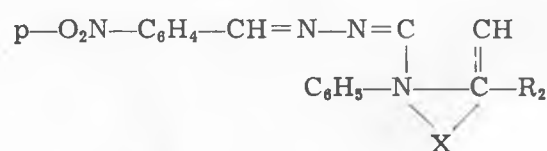
Związek	R	R ₂	X	Pasma w cm ⁻¹																					
A-I-Se	C ₂ H ₅	CH ₃	Se	1305		1335			1400	1420	1450	1495	1520		1560		1613	1675		3095	3122				
A-I-S	CH ₃	CH ₃	S	1310		1330	1342	1365		1415	1430	1495	1540	1555	1575		1615	1665		3075	3098	3180	3205		3310
A-III-Se	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	Se	1298	1315	1325	1340			1420	1450	1495	1525		1560	1595	1610	1665		3060	3095				3270
A-III-S	CH ₃	C ₆ H ₅	S	1310			1343	1365		1420	1445	1495	1540		1560	1595	1610	1660	3053	3075	3100				3245
A-II-Se	C ₆ H ₅	CH ₃	Se	1310				1350		1413		1500			1575		1605	1667	3045		3095				
A-II-S	C ₆ H ₅	CH ₃	S	1310				1366		1413		1500			1575		1605	1670	3045		3095				
A-IV-Se	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Se	1310				1350		1412		1500			1560	1580		1605	1670		3080				3470
A-IV-S	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	S	1310				1366		1412		1500			1562	1580		1605	1668		3080				3465

Tabela 6



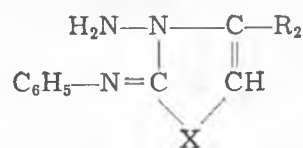
Związek	R ₂	X	Pasma w cm ⁻¹																					
B-I-Se		Se	1290	1330		1355	1415			1495		1540	1595		1615	1635		1696	3040		3065	3125		
B-I-S	CH ₃	S	1295							1420		1535	1585		1610	1625		1700	3040		3065	3135		
B-II-Se		Se	1300			1350	1415	1455	1495		1540	1590		1615				1700	3040		3070	3125		
B-II-S	C ₆ H ₅	S	1290			1370	1415	1455	1495		1540	1585		1605	1625			1696	3040		3060	3105		

Tabela 7



Związek	R ₂	X	Pasma w cm ⁻¹																						
IVa-Se		Se	1305		1345	1362	1415	1465							1590		1620		1675					3110	3140
IVa-S	CH ₃	S	1303		1345	1375	1415	1465							1590	1605			1665					3110	3140
IVb-Se		Se	1305		1340	1360	1410	1458		1520	1570	1590	1603						1665		3070			3105	
IVb-S	C ₆ H ₅	S			1340	1375	1412			1518	1570	1590	1605						1665		3070			3110	
IIIa-Se		Se	1310		1345		1410			1493	1525	1575		1600	1610		1645								3125
IIIa-S	CH ₃	S	1315	1330	1345		1415			1495	1526	1575		1600	1613		1645	1665							3130
IIIb-Se		Se			1345			1455	1495	1523	1570	1595		1610		1625		3040	3070	3080				3115	
IIIb-S	C ₆ H ₅	S			1345			1455	1495	1523	1570	1595		1610		1626		3040	3070					3115	

Tabela 8



Związek	R ₂	X	Pasma w cm ⁻¹																						
IIa-Se		Se		1390	1430	1490	1560	1580	1590	1615	1655	3035	3070	3090	3120	3195	3285		3310						
IIa-S	CH ₃	S		1390	1435	1490	1552		1585	1610	1630	3030	3060	3080	3120	3160	3180	3280	3310						
IIb-Se		Se	1325		1453	1500			1575		1605	1645	3030	3060	3080	3116	3195		3280	3310					
IIb-S	C ₆ H ₅	S	1325		1450	1495			1575		1607	1650	3035	3060	3080	3120	3190		3280	3310					