

розчиняли в 10 мл діетилового етеру; кристали, що утворилися, відфільтровували, промивали 2—3 мл діетилового етеру. Кристалізували з ізопропанолу. Вихід 40 %.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що алкилювання 2-(4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)ацетонітрилов приводить до послідовальному утворенню 2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідрохіназолініл)ацетонітрилов, 2-метил-2-(3-метил-4-оксо-3,4-дигідро-2-хіназолініл)пропанітрилов, 2-бензил-2-[4-(бензілокси)-2-хіназолініл]-3-фенілпропанітрилов.

SUMMARY. It was shown that alkylation of 2-(4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)acetonitriles results in formation of the 2-(3-methyl-4-oxo-3,4-dihydroquinazolinyl)acetonitriles, 2-methyl-2-(3-methyl-4-oxo-3,4-dihydro-2-quinazolinyl)propanenitriles, 2-benzyl-2-[4-(benzyloxy)-2-quinazolinyl]-3-phenylpropanenitriles.

1. *Ger. Offen. 2103116 (Cl C 07d)*, 05 Aug 1971, *Japan Appl. 23 Jan 1970* // Chem. Abstr. -1971. -**75**, 98588.
2. *Japan 7533076 (Cl C 07D, C 09B)*, 27 Oct 1975, *Appl. 70114518*, 19 Dec 1970 // Ibid. -1976. -**85**, 46733.

3. *Baker B., Query M., Kadish A., Williams J.* // J. Org. Chem. -1952. -**17**. -P. 35—51.
4. *Georgescu F., Georgescu E.I., Caproiu M.T., Draghici C.* // Rev. Roum. Chim. -1999 (Pub. 2000). -**44**, № 4. -P. 341—350.
5. *Usifoh C.O., Scriba G.* // Arch. Pharm. -2000. -**333**. -P. 261—268.
6. *Wippich P., Gutschow M., Leistner S.* // Synthesis. -2000. -№ 5. -P. 714—720.
7. *Jain K.K., Rout S.P., Pujari H.K.* // Indian. J. Chem. -1990. -**29**. -P. 379—381.
8. *Gakhar H.K., Kiran S., Gupta S.* // J. Indian Chem. Soc. -1982. -**59**. -P. 666—668.
9. *Reisch J., Iding M., Usifoh C.O.* // J. Heterocycl. Chem. -1993. -**30**. -P. 1117—1120.
10. *Аширматов М.А., Ураков Б.А., Шахидоятов Х.М.* // Химия гетероцикл. соединений. -1996. -№ 6. -С. 821—825.
11. *Fantin G., Fogagnolo M., Medici A., Pedrini P.* // J. Org. Chem. -1993. -**58**, № 3. -P. 741—743.
12. *Essawy A., El-Hashash M.A., Mohamed M.M.* // Indian J. Chem. Sect. B. -1980. -**19B**, № 8. -P. 663—666.
13. *Петюнин П.А., Безуглый П.А.* // Химия гетероцикл. соединений. -1970. -№ 7. -С. 954—958.
14. *Воловенко Ю.М., Хиля О.В., Воловенко Т.А., Шокол Т.В.* // Там же. -2002. -№ 3. -С. 350—359.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 03.10.2005

УДК 541.67+547.398+539.193

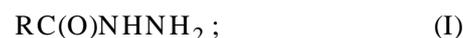
Т.М. Пехтерева, Ю.И. Смирнов, Л.М. Капкан, А.Ю. Червинский, О.А.Горкуненко, С.П. Зимцев, Н.И. Коротких

ВЛИЯНИЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ВТОРОГО АТОМА АЗОТА ГИДРАЗИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ЦИС/ТРАНС-КОНФОРМАЦИОННОЕ РАВНОВЕСИЕ

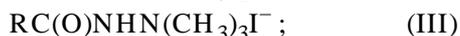
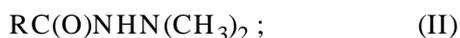
Методом ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии изучены структурные особенности соединений общей формулы $\text{RC(O)N(1)HN(2)R}'_2$, где R — арил, алкил; R' — H, CH_3 , а также солей $\text{RC(O)NHN}^+(\text{CH}_3)_3\text{I}^-$ в среде диметилсульфоксида. Определено влияние заместителей R, R' и растворителя на цис/транс-конформационное равновесие в этих соединениях. Полученные спектральные данные сопоставлены с квантово-химическими расчетами структуры производных бензгидразида, N,N-диметилбензгидразида, триметилбензоилгидразиний иодида, выполненных методом MNDO при помощи программы MOPAC 6.0.

Ранее [1, 2] нам удалось показать, что в орто-производных бензгидразида с акцепторными заместителями у второго атома азота наблюдается незначительное смещение цис/транс-конформационного равновесия в сторону цис-конформации. До этих работ вопрос о том, в какой конформации (цис- или транс-) в растворе присутствуют производные бензгидразида, не был решен. Не было выяснено также, как влияют донорные заместители у N(2) и их количество на это равновесие.

В настоящей работе мы, используя ^1H - и ^{13}C ЯМР-спектроскопию и методы компьютерного моделирования, попытались определить влияние алкилирования второго атома азота в молекуле бензгидразида, природы заместителя в ароматическом кольце, а также природы алифатического радикала (R) на цис/транс-конформационное равновесие в ряду соединений (R — арил, алкил):



© Т.М. Пехтерева, Ю.И. Смирнов, Л.М. Капкан, А.Ю. Червинский, О.А.Горкуненко, С.П. Зимцев, Н.И. Коротких, 2006



Пара-производные бензгидразида (БГ) (R — арил, структура I) существуют в растворе ДМСО- d_6 в виде транс-конформера [3]. Введение двух метильных групп в N(2)-положение бензгидразида (структура II, табл. 1) приводит к тому, что в *n*-CH₃O производном диметилбензгидразида (ДМБГ) наблюдается 2 % цис-формы (отнесение сигналов к цис-конформации выполнено на основании критериев, приведенных в работах [4, 5]). С увеличением электрооакцепторности заместителя в ароматическом кольце (*n*-Br, *n*-NO₂) содержание цис-конформера увеличивается до 11 % (табл. 1, № 3, 4). При увеличении длины алкиль-

ного заместителя у этого атома азота (табл. 1, примечание) содержание цис-формы остается прежним (в растворе CDCl₃ 7 %). Только введение орто-заместителя в ароматическое кольцо ДМБГ приводит к резкому смещению цис/транс равновесия в сторону цис-формы (для *o*-Cl производного 37 %, табл. 1, № 5). Такое же увеличение содержания цис-формы, приближающееся к равнозаселенному, получено при замене ароматического кольца на арилалкильную группу (табл. 2, № 6–8). Максимальное значение (47 %) получено с введением в α-положение к карбонилу электрооакцепторной фенокси-группы (табл. 2, № 7).

Вклад анизотропного магнитного экранирования ароматических колец в химические сдвиги N(1)H-протонов (табл. 2, № 6, 8) аналогичен таковому в производных гидразида уксусной кислоты [6]. Введение каждого следующего ароматического кольца ведет к увеличению химического сдвига N(1)H на 0.3 м.д.

При увеличении объема алифатического заместителя у карбонильной группы (табл. 2, № 9–13) идет постепенное смещение цис/транс-равновесия к транс-конформеру, и в случае трет-бутильного заместителя R цис-конформер не наблюдается, что согласуется с литературными [4] и нашими [7] данными. Замена R — алкил у карбонильной группы на фениламино-группу (табл. 2, № 14) приводит к понижению барьера вращения вокруг связи C(4)–N(1) [8] за счет конкурентного сопряжения во фрагменте –NH–C(4)(O)–N(1)H–. В спектре ЯМР ¹H этого соединения мы наблюдаем один сигнал от N(1)H-протона. Один сигнал от N(1)H-протона наблюдается и в случае

Т а б л и ц а 1

ЯМР ¹H-спектральные данные ряда диметилбензгидразидов RC₆H₄–C(O)NHN(CH₃)₂

№ соединения	R	Цис, %	δ _{NH} , м.д.		δ _{N(CH₃)₂} , м.д.	
			транс	цис	транс	цис
1	<i>n</i> -CH ₃ O	2	9.28 с	8.52 с	2.59 с	—
2	H	4	9.37 с	8.64 с	2.57 с	—
		6*	6.96 с	6.28 с	2.73 с	2.58 с
3	<i>n</i> -Br	6**	9.53 с	8.82 с	2.60 с	—
4	<i>n</i> -NO ₂	11	9.75 с	9.10 с	2.61 с	2.45 с
5	<i>o</i> -Cl	37	9.33 с	9.08 с	2.55 с	2.40 с

* Растворитель — CDCl₃; ** в C₆H₅C(O)NHN(C₁₂H₂₅)₂ содержание цис-формы 7 % (растворитель — CDCl₃).

Т а б л и ц а 2

ЯМР ¹H-спектральные данные диметилгидразидов карбоновых кислот общей формулы RC(O)NHN(CH₃)₂

№ соединения	R	Цис, %	δ _{NH} , м.д.		δ _{C(O)CH₂} или δ _{C(O)CH} , м.д.		δ _{N(CH₃)₂} , м.д.	
			транс	цис	транс	цис	транс	цис
6	C ₆ H ₅ CH ₂	40	9.03 с	8.37 с	3.27 с	3.67 с	2.46 с	2.42 с
7	C ₆ H ₅ OCH ₂	47	9.09 с	8.67 с	4.40 с	4.82 с	2.49 с	2.51 с
8	(C ₆ H ₅) ₂ CH	37	9.30 с	8.59 с	4.76 с	5.75 с	2.46 с	2.32 с
9	Циклогексен-2	32	8.75 с	8.22 с	δ _{CH=CH} =5.64 с	—	2.44 с	2.46 с
10	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₂	29	8.70 с	8.17 с	1.91 м	2.30 м	2.44 с	2.44 с
11	CH ₃ CH ₂ CH ₂	29	8.77 с	8.16 с	1.90 м	2.28 м	2.44 с	2.42 с
12	(CH ₃) ₂ CH	24	8.70 с	8.12 с	2.21 м	3.06 м	2.45 с	2.47 с
13	(CH ₃) ₃ C	—	8.36 с	—	—	—	2.43 с	—
14	C ₆ H ₅ NH	—	7.46 с		—	—	2.51 с	
			δ _{NHPh} =7.56 с					

исчерпывающего алкилирования атома азота N(2) в триметилбензоилгидразиний иодидах (ТМБГИ, структура III). Мы полагаем, что соли в растворе ДМСО-*d*₆ находятся в транс-форме. Доказательство этого утверждения приведено ниже.

Квантово-химические расчеты структуры БГ, выполненные методом MNDO при помощи программы MORAC 6.0 [9] (данные расчетов приведены в табл. 3, 4), показывают, что фрагмент C₆H₅-C(4)(O)-N(1)H- не плоский, ароматическое кольцо ортогонально амидной плоскости. Валентные углы $\Phi_{C(4)N(1)H}$ соответствуют *sp*²-гибридному состоянию атомных орбиталей (АО) N(1) атома азота. Второй атом азота имеет тетраэдрическое строение (валентные углы $\Phi_{N(1)N(2)R}$ близки к 109°), следовательно, гибридное состояние АО атома азота N(2) близко к *sp*³. Сильная электроноакцепторная NO₂-группа в пара-положении ароматического кольца (табл. 3, 4) уменьшает электронную плотность на карбонильном кислороде и амидном азоте. Связь C(4)-N(1) становится короче, увеличивается ее порядок. Расчетные значения полной энергии, полученные полуэмпирическим методом, для всех производных БГ в транс-форме имеют более глубокий

минимум по сравнению с цис-формой.

По данным расчета MNDO в молекуле ДМБГ в транс-конформере валентные углы $\Phi_{N(1)N(2)CH_3}$ (115.2°, 115.2°) соответствуют уплощенному тетраэдру (табл. 3). С учетом расчетных значений валентных углов гибридизация второго атома азота близка к *sp*²-*sp*³. В цис-конформере (табл. 4) валентные углы у второго атома азота ближе к соответствующим значениям в БГ. Суммарный порядок амидной связи при переходе от R = H к NO₂ в случае и транс-, и цис-конформации возрастает. Спектрально мы наблюдаем некоторое смещение конформационного равновесия в сторону цис-формы (табл. 1, № 1-4). По мере роста электроноакцепторных свойств заместителя в ароматическом кольце NH-протон становится более кислым и его взаимодействие с растворителем по типу водородной связи усиливается. В цис-конформере этот процесс идет быстрее. Это приводит к уменьшению разности энтальпий образования водородных связей NH-протонов в транс- и цис-конформерах с растворителем, и, как следствие, росту содержания последнего (по данным работы [10], прочность образования водородной связи бензамидного NH (транс) протона с ДМСО

Т а б л и ц а 3

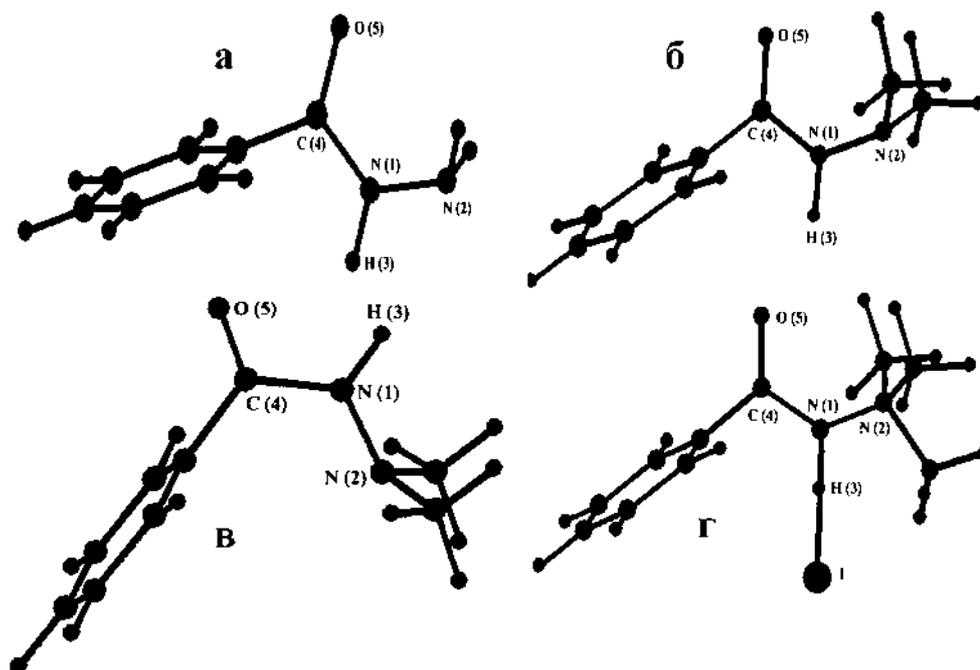
Расчет структуры транс-конформера производных БГ и ДМБГ, выполненный методом MNDO (программа MORAC 6.0 [9])

Геометрия, электронное строение и общая энергия молекул	RC ₆ H ₄ C(O)NHN(R') ₂					
	R (R' = H)			R (R' = CH ₃)		
	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂
-E, эВ	1743.742	2077.274	2577.213	2055.934	2389.467	2889.418
<i>l</i> _{N(1)-N(2)} , Å	1.371	1.370	1.371	1.366	1.366	1.367
<i>p</i> _{N(1)-N(2)}	0.977	0.978	0.976	0.955	0.955	0.954
<i>l</i> _{C(4)-N(1)} , Å	1.409	1.409	1.406	1.410	1.409	1.407
<i>p</i> _{C(4)-N(1)}	1.010	1.012	1.020	1.005	1.009	1.016
<i>l</i> _{C(O)-C(Ar)} , Å	1.502	1.504	1.505	1.505	1.506	1.508
<i>p</i> _{C(O)-C(Ar)}	0.913	0.912	0.909	0.909	0.908	0.904
<i>l</i> _{N-H} , Å	1.008	1.009	1.008	1.010	1.010	1.010
<i>p</i> _{N-H}	0.904	0.904	0.903	0.904	0.904	0.903
$\Phi_{C(4)N(1)H(3)}$, град.	119.6	119.3	119.8	118.3	118.3	118.4
$\Phi_{N(1)N(2)R}$, град.	109.8	109.9	109.8	115.2	115.2	115.2
$\theta_{H(3)N(1)N(2)R}$, град.	124.9	117.0	123.8	113.1	110.2	110.9
$\theta_{C(4)O(5)N(1)H(3)}$, град.	178.2	-173.7	179.4	178.4	-179.3	-179.9
<i>q</i> _{N(1)} , <i>e</i>	-0.370	-0.363	-0.365	-0.327	-0.325	-0.322
<i>q</i> _{N(2)} , <i>e</i>	-0.083	-0.085	-0.081	-0.249	-0.247	-0.246
<i>q</i> _{H(3)} , <i>e</i>	0.210	0.209	0.213	0.200	0.201	0.203
<i>q</i> _{C(4)} , <i>e</i>	0.395	0.388	0.386	0.396	0.393	0.387
<i>q</i> _{O(5)} , <i>e</i>	0.359	0.353	0.346	0.353	0.349	0.341

Т а б л и ц а 4

Расчет структуры цис-конформера производных БГ и ДМБГ, выполненный методом MNDO
(программа МОРАС 6.0 [9])

Геометрия, электронное строение и общая энергия молекул	RC ₆ H ₄ C(O)NHNHNR' ₂					
	R (R' = H)			R (R' = CH ₃)		
	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂	H	<i>n</i> -Br	<i>n</i> -NO ₂
-E, эВ	1743.679	2077.234	2577.104	2055.960	2389.532	2889.484
<i>l</i> _{N(1)-N(2)} , Å	1.371	1.372	1.369	1.367	1.371	1.368
<i>P</i> _{N(1)-N(2)}	0.985	0.986	0.982	0.960	0.962	0.959
<i>l</i> _{C(4)-N(1)} , Å	1.418	1.421	1.411	1.413	1.420	1.410
<i>P</i> _{C(4)-N(1)}	0.989	0.988	1.003	1.001	0.995	1.012
<i>l</i> _{C(O)-C(Ar)} , Å	1.501	1.502	1.504	1.502	1.502	1.504
<i>P</i> _{C(O)-C(Ar)}	0.918	0.917	0.913	0.917	0.916	0.913
<i>l</i> _{N-H} , Å	1.013	1.013	1.012	1.013	1.016	1.013
<i>P</i> _{N-H}	0.901	0.904	0.894	0.892	0.900	0.891
Φ _{C(4)N(1)H(3)} , град.	118.0	117.1	119.0	118.7	116.8	118.7
Φ _{N(1)N(2)R} , град.	108.8	108.8	108.9	112.9	113.0	112.9
θ _{H(3)N(1)N(2)R} , град.	-40.5	-34.0	-51.1	65.3	47.5	69.5
θ _{C(4)O(5)N(1)H(3)} , град.	-9.2	-11.8	-3.6	0.1	11.0	-2.9
<i>q</i> _{N(1)} , <i>e</i>	-0.364	-0.351	-0.372	-0.344	-0.314	-0.337
<i>q</i> _{N(2)} , <i>e</i>	-0.087	-0.096	-0.087	-0.222	-0.238	-0.228
<i>q</i> _{H(3)} , <i>e</i>	0.177	0.175	0.191	0.184	0.175	0.190
<i>q</i> _{C(4)} , <i>e</i>	0.419	0.410	0.417	0.423	0.405	0.413
<i>q</i> _{O(5)} , <i>e</i>	0.353	0.345	0.343	0.362	0.349	0.349



Геометрия молекул, полученная с помощью расчетов: бензгидразид (транс-форма) (а); диметилбензгидразид (транс-форма) (б); диметилбензгидразид (цис-форма) (в); триметилбензоилгидразиний йодид (транс-форма) (г).

Т а б л и ц а 5

Химические сдвиги NH и N⁺(CH₃)₃ протонов в триметилбензоилгидразиний иодидах общей формулы RC(O)NHN(CH₃)₃I

№ соединения	R	δ _{NH}	δ _{N⁺(CH₃)₃}
		м.д.	
15	<i>n</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	11.53 с	3.71 с
16	C ₆ H ₅	11.78 с	3.75 с
17	<i>n</i> -BrC ₆ H ₄	11.84 с	3.78 с
18	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	12.18 с	3.80
19	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄	12.40 с	3.75 с
20	C ₆ H ₅ CH ₂	11.79 с	3.62 с
21	C ₆ H ₅ OCH ₂	11.89 с	3.66 с
22	(C ₆ H ₅) ₂ CH	12.20 с	3.64 с

на 0.7 ккал/моль больше, чем NH (цис) протона. Для ДМБГ, по нашим данным, эта разница составляет 0.25 ккал/моль).

Расчет структуры молекул БГ и ДМБГ показал, что в БГ и ДМБГ (транс-конформер) общим является поворот N(2)R'₂-группы в сторону карбонила (рисунок, а, б). В цис-конформерах этих соединений N(2)R'₂-группа направлена в сторону ароматического фрагмента (рисунок, в).

Введение третьей метильной группы к N(2)-атому азота приводит к появлению положительного заряда на втором атоме азота ($q_{N(1)} = -0.431 e$; $q_{N(2)} = 0.044 e$), валентные углы φ_{N(1)N(2)CH₃} уменьшаются, становятся ближе к тетраэдрическим, связи N–N и N–H разрыхляются и стремятся к разрыву. При расчете струк-

туры соли понадобилось зафиксировать длины этих связей (рисунок, з). Расчет показал, что анион иода располагается рядом с NH-группой в молекуле соли. Это позволяет утверждать, что транс-форма стабилизирована водородной связью аниона иода с NH-группой. Весьма показательно влияние *o*-хлор заместителя на химический сдвиг NH-протона в спектре ЯМР ¹H соли (табл. 5, № 19). Химический сдвиг NH-протона в этом соединении больше, чем в соединении с сильной электроноакцепторной *n*-NO₂-группой (табл. 5, № 18). Такое влияние может быть результатом полярного взаимодействия Cl^{δ-}...δ⁺H—(N)...I в транс-форме соли (табл. 5, № 19).

Представляет интерес проследить за изменением заряда на карбонильном углероде при переходе от БГ к ДМБГ и далее к ТМБГИ, сопоставив их химические сдвиги C(4) в спектре ЯМР ¹³C:

	БГ (транс)	ДМБГ (транс)	ТМБГИ (транс)
$q_{C(4)}, e$	+0.395	+0.396	+0.390
δ _{C(4)} , м.д.	165.80	164.15	165.72

Как величина заряда, так и значения химических сдвигов практически не зависят от природы заместителя R'.

Химические сдвиги ¹³C C(4) в цис-форме для *n*-NO₂ и *o*-Cl производных ДМБГ значительно смещены в слабое поле по сравнению с химическими сдвигами в соответствующих транс-конформерах (табл. 6, № 4 транс, цис; № 5 транс, цис), что согласуется с увеличением положительного заряда на C(4) атоме углерода в цис-конформациях (табл. 3, 4).

Т а б л и ц а 6

ЯМР ¹³C-спектральные данные ряда бензгидразидов и их солей (концентрация растворенного вещества 10 % мол.)

№ соединения	Формула	δ _{C(O)}	δ _{N(CH₃)₃}	δ _{Ag}	δ _{Ag^{четв}}
			м.д.		
23, транс	C ₆ H ₅ C(O)NHNH ₂	165,80	—	126–131	133,19
2, транс	C ₆ H ₅ C(O)NN(CH ₃) ₂	164,15	46,08	126–131	134,01
16, транс	C ₆ H ₅ C(O)NHN(CH ₃) ₃ I	165,72	56,46	127–133	134,01
24, транс	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ C(O)NHNH ₂	164,00	—	123–129	139,19; 149,16
4, транс	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	163,37	46,81	124–130	140,29; 149,55
4, цис	<i>n</i> -NO ₂ C ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	170,04	48,13	123–130	142,72; 148,48
25, транс	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHNH ₂	166,00	—	127–131	130,61; 135,68
5, транс	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	164,04	46,53	127–131	130,34; 136,01
5, цис	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₂	169,37	47,80	127–131	131,31; 137,67
19, транс	<i>o</i> -ClC ₆ H ₄ C(O)NHN(CH ₃) ₃ I	164,23	56,70	127–133	130,58; 132,70

Сопоставим корреляционные уравнения, связывающие изменения химических сдвигов NH-сигналов и σ -константы заместителей Гаммета [11]. Для производных БГ [3] получено уравнение:

$$\delta_{\text{NH}(Z)} = 9.59 + 0.66\sigma, \quad r=0.986, \quad n=6; \quad (1)$$

для производных ДМБГ (табл. 1):

$$\delta_{\text{NH}(Z)} = 9.40 + 0.46\sigma, \quad r=0.994, \quad n=4; \quad (2)$$

$$\delta_{\text{NH}(E)} = 8.67 + 0.57\sigma, \quad r=0.997, \quad n=4; \quad (3)$$

для производных ТМБГИ (табл. 3):

$$\delta_{\text{NH}(Z)} = 11.72 + 0.60, \quad r=0.989, \quad n=4. \quad (4)$$

Как видно из приведенных уравнений, электронная проводимость в производных БГ ближе к таковой в солях и цис-конформациях ДМБГ, чем в транс-конформациях ДМБГ. Для производных ДМБГ в транс-форме (уравнение (2)) значение ρ в 1.24 раза ниже по сравнению с цис-формой (уравнение (3)). Проведенные расчеты структуры ДМБГ показывают, что положительный заряд Н(3) увеличивается при переходе от R=H к NO₂, как в транс-, так и в цис-конформациях, но в цис-конформере такое увеличение в 2 раза выше. Следовательно, разные значения ρ для транс- и цис-конформеров в первую очередь определяются пространственным расположением структурных фрагментов относительно друг друга, а не взаимодействием с растворителем или изменением анизотропного магнитного экранирования карбонильной группой.

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что препятствий к существованию БГ в цис-форме нет, но в растворе ДМСО-*d*₆ стабилизирована растворителем транс-форма. В ДМБГ появляется цис-форма, существование которой в растворе ДМСО-*d*₆ вызвано как стерическими причинами, так и сольватационными эффектами. При введении третьей метильной группы к N(2) атому азота связь N(1)–N(2) ослабляется, молекула состоит как бы из амидной и аминной частей, которые при повышении температуры стремятся к разрыву. Транс-конформация соли ТМБГИ в растворе ДМСО-*d*₆ стабилизирована ионным взаимодействием NH^{δ+}...Г.

Все измерения химических сдвигов и интегральных интенсивностей сигналов проводились на спектрометре Gemini (200 МГц) фирмы Varian, записи спектров проводилась при 290 К, внутренний стандарт ТМС. Во всех случаях, кроме

особо оговоренных, в качестве растворителя использовали ДМСО-*d*₆, концентрация растворенного вещества составляла 1–3 % мол.. Гидразиды синтезированы по методике, приведенной в работе [4]. Температуры плавления соответствуют литературным данным.

РЕЗЮМЕ. Методом ЯМР ¹H та ¹³C спектроскопії вивчені особливості структури хімічних сполук загальної формули RC(O)N(1)HN(2)R'₂, де R — арил, алкіл; R' — H, CH₃, а також солей RC(O)NHN⁺(CH₃)₃I у середовищі диметилсульфоксиду. Визначено вплив замісників R, R' та розчинника на цис/транс-конформаційну рівновагу в цих сполуках. Отримані спектральні дані співставлені з квантово-хімічними розрахунками структури похідних бензгідразиду, N,N-диметилбензгідразиду, триметилбензоїлгідразиній йодиду, виконаних методом MNDO за допомогою програми MOPAC 6.0.

SUMMARY. By the methods of NMR spectroscopy ¹H and ¹³C the structural peculiarity of substances of general formula RC(O)N(1)HN(2)R'₂, where R is aryl, alkyl; R' — H, CH₃ and of salts RC(O)NHN⁺(CH₃)₃I⁻ in dimethylsulfoxide has been studied. The influence of substituents R, R' and of solvent to the cis/trans-conformation equilibrium in this substances has been defined. By the use of program MOPAC 6.0 the received spectral data has been compared with semiempirical MNDO calculation of structure for derivatives of benzhydrazide, N,N-dimethylbenzhydrazide, N,N-dimethylbenzoylhydrazinium iodide.

1. Червинский А.Ю., Капкан Л.М., Василенко О.М. та ін. // Доп. НАН України. -2003. -№ 3. -С.151—155.
2. Червинский А.Ю., Вдовиченко А.Н., Капкан Л.М. и др. // Укр. хим. журн. -2004. **70**, № 1. -С. 52—56.
3. Червинский А.Ю. Дис. ... канд. хим. наук. -Донецк, 1980.
4. Walter W., Reubke K. // Chem. Ber. -1970. -**107**, № 7. -S. 2197—2207.
5. Bouchet P., Elguero J., Jacquier G. // Bull. Soc. Chim. France. -1972. -№ 6. -P. 2264—2281.
6. Капкан Л.М., Красноцкий Е.К., Белобров В.М. и др. // Укр. хим. журн. -1975. -**41**, № 3. -С. 256—259.
7. Капкан Л.М., Пехтерева Т.М., Червинский А.Ю. и др. // Там же. -1989. -**55**, № 4. -С. 404—409.
8. Червинский А.Ю., Вдовиченко А.Н., Капкан Л.М. и др. // Сб. Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. -Киев: Наук. думка, 1992. -С. 51—59.
9. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. // J. Comput. Chem. -1993. -**14**. -P. 1347—1363.
10. Капкан Л.М., Галат В.Ф., Шокол В.А. и др. // Журн. общ. хим. -1981. -**51**, вып. 3, № 3. -С. 621—629.
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. -М.: Мир, 1976.