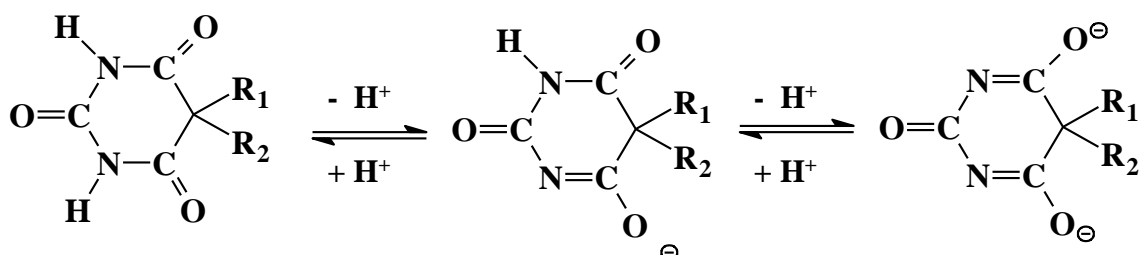


## ENOLE I IMIDY, SULFONAMIDY, KSANTYNY

### Wymagania w zakresie spektroskopii

#### ENOLE I IMIDY

##### Spektroskopia UV



w postaci niezjonizowanej  
(środowisko kwasowe np. 0,1 mol/l HCl)  
nie wykazuje maks. absorpcji >220 nm

w postaci monoanionu  
(w buforze boranowym pH 10)  
 $\lambda_{\max}$  238-241 nm

w postaci dianionu  
(w 0,2 mol/l NaOH)  
 $\lambda_{\max}$  252-255 nm

##### N-metylobarbiturany

są kwasami jednozasadowymi w pH i wyższym:  $\lambda_{\max}$  248 nm

##### Tiobarbiturany

w środowisku kwasowym:  $\lambda_{\max}$  240 i 285 nm, w pH 10  $\lambda_{\max}$  252 i 305 nm, w NaOH  $\lambda_{\max}$  305 nm

##### Spektroskopia IR

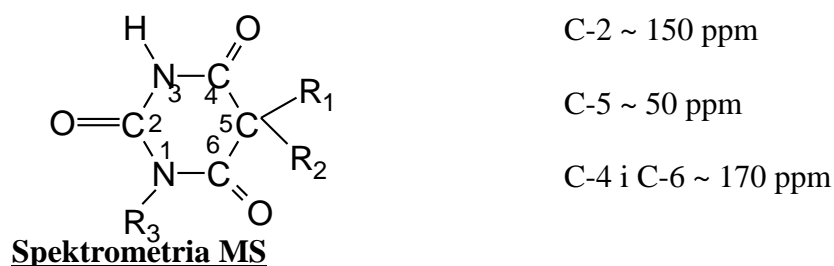
- $\nu$  N-H (grupa imidowa)      3300 – 3000  $\text{cm}^{-1}$
- $\nu$  C-O (amidowe I)            ~ 1770 i 1700  $\text{cm}^{-1}$  oraz 1650 i 1550  $\text{cm}^{-1}$  (w widmie soli sodowych)
- $\nu$  CN (amidowe III)            ~ 1300  $\text{cm}^{-1}$
- $\gamma$  N-H (amidowe V)            ~ 850  $\text{cm}^{-1}$

Ar fenobarbital, m-fenobarbital, fentyoina, prymidon	$\nu$ C=C	1650 – 1450 $\text{cm}^{-1}$
	$\nu$ C-H	3100 – 3000 $\text{cm}^{-1}$
	$\delta$ C-H	1200 – 950 $\text{cm}^{-1}$
	$\gamma$ C-H	poniżej 950 $\text{cm}^{-1}$
R barbital, tiopental	$\nu$ C-H	3000 – 2800 $\text{cm}^{-1}$

## Spektroskopia <sup>1</sup>H-NMR

Protony -NH- grupy imidowej	8,3 ppm	(singlet)
Protony od alkili R	0-5 ppm	
Protony od pierścienia	6-8 ppm	

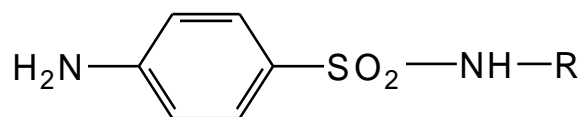
## Spektroskopia <sup>13</sup>C-NMR



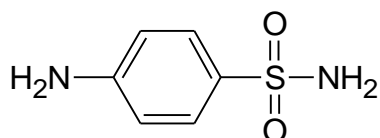
Enole i imidy	Jony rejestrowane	m/z	Komentarz
<b>Barbital</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny
	[M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>	M-56	Odszczepienie podstawników alkilowych
<b>Fenobarbital</b> <b>Metylofenobarbital</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny
	[M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	M-28	Odszczepienie podstawnika etylowego
<b>Tiopental</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny bardzo nietrwały
	[M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	M-28	Odszczepienie podstawnika etylowego
	[M-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> ] <sup>+</sup>	M-78	Odszczepienie reszty alkilowej
<b>Kwas askorbowy</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny
	[M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	M-60	
<b>Fenylbutazon</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny
	[M-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] <sup>+</sup>	M-77	Odszczepienie pierścienia aromatycznego
	[M-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> ] <sup>+</sup>	M-56	Odszczepienie C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>
<b>Prymidon</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny
	[M-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ] <sup>+</sup>	M-28	Odszczepienie podstawnika etylowego
<b>Tiamazol</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny

## SULFONAMIDY

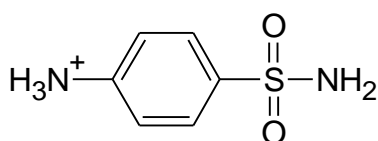
### Spektroskopia UV



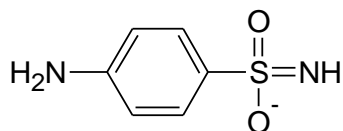
#### Sulfanilamid:



$\lambda_{\text{max}} = 258 \text{ nm}$       metanol



$\lambda_{\text{max}} = 218 \text{ nm}$       HCl



$\lambda_{\text{max}} = 252 \text{ nm}$       NaOH

Pochodne sulfanilamidu:      podstawnik R może być zawierać ugrupowanie chromoforowe  
 $\lambda_{\text{max}}$  w zakresie 220-310 nm  
 np. chromofor pirymidynowy 243 nm i 303 nm (0,1 mol/l HCl)

### Spektroskopia IR

Dla grupy sulfonamidowej:

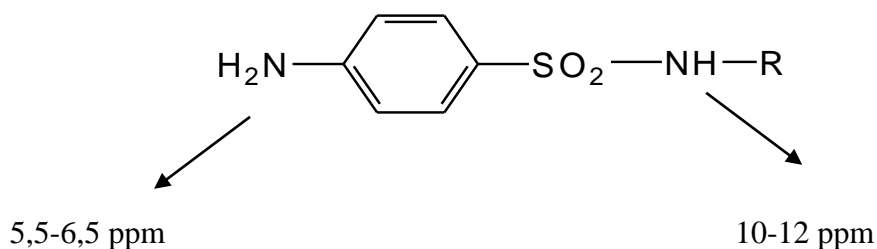
$\nu \text{ SO}_2$  asym      1370-1300  $\text{cm}^{-1}$

$\nu \text{ SO}_2$  sym      1180-1140  $\text{cm}^{-1}$

$\nu \text{ S-N}$       ~ 850  $\text{cm}^{-1}$

Ar-NH <sub>2</sub>	$\nu \text{ N-H}$	ok. 3400 $\text{cm}^{-1}$	asymetryczne
		ok. 3300 $\text{cm}^{-1}$	symetryczne
	2 x $\delta \text{ N-H}$	ok. 3200 $\text{cm}^{-1}$	nadton
	$\delta \text{ N-H}$	ok. 1600 $\text{cm}^{-1}$	
Ar	$\gamma \text{ N-H}$	poniżej 900 $\text{cm}^{-1}$	
	$\nu \text{ C=C}$	1650 – 1450 $\text{cm}^{-1}$	
	$\nu \text{ C-H}$	3100 – 3000 $\text{cm}^{-1}$	
	$\delta \text{ C-H}$	1200 – 950 $\text{cm}^{-1}$	
R	$\gamma \text{ C-H}$	poniżej 950 $\text{cm}^{-1}$	
	$\nu \text{ C-H}$	3000 – 2800 $\text{cm}^{-1}$	

## Spektroskopia $^1\text{H-NMR}$



**Komentarz:** sygnały protonów Ar-NH<sub>2</sub> i -SO<sub>2</sub>-NH-R są szerokie, o niskiej intensywności i nie zawsze obserwowane

Protony od alkili R                                      0-5 ppm  
 Protony od pierścienia                                  6-8 ppm

## Spektroskopia $^{13}\text{C-NMR}$

Ugrupowanie	Położenie
R	0 – 50 ppm
Ar	100 – 150 ppm
C=O	powyżej 160 ppm

## Spektrometria MS

Sulfonamidy	Jony rejestrowane	m/z	Komentarz
	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny, mała intensywność
	[M-SO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	M-64	Odszczepienie grupy SO <sub>2</sub>
	[M-HSO <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	M-65	Odszczepienie grupy HSO <sub>2</sub> dla sulfonamidów z pierścieniem 6-członowym
Ksantyny	Jony rejestrowane	m/z	Komentarz
<b>Teofilina</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny
	[M-H <sub>3</sub> C-HN=C=O] <sup>+</sup>	M-57	Rozerwanie pierścienia 6-członowego
<b>Teobromina</b>	[M] <sup>+</sup>	M = M.cz.	Jon molekularny
	[M-HN=C=O] <sup>+</sup>	M-43	Rozerwanie pierścienia 6-członowego

## Wymagania w zakresie spektroskopii cz. III

### UV

Ugrupowanie chromoforowe pochodne pirazol-3-onu	Pasma
fenyl, pirazol karbonyl	220-280 nm
Ugrupowanie chromoforowe pochodne benzodiazepiny	
fenyl pierścień azepiny	250-280 nm powyżej 300 nm
Ugrupowanie chromoforowe sole zasad heterocyklicznych	
fenyl pierścień chinoliny i izochinoliny	230 – 280 nm powyżej 300 nm
Auksochromy	Przesunięcia pasma podstawowego
R	o, m: +3 nm; p: +10 nm
OH, OR	o, m: +7 nm; p: +25 nm OH w pozycji orto względem C=O wpływa na absorpcję
NH <sub>2</sub>	o, m: +15 nm; p: +58 nm
NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	nie przesuwa pasma podstawowego

### IR

Sole amoniowe			
Ugrupowanie	Pasmo	Położenie	Komentarz
R-NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	ν NH	3200-2800 cm <sup>-1</sup>	sym i asym
		2700-2000 cm <sup>-1</sup>	nadtony i drgania kombinacyjne
	δ N-H asymetryczne symetryczne	1620-1570 cm <sup>-1</sup> 1550-1500 cm <sup>-1</sup>	
R-NH <sub>2</sub> <sup>+</sup> -R	ν NH	3000-2800 cm <sup>-1</sup>	sym i asym
		2700-2200 cm <sup>-1</sup>	nadtony i drgania kombinacyjne
	δ N-H	1620-1570 cm <sup>-1</sup>	
R-NH <sup>+</sup> -R <sub>2</sub>	ν NH	2700-2300 cm <sup>-1</sup>	nadtony i drgania kombinacyjne

## $^1\text{H-NMR}$

Ugrupowanie	Położenie
R	0 – 5 ppm
Ar	6 – 8 ppm
Ar-OH (fenole)	3 – 8 ppm
Ar-OH (kwasy)	5 – 10 ppm
R-OH	4 – 6 ppm
COOH	9,5 – 13 ppm
NH	0,5 – 6 ppm
CO-NH <sub>2</sub> ; CO-NH	5 – 9 ppm
CO-NH-CO	9 – 12 ppm
pierścień pirazolonu	0-5 ppm
pierścień azepiny	
CH	0-5 ppm
NH	11,30 ppm

## $^{13}\text{C-NMR}$

Ugrupowanie	Położenie
R	0 – 50 ppm
R (aminokwasy)	40 – 60 ppm
Ar	100 – 150 ppm
COOH (kwasy)	powyżej 160 ppm
COOH (estry)	powyżej 170 ppm
COOH (kwasy amidy)	powyżej 165 ppm
pierścień heterocykliczny	100-150 ppm

## Spektrometria MS

<b>Pochodne pirazonu</b>	<b>Jony rejestrowane</b>	<b>m/z</b>	<b>Komentarz</b>
	$[M]^+$	M = M.cz.	Jon molekularny, mała intensywność
rozerwanie pierścienia pirazonu	$[M-H_2C=N-C=CH-CHO]^+$ CH	M-96	Odszczepienie grupy $H_2C=N-C=CH-CHO]^+$ CH
	$[M-C_6H_5]^+$	M-77	Odszczepienie grupy $C_6H_5]^+$
	$[M-H_3C-N=CH-CH_3]^+$	M-56	Odszczepienie grupy $H_3C-N=CH-CH_3]^+$
<b>Benzodiazepiny</b>	<b>Jony rejestrowane</b>	<b>m/z</b>	<b>Komentarz</b>
	$[M]^+$	M = M.cz.	Jon molekularny
rozerwanie pierścienia azepiny	$[M-H]^+$	M-1	Odszczepienie protonu
	$[M-OH]^+$	M -17	Odszczepienie OH
	$[M-CHO]^+$	M -29	Odszczepienie CHO
	$[M-CO]^+$	M -28	Odszczepienie CO