

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЧЕВИНЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ С 2,6-ДИБРОМ-4- НИТРОФЕНОЛОМ

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

(Представлена научно-методическим семинаром химико-технологического факультета)

Реакции комплексообразования мочевины и ее алкил- и ацилпроизводных с нитрофенолами в различных растворителях представляет значительный интерес как в теоретическом отношении, так и с точки зрения запросов медицинской практики. Однако межмолекулярное взаимодействие этих групп соединений в настоящее время еще мало затронуто исследованием. Изучая комплексообразование мочевины и ее некоторых алкил- и ацилпроизводных, обладающих противосудорожным действием, мы выбрали для настоящего исследования следующий ряд соединений: мочевина, *N*-метил-, *N*-диметил-, *N*-бензил-, *N*₁-ацетил-, *N*-бензоил-, *N*-бромдиэтилацетил-, *N*₁*N*¹-метилбензоил-, *N*₁*N*¹-метилвалерил-, *N*₁*N*¹-метилизвалерил-, *N*₁*N*¹-метилбензоил-, *N*₁*N*¹-бензилацетил-, *N*₁*N*¹-бензилвалерил-, *N*₁*N*¹-бензилизвалерил-, *N*₁*N*¹-бензилбензоил-, мочевины.

В качестве второго компонента в реакциях межмолекулярного взаимодействия мы выбрали 2,6-дибром-4-нитрофенол, у которого наблюдаются наиболее значительные, постоянные и хорошо воспроизводимые изменения в электронных спектрах, вызванные межмолекулярным взаимодействием. Растворителем служил безводный метиловый спирт. Исследования проводили методом ультрафиолетовой спектроскопии.

Электронные спектры поглощения исследуемых систем были сняты на СФ-4А в области длин волн 220—440 *mμ*, причем во всех изученных системах были обнаружены изменения в спектрах: уменьшение оптической плотности коротковолновой полосы 2,6-дибром-4-нитрофенола (300 *mμ* и увеличение оптической плотности длинноволновой полосы (400 *mμ*, более чувствительной к межмолекулярным взаимодействиям (рис. 1).

Измерения констант устойчивости исследуемых систем проводили в области спектра 370—430 *mμ* при температуре 21—22°C. Мочевина и ее производные в указанной области спектра оптически прозрачны. В качестве примера в табл. 1 приведены данные для системы мочевины + 2,6-дибром-4-нитрофенол для $\lambda = 380 \text{ m}\mu$.

Константы устойчивости мочевины, *N*-метил-, *N*-диметил-, *N*-бензил-, *N*-бромдиэтилацетилмочевины были определены по методу Кетелье [1] графически и путем обработки методом наименьших квадратов [2, 3]. Графически прямолинейная зависимость функции $y = \frac{C \cdot L}{D - D_0}$ от

обратной концентрации донора $x = \frac{1}{CD}$ для нескольких длин волн (370, 380, 390 μm системы мочевины + 2,6 ДБНФ), помещенна на рис. 2, показывает, что образуется комплекс состава 1 : 1.

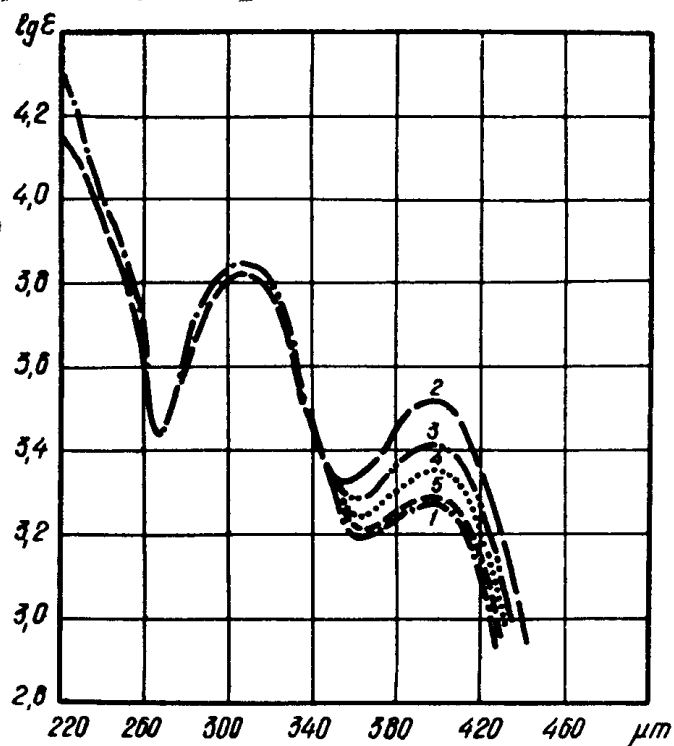


Рис. 1. Электронные спектры поглощения 2,6-дибром-4-нитрофенола (2,6 ДБНФ) + карбамиды: 1 — ДБНФ $C = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 2 — ДБНФ + мочевины $C = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, 3 — ДБНФ + N-метилмочевины $C = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, 4 — ДБНФ + N, N-диметилмочевины $C = 1 \cdot 10^{-1}$ моль/л, 5 — адалин + ДННФ $C = 5 \cdot 10^{-2}$. Растворитель — метанол

Таблица 1
Система мочевины + 2,6-дибром-4- нитрофенол в метаноле. $\lambda = 380 \mu\text{m}$ $CA = 1 \cdot 10^{-3}$ $l = 1 \text{ см}$

$CD \cdot 10^{-2}$ моль/л	D_0	$D - D_0$	$y = \frac{C_A \cdot l}{D - D_0}$	K (л/моль)
10	0,600	0,958	1,04	10,0
9	0,600	0,850	1,18	
8	0,600	0,790	1,27	
7	0,600	0,740	1,35	
6	0,600	0,710	1,41	
5	0,600	0,600	1,67	
4	0,600	0,520	1,92	
3	0,600	0,460	2,18	

Все данные обработаны статистически [2], представлены в табл. 2.

Анализ результатов, приведенных в табл. 2, показывает, что мочевины обладает большой комплексообразующей способностью, чем ее алкилпроизводные.

Результаты исследования электронных спектров ацилпроизводных мочевины и других амидов и диамидов с 2,6-дибром-4-нитрофенолом показывают, что ацилирование сильно снижает комплексообразующую способность амидов различного строения, поэтому рассчитать константы устойчивости ацилпроизводных мочевины не представляется возможным.

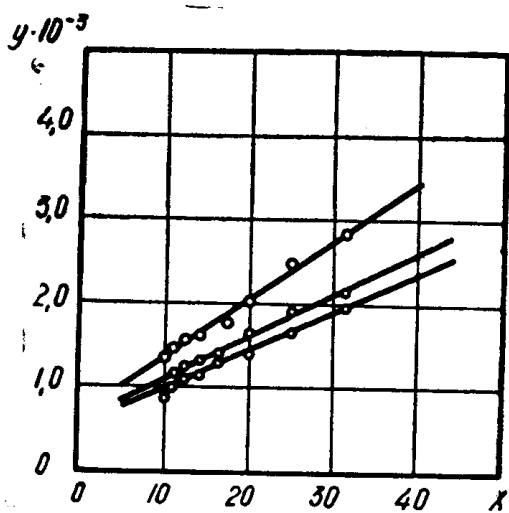


Рис. 2. Зависимость функции $y = \frac{C_A \cdot l}{D - D_0}$ от концентрации донора $x = 1/CD$ для системы мочевины + 2,6 ДБНФ в CH_3OH . C_d — конц мочевины; l — толщина поглощающего слоя; D — оптическая плотность системы; D_0 — оптическая плотность 2,6 ДБНФ

Таблица 2

Величины констант (л/моль) и доверительных интервалов

Мочевина	N-метил мочевины	N ₁ N-диметил мочевины	Адалины	Бензил мочевины
10,5±0,7	4,7±0,2	3,5±0,4	4,8±0,2	3,0
Состав 1:1	1:1	1:1	1:1	1:1

Выводы

1. Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие мочевины и ее N-алкил-, N-ацилпроизводных с 2,6 дибром-4-нитрофенолом. Во всех системах обнаружено межмолекулярное взаимодействие, состав образующихся комплексов 1:1.

2. Рассчитаны константы устойчивости реакций комплексообразования мочевины и ее N-алкилпроизводных, адалина с 2,6 дибром-4-нитрофенолом в метиловом спирте по методу Кетелье.

3. Показано, что константы устойчивости мочевины с 2,6 дибром-4-нитрофенолом (10 л/моль) больше, чем у ее N-алкил и N-диалкилпроизводных (соответственно 4,7 и 3,5 л/моль).

4. Установлено, что ацилирование мочевины значительно снижает комплексообразующую способность этих соединений по отношению к нитрофенолам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ногман. J. Rose and Russel S. Drago J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 6138.
2. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. 1964, М.—Л.
3. В. М. Вдовенко. Спектрофотометрические методы в химии комплексных соединений, 1964, М.—Л.