ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 233 1974

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И СТРОЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ МОЧЕВИНЫ

Л. Г. ТИГНИБИДИНА, А. Г. ПЕЧЕНКИН, В. Е. ЧИСТЯКОВ, М. М. КАГАНСКИЙ

(Представлена научно-методическим семинаром ХТФ)

Для выяснения зависимости противосудорожного действия производных мочевины от их строения нами получен и описан [1, 2] ряд соединений общей формулы R—NH—CO—NH_2.

В настоящей работе сняты и систематизированы ИК-спектры указанных соединений.

Эксперименты выполнены на спектрометре IR-10 с призмами из NaCl и LiF в области 700—1800 и 2700—3600 $см^{-1}$. Спектры чистых веществ сняты как в вазелиновом масле, так и в разбавленных растворах. Образцы приготовлены из расчета 30 *мг* на 4 капли масла. Растворы в бензоле и хлороформе взяты в диапазоне концентраций от 0,1—0,5 М, при температуре 25° С, толщина кюветы 0,62 *мм*.

Наши результаты совместно с данными других авторов представлены в табл. 1.

Обсуждение результатов

ИК-спектры поглощения и структуры мочевины и ее производных [3] аналогичны соответствующим характеристикам простых амидов [4].

Дэвисом и Хэллэмом [5] показано, что длина цепи алкильного радикала и его природа не влияют на положение и интенсивность полос поглощения NH_2, NH и C-O-групп первичных амидов. Мы установили, что подобная закономерность имеет место и для мочевины и ее производных типа $RNHCONH_2$, где R=Alk—CH—Alk (I), R=Ar—CH—Alk (II) и R=ArAlk—CH—ArAlk (III).

Нами сняты ИК-спектры двенадцати соединений типа (I), шести соединений типа (II) и шести соединений типа (III). Спектры этих типов соединений настолько подобны, что могут быть представлены обобщенными полосами поглощения в виде трех классов (табл. 1).

Область 3600—3000 $см^{-1}$. Стюартом [6] и Урбанским [7] полоса 3438±18 $см^{-1}$ (в нашем эксперименте 3426±16 для (I, II) и 3470±±10 для (III)) в мочевине связана с NH — асимметричными валентными колебаниями. Две другие полосы: 3343±20 и 3247±20 $см^{-1}$ (в нашем эксперименте 3334±15 (I), 3327±18 (II, III) и 3210±10 (I, II, III)) образованы симметричными волновыми колебаниями NH.

Из сопоставления приведенных результатов, полученных для мочевины и ее производных, следует, что введение в мочевину алкильных и арилалкильных радикалов вместо одного атома водорода смещает полосы νNH в низкочастотную область. Это можно объяснить усилением

Таблица 1

ИК — спектры поглощения R—NHCONH$_2$ в вазелиновом масле

R=Alк— — CH-Alк	Ar —CH—Alк	Ar Alк AlкA ∨ CH	R=H	Идентификация
3426±16	3426±16	3470±10	3438±18	$\nu_{as}NH_2$ [6, 7]
3334±15	3328±18	3327±15	3343±20	υ_sNH [6, 7]
3214±5	3210±10	3210±10	3247±20	υ_sNH [6, 7]
3100±0	3080±10	3080±10	—	
—	3030±0	3030±	—	υ_sCH бензола
—	—	1660±10	1685±5	υ(CO+NH) [10], υCO [12, 13]
1655±5	1655±5	—	1625±5	δNH [10, 12], δNH_2[6]
1603±7	1598±8	1605±4	1600±5	(CO+δNH) [10], δNH_2 [12]
1555±10	1560±10	1550±10		$\upsilon_{as}CH_2$ [3]
—	1490±5	1495±5	—	C-C бензола
1463±5	1460±5	1460±5	1466±4	υ(C—N) [10, 12], υ CN_2 [13]
1380±0	1380±0	1380±0	—	$\delta_s CH_3$
1330±10	1330±10	1330±10	—	γCO [13], γNH_2 [6]
—	1200±10	1260±10	—	δCH бензола
1170±10	1152±7	1140±5	1155±5	ρNH_2 [10, 12, 13]
1120±10	1030±0	1030±0	1055±5	ρNH_2 [12], γNH_2 [10]
—	—	—	1000±10	υ(C—N) [10, 12], υ CN_2 [13]
855±10	850±15	850±16	—	
780±0	757±8	770±20	785±5	νCO [13], νNH_2 [6]
720±0	—	—	—	
	700±0	700±0	—	δCH бензола

ассоциации соединений при введении в молекулу мочевины указанных заместителей. Введение же двух фенильных групп, соединенных между собой алкильной цепочкой (III), приводит к обратному явлению — затруднению ассоциации за счет первичных аминогрупп и смещению полосы поглощения в высокочастотную область на 40—50 *см*$^{-1}$ (3438±18 и 3470±10 *см*$^{-1}$). Следует отметить, что в некоторых случаях у соединений типа (III), таких как

$$(C_6H_5)_2CHCH_2\underset{\displaystyle NHCONH_2}{\underset{|}{C}}HC_6H_5 \quad \text{и} \quad C_6H_5CH_2CH_2\underset{\displaystyle NHCONH_2}{\underset{|}{C}}HC_6H_5,$$

νNH становятся абсолютно не ассоциированными и имеют значение 3505 см$^{-1}$. Ассоциация у этих соединений происходит благодаря вторичным NH, имеющим полосы поглощения 3380±10 *см*$^{-1}$ и 3300 *см*$^{-1}$. Это явление, по-видимому, обусловлено сильным экранирующим действием бензольных колец на NH_2-группу.

У соединений (I, II, III) помимо общих с мочевиной полос поглощения имеются индивидуальные полосы при 3100 (I) и 3080 (II, III) см$^{-1}$. Басвелл [8] отметил, что для вторичных амидов полосы 3100—3060 *см*$^{-1}$ принадлежат циклическому цис-димеру, а полоса 3330—3280 *см*$^{-1}$ — транс-ассоциату. Цубои и Мидзусимой [9] исследованы ассоциации циклических амидов цисформы при исключенной возможности образования трансформы. В спектрах этих соединений ими вместо полосы 3380—3280 обнаружены полосы 3200—3160 и 3100—3060 см$^{-1}$. Эти результаты подтверждают правильность отнесения полосы 3330—3280 — к транс-ассоциату, а полосы 3200—3160 *см*$^{-1}$ — к цис-ассоциату. Во всех типах (I, II, III) изученных производных мочевины нами зарегистрированы полосы, связанные как с цис-ассоциатами (—A) (3100—3080 и 3210±10 *см*$^{-1}$), так и с транс-ассоциатами (—B) (3334±±15 и 3328±18 *см*$^{-1}$), которым мы приписываем по аналогии с амидами [9] структуры A и B.

Девис и Хэллом [5] предполагают, что в первичных амидах образуются преимущественно циклические тримеры, хотя не исключена возможность и образования димеров.

Поскольку производные мочевины имеют в своем составе первичную амидогруппу, то они, вероятно, также могут образовывать подобные ассоциаты.

Область 1700—700 $см^{-1}$. Полоса поглощения мочевины 1685±5, связываемая с νC-O [7], и суммой νC-O и δNH_2 колебаний [10] смещена в низкочастотную область до 1655±5 для (I) и (II) и 1660±10 $см^{-1}$ для (III), что обусловлено, вероятно, увеличением прочности водородных связей при ассоциации C-O группами.

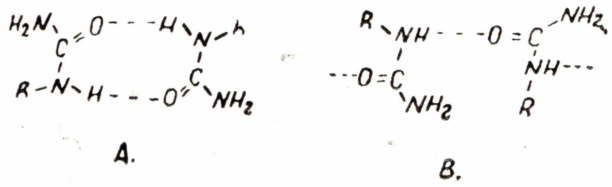
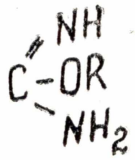


Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения и структура производных мочевины

Хотя, согласно [10], вклад δNH_2 колебаний в полосу 1685±5 $см^{-1}$ больше, чем вклад νC-O, эта полоса отнесена Урбанским [7] только к νC-O, так как O-алкилмочевины типа (IV), исследованные им, не содержат этой полосы, несмотря на наличие NH_2-группы.



IV.

В интерпретации полосы 1685 $см^{-1}$ в производных мочевины (I, II, III) мы придерживаемся последнего мнения.

Деформационные колебания NH-мочевины характеризуются полосами 1625±5 и 1600±5 $см^{-1}$ [6, 10, 12, 13]; в производных мочевины исчезает первая, вторая сохраняется и появляется новая полоса 1555±±10, отнесенная Бехером [11] к $\upsilon_{as}\ C<^{N}_{N}$. В диапазоне 1460—700 $см^{-1}$ возникают полосы, большинства из которых нет в спектре мочевины; они обусловлены либо колебаниями бензольного кольца, либо алкильных групп. Полоса 1330±10 $см^{-1}$ также является новой и характеризует δNH, которой нет в мочевине [11]. Одновременно с появлением этой полосы у (I, II, III) исчезает полоса 1000±10 $см^{-1}$ мочевины. Можно предположить, что последняя переходит в полосу 1330±10 $см^{-1}$ и характеризует не только δNH, но и $\upsilon_s CN_2$ и υ(C—N) [10, 12].

Спектры соединений (I, II, III) в растворах бензола и хлороформа указывают на наличие поглощения свободных NH_2 и NH-групп в области 3505—3000 $см^{-1}$:

υNH_2 3505±10 $см^{-1}$ νNH 3435 $см^{-1}$ υNH_2 3405±10 $см^{-1}$.

В области ниже 1700 $см^{-1}$ наблюдаются следующие полосы поглощения: 1695±5 $см^{-1}$ νC-O не ассоциированного, 1600±5 $см^{-1}$ δNH_2, полоса 1555±5 $см^{-1}$ очень уменьшается в размерах или совсем исчезает. Разбавленные растворы слабо поглощают при $\upsilon<1500$ $см^{-1}$, ввиду чего на этом мы подробно не останавливаемся. Исходя из полученных полос поглощения NH_2, NH, CO в разбавленных растворах можно счи-

тать, что ассоциация в молекулах производных мочевины осуществляется только за счет межмолекулярных водородных связей, рвущихся в растворах, с образованием мономеров.

Заключение

Сняты и систематизированы ИК-спектры 24 производных мочевины в вазелиновом масле и в растворах бензола и хлороформа.

Отмечено, что спектры производных мочевины (I, II, III) в вазелиновом масле имеют характеристические полосы поглощения, подобные самой мочевине, но смещенные в низко- или высокочастотную область соответственно, вследствие усиления или уменьшения межмолекулярной ассоциации.

На основании полученных ИК-спектров для производных мочевины (I, II, III) предположено образование ассоциатов различного типа: цис, транс по NH-группе, а также димеров и тримеров по NH_2-группе.

Исходя из ИК-спектров, разбавленных растворов установлено, что производные мочевины в твердом состоянии ассоциированы за счет межмолекулярных водородных связей.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Г. Печенкин, Л. Г. Тигнибидина. Изв. ТПИ, т. 198, (в печати).
2. А. Г. Печенкин, Л. Г. Тигнибидина. Изв. ТПИ, (в печати).
3. W. Kutzelnigg, R. Mecke, Chem. Ber., **94**, 17066 (1961).
4. Л. Белами. Инфракрасные спектры молекул. М., Издатинлит, 245—247 (1957).
5. M. Davis, H. E. Hallam, Trans Faraday Soc., 47, 1170 (1951).
6. A. A. Stuart. Rec. trav. chim., **75**, 906 (1956).
7. Z. Plasek, T. Urbanski, Bull. de L'Acad. Polonaise des Sci, **10**, 3 (1962).
8. A. M. Buswell, W. H. Rodebush, M. F. Roy. J. Am. Chem. Soc., **60**, 2444 (1938).
9. M. Tsuboi. Bull Chem. Soc, Japan, **22**, 215, 255 (1949).
10. A. Gamaguchi, S. Mirushima. Spectrochim. Acta, **10**, 170 (1957).
11. H. J. Becher, F. Griffel, Chem. Ber., **91**, № 10, 2025 (1958).
12. T. E. Stewart. J. Chem. Phys., **2**, 248 (1957).
13. H. J. Becher, Chem. Ber., **89**, 1593 (1956).