

УДК 541.571.9+543.422.4+547.496.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ АССОЦИАЦИЙ НЕКОТОРЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ МЕТОДОМ ИКС

Л. В. ХАЖАКЯН и Т. Р. ОВСЕПЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 11 VII 1968

С целью изучения молекулярных ассоциаций нами исследованы некоторые трехзамещенные тиомочевины.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 4.

Известно, что для определения группы $C=S$ в зависимости от соседних радикалов пользуются или частотой 1125 см^{-1} (если рядом с серой нет азота), или же тремя областями поглощения: $1395\text{—}1570$, $1290\text{—}1420$ и $940\text{—}1140\text{ см}^{-1}$ (если связь $C=S$ сопряжена с азотом) [1].

Мекке указывает пять областей поглощения [как характерные полосы для тиопептидной группы [2]: валентные колебания $N-H$ 3400 , деформационные колебания $N-H$ $800\text{—}700$, амид I ($C=S$) 1100 , амид 2* 1550 , амид 3 ($N-C=S$) 1300 см^{-1} .

Трудность определения группы $C=S$ заключается в том, что валентные колебания этой группы не локализованы и сильно взаимодействуют с колебаниями $\sigma(NH_2)$, $\nu(C-N)$ и $(N-C=S)$ [3].

Для идентификации исследуемых соединений мы пользовались четырьмя областями: валентные колебания $N-H$, амид I, амид 2, амид 3.

Изученные вещества приведены в таблице 1. Способы получения и их очистка описаны в [4]. Вещества изучены в виде суспензий в вазелиновом масле, в растворах четыреххлористого углерода, ацетона и ацетонитрила.

Образование тион-тиольной таутометрии исключается, так как в спектрах веществ поглощение в области $2500\text{—}2600\text{ см}^{-1}$ отсутствует.

Тиоамидные группы изучаемых веществ с одной стороны связаны с ароматическим ядром, с другой стороны—через насыщенную цепь с другими электронодонорными группами.

Как видно из таблицы 1, все исследуемые вещества в твердом состоянии находятся в ассоциированном виде, причем образуются два типа ассоциатов. Один из них образуется при *цис*-расположении групп $N-H$ и $C=S$, за счет $N-H$ одной молекулы и $C=S$ другой. Это

* Значение этой полосы точно не установлено.

Таблица

№ соединения	Формула вещества	Растворитель						
		3	4	5	6	7	8	9
1		ВМ* СCl ₄	3420, 3400 3380	3360	3175 3180	1300 1310	1540 1540	1135 1132
2		ВМ СCl ₄	3425, 3400 3385	3363	3175 3180	1300 1310	1540	1135 1140
3		ВМ СCl ₄	3415, 3400 3380	3368	3185 3190	1300 1300	1540	1135 1130
4		ВМ СCl ₄	3430	3240	3170 3200	1300 1300	1540 1535	1130 1135
5		ВМ СCl ₄	3430	3240	3190 3200	1295 1300	1540 1540	1128
6		ВМ СCl ₄	3425	3240	3180 3200	1300 1300	1540 1540	1130

1	2
7	$(C_2H_5)_2N(CH_2)_3NH-C(=S)-NH-C_6H_4OCH_3$
8	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad N(CH_2)_3-NH-C(=S)-NH-C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array}$
9	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad N(CH_2)_3-NH-C(=S)-NH-C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array}$
10	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad N(CH_2)_3-NH-C(=S)-NH-C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array}$
11	$\begin{array}{c} CH_2-CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \quad N(CH_2)_3-NH-C(=S)-NH-C_6H_4OCH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2-CH_2 \end{array}$

* ВМ — вазелиновое масло.

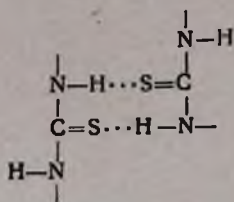
Продолжение таблицы

3	4	5	6	7	8	9
BM CCl ₄	3420	3240	3180 3200	1300 1300	1540	1135
BM CCl ₄	3410	3250	3180 3240	1300 1310	1540 1560	1125 1125
BM CCl ₄	3410	3240	3160 3240	1305 1300	1540 1550	1120 1120
BM CCl ₄	3412	3220	3175 3170	1300 1310	1540	1130 1135
BM CCl ₄	3415	3220	3160 3180	1310 1315	1540 1535	1135 1130

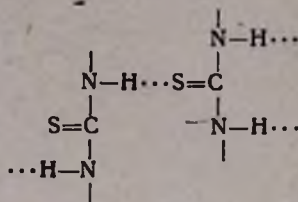
прочные образования по типу димеров (формула 1) с частотой поглощения связи N—H 3180 см^{-1} .

Такие ассоциации образуют все исследуемые вещества.

Формула 1



Формула 2



Второй тип ассоциаций образуется при *транс*-расположении N—H и C=S. Получаются цепочки (формула 2), частота поглощения связи N—H которых зависит от строения молекулы. Из данных таблицы видно, что исследуемые вещества располагаются по прочности межмолекулярных связей формулы 2 следующим образом (цифры указывают № соединений в таблице): 11—10—9—7—6—5—4—8—1—2—3.

Когда группа тиомочевины с обеих сторон связана с бензольными кольцами, как в веществах 1, 2, 3, связь N—H, находящаяся

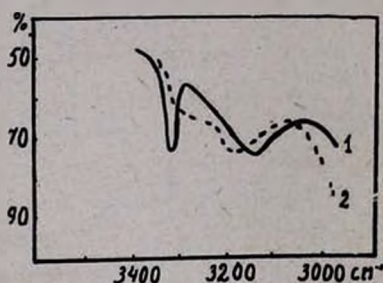


Рис. 1.

в *транс*-положении к C=S, поглощает в области $\sim 3360\text{ см}^{-1}$ (рис. 1, кривая 1), а точное место этого поглощения зависит от алкоксильного радикала. Чем больше радикал, тем больше гипсохромный сдвиг, что является, по всей вероятности, результатом пространственного затруднения.

В веществах 4—11 межмолекулярные ассоциации, относящиеся

не к типу 1, имеют широкую полосу поглощения для связи N—H в области $\sim 3240\text{ см}^{-1}$, интенсивность которой слабо выражена (рис. 1, кривая 2). Это значит, что, хотя прочность таких ассоциатов больше, чем у веществ 1, 2, 3, в кристаллах очень мало полимеров типа 2, и доминирующими являются димерные ассоциации типа 1.

В веществах 4—11 группа N—H, находящаяся в *транс*-расположении к связи C=S, участвует, наверно, и в образовании ассоциаций других типов, в частности, с третичным азотом, который отсутствует у веществ 1—3.

В спектрах 0,5 молярных растворов изучаемых соединений в четыреххлористом углероде частоты, характерные для полимерных цепочек, исчезают и появляется поглощение мономера, в области 3420 см^{-1} (рис. 2). В случае веществ 1, 2, 3 на основной полосе поглощения мономера появляются со стороны длинных волн два четких плеча 3400 и 3380 см^{-1} (рис. 3), которые с разбавлением не исчезают.

Если с разбавлением растворов частота, соответствующая ассоциациям, сразу исчезает, то поглощение, соответствующее димеру (3180 см^{-1}), остается неизменным. Дальнейшее разбавление приводит к уменьшению интенсивности пика 3180 см^{-1} , и лишь при концентрации $0,002 \text{ моль/л}$ димер распадается и остается мономер с сопутствующими ему плечами. С разбавлением увеличивается интенсивность пика 1130 см^{-1} , соответствующего связи $\text{C}=\text{S}$.

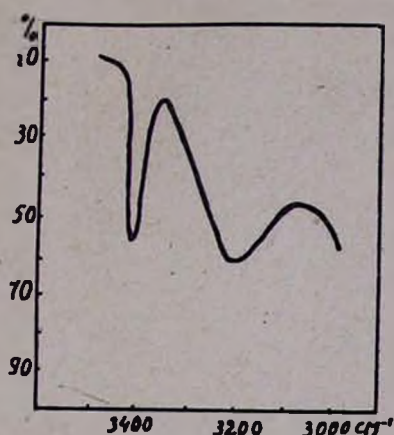


Рис. 2.

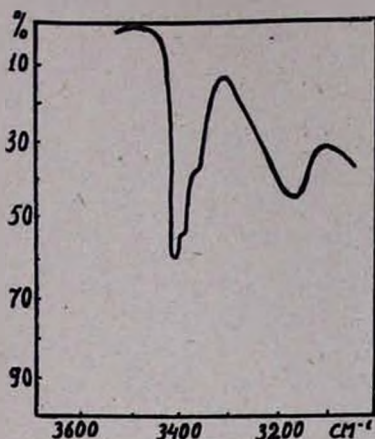


Рис. 3.

Такое увеличение наблюдается и в том случае, когда в растворе присутствует ацетонитрил или ацетон в эквимолекулярных количествах. Присутствие ацетона или ацетонитрила в растворе для веществ 4—11 намного расширяет поглощение 3260 см^{-1} , димерные же ассоциации не распадаются.

**ԹԻՈՄԻՋԱՆՅՈՒԹԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՅՅԱԼՆԵՐԻ
ՄՈԼԵԿՈԼԱՅԻՆ ԱՍՈՑԻԱՅԻԱՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ
ԻՎ ՍՊԵԿՏՐՈՍԿՈՊԻԱՅԻ ՄԻՋՈՑՈՎ**

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՑԱՆ ԵՎ Թ. Ռ. ՀՈՎՍԵՓՑԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրված են մի շարք տեղակալված թիոմիզանյութերի (տես աղյուսակը) մոլեկուլային ասոցիացիաները բյուրեղային վիճակում և տեղափոխադրված լուծույթում, ինֆրակարմիր սպեկտրալ անալիզի միջոցով: Պարզված է, որ ուսումնասիրված նյութերը բյուրեղային վիճակում առաջացնում են դիմերներ ի հաշիվ ցիս-դիտիան մեջ գտնվող $\text{C}=\text{S}$ և $\text{N}-\text{H}$ խմբերի. վերջինս ունի ուժեղ կլանում $\sim 3180 \text{ սմ}^{-1}$ տիրույթում, 1—3 նյութերի դեպքում $\text{C}=\text{S}$ -ի նկատմամբ տրանս- $\text{N}-\text{H}$ առաջացնում է պոլիմերային շղթաներ 3060 սմ^{-1} տիրույթի կլանումով, Այդ կլանման ճիշտ

տեղը կախված է արկղի ռադիկալից, որի մեծացման հետ միասին նկատվում է բատոքրոմային տեղաշարժ: 4—11 նյութերն առաջացնում են ասոցիացիաներ, որոնց մեջ մասնակցում է հավանորեն նաև երրորդային ազոտը:

Թույլ ասոցիացիաները լուծույթում հեշտութված քայքայվում են, առաջացնելով ազատ $N-H$ 3420 սմ^{-1} տիրույթի կլանումով: Լուծույթում 1—3 նյութերն առաջացնում են ներմոլեկուլային ջրածնական կապ:

Դիմերային ասոցիացիաները քայքայվում են միայն $0,002$ մոլ/լ և ավելի նոսրացման դեպքում:

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Mann, Trans. Inst. Rubber Ind. 27, 232 (1951).
2. R. Mecke, R. Mecke, Ber., 89, 343 (1956).
3. C. N. R. Rao, R. Vena Katraghavan, Spectrochim. Acta, 18, 541 (1962).
4. Т. Р. Овсепян, А. А. Ароян, Арм. хим. ж., 21, 696 (1968).