

О НЕКОТОРЫХ ВНУТРИ- И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ
АССОЦИАЦИЯХ ПРОИЗВОДНЫХ ТИОМОЧЕВИНЫ. II.

Л. В. ХАЖАКЯН

Институт тонкой органической химии АН Армянской ССР

Поступило 27 XII 1968

Исследованы ИК спектры растворов N-β-(3-метил-4-пропоксибензил)-N'-фенилтиомочевины (1), N-β-(3-метил-4-изопропоксибензил)-N'-фенилтиомочевины (2) и N-β-(3-метил-4-бутоксифензил)-N'-фенилтиомочевины (3) в четыреххлористом угле-
роде в области 3000—3500 см^{-1} . Обсуждены влияния разбавления и температуры на образование ассоциаций. Предполагается, что все изучаемые соединения образуют димеры—слабые межмолекулярные и внутримолекулярные ассоциации. Димеры разрушаются при концентрации ниже 0,002 моль/л, межмолекулярные ассоциации — ниже 0,001 моль/л.

Рис. 3, табл. 1, библ. ссылки 1.

Ранее сообщалось [1], что в спектрах растворов веществ (1), (2), (3) в четыреххлористом угле-
роде частоты, характерные для полимерных цепочек, исчезают и появляется поглощение мономера в CCl_4 3415 см^{-1} с двумя четкими плечами при 3400 и 3380 см^{-1} . На рисунке 1 в качестве примера приведен ИК спектр 0,5-мольного раствора вещества (1) в четыреххлористом угле-
роде в области 3000—3500 см^{-1} , снятый на спектрофотометре UR-10. Методика работы описана в [1].

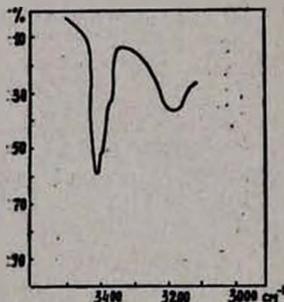


Рис. 1. ИК спектр N-β-(3-метил-4-пропоксибензил)-N'-фенилтиомочевины в растворе CCl_4 . Концентрация 0,5 моль/л. Толщина слоя — 1 мм.

Настоящая статья посвящена изучению внутри- и межмолекулярных ассоциаций этих веществ. Исследовано влияние разбавления и температуры. Интенсивность поглощений измерена в миллиметрах в максимуме или по методу взвешивания.

На рисунке 2 приведена зависимость интенсивностей поглощения свободной группы NH (3415 см^{-1}), ассоциаций (3380 и 3400 см^{-1}) и димера (3180 см^{-1}) от разбавления.

Димерные ассоциации (кр. 1) исчезают при концентрации вещества 0,002 моль/л. Ниже этой концентрации димеры полностью распадаются.

Для того, чтобы определить, какие именно ассоциации образуются при распаде димеров, для всех исследуемых веществ были

определены площадь поглощения пика 3180 см^{-1} и общая площадь поглощения 3415 см^{-1} с двумя плечами при температурах 9, 27, 50° .

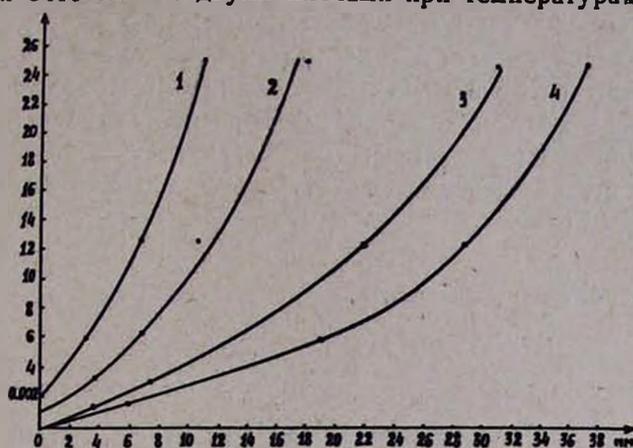


Рис. 2. Зависимость интенсивности поглощения N—H от разбавления для N- β -(3-метил-4-пропоксибензил)-N'-фенилтиомочевины: 1— 3180 см^{-1} , 2— 3380 см^{-1} , 3— 3400 см^{-1} , 4— 3415 см^{-1} .

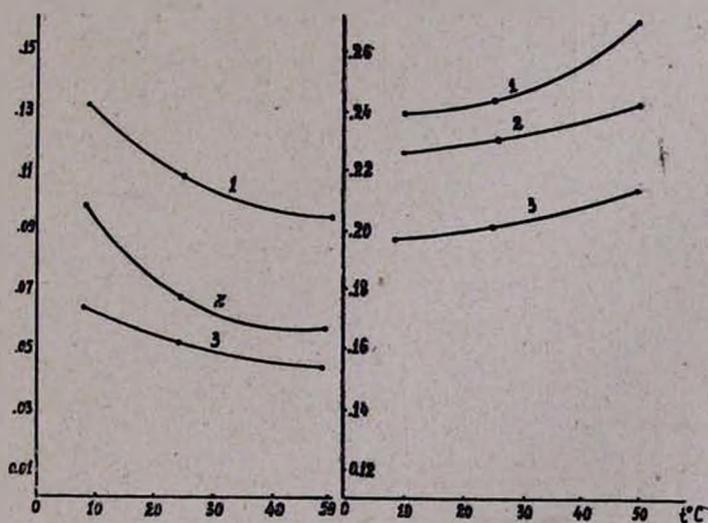


Рис. 3. Зависимость площади поглощения групп N—H от температуры: а) площадь пика 3180 см^{-1} ; б) общая площадь пика— 3415 см^{-1} с двумя плечами. Цифры у кривых указывают на номера исследуемых веществ. Цифры ординат указывают вес в граммах бумаги по площади, равной поглощению.

Данные измерений приведены на рисунке 3. Измерения проводились методом взвешивания. К сожалению, определить площадь каждого плеча в отдельности было невозможно. Эти интенсивности измерены по высоте пика и приведены на рисунке 2. Ход этих кривых показывает, что плечо 3380 см^{-1} (кр. 2) с разбавлением уменьшается и

при концентрации 0,001 моль/л исчезает. Это значит, что ассоциация с энергией колебания связи N—H 3380 см^{-1} является межмолекулярной. Плечо же 3400 см^{-1} и основное поглощение 3415 см^{-1} не разрушаются с разбавлением, а симбатно уменьшаются с концентрацией. Таким образом, плечо 3400 см^{-1} можно отнести к внутримолекулярной ассоциации, количество которой не зависит от присутствия димера.

Поведение веществ (2) и (3) аналогично. Замечено маленькое изменение частот в зависимости от строения, что уже было отмечено в предыдущей статье.

Таблица

Температурная зависимость интенсивностей поглощения
группы N—H в соединениях
 $\text{ROC}_2\text{H}_4(\text{CH}_2)_2\text{NHCSNHC}_2\text{H}_5$, мм

R	t°	Характерные полосы поглощения, см^{-1}			
		3180	3380	3400	3415
C ₂ H ₇	9	7,0	9,5	17,0	20,5
	25	5,5	9,0	17,0	22,0
	50	3,5	9,0	17,0	23,0
изо-C ₂ H ₇	9	11,0	17,0	29,5	35,5
	25	8,5	17,0	29,5	37,5
	50	4,5	16,5	29,5	39,0
C ₄ H ₉	9	12,0	14,0	28,0	33,0
	25	9,0	14,0	28,0	36,5
	50	6,0	13,5	28,0	38,5

Полученные данные подтверждаются также данными таблицы, где приведены интенсивности поглощения 0,05 мольных растворов веществ в CCl_4 в зависимости от температуры. Эти данные однозначно доказывают, что с увеличением температуры количество димера уменьшается, взамен увеличивается количество мономера. Интенсивность плеча 3400 см^{-1} совсем не меняется, незначительное изменение плеча 3380 см^{-1} служит доказательством того, что ассоциация, соответствующая энергии колебания связи 3380 см^{-1} , менее прочна по отношению к разбавлению и температуре, чем ассоциация с колебанием 3400 см^{-1} .

ԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՄԻ ՔԱՆԻ ԱԾԱՆՑՅԱԼՆԵՐԻ ՆԵՐ- Է ՄԻԶՄՈՒԿՈՒԼԱՅԻՆ
ԱՍՈՑԻԱՅԻԱՆԵՐԻ ՄԱՍԻՆ: II.

Լ. Վ. ԽԱԺԱԿՅԱՆ

Ա Մ Փ Ն Փ Ն Ա Մ

Ուսումնասիրված են N-β-(3-մեթիլ-4-պրոպոքսիֆենիլ)-N'-ֆենիլ-թիոմիդանյութի (1), N-β-(3-մեթիլ-4-իզոպրոպոքսիֆենիլ)-N'-ֆենիլթիոմիդանյութի (2) և N-β-(3-մեթիլ-3-բուտոքսիֆենիլ)-N'-ֆենիլթիոմիդան-

նյութի (3) ինֆրակարմիր սպեկտրները CCl_4 -ի լուծույթում, 3000—3500 սմ^{-1} տիրույթում:

Գննարկվում է նոսրացման և ջերմաստիճանի ազդեցությունը: Ապացուցված է, որ հետազոտված երեք նյութերի մոտ էլ առաջանում են դիմերներ (N—H կապի տատանման էներգիան՝ 3180 սմ^{-1}), թույլ ներմոլեկուլային ասոցիացիաներ (N—H 3400 սմ^{-1}), Ազատ N—H խումբը կլանում է 3415 սմ^{-1} տիրույթում:

Դիմերները քալքայվում են, երբ լուծույթի խտությունը պակաս է 0,002 մոլ/լ-ից, թույլ միջմոլեկուլային ասոցիացիաները՝ երբ խտությունը պակաս է 0,001 մոլ/լ-ից:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Л. В. Хажакян, Т. Р. Овсепян, Арм. хим. ж., 22, 389 (1969).