

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ  
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ ТА  
ВУГЛЕХІМІЇ ім.Л.М.ЛИТВИНЕНКА

*На правах рукопису*

Вдовиченко Олександр Миколайович

**ЯМР-СПЕКТРОСКОПІЯ ТА СТРУКТУРА  
ПОХІДНИХ ФЕНІЛСЕЧОВИНИ**

02.00.04 -Фізична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**

дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Донецьк - 1997



00737231 (N)

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії

ім. Л.М.Литвиненка НАН України

Науковий керівник -

кандидат хімічних наук,  
старший науковий співробітник  
Леонід Мілентійович Капкан

Офіційні опоненти-

доктор хімічних наук, професор  
Євген Володимирович Тітов;  
кандидат хімічних наук  
Леонід Дмитрович Карат

Провідна організація -

Донецький державний університет

Захист відбудеться "17" червня 1997 року о 14<sup>00</sup>  
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.10.01 в Інституті фізико-  
органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України  
(340114, м.Донецьк, вул. Р.Люксембург, 70).

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту фізико-  
органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України (340114,  
м.Донецьк, вул. Р.Люксембург, 70).

Автореферат розісланий "15" травня 1997 р.

Учений секретар  
спеціалізованої вченої ради

О.М.Шендрік

## **ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ**

### **АКТУАЛЬНІСТЬ ПРОБЛЕМИ**

Серед багатьох класів азотвмісних сполук сечовина та її похідні привертають увагу дослідників різноманітним хімічним перетворень, що свого часу дали підстави для широкого їх використання в органічній хімії.

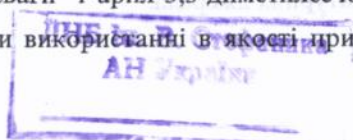
Сечовини знаходять широке застосування як біологічно активні сполуки у сільському господарстві та медицині, в якості напівпродуктів та продуктів у виробництві барвників, полімерних матеріалів, в якості прискорювачів тверднення полімерних композицій тощо. Однак у більшості випадків їх широке застосування базується на суто емпіричних дослідженнях, зв'язок будови з реакційною здатністю при цьому недостатньо вивчено, як, наприклад, у реакціях з  $\alpha$ -окисами у твердненні епоксидних складів. Часто залишається нез'ясованим чинник, який є визначним у формуванні реакційної здатності: чи то електронний вплив замісників, чи то просторова будова молекули сечовини.

### **МЕТА ТА ЗАВДАННЯ РОБОТИ**

Метою роботи є вивчення електронної та просторової структури похідних фенілсечовини та їхнього зв'язку з реакційною здатністю в реакціях з  $\alpha$ -окисами при твердненні епоксидних композицій для визначення нових шляхів створення ефективних прискорювачів тверднення.

### **НАУКОВА НОВИЗНА**

1. Показано, що вичерпне метилювання карбамойльної групи у складі фенілсечовини супроводжується різкою зміною електронної та геометричної будови молекули, що приводить до полегшення термічної дисоціації. Виявлені зміни пояснюють емпірично встановлені переваги 1-арил-3,3-диметилсечовин перед їхніми гомологами при використанні в якості прискорювачів



рювачів отверднення полімерних композицій та дозволяють прогнозувати каталітичну активність подібних структур.

2. Показано, що в  $\alpha$ -піридилсечовинах реалізується внутрішньо-молекулярний водневий зв'язок. На прикладі 1,3-ди-( $\alpha$ -піридил)-сечовини вперше продемонстровано можливість ЯМР-спектрального спостереження повністю водневозв'язаної аміногрупи, та залученням апарату динамічної ЯМР-спектроскопії кількісно оцінено активаційні параметри розриву внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.

3. Показано, що реакція дейтерообміну в алкільних групах 2-алкілімідазолінів описується бімолекулярною схемою, що містить стадію диспропорціювання двох молекул на імідазоліній та імідазолінат.

### **АПРОБАЦІЯ РОБОТИ**

Результати досліджень доповідалось на XIV Українській республіканській конференції з органічної хімії (Одеса, 1982), на XV Українській республіканській конференції з органічної хімії (Ужгород, 1986), на XVI Українській республіканській конференції з органічної хімії (Тернопіль, 1992), Уральській конференції “Ендиаміни в органическом синтезе” (Перм, 1986г.)

### **ПУБЛІКАЦІЇ**

Основні результати роботи викладено в 9 статтях та 1 тезах доповіді на конференції.

### **СТРУКТУРА ТА ОБСЯГ РОБОТИ.**

Дисертація складається з 5 розділів, першим з яких є вступ, та списку цитованої літератури. Робота викладена на 122 сторінках машинописного тексту, містить 9 малюнків та 22 таблиці. Використано 144 літературних джерела.

## ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ.

### БУДОВА ФЕНІЛСЕЧОВИНИ ТА СПОРІДНЕНИХ СПОЛУК.

Методом ЯМР-<sup>1</sup>H-спектроскопії було досліджено та зіставлено з наявними літературними даними ряд анілідів, при цьому особливу увагу звертали на хімічні зсуви (х.з.) протонів аміногрупи (табл.1,2).

Таблиця 1.

Хімічні зсуви NH-груп похідних фенілсечовин загальної формули  $RC_6H_4N^1HC(O)N^3R^1R^2$  у диметилсульфоксиді (ДМСО)\*

R	$\delta_{N(1)H}$ , м.д.	$\delta_{N(3)H}$ , м.д.	R	$\delta_{N(1)H}$ , м.д.	$\delta_{N(3)H}$ , м.д.
$R^1 = H, R^2 = CH_3$			$R^1 = R^2 = CH_3$		
п-OCH <sub>3</sub>	8,17	5,81	п-OCH <sub>3</sub>	7,88	-
п-CH <sub>3</sub>	8,25	5,85	п-CH <sub>3</sub>	8,11	-
H	8,36	5,92	H	8,20	-
п-Br	8,54	5,97	п-Cl	8,39	-
м-Cl	8,63	6,03	м-Cl	8,42	-
п-C(O)CH <sub>3</sub>	8,88	6,11	п-NO <sub>2</sub>	8,75	-
м-NO <sub>2</sub>	8,95	6,13	$R^1 = H, R^2 = o-Tol$		
п-NO <sub>2</sub>	9,23	6,25			
$R^1 = H, R^2 = Ph$			п-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	8,60	7,70
			п-OCH <sub>3</sub>	8,80	7,80
п-OCH <sub>3</sub>	8,40	8,51	п-CH <sub>3</sub>	8,83	7,80
п-CH <sub>3</sub>	8,51	8,57	м-CH <sub>3</sub>	8,87	7,83
H	8,61	8,61	H	8,85	7,76
п-Br	8,75	8,64	м-OCH <sub>3</sub>	9,00	7,87
м-Cl	8,82	8,69	п-Cl	9,08	7,87
п-C(O)CH <sub>3</sub>	9,05	8,75	п-Br	9,10	7,92
м-NO <sub>2</sub>	9,17	8,79	м-Cl	9,17	7,96
п-NO <sub>2</sub>	9,39	8,87	п-COCH <sub>3</sub>	9,35	-
			м-NO <sub>2</sub>	9,49	8,03

\* Хімічні зсуви наведені відносно ТМС, T= 298 K, C = 1 мол.%.

Таблиця 2.

Хімічні зсуви N-фенілметилуретанів загальної формули  $RC_6H_4NHC(O)OCH_3$  у ДМСО\*

R	$\delta_{NH}$ , м.д.
p-OCH <sub>3</sub>	9.31
p-CH <sub>3</sub>	9.40
H	9.52
p-Br	9.70
m-NO <sub>2</sub>	10.09
p-NO <sub>2</sub>	10.31

\* Хімічні зсуви наведені відносно ТМС, T= 298 К, C = 1 мол. %.

З метою з'ясування механізму спостереження в амідних групах похідних вугільної кислоти (сечовин, уретанів), ускладненого наявністю біля карбонілу двох гетероатомів з неподіленими електронними парами, одержані в роботі значення  $\delta_{NH}$  були зіставлені з найбільш вірогідними величинами х.з. аміногруп відповідно заміщених ацетанлідів у тому ж розчинку - ДМСО, які існують в літературі. Таким чином, було визначено нахил лінійної залежності в координатах:  $\delta_{NH}$  дослідженої серії -  $\delta_{NH}$  ацетанлідів, тобто хімічні зсуви останніх використовувалися як внутрішня шкала. Параметри кореляційних рівнянь наведені у табл. 3.

Таблиця 3.

Чутливість хімічних зсувів аміногруп анілінів та анілідів загальної формули  $RC_6H_4NHU$  у ДМСО до впливу замісника R\*

№	Y	$\rho \pm \Delta\rho$	Коефіцієнт кореляції	Кількість сполук у серії
1	H	2,35 $\pm$ 0,162	0,9646	10
2	CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub>	1,68 $\pm$ 0,066	0,9849	11
3	NH <sub>2</sub> C(O)	1,34 $\pm$ 0,070	0,9840	9
4	CH <sub>3</sub> NHC(O)	1,36 $\pm$ 0,048	0,9947	8
5	PhNHC(O)	1,25 $\pm$ 0,033	0,9971	8
6	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NC(O)	1,05 $\pm$ 0,045	0,9975	7
7	o-Tol-NHC(O)	1,12 $\pm$ 0,039	0,9879	11
8	CH <sub>3</sub> OC(O)	1,27 $\pm$ 0,036	0,9985	6
9	PhC(O)	0,97 $\pm$ 0,031	0,9941	9
10	HC(O)	0,97 $\pm$ 0,022	0,9958	10

\*  $\Delta\rho$  - довірчий інтервал для  $\alpha = 95\%$ ; величини хімічних зсувів для №№1-3 та 10 запозичені з літературних джерел.

У відсутності гетероатома в ацильній групі чутливість  $\delta_{NH}$  до впливу замісника у бензольному кільці ( $\rho$ ) практично однакова у різних серіях. Перехід до N-фенілуретанів та фенілсечовин супроводжується збільшенням параметра  $\rho$ . Особливої уваги заслуговує варіювання замісника біля атома N<sup>3</sup> фенілсечовини. Якщо фенілсечовини та 1-феніл-3-метилсечовини практично не розрізняються за провідністю зв'язку N-Ag, а 1,3-діфенілсечовина відрізняється від них несуттєво, то введення в 3-є положення фенілсечовини двох метильних груп обумовлює різке падіння значення  $\rho$  до рівня ацетанлідів (табл.3). Виходячи з того, що в метансульфанілідах та анілінах кон'югація аміногрупи з бензольним кільцем не ускладнена конкуренцією, серії цих сполук також були використані в аналогічних кореляціях з метою оцінки верхньої межі діапазону зміни  $\rho$ .

Одержані таким чином величини  $\rho$  утворюють наступний ряд:



який показує здатність радикала ацильної групи до кон'югації з карбонілом.

Величини  $\delta_{N(3)H}$  в 1-арил-3-о-толілсечовинах (табл. 1) виявилися істотно меншими, ніж очікувані з урахуванням електронних властивостей о-метильної групи. До того ж ЯМР-<sup>1</sup>H-спектрам цих сполук притаманний слабкопильний зсув (на 0,5 - 1,0 м.д.) о-протона толільного залишку. Зіставлення цих спостережень з наявними літературними даними (для о-замісних ацетанлідів) обумовлює висновок про переважну транс-орієнтацію протонів обох аміногруп по відношенню до карбонілу в усіх 1,3-дифенілсечовинах.

Базуючись на раніш надійно встановленій відповідності між ЯМР-спектральними та структурними характеристиками гідрозидного фрагменту, були досліджені більш складні похідні вугільної кислоти - семікарбази. Деякі з вивчених серій наведені в таблиці 4; як і у випадку

сечовин, визначено чутливість  $\delta_{NH}$  до впливу замісника в бензольному кільці.

Таблиця 4

Хімічні зсуви аміногруп в семікарбазидах загальної формули  $R^1N^1H-N^2H-C(O)-N^4R^2R^3$  в ДМСО при 298 К

R	$\delta$ , м.д.		
	N <sup>1</sup> H	N <sup>2</sup> H	N <sup>4</sup> H
$R^1=RC_6H_4, R^2=Ph, R^3=H$			
п-CH <sub>3</sub>	7,55	8,11	8,59
H	7,71	8,15	8,64
п-Br	7,89	8,19	8,68
п-NO <sub>2</sub>	8,93	8,43	8,86
$\rho^*$	0,70±0,065	0,16±0,016	0,13±0,025
$\tau$	0,9966	0,9959	0,9863
$R^1=H, R^2=RC_6H_4, R^3=H$			
п-CH <sub>3</sub>	4,32	7,31	8,50
H	4,31	7,43	8,63
п-Cl	4,36	7,53	8,79
м-NO <sub>2</sub>	4,56	7,74	9,19
п-NO <sub>2</sub>	4,55	7,85	9,48
$\rho^*$	0,39±0,070	0,71±0,056	1,31±0,101
$\tau$	0,9704	0,9941	0,9943
$R^1=Ph, R^2=RC_6H_4, R^3=H$			
п-CH <sub>3</sub>	7,71	8,10	8,54
H	7,71	8,15	8,64
п-Cl	7,74	8,26	8,87
м-NO <sub>2</sub>	7,81	8,48	9,37
п-NO <sub>2</sub>	7,82	8,55	9,50
$\rho^*$	0,17±0,017	0,64±0,023	1,39±0,056
$\tau$	0,9905	0,9988	0,9984

\*Одержано при використанні хімічних зсувів ацетанілідів.

Якщо зіставити значення  $\rho$ , знайдені для різних серій анілідів, наступним чином:



0,54



0,44



0,71



0,64



0,47



0,67

то стає помітним, що присднання аміногрупи до атома азоту (перехід до гідразидів) обумовлює зростання чутливості х.з. аміногруп, звідкіля випливає, що в гідрازیдах амідна кон'югація виражена сильніше, ніж у власне амідах. Для пояснення цього феномену залучені уявлення про  $\alpha$ -ефект, який звичайно демонструється гідразинами в реакціях нуклеофільного заміщення.

Важливою характеристикою гідразидного фрагменту є константа Z- E рівноваги (тотожня транс-цис в амідах), але в ЯМР- $^1\text{H}$  спектрах семікарбазидів відсутні сигнали від різних конформерів. Підставою для ідентифікації переважної конформації в 1-фенілсемікарбазидях та 1-феніл-3,3-диметилсемікарбазидях стала притаманність ЯМР- $^1\text{H}$  спектрам тільки Z-конформерів розщеплення сигналів NH внаслідок спін-спінової взаємодії HNNH.

За цією ознакою, вичерпне метилювання термічної аміногрупи 1-фенілкабазиду веде до зміни переважної конформації, тобто до переходу від E до Z. Такий висновок підтверджується експериментально заміною ДМСО на більш протоноакцепторний розчинник - гексаметилфосфортриамід (ГМФА) (табл. 5).

Таблиця 5

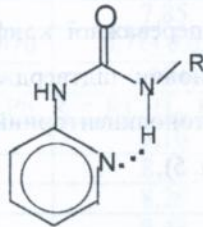
Зростання чутливості хімічних зсувів аміногруп до дії замісника при заміні розчинника (ДМСО  $\rightarrow$  ГМФА)

Сполука	$\text{N}^1\text{H}$	$\text{N}^2\text{H}$
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{N}^1\text{H-N}^2\text{H-C(O)-CH}_3$		
Z	1,49+0,19	1,07+0,18
E	1,11+0,06	1,96+0,28
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{N}^1\text{H-N}^2\text{H-C(O)-NMe}_2$	1,63+0,11	0,74+0,26
$\text{R-C}_6\text{H}_4\text{N}^1\text{H-N}^2\text{H-C(O)-NH}_2$	1,27+0,04	1,76+0,28

Для з'ясування просторової та електронної будови розглянутих сполук було проведено розрахунки вихідних структур гомологічного ряду фенілсечовин методом MINDO/3. Одним з результатів квантовохімічних розрахунків став висновок про неплоску будову фрагмента

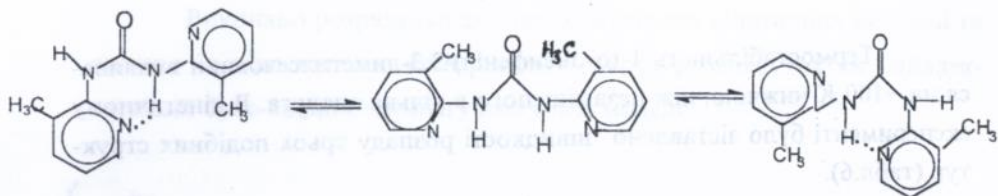
$\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ . В межах такого підходу оцінені термодинамічні параметри ізомеризації досліджених структур в ізо-сечовинну форму. З урахуванням одержаних результатів розраховані три ймовірні шляхи дисоціації фенілсечовин на фенілізціанат та амін /аміак, було вибрано оптимальний для кожного гомолога. Показано, що лише для диметильних похідних найбільш енергетично виграшним є маршрут, який містить стадію таутомеризації, причому висота енергетичного бар'єру розриву  $\text{C}-\text{N}^3$  зв'язку для них значно нижча, ніж для інших представників ряду. Таким чином, результати розрахунків пояснюють відому з хімічного експерименту істотну відміну 1-арил-3,3-диалкілсечовин від інших фенілсечовин.

Будова сечовини дає можливість ввести до складу її молекули нуклеофільний фрагмент у такий спосіб, щоб центр його основності було заблоковано внутрішньомолекулярним водневим зв'язком:



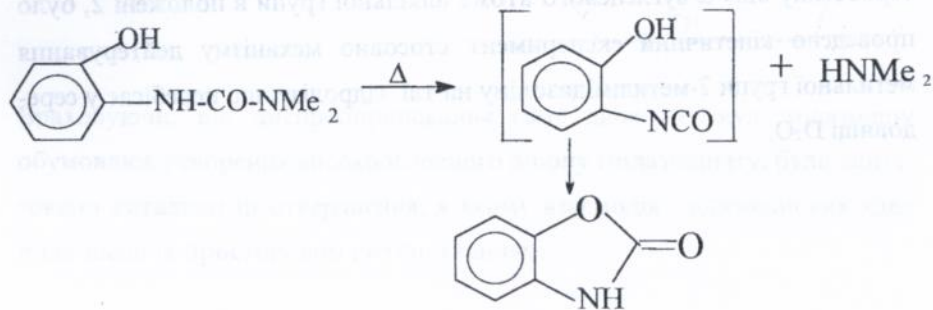
Тепловий рух може спричинити розрив цього зв'язку та відновлення нуклеофільності й каталітичної активності молекули, що є підставами прояву властивостей латентного каталізатора.

З метою оцінки активаційних параметрів розриву такого Н-зв'язку був зроблен ЯМР-експеримент на модельних сполуках, що існують у вигляді трьох рівноважних конформацій, дві з яких хімічно тотожні:



В результаті аналізу повної форми лінії поглинання метильних груп в ЯМР-спектрі за різних температур було визначення величин  $\Delta H^\ddagger = 29,7 \pm 3,8$  кДж/моль,  $\Delta S^\ddagger = -102,4 \pm 12,5$  Дж/моль·К,  $\Delta G^\ddagger_{238} = 54,1 \pm 5,3$  кДж/моль. Значення  $\Delta G^\ddagger_{238}$ , що оцінювалося за коалісценцією сигналів NH при 238 К, становило  $46 \pm 6$  кДж/моль. Оскільки знайдені параметри є бруто-величинами, то для визначення ентальпії розриву внутрішньомолекулярного водневого зв'язку в "чистому" вигляді, з експериментально знайденного значення  $\Delta H^\ddagger$  вираховували внесок "амідного" бар'єру, оцінивши його за даними квантовохімічних розрахунків. При цьому значення ентальпії активації водневого зв'язку наближається до 16 кДж/моль. На наш погляд, це перша кількісна оцінка енергетики розриву водневого зв'язку, зроблена з використанням виродженого конформаційного обміну.

Іншим шляхом надання похідним фенілсечовини яскраво виявлених властивостей латентного каталізатора може бути введення в орто-положення бензольного кільця замісника, здатного до взаємодії з сечовинним фрагментом в процесі його дисоціації. Таку сполуку синтезовано та досліджено її розпад:



Термостабільність 1-(о-оксифеніл)-3,3-диметилсечовини виявилася на  $\sim 100$  К нижчою, ніж незаміщеного в кільце аналога. В кінетичному експерименті було зіставлено швидкості розпаду трьох подібних структур (табл.6).

Таблиця 3.20.

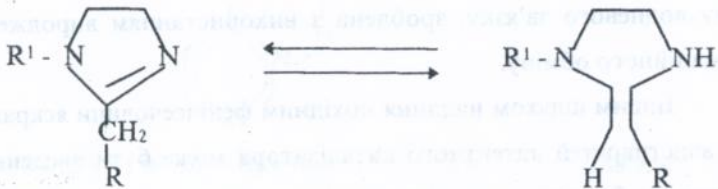
Константи швидкості дисоціації при 393 К у ДМСО  
сполук загальної формули о-ОН-С<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>

R <sup>1</sup> , R <sup>2</sup>	$k \cdot 10^5$ (с <sup>-1</sup> )
H, H	4,4 ± 0,1
H, CH <sub>3</sub>	1,1 ± 0,1
CH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub>	220 ± 40

Присутність двох метильних груп біля атома N<sup>3</sup>, як і в попередніх випадках, спричиняє зростання практично на два порядки швидкості виділення каталітично активного аміну.

#### СПОЛУКИ, СПОРІДНЕНІ СЕЧОВИНАМ ЗА ХАРАКТЕРОМ ТАУТОМЕРІЇ.

На думку деяких авторів, 2-алкілімідазоліни, які використовуються як прискорювачі отверднення епоксидних композицій, існують у двох рівноважних формах: амідін  $\rightleftharpoons$  ендіамін



При цьому ендіамін є надзвичайно високоосновною частинкою ( $pK_{\text{BH}^+} \cong 26$ ). Оскільки наявність такої рівноваги пояснюють також легкість дейтерообміну біля  $\alpha$ -вуглецевого атома алкільної групи в положенні 2, було проведено кінетичний експеримент стосовно механізму дейтерування метильної групи 2-метилімідазоліну на тлі гідролізу, що перебігає у середовищі D<sub>2</sub>O.

Виконано розрахунки декількох імовірних кінетичних моделей та оцінено їх відповідність експерименту. Серед розглянутих як найадекватнішої було віддано перевагу наступній моделі:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\alpha}{d\tau} \\ \frac{d\beta}{d\tau} \end{array} \right. = \left. \begin{array}{l} k_1 x_0 (1-\alpha) (1-\beta) \\ k_2 (1-\beta) \end{array} \right| \begin{array}{l} \alpha(0) = 0 \\ \beta(0) = 0 \end{array}$$

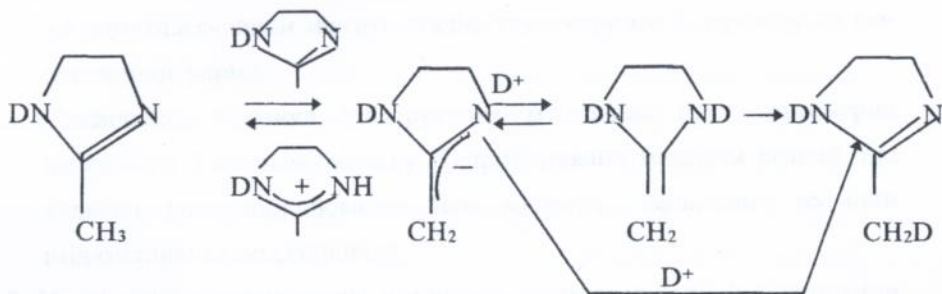
$\beta$  - ступінь гідролізу,

$k_1$  - константа швидкості дейтерообміну другого порядку,

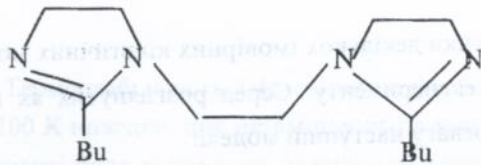
$k_2$  - константа швидкості гідролізу,

$x_0$  - початкова концентрація.

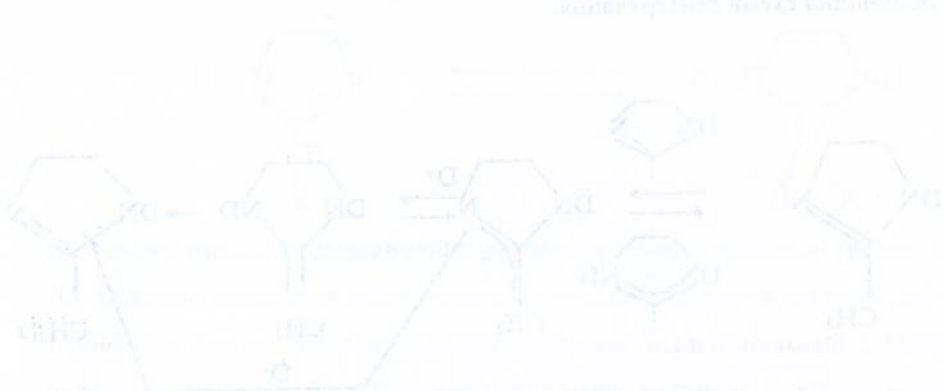
Відповідна схема дейтерування:



Враховуючи, що диспропорціювання саме двох молекул імідазоліну обумовлює утворення високоосновного аніону імідазолінату, було синтезовано каталізатор отверднення, в якому взаємодія імідазолінових ядер полегшена їх просторовим розташуванням:



що дало змогу створити новий епоксидний клей із застосуванням цього біс-імідазоліну.



## ВИСНОВКИ

1. Методом ЯМР- $^1\text{H}$  спектроскопії та розрахунковими методами вивчено широку низку похідних фенілсечовини та семікарбазиду з метою встановлення їх електронної та просторової будови.
2. Встановлено залежність електронної провідності зв'язку  $\text{N}^1\text{-CO}$  у фенілсечовинах від електронних властивостей замісника біля атома  $\text{N}^3$ .
3. Виявлено, що наявність другої метильної групи біля атома  $\text{N}^3$  фенілсечовини спричиняє зменшення електронної провідності зв'язку  $\text{CO-N}^3$  та збільшення міцності зв'язку  $\text{N}^1\text{-CO}$ .
4. Знайдено, що наявність біля атома  $\text{N}^4$  1-фенілсемікарбазиду двох метильних груп приводить до зміни переважної Е-конформації гідразидного фрагменту на Z-конформацію та до з'явлення спінової взаємодії HNNH, що рееструється.
5. На прикладі симетричної дипіридилсечовини вперше кількісно оцінені активаційні параметри розриву внутрішньомолекулярного водневого зв'язку.
6. Методом МЧПДП/3 показано, що маршрут термодисоціації 1-феніл-3,3-диметилсечовини містить стадію таутомерного її переходу до ізо-сечовинної форми.
7. Досліджена кінетика дейтерування метильних груп таутомерно лабільного 2-метилімідазоліну. Запропоновано механізм реакції, що включає диспропорціювання двох молекул імідазоліну на іони імідазолінію та імідазолінату.
8. На підставі встановлених механізмів термодисоціації фенілсечовини запропоновано напрямок їх структурної модифікації введенням протонодонорного о-замісника. Досягнуто понад стоградусне зниження температури розпаду фенілсечовини, що відкриває новий шлях створення прискорювачів отверднення полімерних композицій з яскраво наявними латентними властивостями.

**Список опублікованих робіт за темою дисертації**

1. Изучение структуры и конформации производных фенилмочевины методом ПМР / Л.М. Капкан, А.Н. Вдовиченко, А.Ю. Червинский и др. // Укр. хим. журн. 1985. - т. 51, -№ 11. - С. 1190-1194.
2. Вдовиченко А.Н., Червинский А.Ю., Капкан Л.М. Влияние заместителей у атомов азота на структуру производных семикарбазида. //Укр. хим. журн., -1988. - т. 54, -№ 8. -С. 861-866.
3. Барьеры внутреннего вращения вокруг амидных связей в 1.3-ди-(2-пиридил)-мочевине / А.Н. Вдовиченко, А.Ю. Червинский, В.Ф. Галат, Л.М. Капкан // Укр. хим. журн. -1990. - т. 56, -№ 3. -С. 321-323.
4. Влияние заместителей у атома азота в молекулах гидразидов карбоновых кислот на конформацию фрагмента  $\text{HN-NHC(O)}$ . / Л.М.Капкан, А.Ю.Червинский, Т.М.Пехтерева, А.Н.Вдовиченко, И.С.Бердинский // В сб. Структура органических солей, реакционная способность и механизмы реакций. - Киев: Наукова думка - 1988. - С. 139-150.
5. О механизме дейтерообмена и состоянии 2-алкилимидазолина / А.Н.Вдовиченко, Ю.И.Смирнов, А.Ю.Червинский, Л.М.Капкан, Т.Л.Морозова // Укр. хим. жур. - 1988. - т.54, № 12 - С. 1287-1290.
6. О связи структуры фенилмочевин со способностью к термической диссоциации по данным ПМР / А.Н.Вдовиченко, А.Ю.Червинский, Ю.И.Смирнов // В сб. Молекулярные взаимодействия, структура и реакционная способность органических соединений. - Киев: Наукова думка. - 1993 - с. 51-59.
7. Отверждение эпоксиангидридных систем в присутствии замещенных мочевины / З.А.Зубкова, Г.Т.Евтушенко, А.Ю. Червинский, М.Ю. Зубрицкий, Л.Я.Мошинский, А.Н.Вдовиченко // В сб. Полимерные материалы на основе реакционноспособных олигомеров. - М.: НИИТ-ЭХИМ. - 1986. - С. 33-45.

8. Механизмы каталитического действия амидов при отверждении / Л.Я.Мошинский, З.А.Зубкова, Г.Т.Евтушенко, А.Ю. Червинский, М.Ю. Зубрицкий, А.Н.Вдовиченко // УкрНИИПластмасс - Донецк - 1988. Рукопись деп. в НИИТЭХИМ г.Черкассы, № 112-ХП 88, 02.02.88. - 21 с., библи. 32.
9. Поиск новых путей повышения каталитической активности мочевины в отверждающихся эпоксидных (не ангидридных) композициях / А.Н.Вдовиченко, А.Ю. Червинский, Л.М.Капкан, Ю.И.Смирнов // ИнФОРУ АН УССР - г.Донецк - 1991 -Деп. ВИНТИ, № 1912 -В91, 13.05.91 - 12с. библи. 5.
10. Вдовиченко А.Н., Червинский А.Ю., Капкан Л.М. Образование и таутомерия имидазолинового цикла / XV Українська конференція з органічної хімії. - Ужгород. - 1986.: Тез. докл. С. 227.

**ABSTRACT.** Vdovichenko A.N. NMR spectroscopy and phenylurea derivatives structure. Thesis, Candidate of Science (Chemistry), Speciality - Physical Chemistry, L.M.Litvinenko Institute of Physical Organic and Coal Chemistry of National Academy of Science of Ukraine, Donetsk, 1997.

The influence of substituent nature in carbamyl group on electron conductivity N-Ar bond has been investigated by NMR-<sup>1</sup>H. The full methylation effect of terminal aminogroup of phenylurea on geometric and electron molecule structure has been found. The similar methylation of N<sup>4</sup>H<sub>2</sub> group of 1-phenylsemicarbazide leads to the change of the basic hydrazide fragment conformation.

At first, the activation parameters of the intramolecular hydrogen bond dissociation on the example of symmetric di- $\alpha$ -pyridylurea have been estimated. The temperature limit of phenylurea dissociation on 100 K have been decreased by o-hydroxylation. The path of reaction, including the stage of two imidazoline molecules disproportion with ions formation on the base of mathematical treatment of methyl group 2-methylimidazoline deuteration kinetics data has been proposed.

**АННОТАЦІЯ.** Вдовиченко А.Н. ЯМР-спектроскопія і структура производних фенілмочевини. Дисертація на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 "Физическая химия". Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М.Литвиненко НАН Украины, Донецк, 1997г.

Методом ЯМР-<sup>1</sup>H спектроскопії досліджено впливу природи замісника в карбамоїльній групі на електронну провідність N-Ar зв'язи, обнаружено действие второй метилированной удалённой аминогруппы фенілмочевини на просторове і електронне строєніе молекулы. Аналогічне виснажливе метилювання удаленої аминогруппы 1-фенілсемікарбазида приводит к смене преобладающей конформации гидразидного фрагмента.

Вперше кількісно оцінені активіаційні параметри розриву внутримолекулярної водородної зв'язи на прикладі симетричної ди- $\alpha$ -піридилмочевини. Введенням о-гідроксигруппы в молекулу фенілмочевини на ~100 К снижен температурний поріг диссоціації с выделением амина. На основі математическої обробки кінетических даних по дейтерообміну в метильній групі 2-метилімідазолина обоснован маршрут реакції, протєкаючий через стадію диспропорціонування двох молекул імідазолина с образованием ионов імідазолината і імідазолінія.

Ключові слова: фенілсечовини, структура, ЯМР, дейтерообмін, імідазоліни, латентні прискорювачі.

Підписано до друку 15.05.97р.

Формат 60 84/16. Папір друкарський. Умовн. друк. арк. 1

Тираж 100 прим.

435472

AB 37.779

**AB 37.779**