

Izotiokyanáty (XI)

Stanovenie Hammettovej σ konštanty skupiny NCS pomocou absorpčných frekvencií v infračervenej oblasti

K. ANTOŠ, A. MARTVOŇ, P. KRISTIÁN

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Doterajšie názory na štruktúru skupiny NCS boli značne protichodné. Jedna časť autorov zastávala názor na štruktúru skupiny NCS s kumulovanými dvojitými väzbami [1—4], zatiaľ čo ďalší autori [5—8] na základe fyzikálnych údajov, najmä Ramanových a infračervených spektier pripisovali skupine NCS štruktúru s trojitou a jednoduchou väzbou.

Predmetom našich doterajších prác bolo štúdium prevažne aromatických a heterocyklických izotiokyanátov [9—11].

Pre posúdenie charakteru funkčnej skupiny NCS je vhodné sledovať jej elektrónovú interakciu s aromatickým jadrom. Za tým účelom sa v predchádzajúcich prácach urobili niektoré kvantovomechanické prepočty aromatických izotiokyanátov [12] a stanovili sa Hammettove konštanty skupiny NCS pri dimetylanilínoch a kyselinách benzoových výpočtom pK hodnôt stanovených potenciometricky a spektrofotometricky [13].

Okrem korelácie σ konštant s logaritmi kinetických a rovnovážnych konštant možno tieto korelovať aj s inými fyzikálno-chemickými veličinami, okrem iných i s hodnotami absorpčných frekvencií v infračervenej oblasti. V literatúre existuje väčší počet prác zameraných na uvedenú koreláciu σ konštant s valenčnými frekvenciami niektorých charakteristických skupín. Touto problematikou sa zaoberali predovšetkým autori, ktorí dokázali korelovateľnosť infračervených frekvencií s Hammettovými konštantami, resp. s rýchlostnými konštantami substituovaných fenolov [14, 15], acetofenónov [16—18] a kyselín benzoových [19]. Prehľad o uvedenej problematike podáva práca [20].

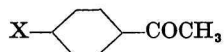
Predmetom tejto práce bolo sledovanie korelácie σ konštant p -substituentov s frekvenciami charakteristických skupín s rôznym indukčným a mezomérnym efektom (OH, COOH, CH₃CO) za účelom overenia Hammettovej σ konštanty skupiny NCS.

Experimentálna časť

Príprava látok

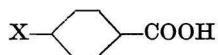
Zlúčeniny použité na meranie boli buď komerčné, alebo nami podľa literatúry pripravené deriváty. Všetky látky sa pred použitím prečistili. Ich čistota sa overila stanovením fyzikálnych konštant.

Tabuľka 1
p-Substituované deriváty acetofenónu



Substituent X	Fyzikálne konštanty		$\nu_{(C=O)}$ (cm^{-1})	σ_p
	b. t. ($^{\circ}\text{C}$)	b. v. ($^{\circ}\text{C}/\text{tor}$)		
<i>p</i> -NH ₂	106	—	1682	—0,660
<i>p</i> -OH	109	—	1691	—0,357
<i>p</i> -OCH ₃	—	138 [*] /15	1689	—0,268
H	—	84/12	1697	0,000
<i>p</i> -Cl	—	89/7	1698	+0,227
<i>p</i> -Br	51	—	1698	+0,232
<i>p</i> -NO ₂	80	—	1707	+0,778
<i>p</i> -NCS	76	—	1699	+0,32 ± 0,13
$\sigma_p\text{NCS} = +0,32 \pm 0,13; \quad r = 0,951$				

Tabuľka 2
p-Substituované deriváty kyseliny benzoovej



Substituent X	Fyzikálne konštanty		$\nu_{(C=O)}$ (cm^{-1})	σ_p
	b. t. ($^{\circ}\text{C}$)			
<i>p</i> -NH ₂	186		1719	—0,660
<i>p</i> -OH	213		1721	—0,357
H	122		1730	0,000
<i>p</i> -Br	251		1733	+0,232
<i>p</i> -NO ₂	238		1737	+0,778
<i>p</i> -NCS	255		1734	+0,48 ± 0,15
$\sigma_p\text{NCS} = 0,48 \pm 0,15; \quad r = 0,947$				

Tabuľka 3
p-Substituované deriváty fenolu



Substituent X	Fyzikálne konštanty		ν_{OH} (cm^{-1})	σ_p
	b. t. ($^{\circ}\text{C}$)	b. v. ($^{\circ}\text{C}/\text{tor}$)		
<i>p</i> -NH ₂	186	—	3625	—0,660
<i>p</i> -OCH ₃	53	—	3621	—0,268
<i>p</i> -CH ₃	—	90/7	3620	—0,170
H	—	182	3617	0,000
<i>p</i> -Cl	43	—	3615	+0,227
<i>p</i> -Br	64,5	—	3613	+0,232
<i>p</i> -J	93,5	—	3612	+0,276
<i>p</i> -C(=O)OC ₂ H ₅	116	—	3607	+0,522
<i>p</i> -NCS	—	160/3	3611	+0,34 ± 0,07
$\sigma_p\text{NCS} = +0,34 \pm 0,07; \quad r = 0,95$				

Vlastné meranie

Infračervené absorpčné spektrá skúmaných zlúčenín sa merali na dvojlúčovom spektrofotometri UR 10 v kvetách z NaCl o hrúbke 0,25 mm. Pre absorpčné pásy valenčných vibrácií skupiny C=O acetofenónov (oblasť 1690 cm^{-1}) a kyselín benzoových (oblasť 1730 cm^{-1}) sa použil hranol z NaCl, zatiaľ čo pri fenoloch (pre ν_{OH} v oblasti 3600 cm^{-1}) sa použil hranol z LiF.

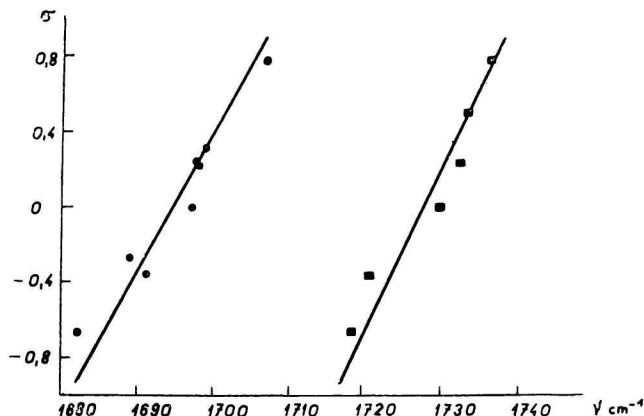
Rozpúšťadlom pre acetofenóny a fenoly bol chlorid uhličitý (p. a.), kým pre kyseliny benzoové dioxán (p. a.), ktorý sme sušili kovovým sodíkom a dvakrát predestilovali na kolóne.

Získané výsledky sú v tab. 1 až 3 a na obr. 1 a 2. Hodnoty Hammettových konštánt sú prevzaté z práce [21].

Výsledky a diskusia

Pre stanovenie σ konštánt skupiny NCS na základe absorpčných maxím v infračervenej oblasti bolo potrebné urobiť výber modelov podľa niektorých kritérií. Uvedené zlúčeniny sa museli vyznačovať predovšetkým výraznými

a ostrými absorpčnými maximami s možnosťou korelácie. Ďalej bolo potrebné voliť takú sériu zlúčenín v rámci skupiny, kde každý predstaviteľ je rozpustný v tom istom rozpúšťadle v potrebnej koncentrácii. Pri jednotlivých skupinách sa prihliadalo na to, aby charakteristické funkčné skupiny, ktorých absorpčné maximá sa merali, boli čo do elektrónového charakteru rôzne. Z uvedeného dôvodu sme volili skupiny s rôznym mezomérnym a indukčným účinkom.



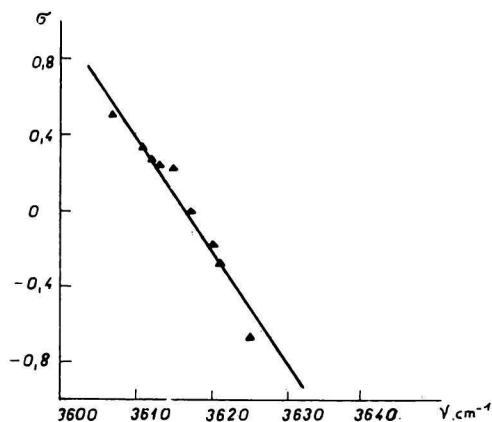
Obr. 1. Závislosť medzi ν_{CO} a σ_p pri *p*-substituovaných aceto-fenónoch (●) a pri kyselinách benzoových (■).

Z hľadiska týchto kritérií najlepšie vyhovovali deriváty acetofenónu, kyseliny benzoovej a fenolu. Vzhľadom na veľmi malú rozpustnosť derivátov kyselín benzoových v chloride uhličitom sa v ich prípade použil dioxán.

Ako vyplýva z tabuliek a obrázkov, pri skúmaných derivátoch existuje dobrá korelovateľnosť medzi Hammettovými konštantami a absorpčnými frekvenciami (korelačný koeficient $r \sim 0,95$).

V dôsledku toho bolo možné z uvedených korelácií približne stanoviť Hammettovu konštantu σ_p pre skupinu NCS, ktorej hodnota je v intervale $+0,48$ až $+0,32$, čo v zásade súhlasí s hodnotou uvedenou v našej predchádzajúcej práci [13].

Presnosť metódy nedovoľuje robiť ďalekosiahlejšie teoretické závery o štruktúre skupiny NCS, keďže smerodajná odchýlka pre zistené hod-



Obr. 2. Závislosť medzi ν_{OH} a σ_p pri *p*-substituovaných fenoloch.

noty σ_{NCS} je $\sim \pm 0,15$. Z výsledkov však vyplýva, že hodnota σ_p skupiny NCS je blízka, resp. oniečo väčšia, než sú konštanty halogénov, čo poukazuje na jej elektronoakceptórny charakter.

Súhrn

Na základe korelácií infračervených absorpčných frekvencií skupín OH a CO s Hammettovými σ konštantami rozličných substituentov stanovila sa konštanta σ_p pre skupinu NCS pri fenoloch ($\sigma_p = +0,34 \pm 0,07$), pri kyselinách benzoových ($\sigma_p = +0,48 \pm 0,15$) a pri acetofenónoch ($\sigma_p = +0,32 \pm 0,13$). Kladné hodnoty σ_p skupiny NCS poukazujú na jej elektronoakceptórny charakter.

ИЗОТИОЦИАНАТЫ (XI)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ σ -ПОСТОЯННОЙ ГАММЕТТА NCS ГРУППЫ ПРИ ПОМОЩИ АБСОРБЦИОННЫХ ЧАСТОТ В ИНФРАКРАСНОЙ ОБЛАСТИ

К. Антош, А. Мартвоň, П. Кристиан

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института, Братислава

На основе соотношения инфракрасных абсорбционных частот OH и CO групп с Гамметтовыми σ постоянными у разных заместителей была определена постоянная σ_p для NCS группы фенолов ($\sigma_p = +0,34 \pm 0,07$), бензойных кислот ($\sigma_p = +0,48 \pm 0,15$) и ацетофенонов ($\sigma_p = +0,32 \pm 0,13$). Положительные величины σ_p группы NCS свидетельствуют о ее электроакцепторном характере.

ISOTHIOCYANSÄUREESTER (XI)

BESTIMMUNG DER HAMMETTSCHEN σ -KONSTANTE DER NCS-GRUPPE MITTELS DER ABSORPTIONSFREQUENZEN IM INFRAROTEN GEBIET

K. Antoš, A. Martvoň, P. Kristián

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Auf der Grundlage der Korrelationen der infraroten Absorptionsfrequenzen der OH- und CO-Gruppen mit den Hammettschen σ -Konstanten der verschiedenen Substituenten wurde die Konstante σ_p für die NCS-Gruppe bei Phenolen ($\sigma_p = +0,34 \pm 0,07$), bei Benzoesäuren ($\sigma_p = +0,48 \pm 0,15$) und bei Acetophenonen ($\sigma_p = +0,32 \pm 0,13$) bestimmt. Die positiven Werte σ_p der NCS-Gruppe deuten auf deren Elektronenakzeptor-Charakter hin.

LITERATÚRA

1. Perschke A., *Ber.* **62**, 3054 (1929).
2. Goubeau J., Gott O., *Ber.* **73**, 127 (1940).
3. Miller F. A., White W. B., *Z. Elektrochem.* **64**, 701 (1960).
4. Ham N. S., Willis J. B., *Spectrochim. Acta* **16**, 279 (1960).
5. Dadier A., Kohlrausch K. W. F., *Sitzber. Akad. Wiss., Wien, Math. Naturw. Kl. Abt. IIa* **139**, 629 (1930).
6. Dadier A., *ibid.* **139**, 653 (1930).
7. Williams D. J., *Chem. Phys.* **8**, 513 (1940).
8. Lieber E., Rao C. N. R., Ramachandran J., *Spectrochim. Acta* **13**, 296 (1959).
9. Antoš K., Kristián P., Hulka A., Rusina R., Nemec P., Drobnica L., *Chem. zvesti* **14**, 365 (1960).
10. Kristián P., *Chem. zvesti* **15**, 815 (1961).
11. Kristián P., Kováč Š., Antoš K., Hulka A., *Chem. zvesti* **16**, 542 (1962).
12. Zahradník R., Vlachová D., Koutecký J., *Collection* **27**, 2337 (1962).
13. Kristián P., Antoš K., Vlachová D., Zahradník R., *Collection* (v tlači).
14. Baker A. W., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 744 (1958).
15. Stone P. J., Thompson H. W., *Spectrochim. Acta* **10**, 17 (1957).
16. Fuson N., Jasjen M. L., Shelton E. M., *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 2526 (1954).
17. Soloway A. H., Friess S. L., *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5000 (1951).
18. Tanaka J., Nagakura S., Kobayaski M., *J. Chem. Phys.* **24**, 311 (1956).
19. Flett M. S. C., *Trans. Faraday Soc.* **44**, 767 (1948).
20. Exner O., *Chem. listy* **53**, 1302 (1959).
21. Jaffé H. H., *Chem. Revs.* **53**, 191 (1953).

Do redakcie došlo 20. 11. 1962
V revidovanej podobe 5. 2. 1963

Adresa autorov:

*Doc. inž. Kamil Antoš, C. Sc., inž. Augustín Martvoň, inž. Pavol Kristián, C. Sc.,
Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.*