

Vodíkové väzby a infračervené absorpčné spektrá alkoxyesterov kyseliny salicylovej

S. KOVÁČ

Katedra organickej chémie Slovenskej vysokej školy technickej, Bratislava

Estery kyseliny salicylovej vytvárajú silné vnútromolekulové vodíkové väzby [1—6] v dôsledku toho, že majú skupiny OH v *o*-polohe vzhľadom na karboxylovú skupinu. Infračervené spektrá alkoxyesterov kyseliny salicylovej sa hodnotia obzvlášť z hľadiska vplyvu rozpúšťadiel na polohu valenčných asymetrických vibrácií väzieb C=O. Pozorované posuny vibrácií sa porovnávajú s posunom valenčných asymetrických vibrácií väzieb C=O pri alkylesteroch kyseliny salicylovej, ktorý pozorovali C. J. W. Brooks a spolupracovníci [7, 8].

Experimentálna časť

Alkoxyestery kyseliny salicylovej sa pripravili pôsobením monoalkyléterov etylén-glykolu, dietylénglykolu a trietylénglykolu na salicylchlorid [9].

Študovali sa tieto estery:

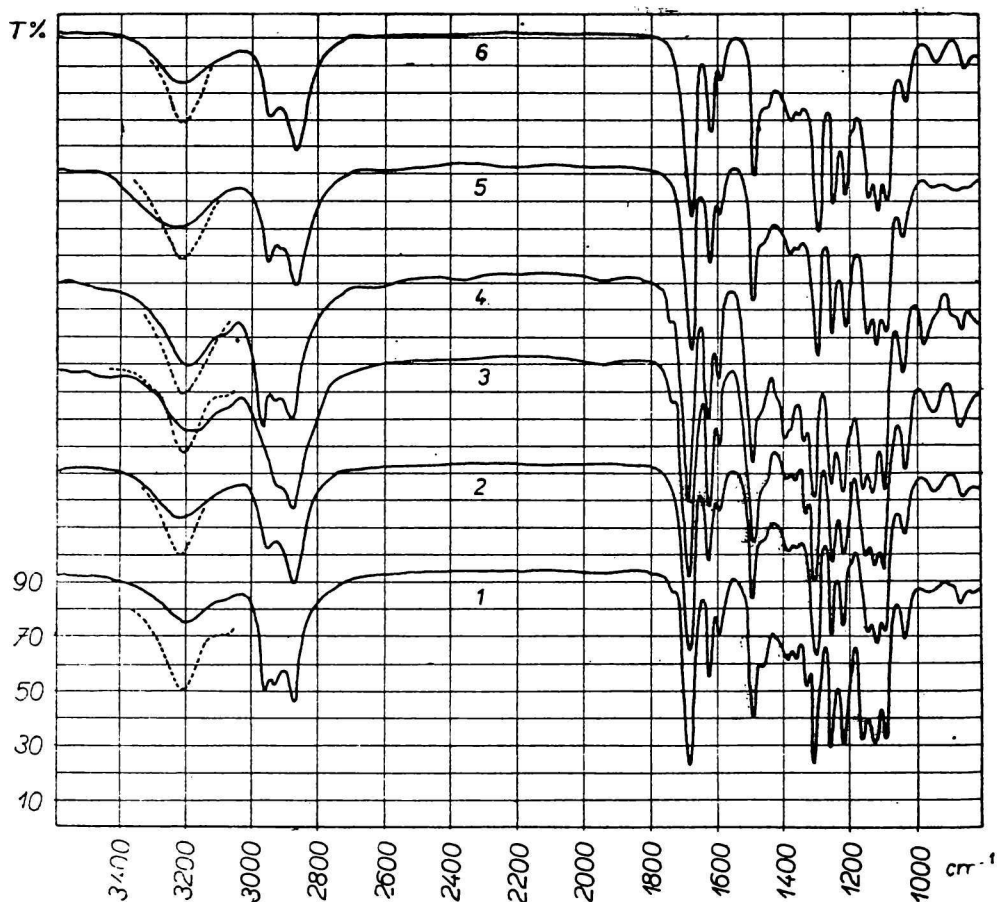
$C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OC_2H_5$, b. v. 138—140 °C/1,5 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OC_3H_7(n)$, b. v. 145—147 °C/1,5 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OC_3H_7(izo)$, b. v. 134—136 °C/1,5 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OC_4H_9(n)$, b. v. 149—150 °C/1,5 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, b. v. 142—144 °C/1 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_2H_5$, b. v. 162—164 °C/1 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_3H_7(izo)$, b. v. 158—159 °C/1 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_3H_7(n)$, b. v. 167—169 °C/1 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9(n)$, b. v. 174—176 °C/1 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, b. v. 182—184 °C/1 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_2H_5$, b. v. 188—190 °C/1 tor,
 $C_6H_4(OH)COOCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OC_4H_9(n)$, b. v. 202—204 °C/1 tor.

Absorpčné spektrá esterov sa merali na dvojlúčovom spektrofotometri Zeiss UR 10 v oblasti 3600 — 700 cm^{-1} . V oblasti 3600 — 1800 cm^{-1} sa použil hranol z LiF a v oblasti 1800 — 700 cm^{-1} hranol z NaCl. Spektrá čistých látok sa merali tak, že malé množstvo látky sa dalo medzi dve okienka z NaCl, pričom sa vytvoril film o hrúbke približne 0,01 mm. Okrem toho sa v oblasti okolo 3200 cm^{-1} meralo v kvetách z NaCl o hrúbke 0,420 mm, pričom ako rozpúšťadlo sa použil CCl_4 . Koncentrácia bola 35 g/l CCl_4 . Účinok rozpúšťadiel na valenčné asymetrické vibrácie väzieb C=O sa sledoval v kvetách z NaCl o hrúbke 0,270 mm, pričom koncentrácia bola 6,25 g/l rozpúšťadla (*n*-hexán, cyklohexán, benzén, metyljodid, acetonitril, 1,2-dichlóretán, nitrometán, chlóracetónitril, chloroform, metyléndichlorid).

Výsledky a diskusia

Infračervené spektrá alkoxyesterov kyseliny salicylovej sú uvedené na obr. 1 a 2. Veľmi intenzívne absorpčné pásy pri 1590 cm^{-1} a 1625 cm^{-1} prináležia valenčným vibráciám väzieb C—H aromatického kruhu. Poloha týchto absorpčných pásov je na všetkých infračervených spektrách látok rovnaká.

Intenzívny absorpčný pás pri 1135 cm^{-1} na všetkých infračervených spektrách svedčí o prítomnosti éterických väzieb. Tento absorpčný pás prislúcha valenčným asymetrickým vibráciám väzieb C—O—C. Poloha tohto absorpčného



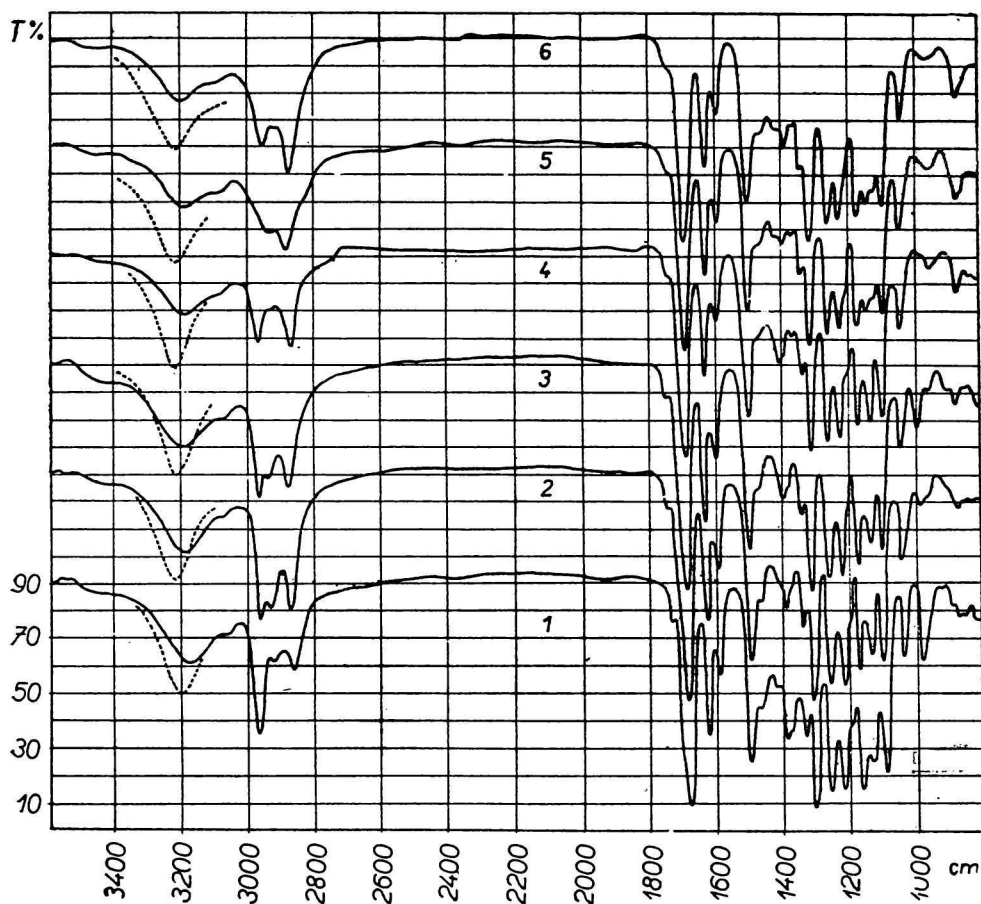
Obr. 1. Infračervené spektrá alkoxyesterov kyseliny salicylovej.

— film; 35 g/l CCl_4 .

1. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$; 2. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
 3. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; 4. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$;
 5. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$; 6. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$.

ho pásu sa nemení ani vplyvom dĺžky alifatického reťazca, ani počtom éterických väzieb.

Najintenzívnejšie absorpčné pásy sa pozorujú v oblasti 1685 cm^{-1} , ktoré prislúchajú valenčným asymetrickým vibráciám väzieb $\text{C}=\text{O}$ [7, 10]. V porovnaní s valenčnými vibráciami väzieb $\text{C}=\text{O}$ metylesteru kyseliny benzoovej (1735 cm^{-1}) sú posunuté k nižším vlnovým číslam, čo je zapríčinené silnou vnútro-molekulovou vodíkovou väzbou. Na všetkých infračervených spektrách esterov je poloha tohto absorpčného pásu rovnaká, čo dokazuje, že dĺžka reťazca nemá



Obr. 2. Infračervené spektrá alkoxyesterov kyseliny salicylovej.

— film; . . . 35 g/l CCl_4 .

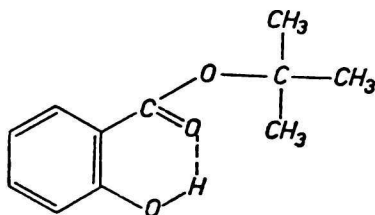
1. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
2. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$;
3. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$;
4. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$;
5. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
6. $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

podstatný vplyv na povahu väzby. Získané údaje sú v súlade s prácou C. J. W. Brooksa a spolupracovníkov [7], ktorí udávajú valenčné vibrácie väzieb C=O pri alkylesteroch kyseliny salicylovej v CCl_4 :

metylester kyseliny salicylovej	$\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1684 \text{ cm}^{-1}$,
etylester kyseliny salicylovej	$\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1681 \text{ cm}^{-1}$,
<i>n</i> -propylester kyseliny salicylovej	$\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1681 \text{ cm}^{-1}$,
izopropylester kyseliny salicylovej	$\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1778 \text{ cm}^{-1}$,
<i>tert</i> -butylester kyseliny salicylovej	$\bar{\nu}_{\text{C=O}} = 1674 \text{ cm}^{-1}$.

Namerali sa takisto valenčné asymetrické vibrácie väzieb C=O *n*-butyl-esteru a *n*-amylesteru kyseliny salicylovej, pričom sa zistilo, že $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ *n*-butyl-esteru je 1681 cm^{-1} a $\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ *n*-amylesteru je 1682 cm^{-1} .

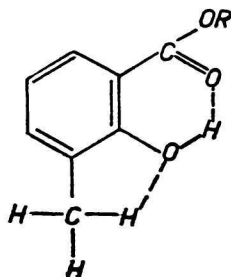
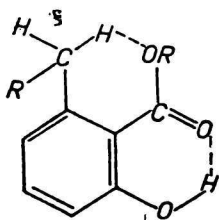
Markantný posun valenčných asymetrických vibrácií väzieb C=O k nižším vlnotom sa pozoruje len vtedy, ak na α -uhlíkový atóm alkoholického zvyšku esteru nadväzuje rozvetvená uhlíkatá skupina. V tomto prípade je potrebné brať do úvahy aj stérický vplyv. Napríklad pri *tert*-butylesteri kyseliny salicylovej vodíkové atómy *tert*-butylovej skupiny značne ovplyvňujú väzbu C=O a tým aj vnútromolekulovú vodíkovú väzbu.



Stérický vplyv má dôležitú úlohu aj pri substituovaných metylesteroch kyseliny salicylovej. Ak sú napríklad alkylové skupiny viazané v *o*-polohách vzhľadom na fenolickú a karboxylovú skupinu, zapríčiňujú zmenu povahy väzby C=O, čo sa prejaví aj na infračervenom spektre [7].

V tab. 1 je uvedený prehľad valenčných asymetrických vibrácií väzieb C=O substituovaných metylesterov kyseliny salicylovej.

Z údajov v tab. 1 vidieť, že stérický vplyv v prípade *o*-substituovaných metylesterov kyseliny salicylovej sa najviac prejaví na vibráciách väzieb C=O, pretože vodíky α -uhlíkového atómu značne ovplyvňujú väzbu C=O.

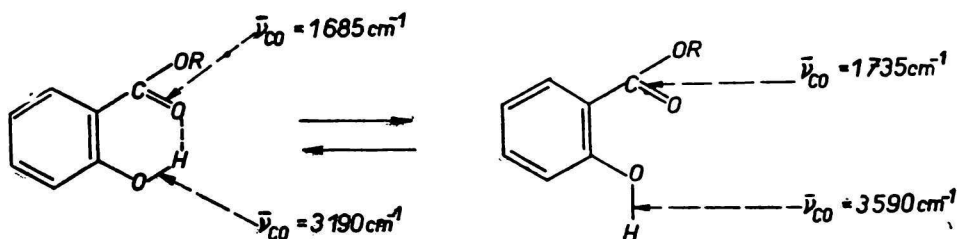


Tabuľka 1

Valenčné asymetrické vibrácie väzieb C=O alkylsubstituovaných metylesterov kyseliny salicylovej (v CCl_4)

Substituent	$\bar{\nu}_{\text{C=O}}$ (cm^{-1})
H—	1684
4-metyl-	1681
6-metyl-	1671
6-etyl-	1670
3,6-dimetyl-	1668
3- <i>tert</i> -butyl-, 6-metyl-	1662
6- <i>n</i> -butyl-	1670
5-metyl-	1684

Vnútromolekulová vodíková väzba súvisí aj s pomerne širokým absorpčným pásom s maximom absorpcie pri 3200 cm^{-1} . Táto väzba je značne silná, pretože je zapojená do konjugovaného systému. Nenarúša sa v rozličných rozpúšťadlách, a to ani pri veľmi nízkych koncentráciách esterov.



Vplyv rozličných rozpúšťadiel na polohu absorpčného pásu, prislúchajúceho valenčným asymetrickým vibráciám väzieb C=O pri skúmaných alkoxyesteroch kyseliny salicylovej, je uvedený v tab. 2. Pre porovnanie sa v tejto tabuľke uvádza aj posun valenčných asymetrických vibrácií väzieb C=O vplyvom rozličných rozpúšťadiel pri metylesteri kyseliny salicylovej a etylesteri kyseliny *p*-hydroxybenzoovej. Pri metylesteri kyseliny salicylovej sú valenčné vibrácie väzieb C=O posunuté k nižším vlnčotom približne o rovnakú hodnotu.

Oveľa väčšie posuny valenčných asymetrických vibrácií väzieb C=O možno pozorovať pri etylesteri kyseliny *p*-hydroxybenzoovej, kde nemôže, prirodzene, vzniknúť vnútromolekulová vodíková väzba, ale len medzimolekulová vodíková väzba.

Z tab. 2 vidieť, že povaha väzby C=O pri esteroch kyseliny salicylovej sa vplyvom rozličných rozpúšťadiel mení oveľa menej než povaha väzby C=O pri etylesteri kyseliny *p*-hydroxybenzoovej.

Tabuľka 2

Valenčné asymetrické vibrácie väzieb C=O esterov kyseliny salicylovej a etylesteru kyseliny *p*-hydroxybenzoovej* (v rozličných rozpúšťadlách)

Rozpúšťadlo	$C_6H_4(OH)CO_2R$	$C_6H_4(OH)CO_2R_1$	$C_6H_4(OH)CO_2R_2$	$C_6H_4(OH)CO_2R_3^*$
	$\bar{\nu}_{C=O}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_{C=O}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_{C=O}$ (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}_{C=O}$ (cm ⁻¹)
<i>n</i> -hexán	1686	1685	1684	1730
cyklohexán	1686	1684	1683	1730
benzén	1683	1681	1681	1723
toluén	1684	1682	1682	1726
CH ₃ J	1683	1681	1680	1722
CH ₃ CN	1681	1679	1678	1720
1,2-dichlóretán	1682	1680	1679	1719
CH ₃ NO ₂	1681	1679	1678	1719
ClCH ₂ CN	1678	1676	1675	1715
CHCl ₃	1679	1677	1676	1716
ClCH ₂ Cl	1680	1678	1677	1717

R = —CH₃; R₁ = —CH₂CH₂OC₂H₅; R₂ = —CH₂CH₂OCH₂CH₂OC₂H₅(*n*);
R₃ = —C₂H₅.

Súhrn

Infračervené spektrá 12 alkoxyesterov kyseliny salicylovej majú absorpčné pásy s maximom absorpcie $\bar{\nu}_{C-O-C} = 1135$ cm⁻¹, prislúchajúce valenčným asymetrickým vibráciám éterických väzieb. Valenčné asymetrické vibrácie väzieb C=O s maximom absorpcie $\bar{\nu}_{C=O} = 1685$ cm⁻¹ sú ovplyvnené vznikom silnej vnútromolekulej vodíkovej väzby, čo potvrdila aj prítomnosť intenzívneho absorpčného pásu pri 3200 cm⁻¹. Zistil sa vplyv rozličných rozpúšťadiel na frekvencie karbonylovej skupiny.

ВОДОРОДНЫЕ СВЯЗИ И ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ АЛКОКСИЭФИРОВ САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Ш. Ковач

Кафедра органической химии Словацкого политехнического института,
Братислава

Инфракрасные спектры поглощения 12 алкоксиэфиров салициловой кислоты имеют полосы поглощения с максимумом поглощения $\bar{\nu}_{C-O-C} = 1135$ см⁻¹, соответствующие валентным ассиметрическим колебаниям эфирных связей. На валентные ассиметрические колебания связей C=O с максимумом поглощения $\bar{\nu}_{C=O} = 1685$ см⁻¹ влияет образовавшаяся сильная внутримолекулярная водородная связь, на что указывает присутствие

интенсивной полосы поглощения при 3200 см^{-1} . Установилось влияние различных растворителей на частоту карбонильной группы.

WASSERSTOFFBRÜCKENBINDUNGEN UND INFRAROTABSORPTIONSSPEKTREN VON ALKOXYESTERN DER SALICYLSÄURE

Š. Kováč

Lehrstuhl für organische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava

Infrarotabsorptionsspektren von 12 Salicylsäurealkoxyestern sind durch Absorptionsbanden mit einem Absorptionsmaximum $\bar{\nu}_{\text{C}-\text{O}-\text{C}} = 1135\text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet. Diese Banden entsprechen den asymmetrischen Valenzschwingungen ätherischer Bindungen. Asymmetrische Valenzschwingungen der CO-Bindungen mit einem Absorptionsmaximum $\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}} = 1685\text{ cm}^{-1}$ werden durch die Bildung einer starken innermolekularen Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst; dies wurde auch durch die Anwesenheit einer intensiven Absorptionsbande bei 3200 cm^{-1} bestätigt. Es wurde der Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf die Frequenzen der Carbonylgruppe festgestellt.

LITERATÚRA

1. Šigorin D. N., Dokunichin N. S., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **100**, 323 (1955).
2. Šigorin D. N., Dokunichin N. S., *Ž. fiz. chim.* **29**, 1938 (1955).
3. Šigorin D. N., Šemjakin M. M., Šukina I. A., Kolozov M. N., Medelejevič F. A., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **108**, 672 (1956).
4. Batujev M. J., *Ž. fiz. chim.* **14**, 1064 (1940).
5. Frey V., Berbalk H., *Monatsh.* **82**, 990 (1951).
6. Šigorin D. N., *Ž. fiz. chim.* **23**, 505 (1949).
7. Brooks C. J. W., Eglinton G., Morman J. F., *J. Chem. Soc.* **1961**, 661.
8. Brooks C. J. W., Eglinton G., Morman J. F., *J. Chem. Soc.* **1961**, 106.
9. Kováč Š., *Chem. zvesti* **10**, 659 (1953).
10. Yamada H., *Bull. Chem. Soc. Japan* **32**, 1051 (1959).

Do redakcie došlo 1. 3. 1963

Adresa autora:

Doc. dr. inž. Štefan Kováč, C. Sc., Katedra organickej chémie SVŠT, Bratislava, Kollárovo nám. 2.