

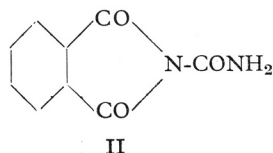
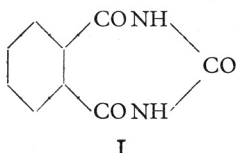
Dipolni moment i molekularna struktura ftalil-uree

M. Kesler

Laboratorij za opću i anorgansku kemiju Prirodoslovno-matematičkog fakulteta i Institut »Ruđer Bošković«, Zagreb

Prilježeno 27. aprila 1955.

Dipolni moment ftalil-uree određen je eksperimentalnim putem i uspoređen s vrijednostima dipolnoga momenta izračunatim za molekulu formule (I) i za molekulu formule (II).



Njihove se vrijednosti znatno razlikuju, a vrijednost izračunata za formulu (II) dobro se slaže s nađenom vrijednošću od 4,65 D. Taj je rezultat u skladu s rezultatom nedavnog kemijskog i rentgenografskog istraživanja, te još jednom potvrđuje formulu (II) s peteročlanim prstenom i isključuje formulu (I) sa sedmeročlanim prstenom, koja se prije pripisivala ftalil-urei.

Raniji istraživači^{1,2,3} mislili su, da molekula ftalil uree sadrži sedmeročlani prsten i prikazivali su je formulom (I). Nedavno je Hahn⁴, na temelju kemijskih reakcija, zaključio, da se radi o peteročlanom prstenu, i da ftalil-urea ima prema tome formulu (II). Kristalna strukturalna analiza rentgenskim zrakama dala je taj isti rezultat⁵ na izravan način, jer su se u dvodimenzionalnoj Fourierovoj sintezi razlučili svi atomi, pa je formula (II) neosporno dokazana.

Istraživanju koje se ovdje opisuje nije bila stoga svrha, da odredi o kojoj se formuli radi; ono je imalo da pokaže kako se odluka u pitanju (I) ili (II) može dobiti i metodom određivanja dipolnog momenta. Osim toga, bilo je zanimljivo odrediti sam dipolni moment ftalil-uree.

Dipolni moment ftalil uree određen je polarizacijom u dioksanjskoj otopini različitih koncentracija pri konstantnoj temperaturi. Dioksan je upotrebljen zato, što se ftalil urea u njemu najlakše topi, premda je i u tom slučaju topljivost mala (oko 5% kod sobne temperature). Dobiven je rezultat $\mu = 4,65$ D. Pojednosti mjerenja i metode određivanja opisane su u eksperimentalnom dijelu.

Unaprijed se moglo zaključiti, da bi molekula s formulom (I) morala imati znatno manji dipolni moment od molekule s formulom (II). Već jednostavno zaključivanje s obzirom na višu simetriju formule daje taj rezultat. Uzmemo li u oba slučaja ureu kao onaj dio, prema kojemu se obe strukture uspoređuju, vidjet ćemo, da je u slučaju (I) moment uree u većoj mjeri umanjnjen (posljedica jednakoga djelovanja karbonilnih grupa na elektronski par dušikovih atoma u urei). U slučaju (II) pak to se djelovanje očituje samo na

jednom dušikovu atomu, pa taj slučaj možemo tretirati kao molekulu uree s oslabljenim dipolnim momentom. Dipolni moment slobodne uree iznosi $\mu = 4,65 \text{ D}$.⁶

Račun za model (II) izveden je s pomoću ovih parcijalnih momenata veza: Moment veze C=O iznosi prema računu 2,25 D, kako je već prije izračunat kod ftalilanhidrida i naftalilanhidrida.⁷

Moment veze N—C ima vjerojatno jednu vrijednost u prstenu, a drugu izvan prstena. Kod nekih amida i sličnih derivata on iznosi oko 0,4 D⁸, kako je to već prije ustanovljeno kod formamida, acetamida, sukcinimida, pirolidona i izatina*.

Izvan prstena moment C—N veze vjerojatno je jednak ili nešto manji od momenta, koji je ustanovljen kod uree, to jest 1,1 D^{**}. Račun je pokazao, da ta razlika bitno ne utječe na rezultat.

Za moment veze N—H uzeta je vrijednost 1,42 D⁹, što je ta veza ima u amonijaku. Što se tiče momenta veze C—H uzeta je vrijednost 0,4 D, kako se to obično čini¹⁰. U tom uvažena je i napomena, što su je iznijeli Syrkin i Dyatkina¹¹.

Polarizacijski efekt karbonilne grupe proteže se ne samo na vezu između ugljikova atoma benzolova prstena i ugljikovog atoma karbonilne skupine, nego i na sam benzolov prsten kao cjelinu. U prvom slučaju tu su dvije veze, svaka s dipolnim momentom upravljanim prema ugljiku karbonilne skupine, za koji možemo uzeti da iznosi oko 0,55 D, kako je to ustanovljeno kod benzaldehida¹². U drugom slučaju možemo uzeti, da inducirani dipolni moment benzolova prstena iznosi kod ftalilimida¹³, 0,75 D^{***}. Tu je vrijednost teško ocijeniti, pa je zbog toga račun proveden i za slučaj, da taj inducirani dipol ima navedenu vrijednost, i za slučaj, da je jednak ničtici.

Rezultat rentgenske strukturne analize⁵ kazuje nam, da dušikov atom, vezan na ftalilni ostatak (ftalilimidski dušik), ima piramidski razmještene veze, poput dušika u amonijaku, to jest, da molekula nije ravna. Ta je činjenica ujedno i najznačajniji rezultat toga rada, jer upućuje na zaključak, da se elektronski par centralnog dušikova atoma nalazi pod podjednakim utjecajem i ftalilnog i ureidnog dijela. Kako se pak ti utjecaji šire u suprotnom smjeru, elektronski je oblak dušikova atoma po prilici nepromijenjen. Drugim riječima, predvidiva moguća mezomerna stanja ne utječu sterički na molekulu. S istoga razloga treba očekivati slobodnu rotaciju ureidskoga dijela molekule oko veze N—C kao osi. Ta je rotacija uzeta u obzir kod proračunavanja dipolnoga momenta molekule s formulom (II). To je učinjeno tako, da je vektor dipola ftalilnog dijela sastavljen s vektorom prosječnoga dipola rotirajućeg ureidskog dijela uz pretpostavku, da je os rotacije prema prvom vektoru nagnuta pod kutom od cca 50°. Taj je kut dobiven na osnovu valentnoga kuta dušika, koji iznosi 109° pri imidskom dušiku. Ureidski dio smatrao se planarnim s kutovima od 120° pri ugljiku.

Prosječni dipol rotirajućega dijela dobiven je po formuli:^{14,15}

$$\mu = \sqrt{\mu_o^2 + \mu_p^2 + 2\mu_o \mu_p \cos\alpha \sin\gamma}$$

* Na dipolnim momentima pirolidona i izatina provjeren je navedeni moment veze N—C.

** Moment veze izračunat je iz dipolnog momenta uree (6).

*** Navedena vrijednost izračunata je iz dipolnoga momenta ftalimida.

Račun za formulu (I) izveden je upotrebom istih vrijednosti momenta veza, kako je gore navedeno za formulu (II). Nesigurnost je jedino u tome koju vrijednost da upotrebimo za moment veze N—C, da li vrijednost iz amida (0,4 D) ili vrijednost iz uree (1,1 D). Račun je načinjen i s jednom i s drugom vrijednošću, jer je razlika (s obzirom na ionaku nisku vrijednost ukupnog momenta) znatna.

Rezultat računa je ovaj:

Formula (I) Dipolni moment od 0,7—1,95 D

Formula (II) Dipolni moment od 4,34—5,52 D

Najniže vrijednosti dobivene su upotrebom amidske vrijednosti momenta veze N—C. (Inducirani moment benzolova prstena nije pritom uzet u obzir.) Najveće vrijednosti dobivene su upotrebom momenta veze N—C iz uree. (Inducirani dipol benzolova prstena uzet je tu u obzir.)

Usporedba tih izračunatih vrijednosti ukupnog dipolnog momenta s vrijednošću od 4,65 D, dobivene mjerenjem, govori bez sumnje za formulu (II) s peteročlanim prstenom, te ujedno pokazuje, da su gore navedene tvrdnje o strukturi i karakteru veza u biti točna, a svrha ovog istraživanja da je postignuta.

EKSPERIMENTALNI DIO

Dipolni moment ftalil uree određen je metodom, što su je opisali Halverstadt i Kumler¹⁶. Po toj metodi potrebno je izmjeriti ovisnosti dielektrične konstante o koncentraciji otopine, ovisnost specifičnog valumena o koncentraciji otopine i ovisnost indeksa loma o koncentraciji otopine. Kod malih koncentracija ta je ovisnost linearna, pa navedene ovisnosti definiraju koeficijenti smjera pravaca po navedenom redu α , β , γ . U tom slučaju dobivamo orijentacionu polarizaciju kao razliku između ukupne polarizacije $P_{2\infty}$ i elektronske polarizacije $R_{2\infty}$, koja iznosi

$$P_{2\infty} - R_{2\infty} = M \left[\frac{3\alpha v}{(\epsilon + 2)^2} - \frac{6n\gamma v}{(n^2 + 2)^2} + (v + \beta) \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \right] \quad (1)$$

$$\alpha = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\epsilon_x - \epsilon}{x_2}; \quad \gamma = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{v_x - v}{x_2}; \quad \beta = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{n_x - n}{x_2}$$

ϵ = dielektrična konstanta otapala, ϵ_x = dielektrična konstanta otopine, n = index loma otapala, n_x = index loma otopine, v = specifični volumen otapala, v_x = specifični volumen otopine, M = molekularna težina ftalil uree, $P_{2\infty}$ = ukupna polarizacija ftalil uree za $x_2 \rightarrow 0$, $R_{2\infty}$ = elektronska polarizacija ftalil uree za $x_2 \rightarrow 0$.

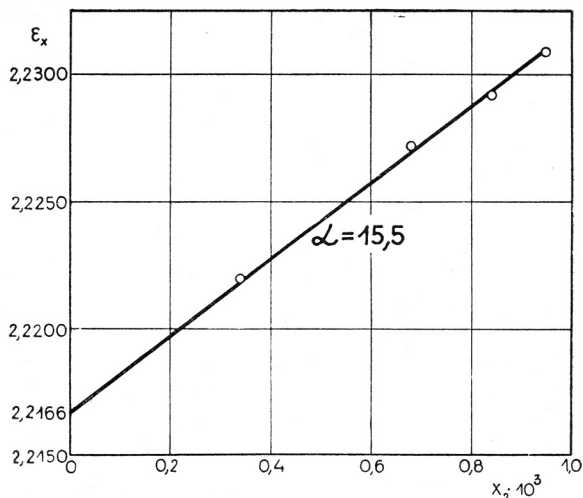
Uzevši u obzir formulu (1), dobivamo

$$\mu = 0.0128 \sqrt{(P_{2\infty} - R_{2\infty})T}, \quad (2)$$

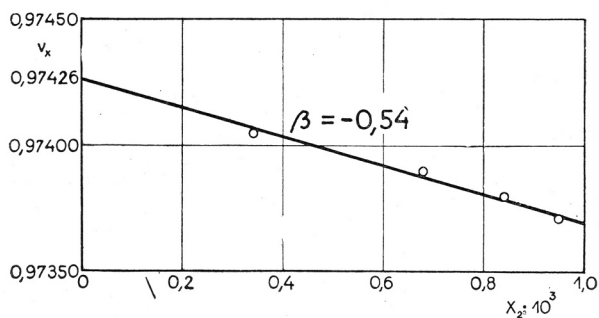
gdje je μ dipolni momenat, a T apsolutna temperatura.

Na sl. 1., 2. i 3. prikazana je ovisnost dielektrične konstante, indeksa loma i specifičnog volumena o koncentraciji kod 25° C. Nađene su vrijednosti: $\alpha = 15,5$; $\beta = -0,54$; $\gamma = 0,44$.

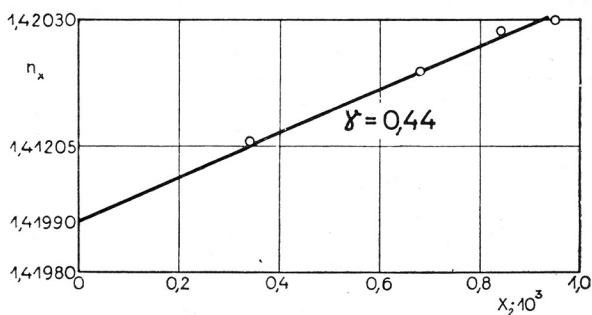
Dielektrična konstanta određivana je s pomoću uređaja, koji je već opisan¹⁷. Ostala mjerenja izvršena su na uobičajeni način, a rezultati su navedeni u tablici I



Slika 1. Ovisnost dielektrične konstante otopine (ϵ_x) o koncentraciji ftalil uree (x_2). α je definiran kao tangens smjera dobivenog pravca.



Slika 2. Linearna ovisnost specifičnog volumena otopine (v_x) o koncentraciji x_2 . β je dan nagibom pravca.



Slika 3. Linearna ovisnost indeksa loma otopine (n_x) o koncentraciji x_2 . γ je definiran analogno kao i α i β .

TABLICA I.

x_2	ϵ	ν	n
0,0000	2,2166	0,97426	1,41990
0,3397 · 10 ⁻³	2,2220	0,97405	1,42006
0,6795 · 10 ⁻³	2,2272	0,97390	1,42020
0,8406 · 10 ⁻³	2,2292	0,97380	1,42028
0,9489 · 10 ⁻³	2,2309	0,97371	1,42030

Na osnovu navedenih podataka izračunat je dipolni moment: $\mu = 4,65$ D.

Dioksan, koji je služio kao otapalo, čišćen je destilacijom, zatim kuhan 12 sati s natrijem uz povratno hladilo, te ponovno destiliran i upotrebljen tako, da ni jednom prilikom nije došao u doticaj s vanjskim zrakom.

Zahvaljujem dru. D. Grdeniću, koji mi je predložio, da provedem ovo istraživanje i koji me pri radu poticao pružajući mi pomoć i prigodom diskusije o rezultatima.

Zahvaljujem i profesoru V. Hahnu (Tehnički fakultet, Zavod za organsku kemiju), koji mi je susretljivo ustupio čisti preparat ftalil uree.

LITERATURA

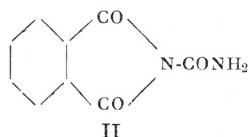
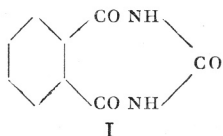
1. A. Piutti, *Ann.* **17** (1882) 214.
2. C. S. Smith i C. J. Cavallito, *J. Am. Chem. Soc.* **61** (1939) 2218.
3. T. W. Evans i W. M. Dehn, *J. Am. Chem. Soc.* **51** (1929) 3651.
4. V. Hahn, P. Hammes i Z. Gerić, *Experientia* **30** (1954) 11.
5. D. Grdenić i A. Bezjak, *Arhiv kem.* **25** (1953) 101.
6. W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1049.
7. J. R. Partington, *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, London 1954. str. 530.
8. W. D. Kumler i G. M. Fohlen, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 1944.
9. Syrkin-Dyatkina, *Structure of Molecules*, London 1950 str. 206.
10. R. J. W. Le Fèvre, *Dipole Moments-Their Measurement and Application in Chemistry*, Methuen & Co., London 3rd ed., 1953. str. 90.
11. Syrkin-Dyatkina, *ibid.* str. 211.
12. Partington, *ibid.* str. 211.
13. E. G. Cowley i J. R. Partington, *J. Chem. Soc.* **1936**, 47.
14. O. Fuchs, *Z. physik. Chem.* **B 14** (1932) 339.
15. L. Tiganik, *Z. physik. Chem.* **B 14** (1932) 135.
16. I. F. Halverstadt i W. D. Kumler, *J. Am. Chem. Soc.* **64** (1942) 2988.
17. M. Kesler i A. Pregernik, *Arhiv kem.* **27** (1955) 37.

ABSTRACT

Dipole Moment and Molecular Structure of Phthalyl-urea

M. Kesler

The results of dipole moment measurements of phthalyl-urea are given. It is shown that the calculated value of dipole moment for the formula (I) differs appreciably from that one calculated for the formula (II). This difference



was used to decide whether the formula (I) or (II) was correct. The obtained value $\mu = 4,65$ D confirms the formula (II), in agreement with the results previously obtained by chemical⁴ and X-ray methods.

LABORATORY FOR GENERAL AND INORGANIC CHEMISTRY,
FACULTY OF SCIENCE
and

INSTITUTE »RUDER BOŠKOVIĆ« ZAGREB,
CROATIA, YUGOSLAVIA

Received April 27, 1955