

Utjecaj ostatka molekule na apsorpcijsku frekvenciju karbonilne skupine kinona*

D. Hadži

Kemični institut Slovenske akademije znanosti in umetnosti, Ljubljana

Primljeno 15. decembra 1952.

Elektronski utjecaji ostatka molekule na quasi-karakteristične frekvencije u bliskom infracrvenom području ili su elektrostatične prirode ili se sastoje u promjeni hibridizacije. U seriji kinona uspo-ređena je frekvencija karbonila s redoks-potencijalom i s razlikom energije rezonancije kinona i odnosnog hidrokinona. Kod metalnih derivata oksikinona objašnjava se jako pomicanje karbonilnog apsorpcijskog područja analogijom s karboksilat-ionom.

U praksi grupne analize na temelju apsorpcije u infracrvenom dijelu spektra uzima se, da su pojedine atomske grupe oscilatori, kojima frekven-cija ne zavisi od vibracija ostalog dijela molekule. Ako se spomenute atomske grupe, bilo po masi ili po jakosti veze (na pr. C—H, O—H, C=C, C=O, i t. d.), dovoljno razlikuju od ostalih atoma, koji sačinjavaju molekulu, ta pretpostavka je opravdana i empirijski potvrđena, dapače, pokazalo se, da i neke grupacije jednostruko vezanih ugljika mogu imati karakteristične apsorpcijske frekvencije. Mnoge grupne frekvencije empirijski su potvrđene i uvelike se upo-trebljavaju u analizi složenih molekula. Međutim, apsorpcijske frekvencije pojedinih grupa u različitim molekulama padaju u razmjerno široke intervale. To može katkad izazvati poteškoće pri određivanju pripadnosti, jer se po-dručja apsorpcija različitih grupa prekrivaju. S druge strane, poznavanje fak-tora, koji djeluju na apsorpcijske frekvencije, omogućuje donošenje zaklju-čaka o okolini grupe, odnosno o ostatku molekule. Proučavanje tih faktora predstavlja jednu od glavnih zadaća u istraživanju infracrvenih spektara slo-ženih molekula, jer osim koristi za analitičku praksu pomaže i upoznavanju međusobnih utjecaja pojedinih grupa u molekuli.

Do promjena grupnih frekvencija u složenim molekulama dolazi bilo zbog promjena u rasporedu električnih naboja u grupi, a pod utjecajem jakih elektropozitivnih i elektronegativnih grupa u istoj molekuli ili zbog promjena potencijalne konstante, koje nastaju izmjenom hibridizacije veze pod utjecaj-em ostatka molekule. Kao poseban slučaj treba spomenuti promjene grupnih frekvencija zbog hidroksilnih ili sličnih veza, koje mogu biti intermolekularne ili intramolekularne. Budući da se u ovoj radnji govori o frekvencijama karbo-nilne skupine, navest ću nekoliko primjera iz literature, koji se odnose na tu skupinu. Gillette¹ navodi slučaj halo-octenih kiselina. Karbonil octene kiseline apsorpira kod 1721 cm⁻¹, monoklor-octene kiseline kod 1736 cm⁻¹, diklor-octene

* Priopćeno na Sastanku kemičara FNRJ i I. kongresu za čistu i primijenjenu kemiju NR Hrvatske, Zagreb, u oktobru 1952.

kiseline kod 1751 cm^{-1} , a triklor-octene kiseline kod 1764 cm^{-1} . Usporedno s time rastu i konstante disocijacije tih kiselina od $1,86 \times 10^{-5}$ do 3×10^{-1} . Vrlo zanimljiv je utjecaj veličine prstena na frekvenciju karbonila kod ciklanona². Karbonil ciklopentanona apsorbira kod 1742 cm^{-1} , cikloheksanona kod 1718 cm^{-1} a cikloheptanona i viših homologa kod 1709 cm^{-1} , dakle slično kao kod alifatičnih ketona. Konjugacija karbonila s dvostrukom vezom ili aromatskim prstenom snizuje frekvenciju za $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$.

Promjene u hibridizaciji veze ili u rasporedu električnih naboja u nekoj grupi izazivaju istovremeno i promjene u reaktivnosti te grupe. Opisani su primjeri, gdje postoji jednostavan odnos između obih vrsta promjena, kao na pr. kod supstituiranih fenola³ i supstituiranih benzoevih kiselina i derivata⁴. Kao mjerilo utjecaja supstituenata na reaktivnost grupe autori su u oba slučaja uzeli Hammettove konstante σ . Na temelju takvih relacija može se iz spektralnih podataka lako predvidjeti reaktivnost grupe. Jednostavan odnos između reaktivnosti neke grupe i njezine apsorpcijske frekvencije možemo očekivati u onim slučajevima, gdje postoji jednostavan reakcioni mehanizam i istovremeno prilično »čista« grupna frekvencija.

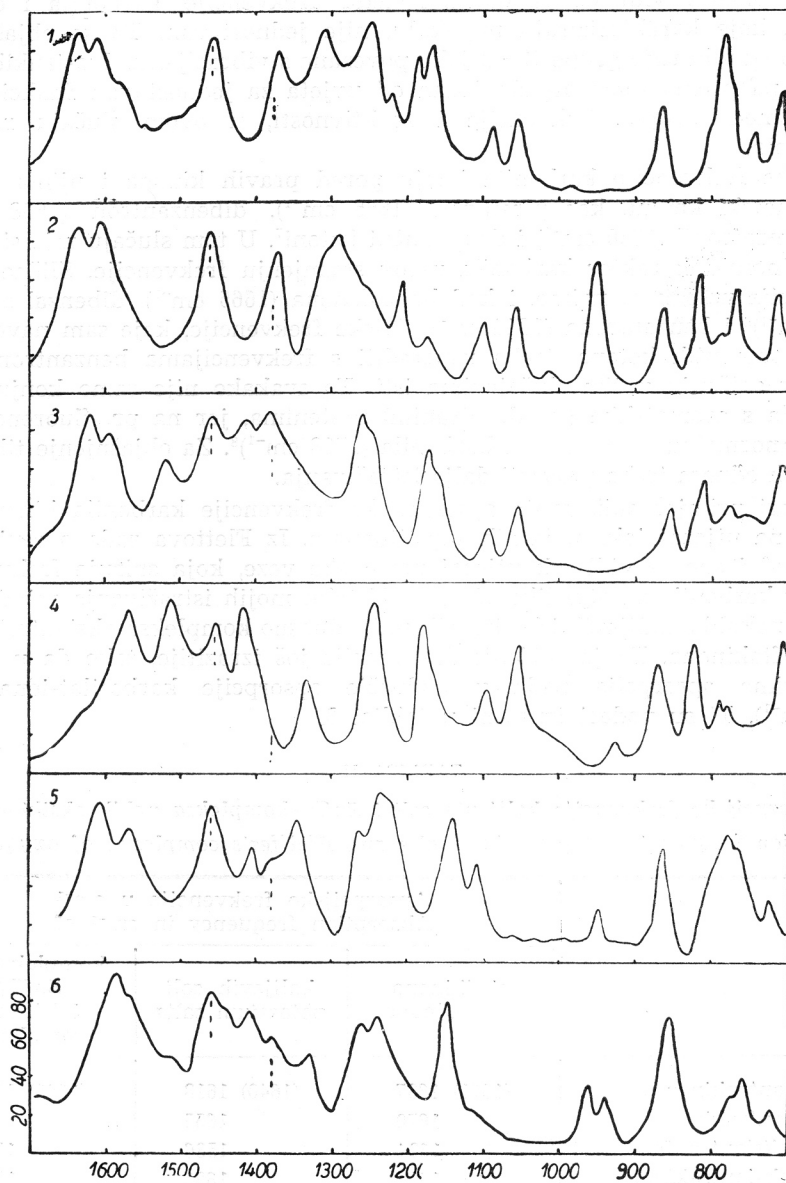
Pri istraživanju konstitucije pigmenata nekih insekata primijetili smo neobično niske frekvencije karbonila policikličnih kinona. Poznato je, da izmjereni redoks-potencijali pojedinih kinona dosta dobro odgovaraju razlikama u energiji rezonancije između kinona i odgovarajućeg hidrokinona^{5, 6}. Zato smo pokušali usporediti redoks-potencijale s apsorpcijskim frekvencijama odgovarajućih karbonila. Prema očekivanju pokazalo se, da kinonima s visokim potencijalom i velikom razlikom u energiji rezonancije odgovaraju niske frekvencije karbonila i obratno.

TABLICA I

Apsorpcijska frekvencija, razlike energije rezonancije i redoks-potencijala nekih kinona

Absorption frequency of C=O group, difference in resonance energy and redox potential of quinones

	Apsorpcijske frekvencije C=O u cm^{-1}	Razlika energije rezonancije u obliku integrala rezonancije β	Redoks- potencijal u mV
	Absorption frequency of C=O u cm^{-1}	Resonance energy difference in terms of reso- nance integral β	Redox potential in mV
Stilbenkinon	1618	2.40	0.854
Difenokinon	1626	2.46	0.954
p-benzokinon	1660	2.0	0.715
1,4-naftakinon	1664	1.68	0.484
Antrakininon	1678	—	0.153
Naftacenkinon	1676	1.26	0.1
9,10-fenantrenkinon	1668	1.22	0.490
1,2-naftakinon	1650	1.26	0.576



SPEKTRALNA APSORPCIJA

ABSORPTION SPECTRA

1. 1,5-dihidroksiantrakinon
2. Zamjena fenolnih vodika deuterijem
3. Kalijeve sol
4. Kompleks sa SnCl_3^-
5. 5,8-dihidroksinaftakinon
6. Kalijeve sol

1. 1,5-dihydroxy anthraquinone
2. Phenolic hydrogen atoms substituted by deuterium atoms
3. Potassium salt
4. Complex with SnCl_3^-
5. 5,8-dihydroxy naphthaquinone
6. Potassium salt

Iz tablice 1 vidi se, da odnos između frekvencije karbonila i ostalih veličina, koje karakteriziraju molekulu, nije jednostavan. To se objašnjava time, što su vibracije grupe C=O jako povezane s vibracijama dvostrukih veza ugljika, pa prema tome otpada jedan od uvjeta za jednostavan funkcionalni odnos između grupne frekvencije i reaktivnosti, u ovom slučaju redoks-potencijala.

Niske frekvencije karbonila imaju pored pravih kinona i njima srodni poliaromatski ketoni, kao pirantron (1655 cm^{-1}), dibenzantron (1638 cm^{-1}), 4,4'-dibenzatronil (1630 cm^{-1}) i drugi slični ketoni⁷. U tom slučaju nije sigurno, da je kinonski karakter karbonila uzrok smanjenju frekvencije. Slične niske frekvencije nalazimo, naime, i kod benzofenona (1665 cm^{-1}), dibenzal-acetona (1656 cm^{-1})⁸ i benzantrona (1644 cm^{-1}). Niske frekvencije, koje sam naveo kod prije spomenutih ketona, treba usporediti s frekvencijama benzantrona, jer je uzrok sniženju u tim slučajevima isti. To svakako nije samo konjugacija karbonila s aromatskim (kondenziranim) prstenima, jer na pr. fluorenon pokazuje »normalnu« frekvenciju karbonila (1718 cm^{-1})⁸. Za objašnjenje tih interesantnih odnosa treba provesti dalja istraživanja.

Drugi primjer snižavanja apsorpcijske frekvencije karbonila kinona odnosi se na utjecaj jako polarnih supstituenata. Iz Flettova rada o oksiantrakinonima⁹ jasno se vidi jak utjecaj protonske veze, koja snižuje frekvenciju vezanog karbonila za otprilike 50 cm^{-1} . U toku mojih istraživanja snimio sam spektra nekoliko kalijevih i kositrenih soli, odnosno kompleksa oksiantrakinona i oksinaftakinona. Tu je sniženje frekvencije još izrazitije, tako da u nekim slučajevima apsorpcija pada u područje apsorpcije karbosilat-iona (oko 1500 cm^{-1}). Ti su podaci izneseni u tablici 2.

TABLICA II

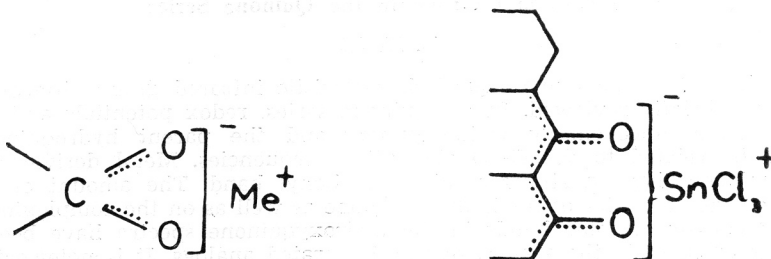
Apsorpcijske frekvencije kalijevih soli i SnCl₃-kompleksa nekih oksikinona
Absorption frequencies of potassium salts and Pfeiffer's complexes of oxyquinones

	Apsorpcijske frekvencije u cm^{-1} Absorption frequency in cm^{-1} of		
	oksikinona oxyquinone	kalijevih soli potassium salts	kompleksa sa SnCl ₃ ⁻ Pfeiffer's complexes
1-oksiantrakinon	(1671) 1637	(1640) 1618	(1655) 1610
2-oksiantrakinon	1670	1655	
1,4-dioksiantrakinon	1624	1586	1531
1,5-dioksiantrakinon	1637	1621	1570
2-hidroksinaftakinon	(1680) 1640	(1680) 1592	
5,8-dioksinaftakinon	1608	1590	

(Brojke u zagradama odnose se na apsorpciju karbonila, koji je udaljen od oksigrupine.
 Numbers in brackets refer to carbonyl groups distant to the oxy-group)

Iz tih se podataka jasno vidi, da kompleksi s kositrom apsorbiraju pri većim valnim dužinama, nego odnosne kalijeve soli. To je već opisao Pfeiffer¹⁰.

U oba slučaja promjena karaktera veze C = O mora biti slična kao kod soli karbonskih kiselina, ali je jače izražena u slučajevima Pfeifferovog kompleksa:



Tu promjenu dokazuje i istovremeno pomicanje pojasa apsorpcije, koji vjerojatno pripada vibraciji veze C=O (1250 cm^{-1}) na novi položaj (1420 cm^{-1}). Dodjeljivanje tih područja apsorpcije izvršeno je na osnovu promjena u spektrima kod zamjene fenolnog vodika deuterijem i metalima. Detaljna analiza tih promjena i asignacija pojedinih načina vibracije grupe O—H bit će objavljena na drugom mjestu.

EKSPERIMENTALNI DIO

Stilbenkinon i 1,2-naftakinon sintetizirao sam uobičajenim metodama; difenokinon, 1,4-naftakinon i 2-oksinaftakinon poklonio mi je dr. A. W. Johnson (Cambridge), pa mu i ovom prilikom zahvaljujem. Ostali kinoni komercijalnog su izvora. Komplekse s kositrom pripremio sam prema Pfeifferovoj metodi¹¹. Pripremanje kalijevih soli i deuteriranih homologa bit će opisano na drugom mjestu.

Spektra sam snimio na Hilgerovom spektrofotometru s »dvostrukim snopom« (D-209). Supstancije sam pripremio za snimanje pomoću Nujola. Mjesta, gdje apsorbira Nujol, označena su točkicama.

Ugodna mi je dužnost, da dr. N. Sheppardu (Department of Colloid Science, Cambridge) zahvalim za gostoprimstvo i korisne savjete.

LITERATURA

1. A. W. Gillette, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 1143.
2. J. Lecomte, *J. Phys. Radium* **6** (1945) 260.
3. L. L. Ingraham, J. Corse, G. F. Bailey, F. Stitt, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 2297.
4. M. St. C. Flett, *Trans. Faraday Soc.* **44** (1948) 767.
5. M. Diatkina, J. Sirkin, *Acta Physicochim. U. S. S. R.* **21** (1946) 921.
6. B. i A. Pullman, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **15** (1948) 259.
7. D. Hadži, N. Sheppard, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 5460.
8. E. D. Bergmann, G. Berthier, D. Ginsburg, Y. Hirschberg, D. Lavie, S. Pinchas, B. i A. Pullman, *Bull. soc. chim. France* **18** (1951) 661.
9. M. St. C. Flett, *J. Chem. Soc.* (1948) 1441.
10. P. Pfeiffer, *Organische Molekülverbindungen*, Enke, Stuttgart 1927. str. 243.
11. P. Pfeiffer, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60** (1927) 112.

Dodano kod korekture:

- M. L. Josien, N. Fuson, I. M. Lebas i T. M. Gregory, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 331.

ABSTRACT

**Electronic Influences upon Quasi-Characteristic Infrared Absorption
of Carbonyl Group in the Quinone Series***D. Hadži*

Electronic influences upon quasi-characteristic infrared group absorption frequencies are briefly reviewed. In the quinone series, redox potentials and the differences in resonance energy of the quinone and the parent hydroquinone are shown to be related to the C=O absorption frequencies. Metal derivatives of the hydroxyquinones have a strongly shifted carbonyl band. The amount of shifting depends on the character of the hydroxyquinone as well as on the complexing metal. The assignments of some bands in the hydroxyquinone spectra have been made by comparing them to the spectra of the deuterated analogs. It is noteworthy that the O—H stretching mode is not observed in the 1.4- and 1.5-dihydroxy anthraquinones, meanwhile the corresponding O—D band appears regularly at 4.43 and 4.38 μ respectively.

CHEMICAL INSTITUTE OF THE SLOVENIAN ACADEMY
OF SCIENCES AND ARTS, LJUBLJANA, SLOVENIA

Received December 15, 1952.