

50280

1133

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS



ACTA PHYSICA ET CHEMICA

1986 FEB 04

NOVA SERIES

TOMUS XXXI

FASCICULI 3—4

AUSHAF 31 (3—4) (1985)

HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged
HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.

SZEGED, HUNGARIA
1985

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XXXI

FASCICULI 3—4

AUSHAF 31 (3—4) (1985)

HU ISSN 0324—6523 Acta Univ. Szeged
HU ISSN 0001—6721 Acta Phys. et Chem.

SZEGED, HUNGARIA
1985

Adiuvantibus

M. BARTÓK, M. BÁN, K. BURGER, L. CSÁNYI, J. CSÁSZÁR, P. FEJES,
P. HUHN, E. KAPUY, I. KETSKEMÉTY, F. SOLYMOSI, L. SZALAY et F. SZÁNTÓ

Redigit

PÁL FEJES

Edit

Facultas Scientiarum Universitatis Szegediensis de
Attila József nominata

Editionem curant

J. ANDOR, I. BÁRDI, Á MOLNÁR, K. SZATMÁRY et Á. SÜLI

Nota

Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti

FEJES PÁL

A szerkesztő bizottság tagjai:

BARTÓK M., BÁN M., BURGER K., CSÁNYI L., CSÁSZÁR J., FEJES P.,
HUHN P., KAPUY E., KETSKEMÉTY I., SOLYMOSI F., SZALAY L. és SZÁNTÓ F.

Kiadja

a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Szerkesztő bizottsági titkárok:

ANDOR J., BÁRDI I., MOLNÁR Á., SZATMÁRY K. és SÜLI Á.

Kiadványunk rövidítése:

Acta Phys. et. Chem. Szeged

ON THE INTERACTION OF AN ULTRASHORT LIGHT PULSE WITH A THIN RESONANT MEDIUM II

By

M. G. BENEDICT and I. GYÉMÁNT

Institute of Theoretical Physics, Attila József University, Szeged

(Received 20th December, 1984)

An optically thin, two level atomic system interacts with a pulse of resonant electromagnetic field. The effects of relaxation on the transmitted and reflected waves are investigated. As a general rule damping of the polarization reduces reflexion and strengthens the transmission.

In a previous paper [1] we have investigated the transmission and reflexion in the resonant interaction of an ultrashort light pulse with a thin film, containing two level atoms. In this paper we report results for a model including damping as well.

The interaction is described by the modified Bloch equations [1, 2, 3] as

$$\dot{v} = (\mathcal{E} + v)w - \gamma_{\perp}v; \quad \dot{w} = -(\mathcal{E} + v)v - \gamma_{\parallel}(w + 1), \quad (1a, b)$$

where the damping of the polarization and of the inversion have been introduced. The coefficient γ_{\parallel} of the damping of the inversion is usually much less than that of the polarization, $\gamma_{\parallel} \ll \gamma_{\perp}$ and we can simply set $\gamma_{\parallel} = 0$. In the case of exact resonance the Bloch vector component v characterizes the polarization, and w is the difference between the populations of the upper and lower levels. In Eqs. (1a, b) time is measured in units $\tau_R = \hbar c / (2\pi\omega_0 p^2 n)$ where ω_0 is the transition frequency, p is the induced dipole moment, n is the surface dipole density, and $\mathcal{E} = pE_{ex}\tau_R/\hbar$ is the dimensionless amplitude of the external field. In our system of units the transmitted field is $\mathcal{E} + v$, while the reflected wave is v .

In [1] damping effects have been ignored, *i.e.* the characteristic time T_2 of the relaxation of polarization has been assumed to be much longer than the unit of time

$$T_2 = \tau_R/\gamma_{\perp} \gg \tau_R. \quad (2)$$

This relation, however, is not valid generally for materials used in coherent optical experiments, because either the transition dipole moment is small or the concentration of the active atoms is not large enough. Nevertheless, in solids with high dipole density and with allowed dipole transition $\tau_R < T_2$ can be achieved.

In [1] we have shown, that in the absence of damping a pulse-like excitation of the form

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \operatorname{sech} \frac{t}{\tau} \quad (3)$$

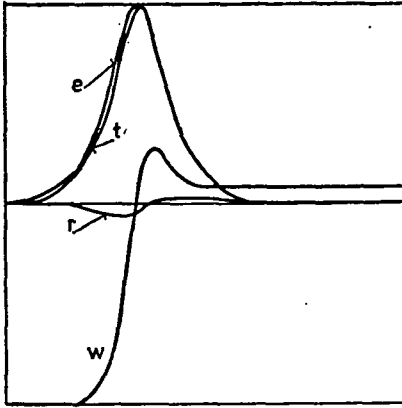


Fig. 1. $A=2\pi$, $\tau=0.25$, $\gamma_{\perp}=1$

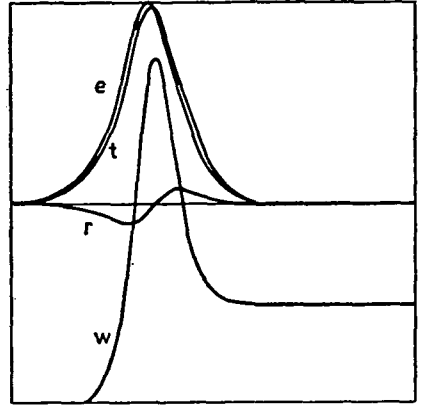


Fig. 2. $A=2\pi$, $\tau=0.25$, $\gamma_{\perp}=5$

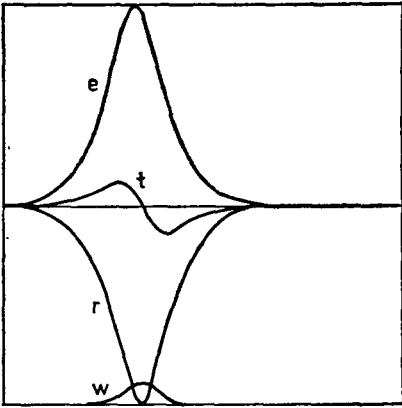


Fig. 3. $A=2\pi$, $\tau=4$, $\gamma_{\perp}=0$

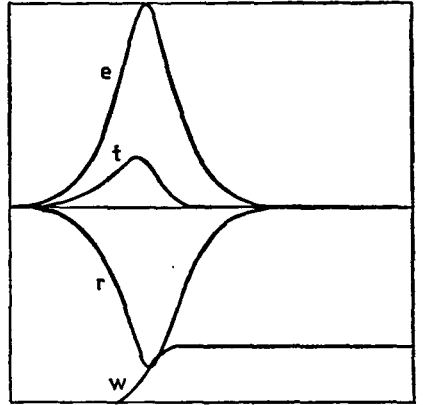


Fig. 4. $A=2\pi$, $\tau=4$, $\gamma_{\perp}=0.2$

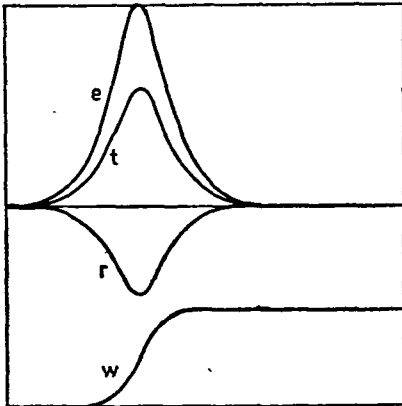


Fig. 5. $A=2\pi$, $\tau=4$, $\gamma_{\perp}=1$

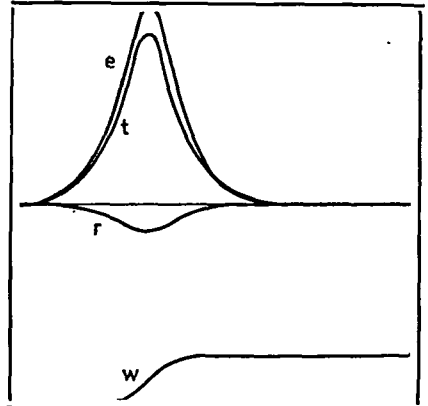


Fig. 6. $A=2\pi$, $\tau=4$, $\gamma_{\perp}=5$

yields very different behaviour for the transmitted and reflected amplitudes in the cases of $A < (\tau + 1)\pi$ and $A > (\tau + 1)\pi$, where τ is the duration τ_i of the pulse in τ_R units, *i.e.* $\tau = \tau_i/\tau_R$, and A is the pulse area: $A = \mathcal{E}_0\tau$. In the first case, $A < (\tau + 1)\pi$, a complete inversion cannot be achieved and reflexion dominates, while in the second case w reaches $+1$, and then the system goes back to its ground state.

Let us turn our attention to the solution of Eqs. (1a, b). If we have a pulse-like excitation, the stationary values for v is 0 and for w is -1 , but as we choose further $\gamma_{\parallel} = 0$, $w = -1$ is not achieved actually, while $v = 0$ will be essentially when \mathcal{E} turns to 0. Results of numerical integration are presented in Figs. 1—9, where the time dependence of the inversion (w) and of the exciting (e), transmitted (t) and reflected (r) waves are shown. The scales are fixed by the maximum of the exciting pulse $\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 \operatorname{sech} t/\tau$ switched on at $t = -5.5$. Namely its maximum position is at $t = 0$, while for the inversion along the vertical scale goes from -1 to 1.

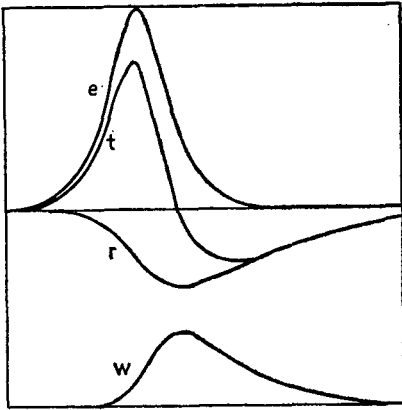


Fig. 7. $A = \pi/2$, $\tau = 0.25$, $\gamma_{\perp} = 0$

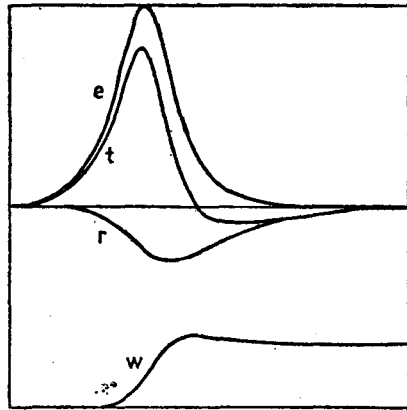


Fig. 8. $A = \pi/2$, $\tau = 0.25$, $\gamma_{\perp} = 1$

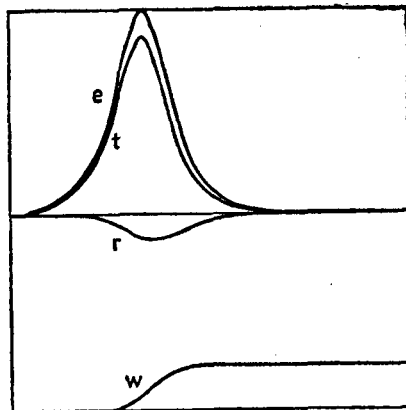


Fig. 9. $A = \pi/2$, $\tau = 0.25$, $\gamma_{\perp} = 5$

When the reflected wave is small still in the undamped case, e.g. for $A=2\pi$, $\tau=0.25$, the introduction of damping will cause a little effect, as demonstrated in Figs. 1 and 2 for $\gamma_{\perp}=1$ and $\gamma_{\perp}=5$, respectively. The reflected and transmitted waves are essentially the same as without damping, the only difference is that the inversion does not reach +1 and later does not fall back to -1; the atomic system dissipates the energy of the excitation. Damping of the tail of the reflected wave can be observed when $1/\gamma_{\perp} \sim \tau$. For still greater γ_{\perp} the reflected wave will completely vanish.

The introduction of damping may change the situation radically only if v is relatively large in the undamped case, which is valid for long and/or weak pulses [1]. The situation is shown in Figs. 3—6 for a 2π pulse of duration $\tau_i=4\tau_R$, with $\gamma_{\perp}=0, 0.2, 1., 5.,$ respectively. As γ_{\perp} grows the reflected wave diminishes and transmission is getting closer to the exciting pulse. The same can be observed for a $\pi/2$ pulse with $\tau_i=0.25\tau_R$ (Figs. 7—9) though here the effect is not so drastic, but at $\gamma_{\perp}=5$ the picture is very similar to the previous case (cp. Figs. 6 and 9).

As it is expected, for pulses of duration much less than τ_R the relaxation with characteristic time $T_2 \lesssim \tau_R$ will effect mainly the tails of the transmitted and reflected waves — the superradiant part; the initial stimulated part will be changed only when $T_2 < \tau_i$. In experiments it is easy to meet the condition $\tau_i > T_2 > \tau_R$ and to realize a small area exciting pulse, when a relatively strong reflexion can be expected. However, the more interesting case of strong reflexion of large area pulses requires the condition $T_2 > \tau_i > \tau_R$ which seems more difficult to ensure experimentally.

References

- [1] *Benedict, M. G., I. Gyémánt: Acta Phys. et Chem. Szeged* 30, 115 (1984).
- [2] *Allen, L., J. Eberly: Optical Resonance and Two Level Atoms, Wiley, N. Y., (1975).*
- [3] *Маликов Р. Ф., В. А. Мальшиев, Е. Д. Трифонов: В. сб. Теория кооперативных когерентных эффектов в излучении, Л., (1980).*
- [4] *Рупасов В. И., В. И. Юдсон: Квант. электр. 9 2179 (1982).*

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ УЛЬТРАКОРОТКОГО СВЕТОВОГО ИМПУЛЬСА С ТОНКИМ РЕЗОНАНСНЫМ СЛОЕМ

М. Г. Бенедикт и И. Дьемант

Оптически тонкая двухуровневая атомная система взаимодействует с импульсом резонансного электромагнитного поля. Исследуется влияние релаксации на пропущенную и отраженную волны. Как правило, затухание поляризации уменьшает отражение и усиливает пропускание.

SELF-CONSISTENT CALCULATIONS OF THE ISOTHERMAL ELASTIC CONSTANTS OF THE ANHARMONIC RARE-GAS CRYSTALS

By

C. MALINOWSKA-ADAMSKA

Institute of Physics, Technical University of Łódź

(Received 20th October, 1984)

The reduced second-order self-consistent phonon approximation is applied to the calculations of the isothermal elastic constants of the anharmonic rare-gas crystals. As the models of nearest-neighbour central force interaction are used the Morse, Rydberg and Varshni self-consistent potentials. The temperature dependence of the isothermal elastic constants, bulk modulus and Grüneisen constants in the low and high temperature limits are given and compared with experimental data as well as with previous theoretical calculations.

Introduction

The principal theoretical results concerning the temperature dependence of the elastic constants $c_{\alpha\beta}$ of the ideal rare-gas crystals (RGC) in the quasi-harmonic (Q-H) approximation have been presented and discussed in [1, 2]. The results given in [2] for Ar, Kr and Xe in terms of the (12, 6) Lennard-Jones (L-J) potential showed that the Q-H approximation was unreliable for $T \gtrsim \frac{1}{3} T_m$ — the melting temperature.

Using the method of BARRON and KLEIN [3] and the pair potential function of BOBETIC—BARKER (B-B) [4] together with the AXILROD—TELLER triple-dipole interaction [5] BARKER and KLEIN calculated the harmonic and anharmonic elastic constants and phonon dispersion curves for Ar at low temperatures [4]. The phonon dispersion curves were in good agreement with experiment, but $c_{\alpha\beta}$ showed substantial differences from current experimental estimates.

An improved description of the elastic constant [7, 8], compared to the Q-H approximation, has been obtained in the lowest order self-consistent phonon theory (ISC) [9]. As the potential energy of the solid Ar the L-J potential was taken. However the ISC theory is known to be adequate up to about $\frac{3}{4}$ times of the melting temperature [10] so that up to this temperature the above calculations were performed.

Monte Carlo method with the B-B and L-J pair potentials was used to the calculations of the elastic constants of solid Ar, Kr and Xe in paper [11]. The results

for Ar (80 K) and Kr (85 and 115 K) have been obtained for the B-B pair potential. For Ar (80 K) and Xe (156 K) carried out the calculations for the L-J potential. The results obtained agreed well with the previous work of KLEIN and co-workers [8].

The self-consistent phonon theory based on the thermodynamic double-time Green's function method [12] was applied to the investigations of the isothermal elastic constants of the RGC in [13, 14]. The results reported there by graphs only were obtained for the Morse renormalized potential in the case of the displacement-displacement correlation function calculated at $T=0$.

Recently, the isothermal elastic constants of the RGC at $T=0$ K have been computed in terms of a new potential energy curve proposed by SINGH and NEB [15]. The agreement between experimental and theoretical results for $c_{\alpha\beta}$ was reasonably good. Singh's and Neb's paper does not contain investigation of the phonon properties from their new model of the potential energy curve.

In this paper, using the self-consistent phonon theory in the reduced second-order (RSC2) approximation [12,16], we show the anharmonic effects of phonons in the dynamic properties of the RGC. The calculations of the isothermal elastic constants, bulk modulus B and Grüneisen constants γ in terms of the Morse (M), Rydberg (R) and Varshni (V) self-consistent (*sc*) potentials are extended from low to high temperatures. For these potentials we can obtain explicit solutions of self-consistency equations for $c_{\alpha\beta}$ and for thermodynamical functions in analytical forms [17], which help to clarify some aspects of the theory of solid state. In order to assure the accuracy of the present calculations we used the parameters of the M, R and V potentials determined in higher approximation with respect to the number of shells n of nearest neighbours (NN) by the help of method described in [18]. Numerical values of these parameters for the RGC are listed in paper [19]. It should be noted, that M, R and V *sc* potentials used in recent our papers [19, 20] to the description of the thermodynamic properties of strongly anharmonic crystals gave reasonably good agreement with their measured as well as other theoretical data.

Isothermal Elastic Constants in the RSC2 Approximation

As was shown in [13] the isothermal elastic constants of the face-centred cubic crystals at temperature T and external pressure p are given by:

$$c_{\alpha\beta} = c_{\alpha\beta}^0 \frac{r_e}{l} \alpha^2(T, p) [1 - 2\theta\beta(T, p)S_{k,j}], \quad (1)$$

where:

$c_{\alpha\beta}^0$ are the harmonic elastic constants,
 r_e and l are the distance between neighbouring atoms in the harmonic and anharmonic approximations, respectively, $\alpha(T, p)$ and $\beta(T, p)$ are defined by the anharmonic strength constants $f(T, p)$ and $g(T, p)$.

$$\alpha^2(T, p) = \frac{f(T, p)}{f}, \quad (2)$$

$$\beta(T, p) = \frac{g^2(T, p)}{f^3(T, p)}. \quad (3)$$

$\theta = k_B T$, f is the harmonic force constants. The function $S_{k,j}$ is defined by the appropriate choice of the type of the mode j and the direction k of the wave vector yielding the corresponding elastic constants c_{11} , c_{44} and $c_{11} - c_{12}$ [13, 14]. ($S_{k,j}$ evaluated in [14] are equal to: $S_{k_1 L} = 1.73 \times 10^{-3}$, $S_{k_1 T} = 1.36 \times 10^{-3}$ and $S_{k_2 T_2} = 1.05 \times 10^{-2}$).

Analytical expressions for l , $\alpha(T, p)$ and $\beta(T, p)$ in terms of the Morse, Rydberg and Varshni *sc* potentials are given in paper [17]. We shall not collect here the analytical results of [17] but applying them to the lattices of Ne²⁰, Ar, Kr and Xe we will explore the temperature dependence of the isothermal elastic constants (Eq. (1)), bulk modulus [6]:

$$B = \frac{1}{3}(c_{11} + 2c_{12}) \quad (4)$$

and Grüneisen constants [21]:

$$\gamma = \frac{\alpha_v V B}{C_v}, \quad (5)$$

where α_v , V and C_v are the coefficient of the volume thermal expansion, the volume of the crystal and the molar heat at constant volume, respectively. It should be noted that at $T=0$ K γ has been calculated by the help of the expression given in paper [15].

The anisotropy A and parameter δ expressing the deviation from the Cauchy relation [6]:

$$A = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12}), \quad (6)$$

$$\delta = (c_{44} - c_{12})/c_{11} \quad (7)$$

are computed too.

Numerical Results

The values of the isothermal elastic constants $c_{\alpha\beta}$ of the RGC calculated for the Morse, Rydberg and Varshni self-consistent potentials at $T=0$ K are given in Table I. For comparison in this table are listed the experimental [22–24] and theoretical data obtained in terms of the LENNARD-JONES [2, 7, 26], BUCKINGHAM [26], BOBETIC-BARKER [4] and SINGH-NEB [15] potentials.

Numerical results for the bulk modulus B , anisotropy A and parameter δ obtained on the basis of the results of Table I are collected in Table II.

The temperature dependence of the isothermal elastic constants calculated in the RSC2 approximation are shown and compared with experimental [11, 22–24, 27–29] and other theoretical data [7, 11] in Table III and graphically in Figs 1–4.

Table IV shows the comparison of our results with the experimental [21, 33, 34] and theoretical data [10, 15, 32] for the Grüneisen constants γ as a function of temperature.

From Table I we can see that the agreement between experimental and our theoretical results for c_{11} , $c_{11} - c_{12}$ and c_{44} at $T=0$ K is reasonably good. The harmonic elastic constants $c_{\alpha\beta}^0$ (appearing in Eq. (1)) have been calculated in terms of the M, R and V potentials on the basis of the Barron and Klein expressions [3]. The values of $c_{\alpha\beta}$ obtained in the RSC2 approximation are lower than those in the harmonic and Q-H approximations because the phonon frequency renormaliza-

Table I

Comparison on the values of the isothermal elastic constants calculated in terms of the Morse (M), Rydberg (R) and Varshni (V) selfconsistent potentials with experimental [22-25] and theoretical data [3, 6, 7, 15, 26] obtained for the Lennard-Jones (L-J), Buckingham (B), Bobetic-Barker (B-B) and Singh-Neb (S-N) potentials at $T=0$ K

| Solids | Potential | Approximation | $c_{11}10^9$ [Pa] | $(c_{11}-c_{12})10^9$ [Pa] | $c_{44}10^9$ [Pa] | Ref. |
|----------------------|-----------------------|---------------|-------------------------|----------------------------|-------------------------|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Ne | M | RSC2 | 1.136 | 0.547 | 0.692 | [3] [7] [15] [22] |
| | R | | 1.303 | 0.617 | 0.805 | |
| | V | | 1.323 | 0.648 | 0.793 | |
| | L-J | Q-H | 1.36 | 0.655 | 0.828 | |
| | S-N experim. | ISC | 1.597 | | 0.825 | |
| | | H* I N S** | 1.334 1.611 | 0.350 0.756 | 0.498 0.972 | |
| Ar | M | RSC2 | 3.503 | 1.549 | 2.030 | [3] [26] [7] [6] [26] [15] [23] |
| | R | | 3.934 | 1.840 | 2.176 | |
| | V | | 3.755 | 2.002 | 1.860 | |
| | L-J | Q-H | 3.71 | 1.64 | 2.15 | |
| | B-B B-B+ A-T*** | H | 3.455 | 1.978 | 1.941 | |
| | | ISC | 3.978 | 2.012 | 2.600 | |
| | | H | 3.50 | 1.74 | 2.12 | |
| | B S-N experim. | H | 4.069 | 2.413 | 2.366 | |
| | | H I N S | 3.244 4.24 | 1.156 1.85 | 1.797 2.250 | |
| | Kr | M | RSC2 | 4.288 | 1.828 | |
| R | | 4.921 | | 2.380 | 2.500 | |
| V | | 4.504 | | 2.163 | 2.406 | |
| L-J | | Q-H | 4.52 | 1.97 | 2.60 | |
| B S-N experim. | | H | 4.279 | 2.508 | 2.376 | |
| | | ISC | 4.876 | 2.451 | 3.220 | |
| | | H I N S | 5.011 4.236 5.140 | 2.946 1.547 2.300 | 2.815 2.500 2.68 | |
| Xe | | M | RSC2 | 5.012 | 2.177 | 2.874 |
| | R | 5.234 | | 2.321 | 2.853 | |
| | V | 5.150 | | 2.425 | 2.575 | |
| | L-J | Q-H | 5.11 | 2.20 | 2.93 | |
| | B S-N experim. | H | 4.715 | 2.78 | 2.592 | |
| | | ISC | 5.481 | 2.75 | 3.632 | |
| | | H I N S | 5.505 4.823 5.270 | 3.261 1.744 2.45 | 3.067 2.930 2.950 | |

* Harmonic approximation, ** inelastic neutron scattering method, *** Babetic-Baker potential together with the Axilrod-Teller triple-dipole interaction.

Table II

Bulk modulus B , anisotropy A and parameter δ of the RGC at $T=0$ K.
The meaning of symbols is the same as in Table I

| Solids | Potential | Approximation | $B \cdot 10^9$ [Pa] | A | δ |
|------------|------------|---------------|---------------------|--------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Ne | M | RSC2 | 0.771 | 2.55 | 0.175 |
| | L-J | Q-H | 0.923 | 2.528 | 0.174 |
| | S-N | ISC | 1.201 | 2.846 | -0.521 |
| | experiment | H | 1.107 | 2.671 | 0.137 |
| Ar | M | RSC2 | 2.470 | 2.621 | 0.039 |
| | L-J | Q-H | 2.617 | 2.620 | 0.038 |
| | | ISC | 2.636 | 2.584 | 0.322 |
| | B-B + A-T | H | 2.636 | 2.450 | 0.029 |
| | B | H | 2.460 | 1.961 | 0.429 |
| | S-N | H | 2.473 | 3.109 | -0.139 |
| experiment | | 3.020 | 2.432 | -0.054 | |
| Kr | M | RSC2 | 3.069 | 2.744 | 0.019 |
| | L-J | Q-H | 3.206 | 2.639 | 0.019 |
| | | ISC | 3.242 | 2.627 | 0.328 |
| | B | H | 3.047 | 1.911 | 0.363 |
| | S-N | H | 3.205 | 3.232 | -0.068 |
| | experiment | | 3.607 | 2.330 | -0.056 |
| Xe | M | RSC2 | 3.561 | 2.640 | 0.019 |
| | L-J | Q-H | 3.643 | 2.663 | 0.020 |
| | | ISC | 3.647 | 2.641 | 0.328 |
| | B | H | 2.862 | 1.865 | 0.363 |
| | S-N | H | 3.660 | 3.360 | -0.068 |
| | experiment | | 3.636 | 2.407 | -0.056 |

tion factor $\alpha < 1$ and $l > r_e$ even at $T=0$ K. In addition, at sufficiently high temperature the differences between numerical values of our results for $c_{\alpha\beta}$ and those in the ISC theory are due to the negative contributions from the second order terms in the self-energy operator ($-\beta(T, p)$ in Eq. (1)). It is worthwhile to underline that the contributions from the odd-derivative terms in the sc potential which describe the damping of phonons lead to a decrease of the numerical values of some thermodynamical functions [17] and instability temperature [20] of the crystals also.

The Grüneisen constants calculated from our self-consistent potentials are essentially temperature independent. This conclusion is in agreement with experimental data for Kr and Xe in high temperature limit. Approximately this conclusion concerns the values of γ computed by KLEIN and co-workers [10]. Let us remind here that γ obtained in paper [10] for Ar in the case of the Bobetic-Barker and Barker-Fisher-Watts potentials at $T=20-60$ K are in the range of 2.9-3.0 and of 2.8-2.9, respectively.

Table III

Comparison of the experimental and theoretical data for the isothermal elastic constants as a function of temperature.

The meaning of symbols is the same as in Table I

| Solids | Potential | T [K] | c_{11} 10 ⁹ [Pa] | c_{12} 10 ⁹ [Pa] | c_{44} 10 ⁹ [Pa] | Ref. |
|------------|----------------|-------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------|
| 1 | 2 | 4 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| Ne | M | 5 | 1.113 | 0.577 | 0.678 | |
| | | 24 | 0.946 | 0.490 | 0.542 | |
| | R | 5 | 1.283 | 0.675 | 0.792 | |
| | | 24 | 1.091 | 0.573 | 0.633 | |
| | V | 5 | 1.296 | 0.661 | 0.777 | |
| | | 24 | 1.102 | 0.562 | 0.621 | |
| | L-J (ISC) | 7 | 1.588 | | 0.821 | [7*] |
| experiment | 23.5 | 1.112 | | 0.597 | | |
| | | 5 | 1.661 ± 0.017 | 0.855 ± 0.021 | 0.952 ± 0.05 | [22] |
| Ar | M | 10 | 3.433 | 1.915 | 1.986 | |
| | | 80 | 2.059 | 1.149 | 1.192 | |
| | R | 10 | 3.855 | 2.052 | 2.121 | |
| | | 80 | 2.313 | 1.231 | 1.272 | |
| | V | 10 | 3.679 | 1.718 | 1.822 | |
| | | 80 | 2.207 | 1.031 | 1.093 | |
| | L-J (ISC) | 10 | 3.958 | | 2.003 | [7*] |
| | | 83 | 2.147 | | 1.148 | |
| | L-J (Monte C.) | 80* | 1.917 | 0.92 | 2.20 | [11] |
| | B-B (Monte C.) | 80* | 1.91 | 1.03 | 1.18 | [11] |
| | experiment | 10 | 4.25 ± 0.05 | 2.40 ± 0.05 | 2.24 ± 0.01 | [23] |
| | 80 | 2.14 | 0.83 | 0.89 | [11] | |
| | 82 | 2.48 ± 0.06 | 1.53 ± 0.05 | 1.24 ± 0.04 | [23] | |
| Kr | M | 10 | 4.159 | 2.386 | 2.432 | |
| | | 115 | 2.495 | 1.432 | 1.459 | |
| | R | 10 | 4.773 | 2.464 | 2.425 | |
| | | 115 | 2.864 | 1.478 | 1.455 | |
| | V | 10 | 4.368 | 2.271 | 2.333 | |
| | | 115 | 2.621 | 1.362 | 1.400 | |
| | L-J (ISC) | 10 | 4.84 | | 2.434 | [7*] |
| | | 115 | 2.50 | | 1.331 | |
| | B-B (Monte C.) | 85* | 2.88 | 1.57 | 1.72 | [11] |
| | | 115* | 2.05 | 1.16 | 1.27 | |
| | experiment | 10 | 5.21 ± 0.05 | 2.92 ± 0.06 | 2.68 ± 0.03 | [24] |
| | | 85* | 3.24 | 1.1 | 1.63 | [11] |
| | 114 | 2.89 ± 0.04 | 1.85 ± 0.04 | 1.44 ± 0.01 | [27] | |
| | 114 | 2.99 | 1.07 | 1.19 | [28] | |
| | 115* | 2.38 | | 1.19 | [11] | |
| Xe | M | 10 | 4.841 | 2.749 | 2.787 | |
| | | 110 | 2.917 | 1.650 | 1.672 | |
| | | 156 | 2.041 | 1.154 | 1.171 | |
| | R | 10 | 5.076 | 2.825 | 2.767 | |
| | | 110 | 3.046 | 1.695 | 1.660 | |
| | V | 156 | 2.132 | 1.186 | 1.162 | |
| | | 10 | 4.995 | 2.643 | 2.497 | |
| | | 110 | 2.997 | 1.585 | 1.438 | |

Table III
(Continued)

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----|--|-------|-----------|-----------|-----------|------|
| Xe | L-J (ISC) (Monte C.) experim. | 156 | 2.098 | 1.110 | 1.049 | [7*] |
| | | 160 | 2.806 | | 1.49 | |
| | | 156* | 2.14 | 1.18 | 1.48 | [11] |
| | | 10 | 5.27±0.09 | 2.82±0.08 | 2.95±0.04 | [29] |
| | | 110 | 4.14±0.06 | 2.40±0.06 | 2.11±0.04 | |
| | | 159.6 | 2.83±0.05 | 1.73±0.05 | 1.50±0.02 | |
| | | 156* | 2.30 | 1.22 | 1.48 | [11] |
| | | 156 | 2.12 | 1.04 | 1.48 | [30] |

The values of $c_{\alpha\beta}$ obtained on the basis of the relation [31]: $c_{\alpha\beta} - c_{\alpha\beta}^S = B - B^S$, where $c_{\alpha\beta}^S$ and B^S are the adiabatic elastic constants and adiabatic bulk modulus, respectively. $\alpha=1, \beta=1,2$.

Table IV

Temperature dependence of the experimental and theoretical values of the Grüneisen constants γ

| Solids | T [K] | Experiment | M | R | v | S-N [15] | B-B [10] | L-J [32] |
|--------|-------|------------|-------|-------|-------|----------|----------|----------|
| Ne | 0 | 3.1 [21] | 3.031 | 3.029 | 3.017 | 2.10 | | 3.22 |
| | 8 | | 3.031 | 3.029 | 3.017 | | | |
| | 16 | | 3.031 | 3.030 | 3.018 | | | |
| | 24 | 3.5 | 3.094 | 3.052 | 3.033 | | | |
| Ar | 0 | 2.8 [21] | 2.880 | 2.501 | 2.416 | 2.063 | 2.9 | 3.10 |
| | 20 | 3.10 [33] | 2.897 | 2.851 | 2.512 | | | |
| | 40 | 2.81 | 2.941 | 2.947 | 2.626 | | | |
| | 50 | 3.1 [21] | 2.966 | 2.974 | 2.837 | | | |
| | 70 | | 3.044 | 2.967 | 2.967 | | | |
| Kr | 0 | 2.75 [21] | 2.612 | 2.611 | 2.614 | 2.532 | | 2.80 |
| | 20 | 2.77 [34] | 2.619 | 2.623 | 2.629 | | | |
| | 60 | 2.84 | 2.655 | 2.662 | 2.683 | | | |
| | 100 | 2.81 | 2.719 | 2.709 | 2.738 | | | |
| | 115 | 2.81 | 2.743 | 2.747 | 2.747 | | | |
| Xe | 0 | 2.75 [21] | 2.808 | 2.812 | 2.810 | 1.948 | | 2.87 |
| | 20 | | 2.804 | 2.813 | 2.815 | | | |
| | 60 | 2.72 [33] | 2.843 | 2.847 | 2.852 | | | |
| | 100 | 2.9 | 2.896 | 2.886 | 2.892 | | | |
| | 120 | 3.0 | 2.897 | 2.902 | 2.908 | | | |
| | 140 | 3.1 | 2.919 | 2.925 | 2.932 | | | |

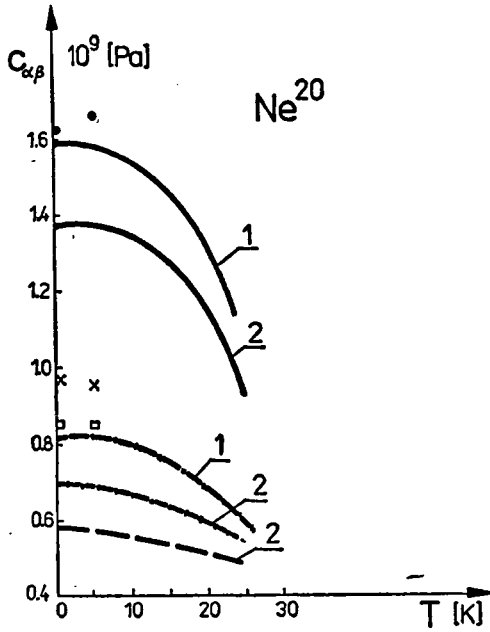


Fig. 1. Temperature dependence of the isothermal elastic constants of Ne^{20} for the Morse self-consistent potential in the RSC2 approximation (curves 2) and for the (12,6) Lennard-Jones potential energy function in the ISC theory [7*] (curves 1).

c_{11} (—); c_{12} (—);

c_{44} (---).

The experimental data [22] are shown by:

c_{11} — ● ●; c_{12} — □ □;

c_{44} — × ×, respectively

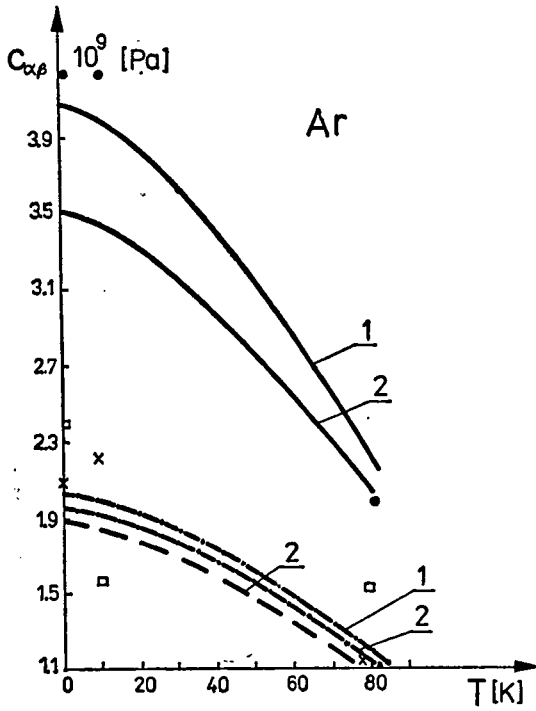


Fig. 2. Temperature dependence of the isothermal elastic constants for Ar. The meaning of curves is the same as in Fig. 1. The experimental data are from measurements of [11, 23]

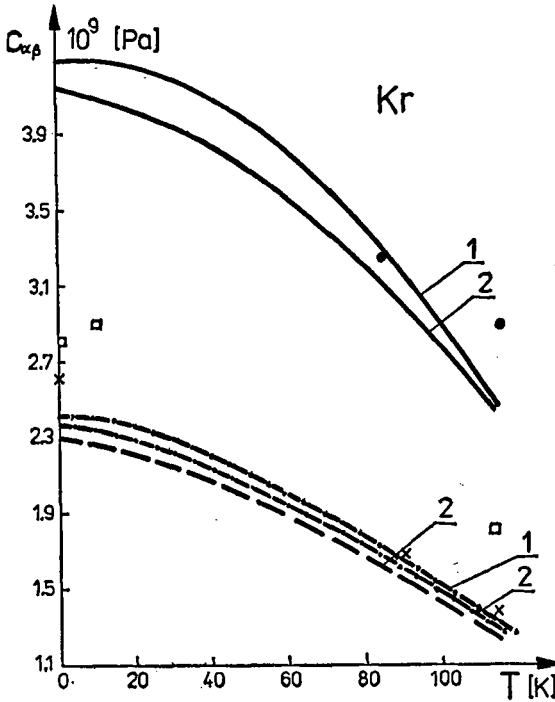


Fig. 3. Temperature dependence of the isothermal elastic constants for Kr. The meaning of curves is the same as in Fig. 1. The experimental data are from measurements of [11, 24, 28, 30]

Conclusions

In conclusion we would like to mention that, considering the large number of properties [12—14, 16—20] investigated on the basis of the self-consistent phonon theory (SCPT) of anharmonic crystals developed by PLAKIDA and SIKLÓS [12, 16], the overall agreement with the experimental values may be said to be quite satisfactory. This paper presents a continuation of our investigation on the properties of cubic crystals in the SCPT. The calculations are performed in the reduced second-order SCPT using the Morse, Rydberg and Varshni renormalized potentials as models of nearest-neighbour central force interaction. The numerical results obtained for the isothermal elastic constants $c_{\alpha\beta}$, bulk modulus B and Grüneisen constants γ of the ideal rare-gas crystals (RGC) are compared with available experimental data as well as with principal theoretical results (Tables I, III and IV). From this comparative presentation the values of $c_{\alpha\beta}$ follows that our results are generally smaller than those obtained by the help of previous approximation. It is due to the contributions to $c_{\alpha\beta}$ from the add-derivative terms in the sc potential which describe

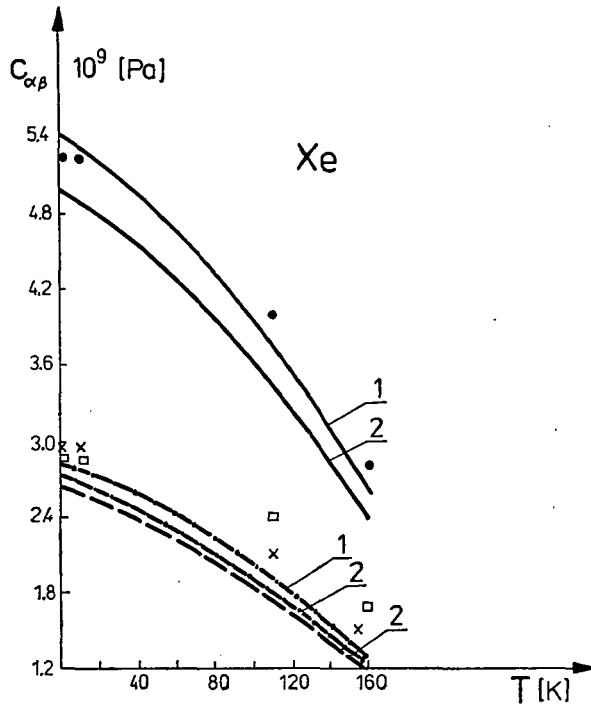


Fig. 4. Temperature dependence of the isothermal elastic constants for Xe. The meaning of curves is the same as in Fig. 1. The experimental data are from measurements of [29]

the damping of phonons. According to Eq. (1) these contributions come from two sources: i) the crystal expands as the temperature increases so that $r_e/l < 1$, ii) our elastic constants include the negative contribution $(-\beta(T, p))$ from the second order term in the self-consistent theory which is neglected in the ISC approximation. Let us remind here that in the Q-H approximation the anharmonic effect in the elastic constants was represented by using the vibrational elongation that is defined by the average increase of the effective interatomic distances only [1].

It should be noted that the self-consistent potentials sufficiently differ from the interaction potentials in their harmonic approximations [20 b] so that l differs sufficiently from r_e and $c_{\alpha\beta} < c_{\alpha\beta}^0$ even at $T=0$ K.

The notable differences between experimental and our results for $c_{\alpha\beta}$ are attributable to the use of a simple models of renormalized potentials. Nevertheless, we hope that the present study shows that the second-order self-consistent phonon approximation gives a reasonably satisfactory description of the isothermal elastic constant of RGC.

* * *

The author wishes to thank Professor Dr. F. PINTÉR for reading the manuscript.

Warm thanks are due to Professor Dr. L. WOJTCZAK, Head of the Department of Solid State Physics, University of Łódź, for helpful remarks and discussions and for reading the manuscript.

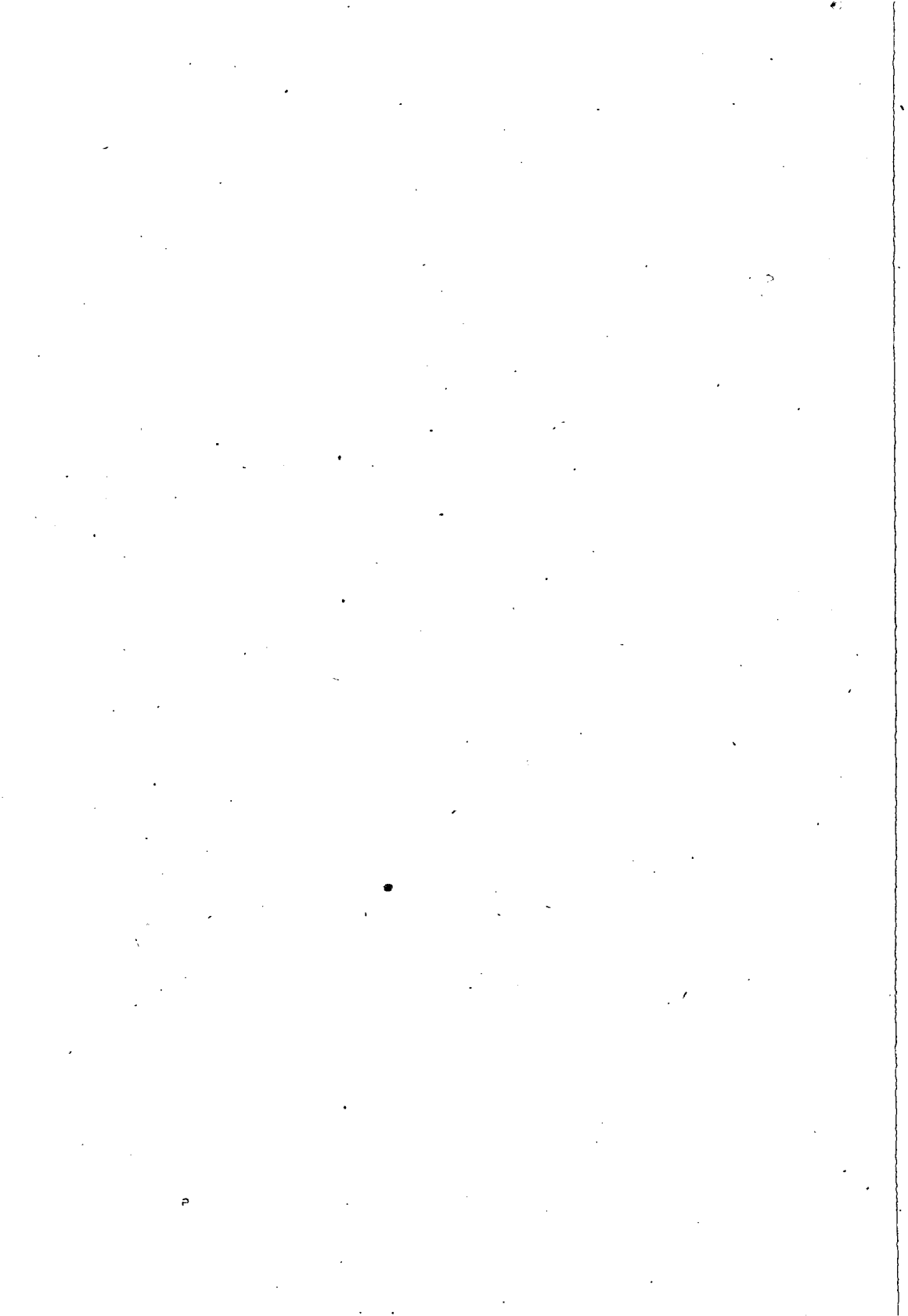
References

- [1] Horton, G. K.: Am. J. Phys. **36**, 93 (1968).
- [2] Feldman, J. L., M. L. Klein, G. H. Horton: Phys. Rev. **184**, 910 (1969).
- [3] Barron, T. H. K., M. L. Klein: Proc. Phys. Soc. (London) **85**, 523, 533 (1965).
- [4] Barker, J. A., A. Pompe: Aust. J. Chem. **21**, 1683 (1968).
- [5] Axilrod, B. M.: J. Chem. Phys. **17**, 1343 (1949); **19**, 713 (1951).
- [6] Barker, J. A., M. L. Klein: Phys. Rev. **B2**, 4176 (1970).
- [7] Klein, M. L., G. K. Horton, V. V. Goldman: Phys. Rev. **B2**, 4995 (1970); **B4**, 567 (1971).
- [8] Klein, M. L., W. G. Hoover: Phys. Rev. **B4**, 537 (1971).
- [9] Werthamer, N. R.: Phys. Rev. **B1**, 572 (1970).
- [10] Klein, M. L., T. R. Koehler, R. L. Gray: Phys. Rev. **B7**, 1571 (1973).
- [11] Klein, M. L., R. D. Murphy: Phys. Rev. **B6**, 2433 (1972).
- [12] Plakida, N. M., T. Siklós: phys. stat. sol. **33**, 103, 113 (1969); **39**, 171 (1970)*.
- [13] Plakida, N. M., V. L. Aksienov: Fiz. tverd. Tela **15**, 2575 (1973).
- [14] Plakida, N. M., V. L. Aksienov: phys. stat. sol. (b) **62**, 261 (1974).
- [15] Singh, R. K., D. K. Neb: phys. stat. sol. (b) **112**, 735 (1982).
- [16] Plakida, N. M., T. Siklós: Acta Phys. Hung. **45**, 37 (1978).
- [17] Malinowska-Adamska, C.: Acta Phys. Hung. **51**, 299 (1981).
- [18] Malinowska-Adamska, C.: Acta Phys. Hung. **45**, 221 (1978).
- [19] Malinowska-Adamska, C.: Acta Phys. Hung. **57**, No 1 (in print).
- [20] Malinowska-Adamska, C.: phys. stat. sol. (b) **118**, 535 (1983); (b) **120**, 601 (1983); [20b] Malinowska-Adamska, C., M. Owstęczyk, L. Wojtczak: phys. stat. sol. (b) **115**, 335 (1983).
- [21] Reissland, J. A.: Physics of Phonons, Izd. Mir, Moscow 1975 p. 150 (in Russian).
- [22] Skalyo, J., Jr., V. J. Minkiewicz, G. Shirane, W. B. Daniels: Phys. Rev. **B6**, 4766 (1972).
- [23] Fujii, Y., N. A. Lurie, R. Pynn, G. Shirane, W. B. Daniels: Phys. Rev. **B10**, 3647 (1974).
- [24] Skalyo, J., Jr., Y. Endoh, G. Shirane: Phys. Rev. **B9**, 1797 (1974).
- [25] Lurie, N. A., G. Shirane, J. Skalyo Jr.: Phys. Rev. **B9**, 5300 (1974).
- [26] Hüller, A.: Z. Phys. **245**, 324 (1971).
- [27] Skalyo, J., Jr., Y. Endoh: Phys. Rev. **B7**, 4670 (1973).
- [28] Korpiun, P., A. Burmeister, E. Lüscher: J. Phys. Chem. Solids **33**, 1411 (1972).
- [29] Lurie, N. A., G. Shirane, J. Skalyo Jr.: Phys. Rev. **B9**, 2661 (1974).
- [30] Gornall, W. S., B. P. Stoicheff: Phys. Rev. **B4**, 4518 (1971).
- [31] Leibfried, G., W. Ludwig: Sol. Stat. Phys. **12**, 275 (1961); Barsch, G. R., Z. P. Chang: phys. stat. sol. **19**, 139 (1967).
- [32] Horton, G. K., J. W. Leech: Proc. Phys. Soc. (London) **82**, 816 (1963).
- [33] Manzhelii, V. G., V. G. Gavrilko, V. J. Kuchnev: phys. stat. sol. **34**, K55 (1968); Manzhelii, V. G., V. G. Gavrilko, E. I. Voitovich: Fiz. tverd. Tela **9**, 1483 (1969).
- [34] Losee, D. L., R. O. Simmons: Phys. Rev. **172**, 944 (1968).

МОДУЛИ УПРУГОСТИ АНГАРМОНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В ТЕОРИИ САМОСОГЛАСОВАННОГО ПОЛЯ

Ц. Малиновска-Адамска

С учётом членов второго порядка самосогласованной теории вычислены модули упругости $c_{\alpha\beta}$, модули всестороннего сжатия B и параметры Грюнайзена γ ангармонических кристаллов инертных газов. Система самосогласованных уравнений, определяющих динамические величины кристаллов Ne, Ar, Kr и Xe в пределе низких и высоких температур, решена для парного центрального взаимодействия ближайших соседей аппроксимированного кривыми Морзе, Ридберга и Варшны. Результаты вычислений $c_{\alpha\beta}$, B и γ хорошо совпадают с экспериментальными и другими теоретическими данными для аргона, криптона и ксенона.



FLUORESCENCE PROPERTIES OF BICHROMOPHORIC LASER DYES

By

É. FARKAS, M. HILBERT, I. KETSKEMÉTY and L. GÁTI
Institute of Experimental Physics, Attila József University, Szeged

(Received 1th December, 1984)

The fluorescence characteristics of bichromophoric dyes consisting of diphenylanthracene and phenylbenzoxazole have been investigated. It was found that the efficiency of the energy transfer in this bichromophoric dye is about one hundred per cent, and the absorption oscillator of the donor includes an angle about 80 degrees with the emission oscillator of the acceptor.

Fluorescence properties of several bichromophoric laser dyes were studied by us in previous years with the aim of elucidating the energy transfer process taking place in the dyes. Parts of our results were published already [1—3]. In the hitherto investigated compounds the acceptor-moiety was identical, only the donor-moiety and the chain connecting the parts changed. The fluorescence spectra, quantum yields, and decay times of the dyes agreed with the corresponding characteristics of the compound forming the acceptor-moiety, disregarding small differences. However, considerable deviation was revealed between the polarization spectra of the acceptor and the bichromophoric dyes. On the basis of the polarization spectrum the angle between the absorption oscillator of the donor-moiety and the emission oscillator of the acceptor-moiety was found to be about 80 degrees for each compound examined. The rate of energy transfer in these molecules is greater than 10^{12} s^{-1} , as it could be proved partly by carrying out direct measurements [4] partly in an indirect manner [3].

On the basis of the results achieved to date, it has not been possible to make an unambiguous statement of character of energy transfer taking place in bichromophoric molecules [5—8]; it has, therefore, been seen suitable to extend the examinations to as wide a range of bichromophoric compounds, as possible.

In this paper account is given of the fluorescence properties of a bichromophoric dye produced in the Organic Chemistry Institute of Göttingen University under the direction of PROF. W. LÜTTKE. In the examined compound the donor-moiety is 2-phenylbenzoxazole (PBO), the acceptor-moiety diphenylanthracene (DPA) and the two moieties are joined by a group $-\text{CH}_2-$.

Measurement methods, experimental results

We recorded the absorption spectra with a spectrophotometer of the OPTON PMQ3 type, the fluorescence and polarization spectra with a fluorescence spectrometer of the PERKIN ELMER MPF44A type; the decay times were measured with an instrument constructed in our institute [9].

As solvents cyclohexane and paraffin oil produced by REANAL were used. We purified these by the usual procedure.

Figs. 1 and 2 show the absorption and emission spectra of the diphenylanthracene [DPA], and those of the bichromophoric dye consisting of 2-phenylbenzoxazole and 9,10-diphenylanthracene parts, respectively, hereinafter designated as PBO—CH₂—DPA. When comparing the absorption spectra, it can be seen that in the absorption of the bichromophor, the vibration bands corresponding to the anthracene part are less sharp, and the spectrum is shifted a little towards the longer

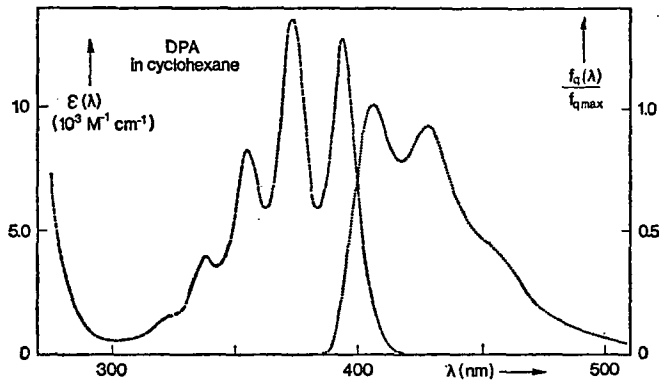


Fig. 1. Absorption and emission spectra of the DPA.

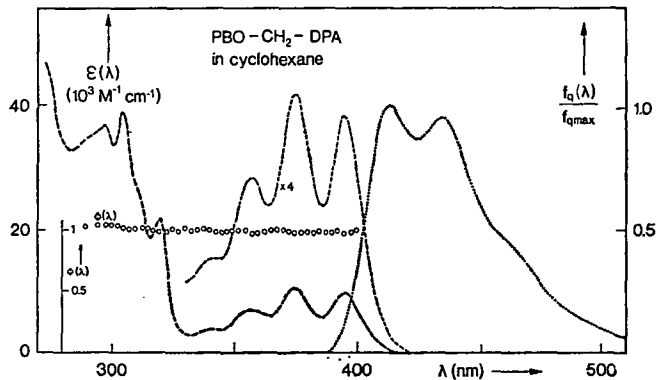


Fig. 2. Absorption and emission spectra of the PBO—CH₂—DPA.
 $\Phi(\lambda)$ is the quantum yield of fluorescence

wavelengths. The absorption band of the donor-moiety appears in the wavelength range of 280 to 330 nm; here the absorption coefficient of the DPA-moiety is very small. It can be stated, by comparison with literary data [10], that the spectrum of the donor-moiety agrees essentially with that of the 2-phenylbenzoxazole.

The fluorescence spectrum of the PBO—CH₂—DPA is independent of the excitation wavelength over the excitation range of 290 to 400 nm, it is similar to the emission spectrum of DPA, but the vibration bands here are also more blurred, and a shift is observable as well, towards the longer wavelengths. It was not possible to detect the expected fluorescence of the PBO part over the wavelength range of 320 to 400 nm [10].

The quantum yield $\Phi(\lambda)$ of the bichromophoric compound (see Fig. 2) is independent of the wavelength over the range of 290 to 400 nm, and this means that the efficiency of the energy transfer following the excitation of the donor-moiety is approximately a hundred percent.

The absolute quantum yield of the fluorescence of the PBO—CH₂—DPA is equal to that of the DPA, and this latter according to [11], is practically 1.0.

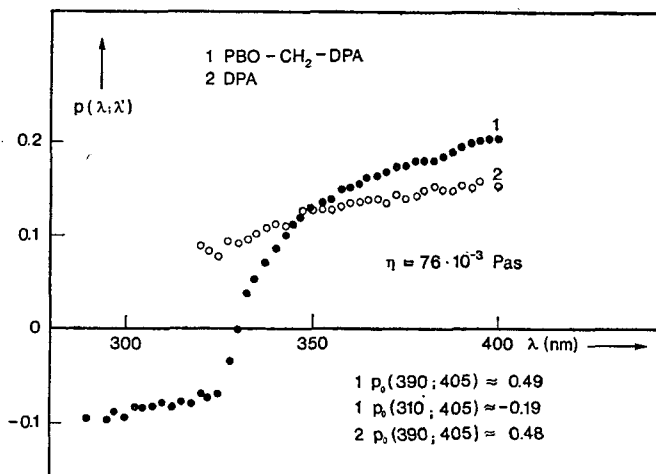


Fig. 3. Polarization spectra of the compounds in mixtures of cyclohexane — paraffin oil. The concentration of the cyclohexane is 10 percent. The temperature is 15 degrees of centigrade. The wavelength of observation is 415 nm. The concentration of the dye is 5.10^{-6} M

In Fig. 3 the polarization spectra of the bichromophoric compound and of the DPA are presented. It can clearly be seen that the degree of polarization of the DPA is positive over the range of the absorption band of the donor, while that of the PBO—CH₂—DPA is negative.

In order to determine the fundamental polarization value, the dependence of fluorescence polarization p on temperature T and on viscosity η of the solution was examined. According to Perrin—Lewshin's relation, when the decay time and the molecule volume are constant, the reciprocal p is the linear function of T/η , from

which the fundamental polarization p_0 can be determined by extrapolation to the infinite viscosity [12].

The decay times τ of the compounds were found identical at 22 and 35 degrees of centigrade, these values are presented in Fig. 4.

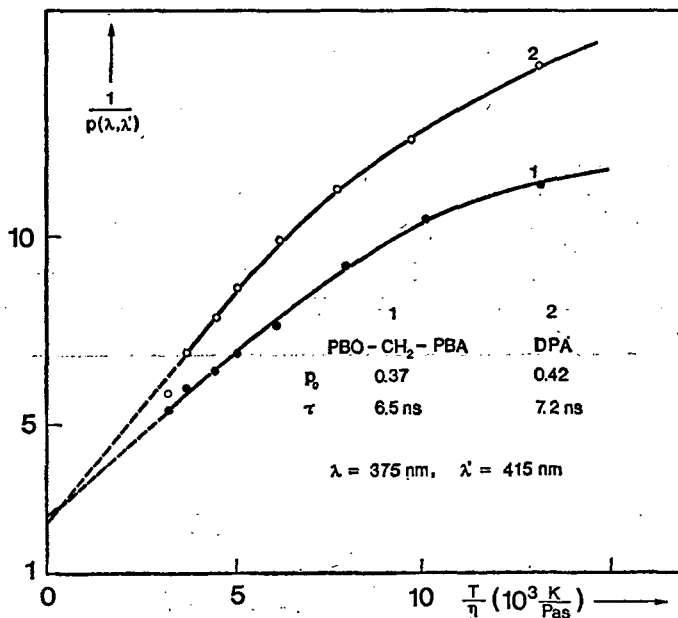


Fig. 4. The reciprocal fluorescence polarization vs T/η . The solvent is identical as described in Fig. 3. λ and λ' are the wavelengths of the excitation and the observation, respectively. p_0 is the fundamental polarization at the given wavelengths. τ is the decay time of the fluorescence. The concentration of the dye is $5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

As it can be seen in Fig. 4, for the examined compounds the connection $p^{-1} - T/\eta$ is not linear, thus the values presented there can be regarded only as approximate. On the basis of the polarization and polarized spectra it could be determined that the degree of polarization of both compounds reaches the maximum at the excitation wavelength of 390 nm and at the observation wavelength of 405 nm.

The degrees of fundamental polarization at the above wavelengths are 0.49 for the bichromophor and 0.48 for the DPA.

In the absorption band of the donor the fundamental polarization is -0.19 for the PBO-CH₂-DPA, from which it can be stated that the angle between the absorption oscillator of the donor-moiety and the emission oscillator of the acceptor-moiety also in this compound is approximately 80 degrees.

The spectra of the above-presented bichromophoric compounds retain the characteristics of the spectra of the component parts, which suggests a very weak interaction. The rate of energy transfer which can be calculated on the basis of the fluorescence characteristic of the donor and acceptor — supposing an interaction

of the Förster type — may be put at $5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$, *i.e.* it is essentially smaller, than it was in the compounds examined earlier, and thus it may perhaps be verified by measurement subsequently. The energy transfer, in spite of the smaller rate, takes place practically without loss.

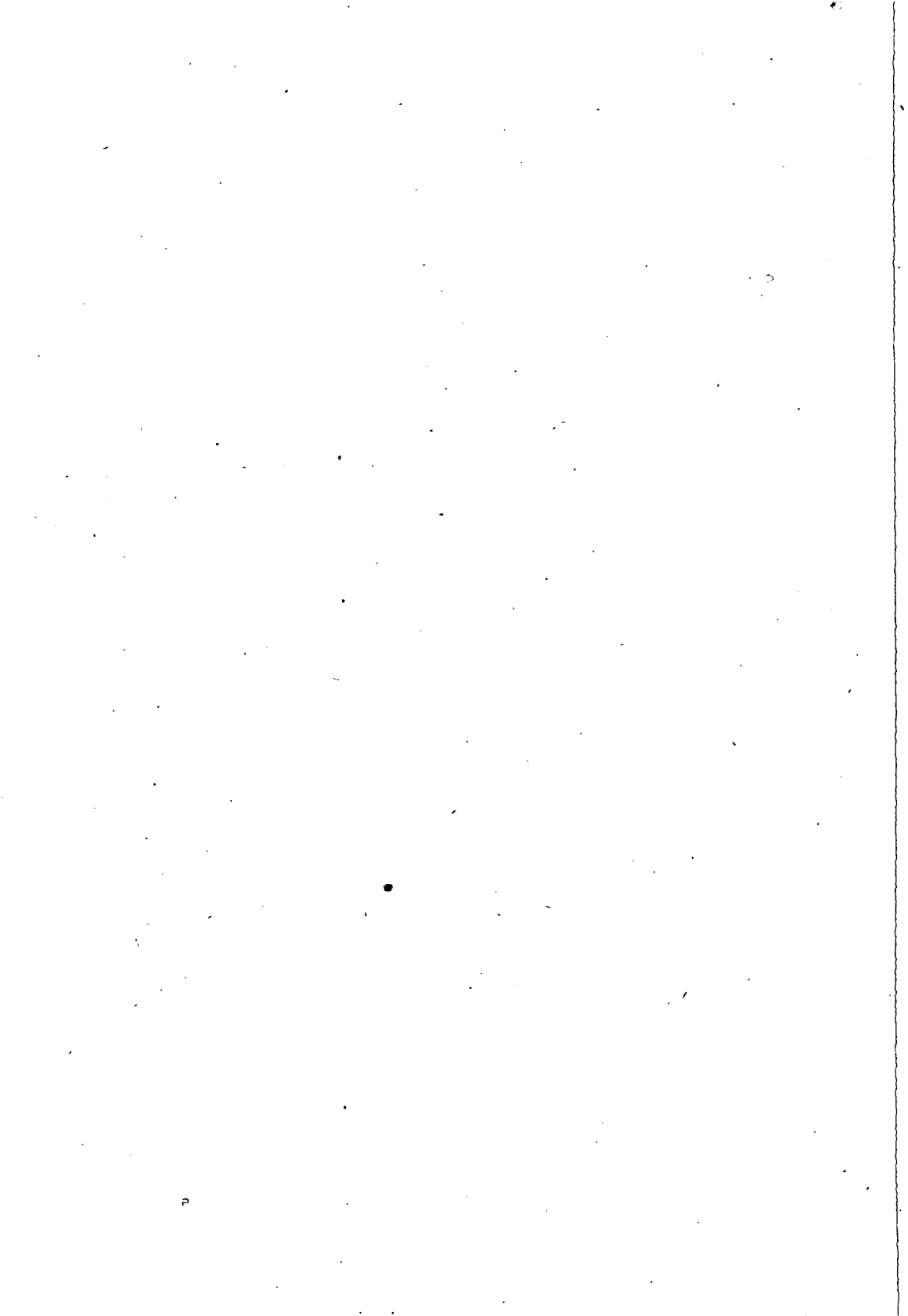
References

- [1] Ketskeméty, I., É. Farkas, Zs. Tóth, L. Gáti: Acta Phys. et Chem. Szeged **28**, 3 (1982).
- [2] Ketskeméty, I., É. Farkas, Zs. Tóth, L. Gáti: 4. Conference on Luminescence, Szeged 1982, p. 35.
- [3] Farkas, É., I. Ketskeméty, M. Hilbert: Summer School on Luminescence, Békéscsaba, 1982, p. 128. (in Hungarian). Marek, N., M. Bérczi, G. Vári, É. Farkas: Summer School on Luminescence, Békéscsaba, 1982, p. 144. (in Hungarian).
- [4] Kopainsky, B., W. Kaiser, F. P. Schäfer: Chem. Phys. Lett. **56**, 458 (1978).
- [5] Lüttke, W., F. P. Schäfer: Laser und Optoelektronik **15**, 127 (1983).
- [6] Liphardt, B., W. Lüttke: Liebigs Ann. Chem. **1118** (1981).
- [7] Zimmerman, H. E., T. D. Goldman, T. K. Hirzel, S. P. Schmidt: J. Org. Chem. **45**, 3933 (1980).
- [8] Schäfer, F. P., F. G. Zhang, J. Jethwa: Appl. Phys. B. **28**, 37 (1982).
- [9] Farkas, Zs., É. Farkas, I. Ketskeméty, J. Hebling, G. Szabó: (to be published in J. Lumin.)
- [10] Grudzinskiĭ, V. V., G. V. Maier, K. M. Degtyarenko and V. C. Cherkasov: Opt. i Spektrosk. (USSR) **55**, 578 (1983).
Passerini, R.: J. Chem. Soc. **111**, 2256 (1954).
- [11] Berlman, J. B.: Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules, Academic Press, New York, 1971.
- [12] Förster, T.: Fluoreszenz Organischer Verbindungen, Vandenhoeck et Ruprecht, Göttingen, 1951.

ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ БИХРОМАТИЧЕСКИХ ЛАЗЕРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Е. Фаркаш, М. Хилберт, И. Кечкемети и Л. Гати

Исследованы флюоресцентные характеристики бихроматических жидкостей, содержащих дифенилантрацен и фенилбензоксазол. Найдено, что к. п. д. передачи энергии в этих бихроматических жидкостях 1.0 и поглощающий осциллятор донора составляет примерно 80 градусов по эмиссионному осциллятору акцептора.



**STUDY OF 5-NO₂-2-FURALDEHYDE DERIVATIVES, II¹⁾.
PREPARATION, SPECTRA AND ANTIBACTERIAL ACTIVITIES
OF SCHIFF BASES WITH SULPHONAMIDES²⁾**

By

J. CSÁSZÁR³⁾, J. MORVAY⁴⁾, O. HERCZEG⁵⁾

(Received 25th October, 1984)

The u.v. spectral properties and the antibacterial effects of Schiff bases derived from 5-NO₂-2-furaldehyde and sulphonamides were investigated. The antibacterial activities of several derivatives are interpreted in terms of the tautomerization and hydrolysis of the Schiff base molecules.

Many 5-nitrofurans substituted at position 2 with vinyl, azomethine [1—4] and heterocyclic moieties have been prepared, and their biological activities have been studied [5—8]. The azomethine group, which is the functional group of Schiff bases, has been shown to be of biological importance; these compounds have analgesic, anti-inflammatory, antibiotic, etc. properties [9—13].

CSÁSZÁR and MORVAY [14] previously discussed the spectra and the antibacterial behaviour of Schiff bases derived from salicylaldehyde and sulphonamides with therapeutical effects. CSÁSZÁR [15] also described the u.v., i.r. and ¹H NMR spectra of several Schiff bases of 5-NO₂-2-furaldehyde (NFA) and different aromatic and aliphatic amines. It appeared interesting to compare the effectivities of the components and of the Schiff bases.

In this paper we present a report on the preparation of Schiff base derivatives of NFA and sulphonamides*, and on studies of their spectra and antibacterial activities.

¹⁾ Part I: J. Császár: *Acta Phys. Chem., Szeged*, **30**, 71 (1984).

²⁾ This work was supported by the Hungarian Academy of Sciences.

³⁾ Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged.

⁴⁾ Department of Obstetrics and Gynaecology, University Medical School, Szeged.

⁵⁾ Central Laboratory of Clinical Microbiology, University Medical School, Szeged.

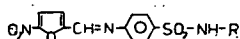
* The sulphonamides used: 1: 2-[4'-aminophenylsulphonyl]amino-4,6-dimethylpyrimidine; 2: [4'-aminophenylsulphonyl]carbamide; 3: 6-[4'-aminophenylsulphonyl]amino-3-methoxypyridazine; 4: 6-[4'-aminophenylsulphonyl]amino-2,4-dimethylpyridimidine; 5: 2-[4'-aminophenylsulphonyl]amino-5-methoxypyrimidine; 6: 6-[4'-aminophenylsulphonyl]amino-2,4-dimethoxypyrimidine; 7: 5-[4'-aminophenylsulphonyl]amino-3,4-dimethylloxazole.

Experimental

The Schiff bases were prepared in methanol solution by the reaction of NFA and sulphonamide in 1:1 mole ratio. The solutions were acidified with cc. H_2SO_4 and heated at ca. 323 K for about 15 min. After cooling, the products separated out and were filtered off and washed with ethanol and ether. The uncorrected m.p.s and the analytical data are presented in Table I.

Table I

Analytical data on Schiff bases



| No. | R = | Formula | M. p.* | C % | | H % | |
|-----|-----|---|-------------|--------|-------|--------|-------|
| | | | | Calcd. | Found | Calcd. | Found |
| 1 | | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{SO}_5$ | 143.5—146.0 | 50.87 | 50.71 | 3.77 | 3.75 |
| 2 | | $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{SO}_5$ | 190—192 | 42.48 | 42.34 | 2.97 | 2.95 |
| 3 | | $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{SO}_5$ | 128—132 | 47.64 | 47.50 | 4.25 | 3.30 |
| 4 | | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{SO}_5$ | 167—171 | 50.87 | 50.68 | 3.77 | 3.71 |
| 5 | | $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{SO}_5$ | 224—226 | 47.64 | 47.60 | 3.25 | 3.28 |
| 6 | | $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_5\text{SO}_7$ | 160** | 47.11 | 47.08 | 3.49 | 3.45 |
| 7 | | $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{SO}_5$ | 128—132 | 49.23 | 49.20 | 3.61 | 3.57 |

*. Uncorrected values; ** decomposition.

The u.v. spectra were recorded with a SPECORD UV-VIS spectrophotometer, in methanol, in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$ and in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$ at room temperature, 2.5 min after dissolution.

The u.v. spectral data on the Schiff bases (1—7) and the corresponding sulphonamides (1a—7a) are listed in Table II; Fig. 1 shows the spectra of 4.

The antibacterial effects of the compounds were investigated by the disk method, and also by the method of minimal inhibition concentration (MIC) determination.

For the disk method, stock solutions with a concentration of $15 \text{ mg}/10^{-3} \text{ dm}^3$ were made with a solvent mixture of 50% DMF + 50% $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}$. Into the disks, $2 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^3$ ($300 \cdot 10^{-6} \text{ g}$) stock solution was dripped, and they were then dried at room temperature. The following bacterium strains were used for the investigation: *Escherichia coli* 35034, *Proteus mirabilis* 61369 and *Subtilis Hartford* 10063.

Table II

U.v. spectral data on sulphonamides (1a—7a) and on their Schiff bases (1—7)

| Compd. no. | Solvent* | nm and ϵ | | | | |
|------------|----------|-------------------|------------|------------|------------|-----------|
| NFA | MeOH | | 225(3800) | | 308(11220) | |
| 1a | EtOH | ~210 | ~230 | 270(22900) | | |
| 1 | MeOH | 210(25700) | | 273(21380) | ~320 | |
| | Acid | 202(22910) | ~216 | 291(14790) | | |
| | Base | 210(22910) | | 244(25120) | 268(23990) | |
| 2a | EtOH | ~210 | | 269(18620) | | |
| 2 | MeOH | 204(18620) | | 270(17380) | 432(8130) | |
| | Acid | 202(19500) | ~220 | 275(10230) | 454(10000) | |
| | Base* | | | | | |
| 3a | EtOH | 203(26910) | ~230 | 269(21880) | | |
| 3 | MeOH | 203(18620) | ~225 | 264(13490) | 420(2240) | |
| | Acid | 204(26180) | ~225 | 298(13585) | 452(1760) | |
| | Base | 211(16945) | | ~240 | 310(7180) | 412(2320) |
| 4a | EtOH | 202(30200) | | 273(19950) | | |
| 4 | MeOH | 205(26300) | | 265(22390) | 370(5750) | |
| | Acid | 203(27540) | | 264(21380) | 378(3240) | |
| | Base | 210(20420) | | ~250 | 275(18200) | ~395 |
| 5a | EtOH | ~210 | 232(14130) | 270(17780) | | |
| 5 | MeOH | 202(8510) | 230(11480) | 270(9330) | ~320 | |
| | Acid | | 222(29120) | | 308(8950) | |
| | Base | 210(26705) | | 246(35238) | ~265 | ~320 |
| 6a | EtOH | 203(31620) | | ~260 | 273(19950) | |
| 6 | MeOH | 205(27540) | | ~260 | 270(21380) | ~330 |
| | Acid | 204(34675) | | 261(21530) | ~290 | |
| | Base | 213(39540) | | ~258 | 269(37240) | ~320 |
| 7a | EtOH | ~210 | ~240 | 270(17780) | | |
| 7 | MeOH | 204(21880) | ~230 | 270(20890) | ~380 | |
| | Acid | 202(20465) | ~220 | 270(9015) | ~360 | |
| | Base | 210(18535) | | 260(19142) | ~400 | |

* Acid: 0.1 mol dm⁻³ H₂SO₄/CH₃OH; Base: 0.1 mol dm⁻³ NaOH/CH₃OH.

From the 24-hour blood agar cultures of the bacteria, suspensions were made in indole-urea medium and incubated at 310 K for 3 hours. As the next step, 0.1 · 10⁻³ dm³ of the bacterial suspension was transferred to antibacterial test medium and the disk was placed on it. After incubation at 310 K for 18 hours, the inhibition zones were measured (mm).

For the MIC determination, from the DMF stock solution with a concentration of 2560 · 10⁻⁶ g/10⁻³ dm³ a serial 2-fold dilution was prepared with distilled water (128 · 10⁻⁶—0.0125 · 10⁻⁶ dm³). In each dilution 50 · 10⁻⁶ dm³ of suspension (density 1 on the McFarland scale) from the 18-hour blood agar bacterial culture was prepared. After incubation at 310 K for 4 hours and the addition of 0.4% triphenyltetrazolium chloride solution to the preparate, the colour developing after repeated incubation was used to demonstrate the presence of the live bacteria. The evaluation was performed by eye, without any instrumental aid.

The inhibition zones (mm) and the MIC values are given in Table III.

Table III
Inhibition zones (mm) and MIC values of the Schiff bases

| No. | 35034 <i>E. coli</i> | | 61369 <i>P. mirab.</i> | | 10063 <i>S. hart.</i> | |
|---------------------|----------------------|-----|------------------------|-----|-----------------------|-----|
| | mm | MIC | mm | MIC | mm | MIC |
| 1 | 14* | 0 | 17—19 | 64 | 13 | 0 |
| 2 | 12* | 0 | 19—20 | 128 | 14—17 | 0 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 4 | 15—17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 19 | 0 | 0 | 32 | 0 | 128 |
| 6 | 17 | 0 | 20 | 64 | 19** | 128 |
| 7 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| nitro- furantoin | 17 | 64 | 21—22 | 32 | 21—22 | 32 |

* Narrowed, ** inhibition and secondary growing.

Results and discussion

U.v. spectral investigations. The spectra of the sulphonamides are characterized by two well-defined bands, at 202—210 and 268—275 nm, respectively [14, 20]. These high-intensity bands can be assigned to $\pi^* \leftarrow \pi$ transitions of the aromatic rings; this is supported by spectral investigations in different solvents. Sulphonamides bearing CH_3 or OCH_3 groups show very similar spectra.

The u.v. spectra of Schiff bases 1—7 in methanol are very similar to those of the corresponding sulphonamides; the shape of the spectra does not change in apolar solvents. The electronic excitation spectra generally show a well-defined inflexion or band at about 280 nm, e.g. for 2, 3 and 4. None of the observed bands can be assigned to a $\pi \leftarrow n$ transition, since any such transition would be completely obscured by overlapping $\pi^* \leftarrow \pi$ bands with much greater intensities. These spectra exhibit little alteration in time, except for that of 2, which changes considerably, the extinctions of the bands decreasing to about half during 30 min. The transformation is faster in the presence of water; a hydrolysis process probably takes place. Detailed investigations of this phenomenon are in progress.

In acidic media the bands shift bathochromically, but the structures of the spectra do not change appreciably. In basic media the intensities of the bands increase and the spectra are more complex; the main band at about 260—280 nm is split into two components (see Fig. 1). This splitting may be seen well in the cases of 1, 4 and 5; in the above range, two bands (or one band and one inflexion) appear.

Comparison of the u.v. spectra of the Schiff bases with those of the corresponding sulphonamides in acidic and basic media [14] reveals that the spectrum of the sulphonamide part is determining, the NFA part having only a small effect. This can be seen well in Fig. 1. It is obvious that the spectra of Schiff bases in acidic and basic solutions correspond predominantly to the protonated and anionic forms, respectively, of sulphonamides formed during hydrolysis of the Schiff bases.

Antibacterial investigation. It can be seen from Table III that 1, 2 and 6 exhibited significant activity against *E. coli*, *P. mirabilis* and *S. Hartford*; in the case of *E. coli*, 4 and 5 are also effective. All other compounds showed no antibacterial activity.

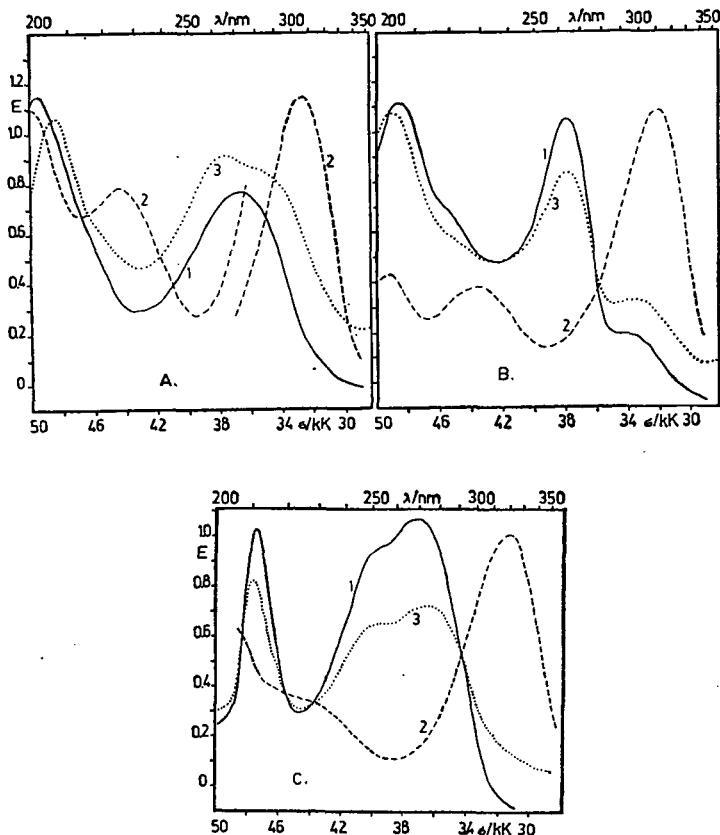
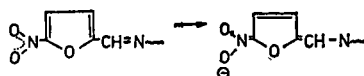


Fig. 1. Ultraviolet spectra of Schiff base 4 (SB), NFA and the corresponding sulphonamide (SA). A in methanol, 1: SA, $c=3.8 \cdot 10^{-4}$; 2: NFA, $c=1.03 \cdot 10^{-4}$; 3: SB, $c=3.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. B: in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$, 1: SA, $c=3.95 \cdot 10^{-4}$; 2: NFA, $c=9.93 \cdot 10^{-4}$; 3: SB, $c=3.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. C: in $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, 1: SA, $c=3.95 \cdot 10^{-4}$; 2: NFA, $c=8.86 \cdot 10^{-4}$; 3: SB, $c=3.99 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. $d=0.1 \text{ cm}$; $T=295 \text{ K}$.

The different activities can probably be interpreted by the following reasoning. First of all, the structure of the group R, mainly in 1, 4, 5 and 6, promotes the formation of a conjugated system extending to the whole molecule and hence one with a strongly polar structure. In alkaline medium rearrangement takes place in the nitrofuraldehyde fragment, but a similar change is possible in the



-SO₂-NH-R group.

On the other hand, it must be noted that nearly all nitrofuranyl derivatives, including the seven compounds investigated, decompose in acidic or alkaline medium, resulting in the free aldehyde and the corresponding amine. When the decomposition was followed spectrophotometrically, the most rapid change was observed in those cases where an antibacterial effect was also present. This effect is presumably a resultant of the effects of the hydrolysis products, *i.e.* those of the nitrofuranyl aldehyde and the free sulphonamide.

It is noteworthy that in the case of *E. coli*, with the exceptions of 3 and 7, there is no significant difference between the inhibition zones of the Schiff bases and those of the free sulphonamides. For *P. mirabilis* the inhibition zones of the sulphonamides are 0, while in the case of 1, 2 and 6 they are significant; they approximate the value for Nitrofurantoin.

References

- [1] Dodd, M. C., W. B. Stillman: *J. Pharm. Exptl. Therapy*, **82**, 11 (1944).
- [2] Massarini, E., *et al.*: *J. Med. Chem.*, **14**, 633 (1971).
- [3] Szarvasi, E.: *J. Med. Chem.*, **16**, 281 (1973).
- [4] Spencer, C. F., *et al.*: *J. Med. Chem.*, **16**, 953 (1973).
- [5] Burch, H. A., L. E. Benjamin: *J. Med. Chem.*, **17**, 451 (1974).
- [6] Tanaka, A., T. Usui, S. Yoshina: *Heterocycles*, **3**, 1087 (1975).
- [7] Yamamoto, K., A. Tanaka: *J. Heterocyclic Chem.*, **16**, 1293 (1979).
- [8] Tanaka, A., T. Usui: *Chem. Pharm. Bull.*, **27**, 3078 (1979); **28**, 1604 (1980) and references therein.
- [9] K.-Thiemer, E.: *Chemotherapy*, **10**, 61, 129 (1965/66).
- [10] Pala, G., *et al.*: *Chim. Ther.*, **6**, 10 (1971).
- [11] Sparatore, F., *et al.*: *Boll. Chim. Farm.*, **117**, 638 (1978).
- [12] Rips, R., *et al.*: *Chim. Ther.*, **6**, 126 (1971).
- [13] Omar, N. M., H. H. Farag, N. Mahfouz: *Arch. Pharm. Chem. Sci., Ed.*, **7**, 163 (1979).
- [14] Császár, J., J. Morvay: *Acta Pharm. Hung.*, **53**, 121 (1983).
- [15] Császár, J.: *Acta Phys. et Chem., Szeged*.
- [16] Miller, G. H., P. H. Doukas, J. K. Seydel: *J. Med. Chem.*, **15**, 700 (1972).
- [17] Bock, L., *et al.*: *J. Med. Chem.*, **17**, 23 (1974).
- [18] Seydel, J. K.: *Top. Infect. Dis.*, **1**, 25 (1974).
- [19] Seydel, J. K., D. Frettin, H. P. Cordes: *J. Med. Chem.*, **23**, 607 (1980).
- [20] Lehtinen, M.: *Ann. Acad. Sci. Fennicae, Ser. A.*, **194**, 6 (1981).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 5-NO₂-2-ФУРАЛЬДЕГИДА, II. СИНТЕЗ, СПЕКТРЫ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ОСНОВАНЕЙ ШИФФА С СУЛЬФОНАМИДАМИ

Й. Часар, Й. Морваи и О. Герцег

Изучены УФ-спектральные и антибактериальные свойства оснований Шиффа из 5-NO₂-2-фуральдегида и сульфонамидов. Антибактериальная активность ряда производных объяснена с позиций процесса таутомеризации и гидролиза молекул оснований Шиффа.

STUDY OF 5-NO₂-2-FURALDEHYDE DERIVATIVES, IV.* SCHIFF BASES WITH PYRIDINES AND NITROANILINES**

By

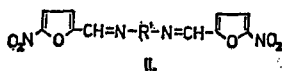
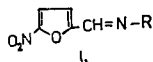
J. CSÁSZÁR

(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 25th October, 1984)

Schiff base derivatives of 5-NO₂-2-furaldehyde with aminopyridines and nitroanilines were prepared, and their u.v. and visible spectra in acidic and basic media are discussed.

In previous papers [1—3] we reported the synthesis and spectral behaviour of several Schiff base derivatives of 5-NO₂-2-furaldehyde (NFA). As a continuation of our investigations on furan derivatives, in the present paper we discuss the u.v. spectral characteristics of the following Schiff bases:



The preparation of the compounds studied and the method of spectral measurements were described previously [1, 3]. The analytical data on our compounds are listed in Table I.














The spectra of the aminopyridine derivatives (Table II) reveal different spectral properties. The spectra of 1 and 3 show two bands, the positions and intensities of which are almost the same in acidic and in alkaline solutions. The spectrum of a neutral methanolic solution of 2 contains two high-intensity bands at 237 and 335 nm, while in acidic and in basic solution three and two bands, respectively, are observed (Fig. 1). The different properties can probably be interpreted by the conjugation extending over the whole molecule; in the case of 2 this is impossible.

Similar observations can be made on the methyl derivatives. The spectra are pH-independent for compounds with 2-CH₃ or 4-CH₃ groups, while those of the 3-CH₃ derivative in neutral alcoholic and in acidic or basic solutions are completely different.

* This work was supported by the Hungarian Academy of Sciences.

** Part III.: J. Császár: Acta Phys. et Chem., Szeged, 30, 79 (1984).

Table I
Analytical data on Schiff bases

| No. | R, R' = | M.p.* | C % | | H % | |
|-----|---|---------|--------|-------|--------|-------|
| | | | Calcd. | Found | Calcd. | Found |
| 1 |  | 79—81 | 55.30 | 55.14 | 3.25 | 3.09 |
| 2 |  | 117—119 | | 54.98 | | 3.16 |
| 3 |  | 250* | | 55.20 | | 3.12 |
| 4 |  | 160—161 | 53.88 | 53.58 | 2.88 | 2.77 |
| 5 |  | 146—148 | 57.14 | 57.06 | 3.92 | 3.79 |
| 6 |  | 163—165 | | 57.40 | | 3.81 |
| 7 |  | 200** | | 57.31 | | 3.78 |
| 8 |  | 110** | 50.71 | 50.66 | 2.55 | 2.48 |
| 9 |  | 95** | | 50.58 | | 2.56 |
| 10 |  | 100** | | 50.70 | | 2.48 |
| 11 |  | | 50.58 | 50.59 | 2.70 | 2.93 |
| 12 |  | 144—146 | | 50.59 | | 2.58 |
| 13 |  | 180** | | 49.14 | | 2.95 |

* Uncorrected values; ** decomposed.

The spectral behaviour of Schiff bases with diaminopyridines is interesting. For 8 (Fig. 2) and 10 a very intense colour is formed in acidic or in basic solution, and new bands appear in the visible region; similar changes can not be observed for 9.

The spectral data on nitroaniline derivatives are listed in Table II. The spectrum of 11 is practically pH-independent. The methanolic solution of 13 shows a high-intensity band at 377 nm; in acidic media there is an inflexion at around 480 nm too. The visible spectrum of a basic solution contains three bands, at 377, 477 and 618 nm (Fig. 3). As the base concentration is varied a set of curves can be recorded, in which the intensities of the 477 and 618 nm bands change in opposite ways; an inflexion point is formed at 480 nm. The change in E_{618} vs. base concentration

Table II
U.v. spectral data on Schiff bases of aminopyridines and nitroanilines

| No. | nm and log ϵ data on u.v. bands | | | |
|-----|--|-------------------------------------|--|---|
| 1 | | 235(4.19) 233(3.95) 235(4.15) | 303(4.12) 308(4.05) 309(4.09) | |
| 2 | 217(4.48) | 237(4.12) 233(4.20) 241(4.05) | ~275 312(4.27) 313(4.01) | 335(4.21) |
| 3 | 205(4.23) 209(4.13) | ~250 ~247 | 265(4.11) 267(4.12) ~270 | ~300 ~310 ~315 |
| 4 | 218(4.30) | ~265 265(3.89) ~265 | 310(3.92) 308(4.02) 317(3.89) | |
| 5 | | 245(4.06) 234(4.16) 237(4.20) | 325(4.00)* 313(4.29) 303(4.13) | |
| 6 | 205(4.28) | 235(4.11) 236(4.21) 238(4.25) | ~290 313(4.27) 317(4.19) | 358(4.26) |
| 7 | 203(4.24) 206(4.35) | 234(4.09) ~230 236(4.16) | 297(3.91) 300(4.02) 297(3.94) | |
| 8 | | 233(4.01) ~225 ~245 | 310(4.07) 312(4.20) 313(4.00) | 409(3.75) 510(3.25) 484(3.63) |
| 9 | 207(4.20) | 233(3.95) 233(4.20) ~240 | 305(3.83) 307(4.09) 310(3.96) | ~380 ~400 |
| 10 | 208(4.23) | ~240 246(4.08) ~230 | 311(4.36) 325(4.20) 309(3.58) | ~390 |
| 11 | | 229(4.33) 230(4.31) 230(4.38) | 296(4.03) 303(4.08) 287(4.05) 308(4.03) | 393(3.69) 406(3.70) 391(3.69) |
| 12 | 203(4.46) | 232(4.20) 251(4.04) 233(4.36) | 268(4.21) | 343(4.27) 307(4.12) 319(4.14) |
| 13 | ~220 ~225 ~230 | ~250 | | 377(4.20) 362(4.03) 377(3.86) ~480 477(3.86) 618(4.01) |

* Broad band between 305 and 340 nm.

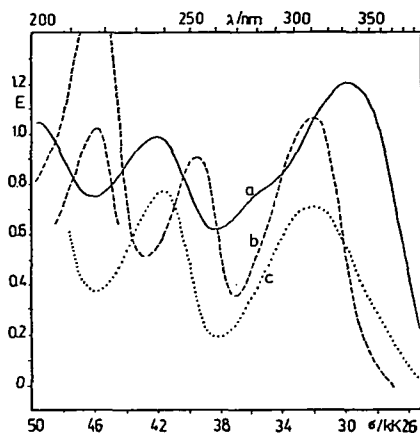


Fig. 1. Spectra of 2. a: in methanol, $c = 7.37 \cdot 10^{-4}$; b: in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$, $c = 8.75 \cdot 10^{-4}$; c: in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, $c = 6.91 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. $d = 0.1 \text{ cm}$

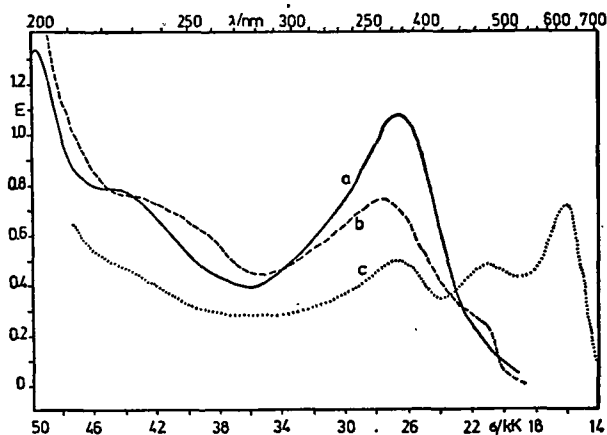
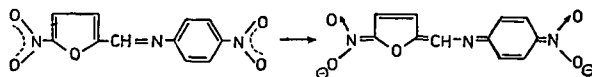


Fig. 2. Spectra of 8. a: in methanol, $c = 7.75 \cdot 10^{-4}$; b: in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{CH}_3\text{OH}$, $c = 6.46 \cdot 10^{-4}$; c: in $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, $c = 6.46 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$. $d = 0.1 \text{ cm}$

is shown in Fig. 4. We presume that the above change is due to the participation of NO_2 groups in the conjugation; the strong colour change too can be interpreted in terms of this transformation.



Since the change is reversible, the decomposition of the Schiff bases or the opening of the furan part is not probable.

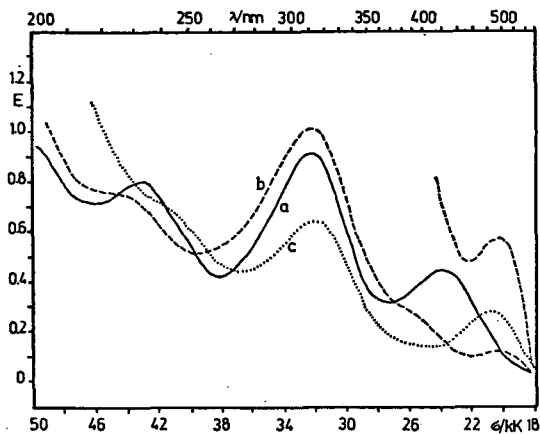


Fig. 3. Spectra of 13. a: in methanol; b: in 0.1 mol/dm³ H₂SO₄/CH₃OH; c: in 0.1 mol/dm³ NaOH/CH₃OH. $c = 6.89 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm

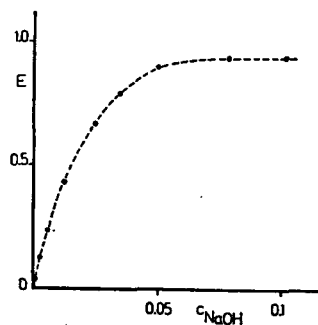


Fig. 4. Plot of the changes in E vs. c_{NaOH} for 13

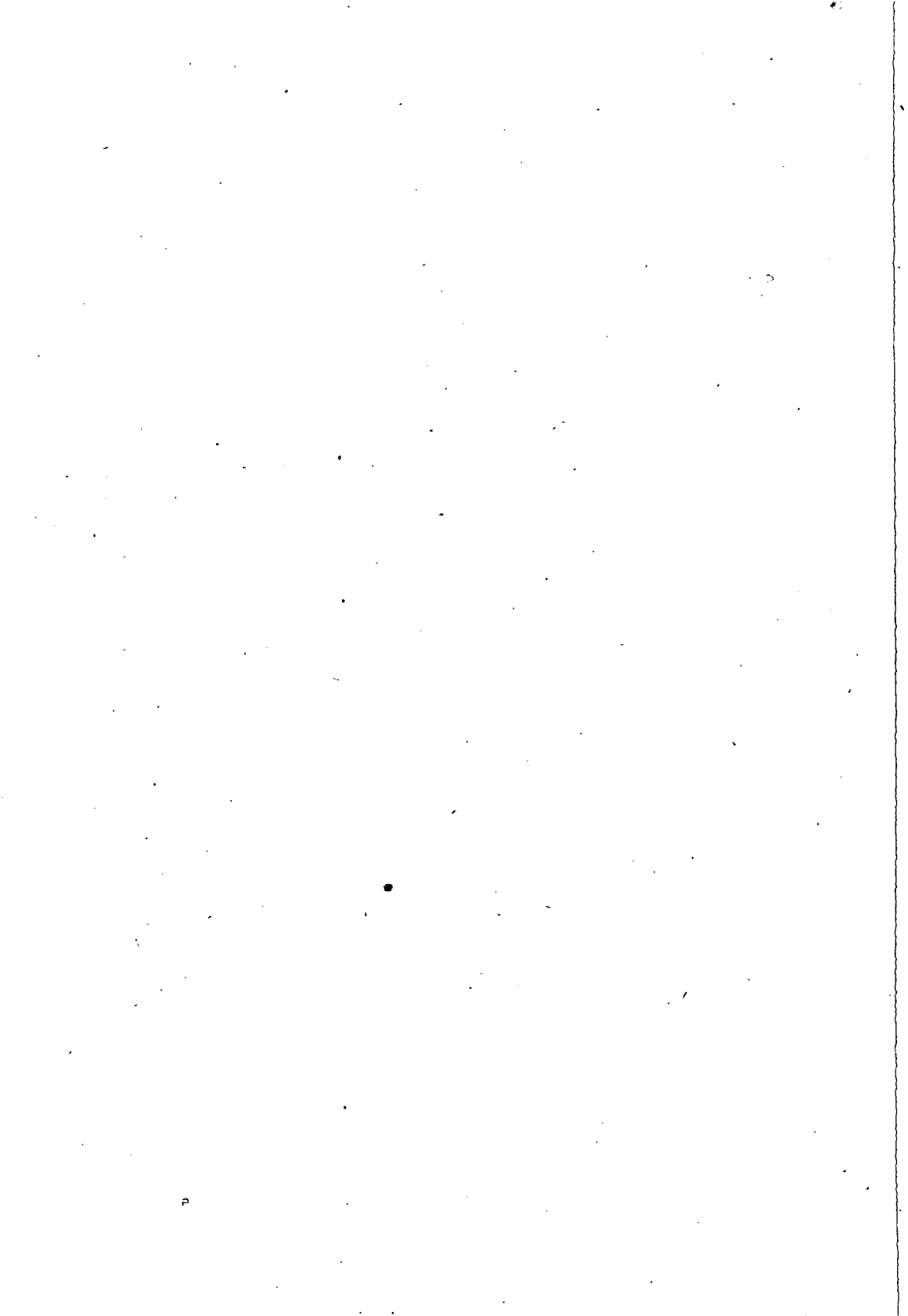
References

- [1] Császár, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **30**, 71 (1984).
- [2] Császár, J., J. Morvay, O. Herczeg: Acta Phys. et Chem. Szeged, in press.
- [3] Császár, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, **30**, 79 (1984).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 5-NO₂-2-ФУРАЛЬДЕГИДА, IV. ОСНОВАНИЯ ШИФФА С ПИРИДИНАМИ И НИТРОАНИЛИНАМИ

Й. Часар

Синтезированы основания Шиффа, производные 5-NO₂-2-фуральдегида с аминопиридинами и нитроанилинами и рассмотрены их УФ-ые и видимые спектры в кислой и щелочной средах.



SPECTROSCOPIC STUDY OF SECONDARY AMINES AND THEIR COPPER(II) COMPLEXES

By

J. CSÁSZÁR and N. M. BIZONY

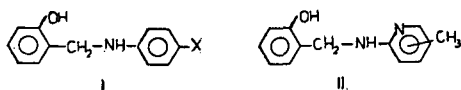
(Institute of General and Physical Chemistry, Attila József University, Szeged, Hungary)

(Received 20th November, 1984)

The u.v. spectra and the complex-forming behaviour of secondary amines produced in the reduction of Schiff bases were studied. The changes observed in the spectra of the copper(II) complexes in pyridine solution can be interpreted in terms of the transformation $[\text{Cu}(\text{amine})(\text{acetate})]_2 \rightarrow \text{Cu}(\text{amine})(\text{acetate})(\text{py})$.

Similarly to the corresponding Schiff base, the secondary amines of N-aryl-hydroxybenzylamine type are potentially bidentate chelating agents. Many authors discuss the reduction of aromatic Schiff bases by different methods [e.g. 1—4] and two earlier papers [5, 6] describe the preparation and spectral investigation of several secondary amines of N-aryl-o-hydroxybenzylamine and N,N'-polymethylene-o-hydroxybenzylamine type. These amines gave rise to mixed chelates of the type $\text{Cu}(\text{amine})(\text{acetate})$, where amine represents the phenolate anion of the amine.

We report here the synthesis and spectral properties of a series of 4-X-aniline (I) and pyridine (II) derivatives and of their copper(II) complexes.



Experimental

Reduction of Schiff bases to amines (I and II) was achieved using sodium borohydride in anhydrous methanol [3]. After the initial reaction the mixture was refluxed for ten minutes. The amines were liberated on addition of water; the crude products were recrystallized from water-ethanol 1:1. The analytical data and the melting points are listed in Table I.

The copper(II) chelates were prepared by mixing the amine solutions in methanol with a warm aqueous solution of copper(II) acetate in 1:1 molar ratio. The dark-green crystals were recrystallized from chloroform; the composition was checked by Cu and C analysis.

Table I
Analytical data on several secondary amines studied

| X | M.p.* | C % | | H % | |
|--|-------|--------|-------|--------|-------|
| | | Calcd. | Found | Calcd. | Found |
| N(C ₂ H ₅) ₂ | 68.7 | 75.52 | 75.48 | 8.20 | 8.16 |
| N(CH ₃) ₂ | 95.5 | 74.35 | 74.29 | 7.49 | 7.41 |
| 3,4-(OCH ₃) ₂ | 116.7 | 69.48 | 69.41 | 6.61 | 6.57 |
| 3,4,5-(OCH ₃) ₃ | 119.7 | 66.42 | 66.34 | 6.62 | 6.60 |
| OC ₂ H ₅ | 98.5 | 74.05 | 74.00 | 7.04 | 7.06 |
| COCH ₃ | 145.2 | 79.22 | 79.19 | 6.33 | 6.27 |
| NHCOCH ₃ | 163.7 | 70.29 | 70.22 | 6.29 | 6.21 |
| 2-NH ₂ -py** | 107.2 | 71.98 | 71.90 | 6.04 | 6.00 |
| 2-NH ₂ -3-CH ₃ -py | 101.6 | 72.87 | 72.81 | 6.59 | 6.50 |
| 2-NH ₂ -4-CH ₃ -py | 144.9 | | 72.78 | | 6.54 |
| 2-NH ₂ -5-CH ₃ -py | 134.0 | | 72.85 | | 6.49 |
| 2-NH ₂ -6-CH ₃ -py | 95.6 | | 72.85 | | 6.56 |

* Uncorrected values; ** py=pyridine.

The u.v. and visible spectra were measured at 298 K on a SPECORD UV VIS spectrophotometer in spectroscopically pure solvent, using quartz cells.

The transformation in pyridine was followed spectrophotometrically at 298 K, using 1 cm quartz cells. The first-order rate constants were calculated from the measured E_t and extrapolated E_0 and E_∞ values, via the formula $kt = \log \frac{E_\infty - E_0}{E_\infty - E_t}$.

Results

U.v. spectra of amines. The u.v. spectral data on the aniline and pyridine derivatives are given in Tables II and III, respectively.

The data in Table II, together with the earlier observations [3], show that these compounds may be characterized by two main bands, in the ranges 200–220 and 240–260 nm, respectively. These bands can probably be assigned to $\pi^* \leftarrow \pi$ transitions. In 0.1 mol/dm³ acidic solution the positions and intensities of the first bands remain almost unchanged, but the second band shifts toward longer wavelength (270–280 nm) and the intensity decreases. This longer-wavelength band is characteristic of the protonated form of the amines.

In alkaline solution (0.1 mol/dm³ NaOH) the spectra also contain two bands, at 240–260 and 290–300 nm; this spectral structure is characteristic of the ionized form resulting from the action of NaOH.

The spectra of methylpyridine derivatives are more complicated (Table III, Fig. 1). In methanol, four bands can be measured in the ranges 200–205, 245–250, 275–285 and 300–320 nm, respectively. Variation in the position of the methyl substituent does not alter the spectral character significantly. In contrast with the former group, the spectra of pyridine derivatives show no significant change in acidic or in basic media.

Table II

U.v. spectral data on aniline derivatives measured in different media

| X | Solvent | nm and log ϵ | | | | | | |
|--|-----------|--|-----------|-----------|-----------|-----------|------|--|
| N(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₃) ₂ 3,4-(OCH ₃) ₂ 3,4,5-(OCH ₃) ₃ OC ₂ H ₅ COCH ₃ NHCOCH ₃ | MeOH | 203(4.56) | ~225 | 260(4.18) | | | | |
| | | 203(4.56) | ~220 | 259(4.25) | 317(2.73) | | | |
| | | 208(4.58) | | 247(4.03) | ~275 | ~305 | | |
| | | 215(4.67) | | 252(4.15) | ~277 | | | |
| | | 203(4.58) | | 243(4.18) | ~275 | 310(3.43) | | |
| | | 202(4.45) | ~220 | ~240 | | 331(4.41) | | |
| | | 203(4.53) | ~220 | | 270(4.26) | | | |
| | | N(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₃) ₂ 3,4-(OCH ₃) ₂ 3,4,5-(OCH ₃) ₃ OC ₂ H ₅ COCH ₃ NHCOCH ₃ | Acid | 202(4.46) | | 279(3.49) | | |
| | | | | 203(4.47) | ~225 | 278(3.39) | | |
| 206(4.65) | ~238 | | | 280(3.93) | | | | |
| 210(4.70) | ~230 | | | 277(3.51) | | | | |
| 202(4.54) | 227(4.30) | | | 277(3.61) | | | | |
| 203(4.52) | ~220 | | | 278(3.62) | | | | |
| 203(4.57) | 247(4.33) | | | ~278 | | | | |
| N(C ₂ H ₅) ₂ N(CH ₃) ₂ 3,4-(OCH ₃) ₂ 3,4,5-(OCH ₃) ₃ OC ₂ H ₅ COCH ₃ NHCOCH ₃ | Base | | | | 246(4.24) | ~262 | ~292 | |
| | | | | | 247(4.31) | ~260 | ~292 | |
| | | | 243(4.31) | | 295(3.82) | | | |
| | | | 244(4.32) | | 293(3.87) | | | |
| | | | 243(4.37) | | 294(3.79) | | | |
| | | | 239(4.14) | | ~290 | 338(4.45) | | |
| | | | 244(4.13) | 271(4.26) | | | | |

Table III

U.v. spectral data on pyridine derivatives measured in different media

| X | Solvent | nm and log ϵ | | | | |
|---|---------|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 2-NH ₂ -py 2-NH ₂ -3-CH ₃ -py 2-NH ₂ -4-CH ₃ -py 2-NH ₂ -5-CH ₃ -py 2-NH ₂ -6-CH ₃ -py | MeOH | 201(4.32) | ~226 | 246(4.12) | 280(3.33) | 308(3.34) |
| | | 202(4.44) | ~227 | 245(4.15) | 281(3.49) | 305(3.44) |
| | | 204(4.48) | 226(3.99) | 249(4.21) | 282(3.51) | 306(3.42) |
| | | 202(4.48) | ~226 | 248(4.32) | 279(3.47) | 314(3.59) |
| | | 202(4.37) | 227(3.89) | 248(4.07) | 281(3.35) | 310(3.41) |
| | | 2-NH ₂ -py 2-NH ₂ -3-CH ₃ -py 2-NH ₂ -4-CH ₃ -py 2-NH ₂ -5-CH ₃ -py 2-NH ₂ -6-CH ₃ -py | Acid | 202(4.38) | ~225 | 241(4.16) |
| 203(4.48) | ~225 | | | 240(4.17) | 281(3.78) | 308(3.94) |
| 207(4.54) | | | | 243(4.17) | 284(3.81) | 308(3.90) |
| 202(4.50) | | | | 244(4.35) | 281(3.73) | 320(3.98) |
| 202(4.36) | ~227 | | | 242(4.08) | 282(3.48) | 320(3.88) |
| 2-NH ₂ -py 2-NH ₂ -3-CH ₃ -py 2-NH ₂ -4-CH ₃ -py 2-NH ₂ -5-CH ₃ -py 2-NH ₂ -6-CH ₃ -py | Base | | | | 244(4.30) | 296(3.76) |
| | | | 244(4.37) | 298(3.95) | | |
| | | | 247(4.39) | 298(3.90) | | |
| | | | 246(4.49) | 300(3.90) | | ~318 |
| | | | 244(4.29) | 303(3.85) | | |

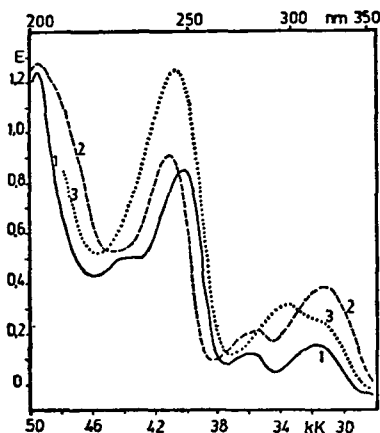


Fig. 1. Spectra of the 2-NH₂-5-CH₃ derivative in 1: methanol; 2: in 0.1 mol/dm³ H₂SO₄/CH₃OH; 3: in 0.1 mol/dm³ NaOH/CH₃OH. $c = 4.06 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³; $d = 0.1$ cm; $T = 298$ K

Visible spectra of copper(II) complexes

The complexes have the general formula Cu(amine)(acetate). The dark-green crystalline compounds are soluble in common organic solvents. Their visible spectra contain only one medium-intensity band ($\log \epsilon \sim 1.7$ — 2.7) in the range 640—700 nm (Table IV). On analogy with literature suppositions, these compounds have a binuclear structure [5, 7]. The abovementioned band is assigned to the $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$

Table IV

Visible spectral and kinetic data on copper(II) complexes

| X | nm and log ϵ | | | $k \cdot 10^4$ (sec) |
|--|-----------------------|-----------|-------------|----------------------|
| | in MeOH | in g.a.a. | in pyridine | |
| N(C ₂ H ₅) ₂ | 585(2.64) | 683(1.97) | * | |
| N(CH ₃) ₂ | ~ 600 | 679(2.15) | * | |
| OCH ₃ | 670(1.98) | 694(2.29) | 668(2.33) | 8.25 |
| OC ₂ H ₅ | 666(2.05) | 691(2.30) | 679(2.27) | 6.55 |
| OC ₄ H ₉ | 666(2.03) | 694(2.30) | 683(2.29) | 6.70 |
| CH ₃ | 680(2.00) | 694(2.29) | 687(2.20) | 5.75 |
| C ₂ H ₅ | 682(1.98) | 698(2.30) | 687(2.21) | 6.67 |
| H | 686(1.83) | 691(2.29) | 687(2.15) | 4.98 |
| Cl | 692(1.74) | 694(2.29) | 687(2.09) | 5.67 |
| Br | 700(1.60) | 691(2.30) | 676(2.13) | 3.95 |
| I | ~ 705 | 691(2.29) | 687(2.08) | * |

* Very low soluble.

transition; the intensity corresponds to that of the $d-d$ band characteristic of a d^9 system in a strong ligand field with low symmetry.

The complex structure in the range 350–400 nm is assumed to be closely related to the weak copper-copper interaction [8, 9].

The data in Table IV reveal that the band positions change similarly as the HAMMETT σ_p constants.

In glacial acetic acid the bands shift only slightly to the red, but the intensity increases considerably. The structures of the spectra of the complexes in pyridine and in methanolic solutions are similar. The single band appears in the vicinity of 650–670 nm (Table IV).

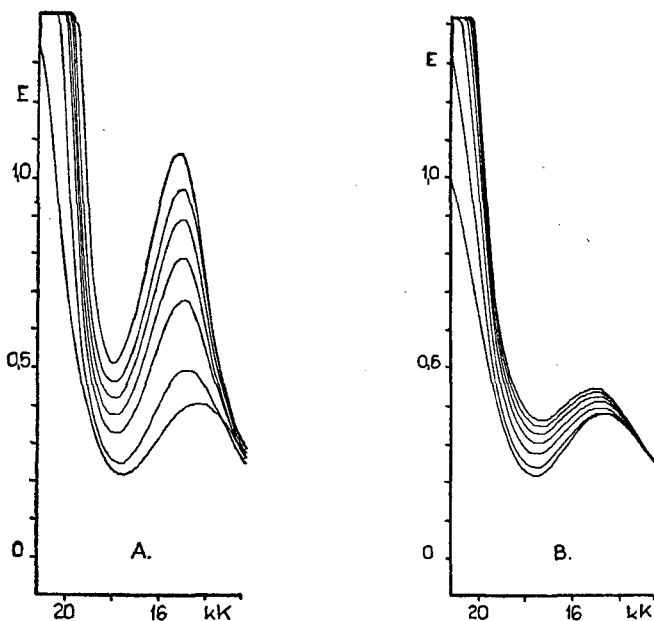
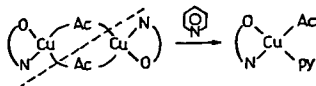


Fig. 2. Spectral changes of complexes with $X = A: \text{OCH}_3$; $B: \text{H}$ in pyridine. $t = 2, 10, 20, 30, 40, 50, 60$ min. $T = 298$ K; $d = 1.0$ cm; $c = 2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³

In pyridine solution the band appears at 650–690 nm, and its absorbance increases with time. The spectral changes of two complexes ($X = \text{OCH}_3, \text{H}$) are presented in Fig. 2. From the change in the absorbance it is possible to calculate the first-order rate constants (Table IV). The changes in k and the HAMMETT constants σ_p show the same tendency. The rate constants k decrease with decrease in the electron-releasing effects and with increase in the electron-withdrawing effects of the p - X substituents.

We presume that the charge density on the copper atom increases in the dimer molecules as a result of the electron-releasing effect of X , one of the copper-O(acetate) bonds splits, and one pyridine molecule is bound in the coordination sphere.



In this way a species of low microsymmetry is formed; the increase in absorbancy may be interpreted in terms of this change.

This assumption was supported by the fact that no change can be observed in the presence of 2-picoline or 2,6-lutidine; the steric effect of the CH_3 groups prevents bond formation between the copper atom and the basic nitrogen. Investigations of these problems are in progress.

References

- [1] Bereika, J., B. O. West, M. J. O' Connor: *Austr. J. Chem.*, **17**, 192 (1964).
- [2] Roe, A., J. A. Montgomery: *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 911 (1953).
- [3] Billman, J. H., A. C. Diesing: *J. Org. Chem.*, **22**, 1068 (1957), and references therein.
- [4] Harries, H. J., B. F. Orford: *Inorg. Chim. Acta*, **68**, 41 (1983).
- [5] Császár, J.: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **29**, 139 (1983).
- [6] Császár, J.: *Acta Phys. et Chem. Szeged*, **30**, 62 (1984).
- [7] Figgis, B. N., R. L. Martin: *J. Chem. Soc.*, 3837 (1956).
- [8] Yamada, S., H. Nakamura, R. Tsuchida: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **31**, 303 (1958).
- [9] van Niekerk, J. N., F. R. L. Schoening: *Acta Cryst.*, **6**, 227 (1953).

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ И ИХ КОМПЛЕКСОВ С МЕДЬЮ(II)

Й. Часар и Н. М. Бивонь

Изучены УФ-спектры и комплексообразующие свойства вторичных аминов, полученных при восстановлении оснований Шиффа. Изменения, наблюдаемые в спектрах комплексов меди(II) в пиридиновых растворах, могут быть объяснены переходом $[\text{Cu}(\text{амин})(\text{ацетат})_2] \rightarrow [\text{Cu}(\text{амин})(\text{ацетат})(\text{пиридин})]$.

**DETERMINATION OF LEWIS ACIDITY AND BASICITY
PARAMETERS (E_T^N AND B_{KT}) IN ETHANOL-CYCLOHEXANE
AND ETHANOL-BENZENE MIXTURES**

By

P. NAGY and R. HERZFELD

Department of Chemistry, Juhász Gyula Teachers' Training College, Szeged, Hungary

(Received 28th January, 1985)

The E_T^N and B_{KT} values determined in ethanol-cyclohexane mixtures, and the E_T^N values determined in ethanol-benzene mixtures, demonstrate a simple correlation with the activity coefficient of ethanol.

Introduction

Since the classical investigations by MENSCHUTKIN [1], a huge number of experimental data have demonstrated that the rates of reactions taking place in the liquid phase, and also the position of the equilibrium, are frequently influenced considerably by the solvent applied [2]. "The rates of reactions in solution are often governed by the solvent, rather than by the chemical nature of the reaction partners." [3]. Nevertheless, in spite of the importance of this question and the extensive investigations that have been performed, there is still no general quantitative description of the solvent effect. The primary cause of this is that no exact and utilizable information is available concerning the internal structure of liquids. The interpretation of the solvent effect through the physical constants of the solvents (e.g. the relative permittivity [4]) is of only restricted use, for particular reaction types. If the large variety of intermolecular interactions is considered, however, a simple correlation of general validity is not to be expected. Accordingly, empirical parameters characteristic of the solvents have recently become widespread; if these are used appropriately, it is generally possible to give a good approximation to the magnitude of the solvent effect influencing the reaction rate or the chemical equilibrium.

The best-known of these parameters are the Y scale of GRUNWALD and WINSTEIN [5], the Z scale of KOSOWER [6] and the $E_T(30)$ scale of DIMROTH—REICHARDT [7]. The most widespread of these is the DIMROTH—REICHARDT acidity parameter, the value of which is known for more than 200 solvents [8] and numerous solvent mixtures [9—11], and the applicability of which has been tested widely [12].

The basicity parameters [13—16] are less well-known and less used. The reason for this is that the parameters introduced earlier are not sufficiently exact and their determination is limited. However, the basicity parameter described by KAMLET

and TAFT [17] (B_{KT}) is easy to measure and can be applied well; it has been slightly modified by KRYGOWSKI ET AL. [18].

We earlier reported that the rates of amine exchange in certain types of Schiff bases are appreciably influenced by the solvent used. We measured the rate constants of amine exchange for some reactions in ethanol-cyclohexane and ethanol-benzene mixtures [19—21]. We subsequently set out to establish what connection there is between the measured rate constants and the acidity and basicity parameters of the solvent mixtures used. We have therefore determined E_T^N and B_{KT} values for ethanol-cyclohexane and ethanol-benzene mixtures, for which experimental data have not previously been published.

Experimental

The 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio) phenolate necessary for determination of the $E_T(30)$ values was kindly provided by Professor Reichardt (Marburg). This dye is strongly solvatochromic; its long-wave absorbance band is shifted considerably towards shorter wavelengths in solvents of higher polarity. If the position of the band maximum (λ , nm) is determined, the $E_T(30)$ value [7] is

$$E_T(30) = \frac{2.859 \cdot 10^4}{\lambda} \text{ kcal} = \frac{1.197 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ kJ.} \quad (1)$$

By normalization of the $E_T(30)$ values, the more practically useful dimensionless E_T^N data can be obtained [8], which in the solvent in question are

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvent}) - E_T(\text{TMS})}{E_T(\text{water}) - E_T(\text{TMS})} \quad (2)$$

where $E_T(\text{water})$ and $E_T(\text{TMS})$ are the $E_T(30)$ values measured in water and tetramethylsilane, respectively. Thus, the two end-points of the scale are water ($E_T^N=1$) and TMS ($E_T^N=0$). Since $E_T^N(\text{water})=63.1$ kcal and $E_T(\text{TMS})=30.7$ kcal [7], we have

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{solvent}) - 30.7}{32.4}. \quad (3)$$

To characterize the basicity of the solvent mixtures, we determined the modified KAMLET—TAFT parameter. For this, the positions of the maximum for the long-wave absorbance bands of p-nitroaniline (pNA) and N,N-diethyl-p-nitroaniline (DEpNA) were measured in the given solvent mixtures. The following regression equation was used for calculation of the B_{KT} values [18]:

$$v_{\max}^*(\text{pNA}) = 1.128 v_{\max}^*(\text{DEpNA}) + 0.319 \text{ kK.} \quad (4)$$

This correlation applies to apolar, weak σ or π donor solvents (e.g. *n*-hexane, tetrachloromethane, 1,2-dichloroethane), which are not able to form hydrogen-bonds either as an acceptor or as a donor. It must further be taken into consideration that DEpNA can take part in hydrogen-bond formation only as a hydrogen-acceptor, whereas pNA can do so both as an acceptor and as a donor. Thus, if the $v_{\max}^*(\text{DEpNA})$

values measured in the various solvent mixtures are substituted into Eq. (4), data for v_{\max}^* (pNA) can be calculated from which the effect of the basicity of the solvent has been eliminated. The measured v_{\max}^* (pNA), however, is influenced both by the acidity and by the basicity, and hence the difference (Δv^*) between the measured and calculated values of v_{\max}^* (pNA) will be characteristic of the basicity of the solvent. The basicity parameter B_{KT} was calculated via the following correlation [18]:

$$B_{KT} = \frac{\Delta v^*}{2.78} \quad (5)$$

where 2.78 kK is the Δv^* value for hexamethylphosphortriamide. Thus, the B_{KT} scale too is normalized; the most basic solvent is hexamethylphosphortriamide ($B_{KT}=1$), while the least basic ones ($B_{KT}=0$) are those for which Eq. (4) holds.

The v_{\max}^* values were determined with a VSU 2P spectrophotometer. The solvents, which had purities corresponding to spectroscopic needs, were carefully freed from water.

Results and Discussion

The acidity and basicity parameters calculated with Eqs. (1) and (3) and with Eqs. (4) and (5), respectively, are listed in Table I.

The variation of the parameters as functions of the mole fraction (x_1) of ethanol is illustrated in Figs. 1 and 2. It may be seen that both parameters vary monotonously with x_1 in ethanol-benzene, while E_T^N also does so in ethanol-cyclohexane; however, in each case there is a very considerable deviation from linearity. The

Table I

E_T^N and B_{KT} parameters for ethanol-cyclohexane and ethanol-benzene mixtures at 25 °C

| Ethanol mol/dm ³ | Ethanol-cyclohexane | | Ethanol-benzene | |
|-----------------------------|---------------------|----------------|-----------------|----------------|
| | E_T^{N**} | B_{KT}^{***} | E_T^{N**} | B_{KT}^{***} |
| 0.000 | 0.077* | 0.00* | 0.127* | 0.08 |
| 0.086 | 0.405 | 0.13 | 0.164 | |
| 0.171 | 0.431 | 0.26 | 0.260 | 0.13 |
| 0.428 | 0.460 | 0.51 | 0.344 | 0.18 |
| 0.856 | 0.480 | 0.73 | 0.381 | 0.22 |
| 1.713 | 0.517 | 0.85 | 0.428 | 0.34 |
| 3.425 | 0.542 | 0.87 | 0.470 | 0.50 |
| 5.138 | 0.562 | 0.87 | 0.501 | 0.56 |
| 6.850 | 0.567 | 0.87 | 0.531 | 0.61 |
| 8.563 | 0.582 | 0.86 | 0.548 | 0.64 |
| 10.276 | 0.595 | 0.84 | 0.569 | 0.69 |
| 11.988 | 0.611 | 0.83 | 0.584 | 0.70 |
| 13.701 | 0.623 | 0.80 | 0.611 | 0.73 |
| 15.413 | 0.635 | 0.79 | 0.633 | 0.77 |
| 17.126 | 0.651 | 0.78 | 0.655 | 0.78 |

* Literature data [8], [18].

** error in our E_T^N measurements less than ± 0.005 ,

*** measurement error less than ± 0.03 .

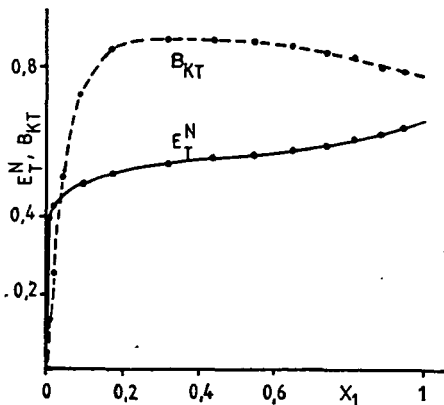


Fig. 1. Variation of E_T^N and B_{KT} values for ethanol-cyclohexane mixtures as a function of x_1

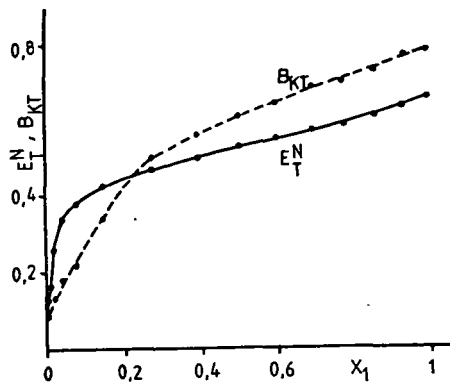


Fig. 2. Variation of E_T^N and B_{KT} values for ethanol-benzene mixtures as a function of x_1

B_{KT} values for ethanol-cyclohexane pass through a maximum. At low x_1 values, both parameters (but particularly E_T^N) increase steeply, while at higher x_1 values the curves flatten out.

At least two phenomena must be taken into consideration in connection with the interpretation of the shapes of the curves. One factor is that, when the solvent components are mixed, their original structures are broken down to various extents. This is important in the case of ethanol; the higher the mole fraction of the apolar component in the mixture, the lower the extent of association of the ethanol molecules. At low x_1 , essentially free alcohol molecules are present, and thus both the acidity and the basicity of these can be well displayed. This is reflected in Figs. 3 and 4, where E_T^N/x_1 and B_{KT}/x_1 are plotted as functions of x_1 . It can be seen that these "specific" data increase very quickly with the decrease of x_1 .

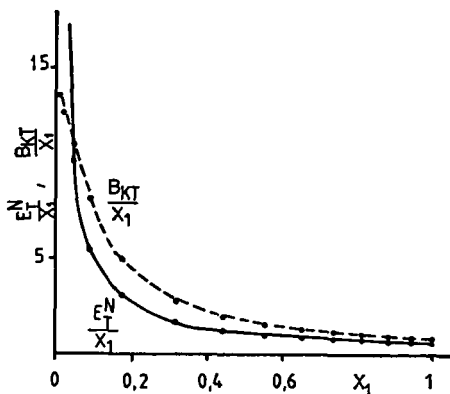


Fig. 3. Variation of E_T^N/x_1 and B_{KT}/x_1 values for ethanol-cyclohexane mixtures as a function of x_1

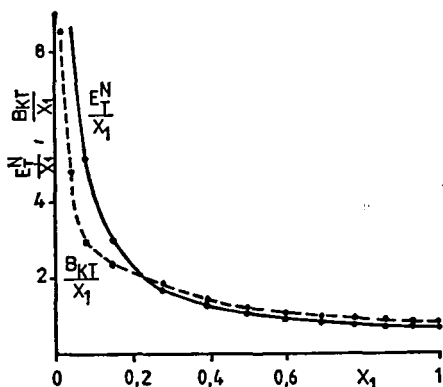


Fig. 4. Variation of E_T^N/x_1 and B_{KT}/x_1 values for ethanol-benzene mixtures as a function of x_1

The other factor is the interaction of the components of the mixture, in which significant roles are played by the acidities and basicities of the components [22]. Benzene and cyclohexane, for instance, have higher acidity than basicity; in mixtures with low x_1 , therefore, the apolar component more effectively blocks manifestation of the basicity of ethanol. Figures 1 and 2 are in agreement with this, where the B_{KT} vs. x_1 curve falls more steeply than the E_T^N vs. x_1 curve towards $x_1=0$. In mixtures with higher x_1 , this interaction is naturally no longer of significance.

From Figs. 1—4 it can be expected that the correlation between E_T^N , B_{KT} and the composition of the solvent mixture can not be described by a simple two-parameter equation. Accordingly, the equation introduced by LANGHALS [11] can not be applied to these systems. The same was observed by KRYGOWSKI ET AL. [22] for solvent mixtures containing methanol.

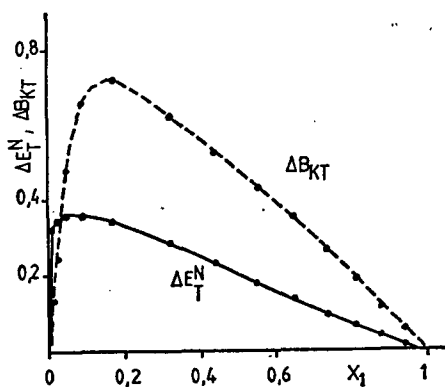


Fig. 5. Variation of ΔE_T^N and ΔB_{KT} values for ethanol-cyclohexane mixtures as a function of x_1

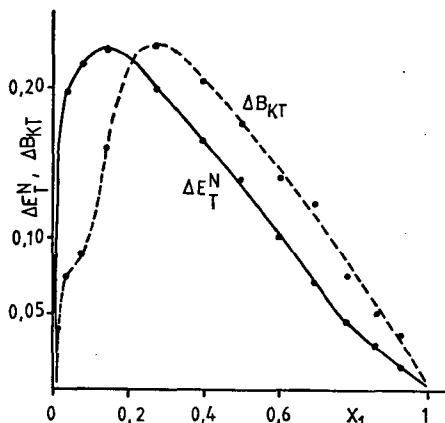


Fig. 6. Variation of ΔE_T^N and ΔB_{KT} values for ethanol-benzene mixtures as a function of x_1

Figures 5 and 6 depict the differences of the E_T^N and B_{KT} values from additivity as functions of x_1 . The differences, ΔE_T^N and ΔB_{KT} , were calculated via the known correlations

$$\begin{aligned} E_T^N - x_1(E_T^N)_1^* - x_2(E_T^N)_2^* &= \Delta E_T^N \\ B_{KT} - x_1(B_{KT})_1^* - x_2(B_{KT})_2^* &= \Delta B_{KT} \end{aligned} \quad (6)$$

where the index 1 refers to ethanol, and the index 2 to cyclohexane or benzene. The difference from additivity (which stems from the effects of the interaction of the components of the mixture on the phenomenon in question) is seen to be greatest in the mixtures with low x_1 . Figures 3—6 and our earlier results relating to the solvent effect [20] led us to assume that the ΔE_T^N and ΔB_{KT} values determined for the given mixtures are connected with the activity coefficient of ethanol. To express this connection, we made use of an empirical correlation of the type

$$Y = x_1 Y_1^* + x_2 Y_2^* + x_1 x_2 B \quad (7)$$

which can frequently be applied well to describe the properties of two-component mixtures. In this case, Y denotes the corresponding E_T^N or B_{KT} value, in accordance with Eq. (6), while B denotes the difference from additivity. Figures 7 and 8 depict the B values calculated from the data in Table I, as functions of the activity coefficient of ethanol [23, 24]. It is clear that, to a very good approximation, the data relating to both the acidity and the basicity for the ethanol-cyclohexane mixtures vary linearly with the activity coefficient of ethanol. The regression equations for the straight lines are

$$B = \Delta E_T^N / x_1 x_2 = -0.148 + 0.556 \gamma_1, \quad n = 10, \quad r = 0.9994 \quad (8)$$

$$B = \Delta B_{KT} / x_1 x_2 = 0.264 + 0.979 \gamma_1, \quad n = 11, \quad r = 0.9992, \quad (9)$$

The correlation between B and γ_1 is seen to be very good.

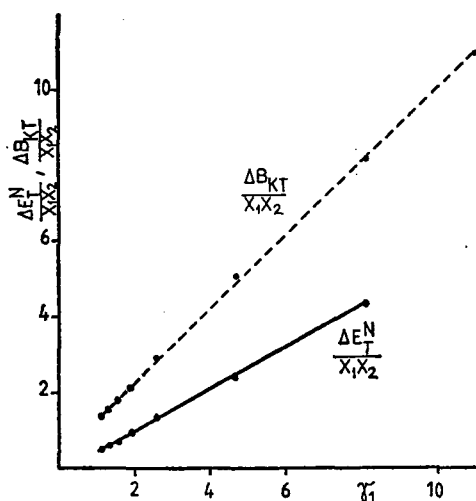


Fig. 7. Variation of $B(\Delta E_T^N/x_1x_2$ and $\Delta B_{KT}/x_1x_2$) for ethanol-cyclohexane mixtures as a function of γ_1 , the activity coefficient of ethanol

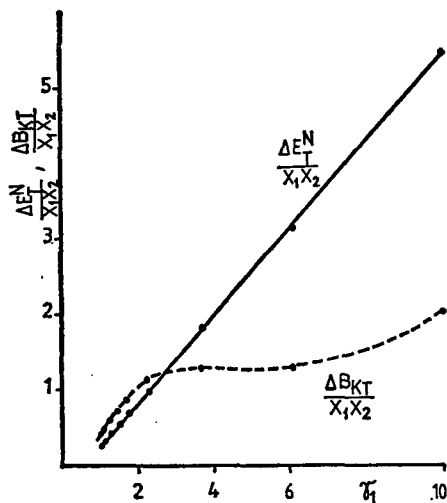


Fig. 8. Variation of $B(\Delta E_T^N/x_1x_2$ and $\Delta B_{KT}/x_1x_2$) for ethanol-benzene mixtures as a function of γ_1

For the ethanol-benzene mixtures, the linearity and correlation are similarly good for the acidity:

$$B = \Delta E_T^N / x_1 x_2 = -0.320 + 0.578 \gamma_1, \quad n = 11, \quad r = 0.9998. \quad (10)$$

However, the data relating to the basicity do not vary linearly with γ_1 .

The reported results demonstrate that both the acidity and the basicity parameter for ethanol-cyclohexane mixtures, and the acidity parameter for ethanol-benzene mixtures, vary in parallel with the composition of the mixture and with the activity coefficient of ethanol, in accordance with Eqs. (7)–(10). This is presumably a consequence of the variations in the acidity and basicity parameters and the activity coefficient being determined by the structure of the liquid, and

predominantly by the association of the alcohol molecules. The latter depends considerably on the composition of the mixture, i.e. on the relative content of the apolar component. It is probable that, additionally, the effect of the apolar component on the parameters in question corresponds to the additivity. The basicity parameter for the ethanol-benzene mixtures varies in a different manner with the composition of the mixture. This is presumably caused by the π donor nature of the benzene molecule, or by the composition-dependent difference from additivity influencing the B_{KT} values.

Finally, it should be noted that, when the solvent effect was studied in the amine exchange of Schiff bases [20], the variations of $\log k$ measured in ethanol-cyclohexane and ethanol-benzene mixtures could similarly be described by means of a correlation corresponding to Eqs. (7) and (8). Thus, it is to be expected that the rate constant is directly correlated with the acidity and basicity parameters, which is in accordance with the assumed mechanism of amine exchange. This problem will be dealt with in our next paper.

Acknowledgement

We wish to express our grateful thanks to Professor Christian Reichardt (Marburg University) for kindly providing us with the betaine dyestuff necessary for determination of the $E_T(30)$ values.

References

- [1] Menshutkin, N.: Z. Physik. Chem. **6**, 41 (1890).
- [2] Reichardt, C.: Solvent Effects in Organic Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, New York 1979.
- [3] Reichardt, C.: Chemie in unsere Zeit. **15**, 139 (1981).
- [4] Kirkwood, J. G.: J. Chem. Physics. **2**, 351 (1934).
- [5] Grunwald, E., S. Winstein: J. Amer. Chem. Soc. **70**, 846 (1948).
- [6] Kosower, E. M.: J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3253 (1958).
- [7] Dimroth, K., C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann: Liebigs. Ann. Chem. **661**, 1 (1963).
- [8] Reichardt, C., E. Harbusch-Görnert: Liebigs. Ann. Chem. **721**, (1983).
- [9] Dimroth, K., C. Reichardt: Z. Anal. Chem. **215**, 344 (1966).
- [10] Maximovic, Z. B., C. Reichardt, A. Spiric: Z. Anal. Chem. **100**, 270 (1974).
- [11] Langhals, H.: Angew. Chem. **94**, 739 (1982).
- [12] Svoboda, P., O. Pytela, M. Vecera: Coll. Czechoslovak Chem. Commun. **48**, 3287 (1983).
- [13] Gordy, W., S. C. Stanford: J. Chem. Phys. **9**, 204 (1941).
- [14] Gutmann, E., E. Wychera: Inorg. Nuclear Chem. Letters **2**, 257 (1966).
- [15] Kagaiya, T., Y. Sumida, T. Inone: Bull. Chem. Soc. Japan. **41**, 767 (1968).
- [16] Koppel, A. I., A. J. Pajz: Org. Reactivity. **11**, 121 (1976).
- [17] Kamlet, M. J., R. W. Taft: J. Amer. Chem. Soc. **98**, 377 (1977).
- [18] Krygowski, T. M., E. Milczarek, P. K. rona: J. C. S. Perkin II. **1563** (1980).
- [19] Nagy, P.: Juhász Gy. Tanárképző Főisk. Tud. Közl. **114**, (1982).
- [20] Nagy, P.: Acta Chim. Hung. **112**, 461 (1983).
- [21] Gulyás, I., P. Nagy: Magy. Kém. Lapja, **39**, 234 (1984).
- [22] Krygowski, T. M., C. Reichardt, P. K. Wrona, C. Wyszomirska, U. Zielkowska: J. Chem. Research (S), **116**, (1983).
- [23] Landolt—Börnstein, 6th Ed. Col. 2, Part 2/a, p. 467.
- [24] Nagy, L. Gy., G. Schay: Magy. Kém. Folyóirat, **70**, 33 (1964).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОТНОСТИ И ОСНОВНОСТИ
ПО ЛЮИСУ (E_T^N , $B_{КТ}$) В БИНАРНЫХ РАСТВОРАХ ЭТАНОЛ-ЦИКЛОГЕКСАН
И ЭТАНОЛ-БЕНЗОЛ

П. Надь и Р. Герцфельд

Показано, что значения E_T^N и $B_{КТ}$, определенные в этанольно-циклогексановом растворе, а также E_T^N в этанольно-бензольном растворе находятся в простой зависимости от коэффициента активности этанола.

ГОМОЛИТИЧЕСКОЕ ГАЛОГЕНИРОВАНИЕ АЦЕТАЛЕЙ И ОРТОЭФИРОВ В РАСТВОРЕ

Л. Л. РАХМАНКУЛОВ, С. С. ЗЛОТСКИЙ, Е. В. ПАСТУШЕНКО, Л. З. РОЛЬНИК

Уфимский нефтяной институт, Уфа

Р. А. КАРАХАНОВ

Московский институт нефтехимической и газовой промышленности

им. И. М. Губкина, Москва

М. БАРТОК и А. МОЛНАР

Кафедра органической химии университета им. Атилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 19 декабря 1984 г.)

Обобщены результаты экспериментального изучения реакций гомолитического замещения линейных и циклических ацеталей, а также ортоэфиров. Основное внимание уделено кинетике и механизму жидкофазных превращений ацеталей и ортоэфиров в среде полигалогеналканов. Рассмотрена связь строения ацеталей и ортоэфиров с реакционной способностью по отношению к радикалам различной природы.

Введение

Ацетали и их гетероаналоги успешно применяются в синтезе разнообразных органических соединений, а также широко используются в качестве растворителей, пластификаторов для полимерных материалов и т. д. Эфиры ортокарбоновых кислот используются в процессах полимеризации, в производстве полиуретановых материалов с улучшенными свойствами, в синтезе биологически активных соединений [1].

Актуальность систематизации и обобщения данных о реакциях гомолитического замещения ацеталей и ортоэфиров в жидкой фазе обусловлена тем, что эти реакции могут лечь в основу методов получения сложных эфиров, простых α -хлорэфиров, эфиров галогенгидринов, (галоидалкил)этилкарбонатов и других ценных полидифункциональных соединений, труднодоступных иными методами.

В настоящем обзоре систематизирован и обсужден материал, посвященный изучению реакций гомолитического замещения ацеталей и ортоэфиров в жидкой фазе.

Гомолитическое галогенирование 1,1-диалкоксиалканов

Известно, что радикальное бромирование линейных ацеталей N-бром-сукцинимидом приводит к соответствующим сложным эфирам [2].

В ряде работ [3—7] исследовано радикально-цепное галогенирование линейных ацеталей полигалогеналканами. В хлороформе под действием трет.-бутоксильных радикалов, генерируемых термическим распадом перекиси трет.-бутила (ПТБ), из диалкоксиметанов параллельно с соответствующими формилатами и алканами образуются хлоралканы, альдегиды и α -хлорэфиры (табл. I). В случае циклоалкилформалей одним из основных продуктов является соответствующий кетон [3], при этом из хлороформа образуется хлористый метилен и 1,1,2,2-тетрахлорэтан. Образование наблюдаемых продуктов связано с фрагментацией и взаимодействием ди- и моноалкоксиалкильных радикалов с хлороформом [6].

Таблица I

Состав продуктов свободнорадикальных превращений алкилформалей в среде хлороформа [5]
 $T = 130^\circ\text{C}$, $[\text{хлороформ}] = 3,0$ моль/л, $[\text{перекись трет.-бутила}] = 0,3$ моль/л, время реакция — 90 мин

| Соединение | Концентрация, моль/л | |
|-------------------------------------|---|---|
| | $\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$; R = CH_3 , 3, 7 | $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2$; R = C_4H_9 ; 3, 2 |
| HCOOCH_2R | 0,27 | 0,22 |
| RCH_2Cl | 0,05 | 0,05 |
| RCHO | 0,33 | 0,27 |
| $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$ | 0,32 | 0,27 |
| CH_2Cl_2 | 0,28 | 0,21 |
| $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ | 0,11 | 0,11 |

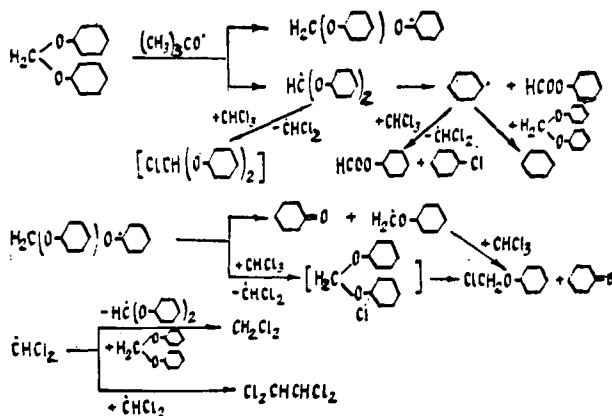
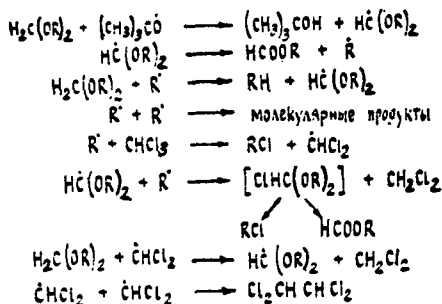
Таблица II

Скорость накопления продуктов превращения алкилформалей в среде хлороформа
 $T = 130^\circ\text{C}$; $[\text{перекись трет.-бутила}] = 0,3$ моль/л

| Формаль моль/л | CHCl_3 моль/л | Скорости накопления продуктов $\cdot 10^5$, моль \cdot л $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$ | | | | | |
|---|------------------------|---|-------------------------|---------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|
| | | HCOOCH_2R | RCH_2Cl | RCHO | $\text{ClCH}_2\text{OCH}_2\text{R}$ | CH_2Cl_2 | $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ |
| $\text{CH}_2(\text{OC}_4\text{H}_9)_2$, R = C_2H_5 | | | | | | | |
| 4,5 | 1,0 | 5,2 | 0,9 | 6,2 | 6,1 | 5,0 | 2,0 |
| 4,1 | 2,0 | 5,1 | 0,9 | 6,0 | 6,0 | 5,1 | 2,0 |
| 3,7 | 3,0 | 5,0 | 1,0 | 6,1 | 5,9 | 5,1 | 2,1 |
| $\text{CH}_2(\text{OC}_6\text{H}_{11})_2$, R = C_4H_9 | | | | | | | |
| 4,0 | 1,0 | 4,2 | 0,9 | 5,0 | 4,0 | 3,6 | 2,1 |
| 3,5 | 2,0 | 4,1 | 0,9 | 5,2 | 5,0 | 4,0 | 2,0 |
| 3,2 | 3,0 | 4,0 | 0,9 | 5,1 | 5,0 | 3,9 | 2,0 |

Альдегиды и α -хлорэфиры накапливаются практически в одинаковых количествах (табл. I). Это свидетельствует о том, что их предшественниками являются моноалкоксиалкильные радикалы. В изученных условиях фрагментация является наиболее быстрой стадией, так как сложных эфиров значительно больше, чем алкилхлоридов.

В этих работах найдено, что начальные скорости образования формиатов и альдегидов практически совпадают (табл. II). В целом для процесса предложены схемы 1 и 2.

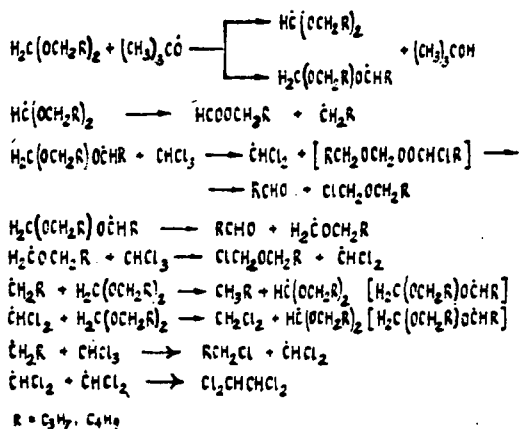


Длина цепи невелика, что объясняется высокими скоростями квадратичного обрыва на углеродцентрированных радикалах.

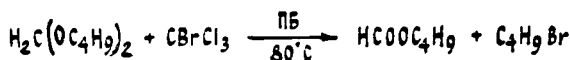
Из дитреталкоксиалканов в слороформе в присутствии перекиси трет-бутила образуются соответствующие трет.-алкилформиаты, трет.-алкилхлориды и алканы, при этом хлороформ превращается в хлористый метилен и 1,1,2,2-тетрахлорэтан [5].

Образование хлорсодержащих продуктов реакции объяснено взаимодействием с молекулами хлороформа трет.-алкильных радикалов, возникающих при быстрой фрагментации диалкоксиметильных радикалов. Образование соединений, содержащих в своем составе трихлорметильные группы, не наблюдалось, т.к. в данном случае отрыв радикалом R от хлороформа атома хлора

более предпочтителен. Поскольку из ацеталей не возникают трет.-алкоксиметильные радикалы, в продуктах реакции не было обнаружено алкил(хлорметильных) эфиров, что имеет место в случае ацеталей первичных и вторичных спиртов. Скорости накопления трет.-алкилформиатов и трет.-бутилового спирта практически не зависят от концентрации слороформа. Кинетические данные [5] позволяют обосновать механизм жидкофазных превращений дитрет.-алкоксиалканов в хлороформе под действием свободных радикалов (схема 3).



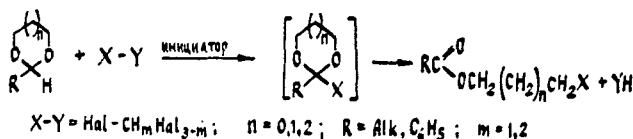
Для прямого определения влияния строения на реакционную способность ацеталей, их активность оценивали методом конкурентных реакций [7]. Из полученных результатов следует, что циклические формали в 4—5 раз активнее линейных. Эти результаты хорошо совпадают с данными найденными при конкурентных превращениях линейных и циклических ацеталей в инертной среде [7]. Наряду с хлороформом, в качестве галоидирующих агентов использовали и другие полигалоидалканы [7]. Так, бромтрихлорметан весьма активен по отношению к диалкоксиалкильным радикалам и дибутоксиметан с высокой селективностью превращается в бутилформиат и бутилбромид соответственно.



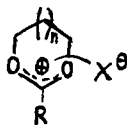
Первый порядок по субстрату, половинный по инициатору и нулевой по CBrCl_3 указывают, что эта реакция протекает по цепному неразветвленному механизму с квадратичным обрывом на трихлорметильных радикалах. Образование бутана из дибутоксиметана не наблюдалось, что объяснено превышением скорости накопления α -бромацетала над скоростью появления радикалов $\dot{\text{C}}\text{N}_2\text{—C}_3\text{H}_7$, и высокоселективным расходом последних по реакции с CBrCl_3 .

Галогенирование циклических ацеталей

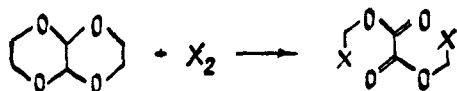
Известен ряд процессов, в которых циклический диалкоксиалкильный радикал, образовавшийся из соответствующего 1,3-диоксациклана, способен отрывать атом галогена от галоидирующего агента с образованием крайне неустойчивого диалкоксиалкилгалогенида [8, 9]. Последний быстро изомеризуется в соответствующий галоидэфир, причем положение атома галогена в молекуле однозначно указывает на место разрыва углерод-водородной связи.



Предполагается, что [10] лабильный циклический диалкоксиалкилгалогенид имеет характер карбоксониевого иона, и его изомеризация протекает как внутримолекулярное нуклеофильное замещение за счет атаки аниона X^\ominus по α -углеродному атому.



Так, при гомолитическом хлорировании молекулярным хлором и бромировании молекулярным бромом и N-бромсукцинимидом транс-1,4,5,8-тетраоксадекалина был получен ди- β -галоидэтилоксолат [9].



Существование 2-хлор-2-дихлорметил-1,3-диоксолана в реакционной смеси при -60°C было установлено методом ЯМР-спектроскопии [11]. Устойчивые при комнатной температуре линейные диалкоксиалкилхлориды были синтезированы из тринео-пентоксиметана и ацетилхлорида. Устойчивые при положительных температурах циклические диалкоксиалкил галогениды в настоящее время неизвестны, хотя образование их в качестве промежуточных продуктов сомнения не вызывает [10].

При взаимодействии циклических ацеталей с N-бромсукцинимидом в среде четыреххлористого углерода, наряду с бромэфирами (табл. III) отмечено образование хлорпроизводных, что объясняется передачей цепи на растворитель [1].

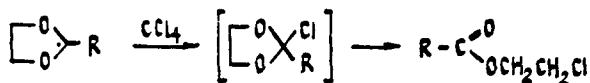

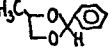


Таблица III

Реакция циклических ацеталей с *N*-бромсукцинимидом (NBC)
инициированная азо-бис-изобутиронитрилом (АИБН)
0,5 моль ацеталь, 0,5 моль NBC, 2г АИБН

| Ацеталь | Растворитель | Температура, °С | Продукт | Выход, % |
|---|------------------|-----------------|----------------------------|----------|
|  | CCl ₄ | 35—45 | 2-бромэтилбутират | 32 |
| | бензол | 35—45 | 2-бромэтилбутират | 67 |
|  | CCl ₄ | 35—45 | 2-бромэтилацетат | 40 |
| | бензол | 30—40 | 2-бромэтилацетат | 66 |
|  | CCl ₄ | кипячение | 2-бромэтилформиат | 22 |
| | бензол | 45—50 | 2-бромэтилформиат | 30 |
|  | CCl ₄ | 30—40 | 2-бромэтилбанзет | 76 |
|  | CCl ₄ | 35—40 | 2-бромпропилбензоат | 95 |
|  | CCl ₄ | 35—40 | 1-метил-2-бромэтил-бензоат | 92 |

* в смеси с хлороформом.

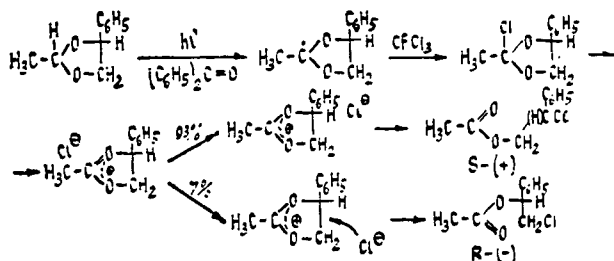
Выход продуктов определяется способностью заместителя во втором положении стабилизировать неспаренный электрон в циклическом радикале и лимитирующей стадией процесса является гомолиз С(2)-Н-связи.

В результате исследования действия *N*-бромсукцинимида в бензольном растворе при 50 °С в присутствии перекиси бензоила на ряд ацеталей и кеталей этиленгликоля и пропиленгликоля-1,2 было установлено, что при раскрытии цикла связь О(3)—С(4) практически не затрагивается, и в образующихся эфирах атом брома находится у первичного атома углерода [12]. В случае циклических кеталей протекает только бромирование алкильных групп при углеродном атоме С(2) кольца.

Бромирование *N*-бромсукцинимидом 4-фенил-1,3-диоксана протекает параллельно по второму и четвертому атому, на что указывает одновременное образование бромэфиров и 4-бром-4-фенил-1,3-диоксана [13]. Бромирование 2-алкил-1,3-диоксоланов при 70 °С под действием *N*-бромсукцинимида приводит к бромэфирам общей формулы RCOOCH₂(CH₂)₄Br [14].

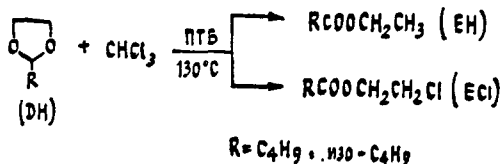
Фотохимическое хлорирование 2-трихлорметил-1,3-диоксолана проходит только у С(4) и С(5) атомов углерода [15].

Фотохимические реакции ряда пятизвенных циклических ацеталей и их гетероаналогов в СНCl₃ в присутствии бензофеноне приводят исключительно к образованию соответствующих хлорсодержащих ациклических эфиров [11]. Фотолиз оптически активного 2-фенил-4-метил-1,3-диоксолана приводит к 2-ацетокси-1-хлорфенилэтану со 100%-ной инверсией конфигурации, это является убедительным доводом в пользу того, что при атоме С(4) протекает реакция (схема 4). Если фенильную группу в четвертом положении заменить груп-



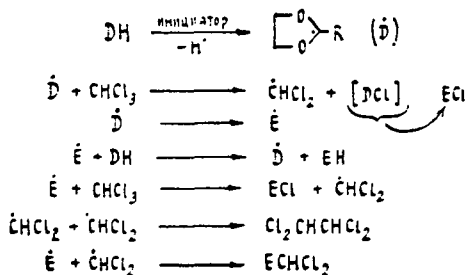
пой CH_3 или CH_2Cl , то ион хлора атакует по наименее замещенному углеродному атому в промежуточном карбениевом ионе; следствием этого является образование только первичных хлорэфиров.

В результате инициированных перекисью трет.-бутила превращений 2-бутил- и 2-изобутил-1,3-диоксоланов в присутствии хлороформа при 130°C наблюдается одновременное образование изомерных эфиров и соответствующих 2-хлорэтилвалериатов (ECI) [16].



Начальная скорость образования продуктов линейно зависит от концентрации субстрата, следовательно, в лимитирующей стадии образования линейных продуктов участвует одна молекула 1,3-диоксациклана, причем перегруппировка радикалов является быстрой реакцией. Выполнение линейной зависимости скорости образования эфиров и хлорэфиров от корня квадратного из концентрации инициатора указывает на квадратичный обрыв цепи.

С увеличением концентрации CHCl_3 скорость образования эфира становится на порядок и более ниже скорости образования хлорэфира, которая в дальнейшем не зависит от увеличения концентрации хлорирующего агента. Полученные кинетические результаты позволяют предложить последовательность элементарных реакций (схема 5).



Высокая скорость бимолекулярной реакции отрыва атома хлора от CHCl_3 циклическим радикалом D^{\cdot} , благодаря которой уже при $[\text{CHCl}_3] = 1$ моль/л, $w_{\text{ECl}} \gg w_{\text{EH}}$ объясняется как сравнительно низкой прочностью данной связи $\text{C}-\text{Cl}$ (~ 74 ккал/моль) [17], так и благоприятным для протекания данного акта сочетанием полярных факторов. Как известно [2], скорость мономолекулярной перегруппировки радикала существенно зависит от температуры, поэтому в работах [18—21] авторы изучали изомеризацию 2-замещенных 1,3-диоксоланов в среде хлороформа при 80°C , инициируемых ПБ. В этих условиях, наряду с хлорэфирами (ECl) в заметных количествах образуются хлористый метилен, тогда как изомерные исходные этиловые эфиры (EH) не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что хлорэфирам предшествуют лабильные 2-хлор-1,3-диоксоланы, а хлористый метилен образуется в реакции продолжения цепи между дихлорметильным радикалом и субстратом. Из схемы следует, что

$$w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{DH}] \cdot \sqrt{k_p [\text{ПБ}]}$$

$$w_{\text{ECl}} = 2k_p \cdot [\text{ПБ}] + w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} = 2k_p \cdot [\text{ПБ}] + \frac{k_3}{\sqrt{k_4}} [\text{DH}] \cdot \sqrt{k_p \cdot [\text{ПБ}]}$$

Полученные результаты [22] позволили определить значение кинетических параметров $k_3/\sqrt{k_4}$, характеризующих активность ацеталей по отношению к дихлорметильному радикалу (табл. IV). Циклические ацеталы проявляют сравнимую с полученными значениями $k_3/\sqrt{k_4}$ активность по отношению к пер-

Таблица IV

Кинетика и изомеризация 1,3-диоксоланов в присутствии хлороформа
 $T = 80^\circ\text{C}$; $[\text{ПБ}] = 0,1$ моль/л, $[\text{DH}] = 3,0$ моль/л, $[\text{CHCl}_3] = 1,5$ моль/л
 растворитель-бензол

| Ацеталь | $w_{\text{ECl}} \cdot 10^5$ моль/л.с | $w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \cdot 10^5$ моль/л.с | $w_i =$ $(w_{\text{ECl}} - w_{\text{CH}_2\text{Cl}_2}) \cdot 10^5$ моль/л.с | $k_p = \frac{w_i}{2[\text{ПБ}]} \cdot 10^5$ с ⁻¹ | $\frac{k_3}{\sqrt{k_4}} \cdot 10^8$ $\left(\frac{\text{л}}{\text{моль.с}}\right)^{1/2}$ |
|---------|---|---|---|--|--|
| | 2,6 | 1,7 | 0,9 | 4,5 | 2,5 |
| | 3,6 | 2,5 | 1,1 | 5,5 | 3,7 |
| | 1,9 | 1,0 | 0,9 | 4,5 | 1,6 |
| | 2,9 | 1,9 | 1,0 | 5,0 | 2,8 |
| | 3,0 | 2,0 | 1,0 | 5,0 | 3,0 |

вичным алкильным радикалам только при 120—130 °С. Наблюдаемая большая реакционная способность дихлорметильных радикалов в акте продолжения цепи по сравнению с алкильными, очевидно, связана с тем, что прочность связи С—Н в CH_2Cl_2 на 1,5 ккал/моль выше, чем в метильной группе углеводорода нормального строения [23].

Из сравнения величин $k_3/\sqrt{k_4}$ видно, что строение алкильной группы мало влияет на прочность разрываемой связи С(2)—Н, которая в обоих соединениях активирована двумя смежными атомами кислорода. Рассмотренная реакция может использоваться как для получения хлорэфиров, так и в целях частичного восстановления полихлоралканов.

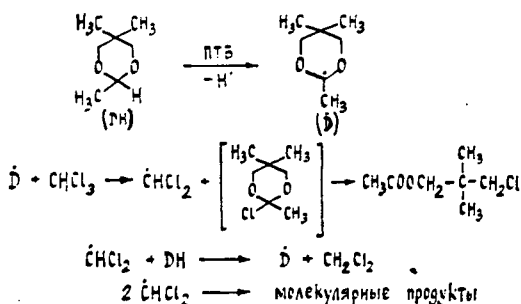
Селективный переход пятизвенных циклических ацеталей до хлорэфиров наблюдается только при температурах ниже 110 °С, а шестизвенные циклические ацетали, в частности, 2,5,5-триметил-1,3-диоксан, изомеризуясь в среде хлороформа, образует только ацетат 3-хлор-2,2-диметилпропанола-1 даже при 130 °С, тогда как ацетат неопентилового спирта (ЕН) в реакционной массе практически отсутствует [19]. Начальная скорость $w_{\text{ЕСI}}$ линейно зависит от концентрации хлороформа. Это указывает на то, что реакция отрыва атома хлора не является лимитирующей.

Аналогичные результаты получены при осуществлении изомеризации 2-метил- и 2-бутил-1,3-диоксоланов в среде 1,1,1-трихлорэтана [20]. Здесь, наряду с хлорэфирами, образуется 1,1-дихлорэтан. Величины кинетического параметра для вышеуказанных соединений оказались равными.

$$\left(\frac{k_3}{\sqrt{k_4}}\right)_{\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CH}_3} = 2,4 \cdot 10^{-3} (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$$

$$\left(\frac{k_3}{\sqrt{k_4}}\right)_{\dot{\text{C}}\text{Cl}_2\text{CH}_3} = 2,8 \cdot 10^{-3} (\text{л/моль} \cdot \text{с})^{1/2}$$

В отсутствие хлороформа скорость образования ацетата неопентанола $w_{\text{ЕН}} = 2,3 \cdot 10^{-5}$ моль/л.с и отношение $w_{\text{ЕСI}}/w_{\text{ЕН}} = 1,7$ отражает повышенную активность ацеталей по отношению к дихлорметильному радикалу, по сравнению с первичными алкильными. Процесс протекает по схеме 6. Отсюда $w_{\text{ЕСI}} =$



$= \frac{k_3}{\sqrt{2k_4}} [\text{DH}] \cdot \sqrt{w_i} + w_i$, где w_i — скорость иницирования за счет термического распада ПТБ на радикалы, моль/л. с.

Хорошая экстраполяция линейной зависимости w_{ECl} от $[\text{DH}]$ в начало координат свидетельствует о том, что в изученных условиях цепи длинные и вклад величины скорости иницирования в скорость образования хлорэфира пренебрежительно мала ($w_{\text{ECl}} \gg w_i$ при $[\text{DH}] = 3,0$), поэтому $w_{\text{ECl}} \approx \frac{k_3}{\sqrt{2k_4}} [\text{DH}] \cdot$

$\cdot \sqrt{w_i}$. В реакциях гомолитического замещения циклические формали по активности близки к циклическим ацеталам и в зависимости от размера цикла 1,3-диоксацикланы располагаются в следующий ряд: диоксолан \gg диоксепан \gg диоксан [24]. Галоидирующие агенты по активности располагаются в следующий ряд: $\text{CCl}_4 < \text{CHCl}_3 \approx \text{CH}_2\text{CCl}_3$ и $\text{CHBr}_3 \gg \text{CBrCl}_3 > \text{CH}_2\text{Br}_2$ [24].

Замечана одного атома кислорода в цикле на атом серы приводит к увеличению кинетического параметра $k_3/\sqrt{k_4}$ по сравнению с таковым для диокса-циклоалканов.

Скорость отрыва атома хлора от CCl_4 2-алкил-1,3-оксатио-2-циклопентильными радикалами на порядок выше скорости их молекулярной перегруппировки. Радикалы $\dot{\text{C}}\text{Cl}_3$ легче отрывают водород от серосодержащих ацеталей, чем от 1,3-диоксациклоалканов.

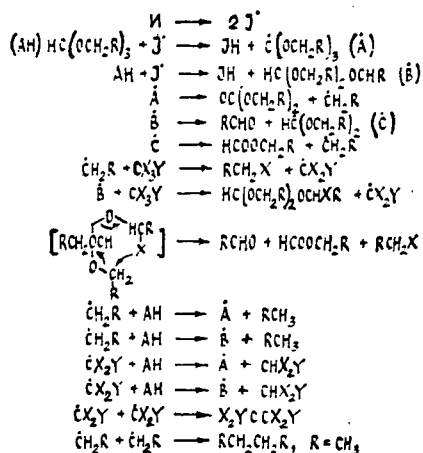
Гомолитическое галогенирование циклических и линейных ортоэфиров

Известно, что триалкоксиметаны под действием свободных радикалов в инертных растворителях претерпевают β -элиминирование с образованием карбонатов, формиатов и алканов [25—32].

В работе [33] изучались продукты свободнорадикальных превращений триэтоксиметана и тригексилоксиметана в среде различных полигалогенметанов. В продуктах превращений триэтоксиметана, иницированных радикалами, образующимися при термораспаде перекисей бензоила или трет.-бутила в среде CHCl_3 и CCl_4 , были идентифицированы диэтилкарбонат, этаналь, этилформиат, хлорэтан и бутан. При замене полихлорметанов на бромформ вместо хлоралкана образуется бромэтан. В среде хлороформа и CCl_4 из триэтоксиметана под действием свободных радикалов возникают преимущественно диэтилкарбонат и этилформиат в соотношении 2:1. Такое же соотношение при их образовании наблюдалось в инертных растворителях. В спектре ПМР реакционных смесей триэтоксиметан— CHCl_3 —ПБ при $\delta = 5,40$ м. д. присутствует квартет, характерный для хим. сдвига протона в просытых α -хлорэфирах $\text{OCH}(\text{Cl})\text{R}$.

Спектры ПМР реакционных смесей, содержащих тригексилоксиметан, указывают на отсутствие аналогичных группировок в случае этого ортоэфира. Очевидно, из промежуточно возникающих α -галогенортоэфиров в данных условиях устойчив лишь 2-хлор-4-этокси-3,5-диоксапентан.

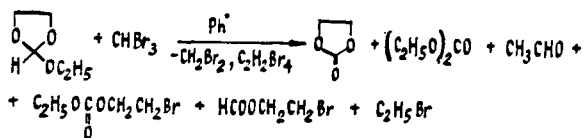
В работах предложена схема 7 [33]. Радикалы $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{R}$ и $\dot{\text{C}}\text{X}_2\text{Y}$ рекомбини-



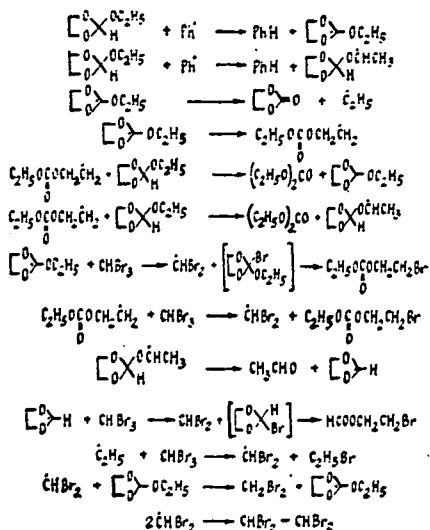
руют с одинаковой константой скорости причем продуктов перекрестной рекомбинации не обнаружено. Ввиду быстрого распада радикалов А[·] и С[·] [32] отсутствуют продукты их взаимодействия с субстратом или растворителем-полигалогенметаном.

Реакционная способность, по отношению к первичным алкильным, дихлор-, дибром-, и трихлорметильным радикалом, углерод—водородной связи (RCH₂O)₃С—Н в 5—10 раз выше, по сравнению со связью С—Н метиленовой группы RCH₂O. Бромформ как галогенирующий агент в 3—4 раза активнее ССl₄, а хлороформ примерно на порядок уступает в активности бромформу.

В работах [34, 35] изучались гомолитические превращения циклических ортоэфиров в среде полигалогенметанов. Установлено, что 2-этокси-1,3-диоксолан в среде бромформа превращается в этиленкарбонат, диэтилкарбонат, этил(2-бромэтил)карбонат, ацетальдегид, 2-бромэтилформиат и бромэтан. Из бромформа образуются бромистый метилен и 1,1,2,2-тетрабромэтан.

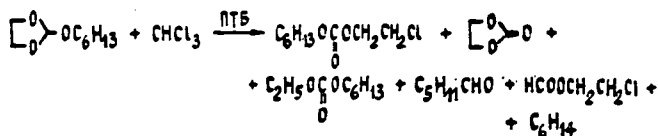


Во всех случаях образование этилформиата не наблюдалось. Согласно данным работ [11] бромэфиру предшествует лабильный 2-бром-1,3-диоксолан. Значительная доля бромкарбоната, очевидно, также возникает из промежуточного неустойчивого 2-бром-2-этокси-1,3-диоксолана. Кинетические данные указывают на радикально-цепной неразветвленный механизм образования бромистого метилена с квадратичным обрывом цепи на дибромметильных радикалах, причем независимость скорости накопления бромистого метилена от концентрации бромформа указывает, что стадия отрыва атома брома не является лимитирующей [34] (схема 8).



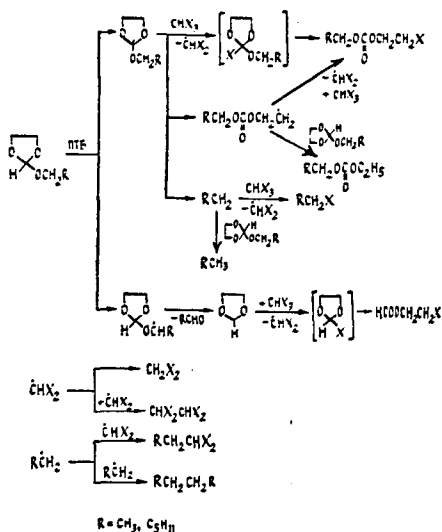
Образующиеся на первой стадии 1-(1,3-диоксолан-2-ил)оксиэтильные и соответственно 2-этокси-1,3-диоксолан-2-ильные радикалы претерпевают следующие превращения: β -элиминирование с образованием соответственно альдегида или карбоната; раскрытие цикла, приводящее к линейным 4-оксо-3,5-диоксагептильным радикалам; отрыв атома брома от $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ и образованием через промежуточные лабильные 2-бром-1,3-диоксоланы бромсодержащих продуктов.

Характер превращений циклических ортоэфиров в растворителях содержащих более прочные связи углерод-галоген, несколько изменяется [35]. Так, продуктами инициируемых перекисью трет.-бутила (ПТБ) превращений 2-гексокси-1,3-диоксолана в присутствии хлороформа являются карбонат, гексил(2-хлорэтил)карбонат, этилгексилкарбонат, капроновый альдегид, 2-хлорэтилформиат, гексан. Растворитель дает хлористый метилен и 1,1,2,2-тетрахлорэтан, а из инициатора образуется трет.-бутиловый спирт.



Присутствие в продуктах реакции карбоната и алкана наряду с циклическим карбонатом и галогенкарбонатом, а также отсутствие гексилхлорида указывает, что триалкоксиалкильные радикалы наряду с отрывом хлора от CHCl_3 распадаются по эндолибо экзоциклическим углерод-кислородным связям. В то же время радикалы $\text{H}\dot{\text{C}}\text{OCH}_2\text{CHO}$ практически нацело реагируют с хлороформом, на что указывает одинаковое количество образовав-

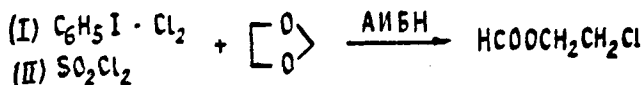
шегося альдегида и хлорэфира. Гексильные радикалы участвуют в реакциях обрыва, однако доля перекрестной рекомбинации мала (схема 9).



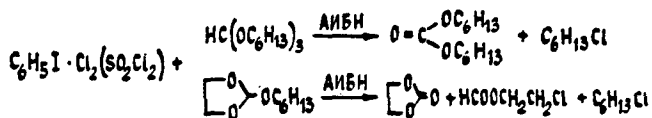
В работах Днепровского с сотр. [36] показано, что хлорид фенилхлориодония C₆H₅ICl₂ и сульфурилхлорид SO₂Cl₂ в условиях гомолитического инициирования в бензоле являются селективными радикальными хлорирующими агентами, особенно пригодными для галогенирования кислородсодержащих соединений.

Изучено хлорирование 1,3-диоксолана и ортоэфиров-тригексоксиметана и 2-гексокси-1,3-диоксолана соединениями I и II в присутствии азо-бис-изобутиронитрила (АИБН).

При проведении реакции в бензоле при 55 °С из ацеталля-диоксолана-1,3 с высокой селективностью образуется 2-хлорэтилформиат.



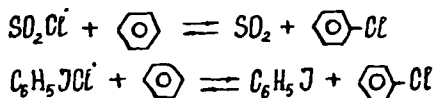
В этих же условиях из ортоэфиров-тригексоксиметана и 2-гексокси-1,3-диоксолана образуются дигексилкарбонат, этиленкарбоний, 2-хлорэтилформиат и гексилхлорид.



Практическое совпадение результатов хлорирования хлоридом фенилхлориодония и сульфурил хлоридом свидетельствует о том, что в обоих случаях

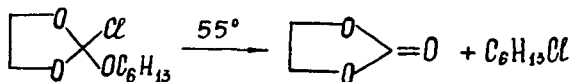
отрыв атомов водорода от субстратов осуществляется только сольватированным (бензолом) атомом хлора.

Этот вывод хорошо согласуется с работами, из которых следует, что в бензольных растворах равновесия практически полностью сдвинуты вправо за счет сольватации атома хлора вследствие π -комплексообразования.



Поскольку конверсия субстратов во всех опытах не превышала 35%, накопление в реакционной смеси небольших количеств фенилиодида практически не могло изменить механизм хлорирования агентом I.

Галогенирование по методу Днепровского не приводит к гексил- (β -хлорэтил)карбонату. По-видимому, при 55°C раскрытие цикла в промежуточном 2-хлор-2-гексокси-1,3-диоксолане невыгодно и практически единственным процессом является его распад по экзоциклической связи.



При галогенировании циклических формалей, в частности, 1,3-диоксолана, по методу Днепровского с высокой селективностью образуется 2-хлорэтилформиат. Продукты хлорирования ортоэфиров в другие положения молекулы не обнаружены, что связано с высокой селективностью комплексосвязанных атомов хлора и сравнительно мягкими условиями проведения процесса.

Литература

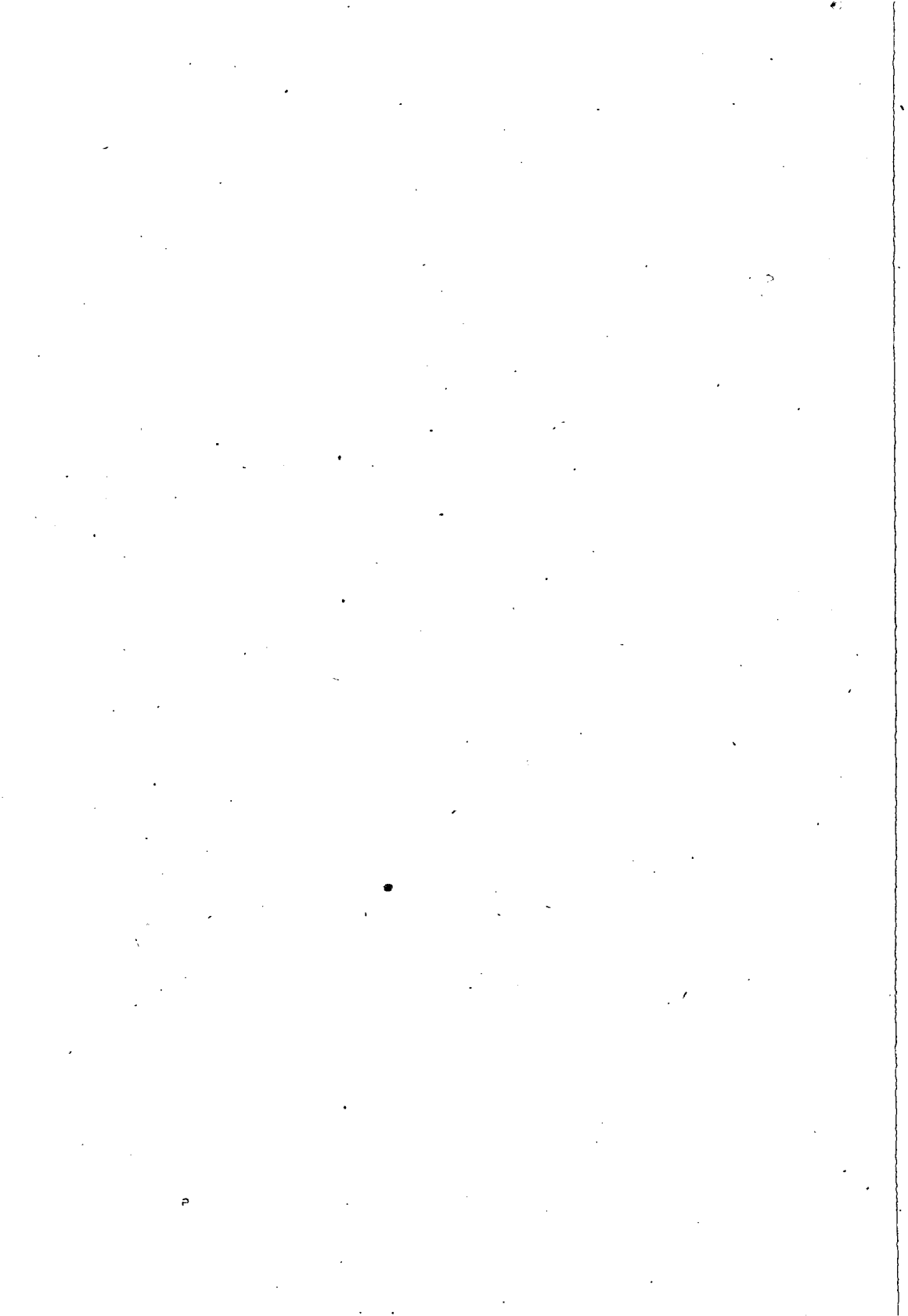
- [1] Prugh, J. D., W. C. McCarty: *Tetrahedron Letters* **1966**, 1351.
- [2] Lee, Hiok-Huang, Seong-Fong Chen: *J. C. S., Perkin I* **1978**, 270.
- [3] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **17**, 539 (1981).
- [4] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, У. Б. Имашев, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Общ. Хим.* **51**, 778 (1981).
- [5] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **17**, 706 (1981).
- [6] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **17**, 1594 (1981).
- [7] Рольник, Л. З.: *Химия и технология ацеталей. II Республиканская научно-техническая конференция. Уфа, УНИ, 1980, с. 104.*
- [8] Scheeren, J. W.: *Tetrahedron Letters* **1968**, 5613.
- [9] Cort, L. A., R. G. Pearson: *J. Chem. Soc.* **1960**, 1682.
- [10] Gross, H., J. Freiberg, B. Costisella: *Chem. Ber.* **101**, 1250 (1968).
- [11] Hartgerink, J. W., L. C. J. van der Laan, J. V. F. N. Engberts, Th. J. de Boer: *Tetrahedron* **27**, 4323 (1971).
- [12] Gelas, J., S. Michaud: *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, **270**, 1614 (1970).
- [13] Исагуляни, В. И., Д. Л. Рахманкулов: *Докл. АН СССР* **200**, 100 (1971).
- [14] Котляр, С. А., Г. Л. Камалов: *Хим. гетероцикл. соед.* **1981**, 174.
- [15] Атавин, А. С., А. Н. Мирскова, Э. Ф. Зорина, Т. С. Проскурина: *Хим. гетероцикл. соед.* **1973**, 1310.

- [16] Узикова, В. Н.: Канд. дисс., Уфа, 1976.
- [17] Katz, M. G., L. A. Rajbenbach: *Int. J. Chem. Kinet.* **7**, 785 (1975).
- [18] Самирханов, Ш. М., С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **15**, 1815 (1979).
- [19] Самирханов, Ш. М., С. С. Злотский, В. С. Мартемьянов, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР **233**, 138 (1977).
- [20] Самирханов, Ш. М., С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР **236**, 935 (1977).
- [21] Самирханов, Ш. М., Л. З. Рольник, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов, Я. М. Паушкин: Докл. АН СССР **247**, 403 (1979).
- [22] Денисов, Е. Т.: Константы скорости жидкофазных реакций. Наука, Москва, 1971.
- [23] Гурвич, Л. В., Г. В. Карачевцев: Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону. Наука, Москва, 1974.
- [24] Самирханов, Ш. М.: Канд. дисс., Уфа, 1979.
- [25] Костюкевич, Л. Л., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **17**, 1858 (1981).
- [26] Костюкевич, Л. Л., С. М. Калашиников, С. С. Глухова, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Общ. Хим.* **50**, 2630 (1980).
- [27] Костюкевич, Л. Л., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **17**, 1863 (1981).
- [28] Костюкевич, Л. Л., Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: Докл. АН СССР **265**, 1177 (1982).
- [29] Костюкевич, Л. Л., Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Известия Вузов* **26**, 402 (1983).
- [30] Костюкевич, Л. Л.: Химия и технология ацеталей и их гетероаналогов. Уфа, 1981, с. 128.
- [31] Костюкевич, Л. Л.: Химия и технология ацеталей. Уфа, 1982, с. 93.
- [32] Huuser, E. S., D. T. Wang: *J. Org. Chem.* **27**, 4696 (1962).
- [33] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **17**, 2515 (1981).
- [34] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Общ. Хим.* **52**, 2126 (1982).
- [35] Рольник, Л. З., С. М. Калашиников, Е. В. Пастушенко, С. С. Злотский, Д. Л. Рахманкулов: *Ж. Орг. Хим.* **18**, 1486 (1982).
- [36] Днепровский, А. С., И. В. Крайноченко, Т. И. Темникова: *Ж. Орг. Хим.* **14**, 1514 (1978).

LIQUID-PHASE HOMOLYTIC HALOGENATION OF ACETALS AND ORTHOESTERS

*D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, E. V. Pastushenko, L. Z. Rol'nik, R. A. Karakhanov,
M. Bartók and Á. Molnár*

Results on the homolytic substitution of linear and cyclic acetals and orthoesters are reviewed. The kinetics and mechanisms of the transformations of acetals and orthoesters in the liquid phase, in the presence of polyhalogenated alkanes as solvents, are discussed. The relations between the structures of acetals and orthoesters and their reactivities towards different radicals are surveyed.



AN INVESTIGATION OF THE OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF *n*-BUTENES OVER MIXED TIN-ANTIMONY OXIDES

By

K. VARGA, J. HALÁSZ, K. HERNÁDI and P. FEJES

Applied Chemistry Department, Attila József University, Szeged, Hungary

(Received 30th November, 1984)

The oxidation of *n*-butenes in the gaseous phase over mixed oxide catalysts $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_4$ was investigated in a pulse reactor and in a recirculatory flow reactor at 523—673 K. Over catalysts containing more than 50% tin, practically the total quantity of converted 1-butene was transformed into butadiene. The reaction of 2-butene depended to a considerable extent on the composition of the catalyst. The lowest conversion was found for the mixed oxide with Sn: Sb=1:1, but in the formation of butadiene this was the most selective catalyst. The selectivity decreased appreciably as the reaction temperature rose. From measurements in the recirculatory flow reactor, apparent rate constants and activation energies of reactions were determined; the latter values for 1-butene and 2-butene, were 105 and 70 kJ mol^{-1} , respectively. This difference was explained by the dissimilarity of the rate-determining steps in the two reactions. The oxidation of 2-butene precedes isomerization to 1-butene on surface acid sites, with subsequent conversion to butadiene on oxidation centres *via* a π -allyl surface intermediate.

Introduction

The modern techniques used for the production of butadiene are based on the dehydrogenation of C_4 hydrocarbons, the oxidative dehydrogenation of *n*-butenes assuming increasing importance. 1- and 2-butene originating from cracking and pyrolysis are available in large amounts, and can be converted into butadiene with high selectivity at low temperature (623—723 K) in a heterogeneous catalytic process.

Besides the well-known bismuth-molybdate [1, 2] and iron-antimonate [3], recently mixed tin-antimony [4, 5] oxide catalysts have been applied in oxidative dehydrogenation.

The oxidation of butenes to butadiene was investigated by SALA and TRIFIRO [4] over $\text{SnO}_2\text{—Sb}_2\text{O}_4$ catalyst; it was found that the selectivity increased from 40 to 93% as the Sb_2O_4 content in the SnO_2 increased, and maximum selectivity was observed at an antimony content of 5%. Not only the selectivity of oxidation, but also the rate of double-bond isomerization increased. It is interesting that the addition of steam inhibited the isomerization without affecting the oxidation.

The results of several authors [6, 7, 8] show that the rate of reaction over catalysts of different compositions depends on the partial pressures of both butene and dioxygen. The partial order for each reactant is about 0.5. SAZANOVA et al. [6] stated

that the reaction can be described by a redox-type mechanism. TRIMM and GABBAY [7] preferred a Langmuir—Hinshelwood mechanism. TRIFIRO and PASQUON [8] considered that different types of kinetic equations fit the experimental data to a good approximation. MCATEER [5] presumed an adjacent Sb^{3+} — Sn^{4+} ion-pair as the active site in the oxidation of butene. These two ions have different electron densities, so they form a surface acid-base centre. The first step in the oxidation reaction takes place on a Sn^{4+} ion, with acidic character. A positively charged allyl ion is then formed, which attaches to the adjacent basic centre through a π - or σ -bond. Butadiene results from the π -allyl intermediate during a proton-abstraction step and the product can readily desorb from the highly basic centre. The allyl intermediate attached to the nucleophilic surface oxygen through a σ -bond yields products containing oxygen, such as methyl vinyl ketone. On the other hand, HERNIMAN et al. [9] assert that the acid-base character has no fundamental role in the catalytic properties of mixed tin-antimony oxides. They consider that the properties are much rather determined by the electrical behaviour of the surface. In the optimum catalyst surface there are antimony(III) ions and O^{2-} vacancies, which can be formed only as a result of calcination for several days above 1300 K.

Although the basic features of the oxidative dehydrogenation over SnO_2 — Sb_2O_4 have been clarified previously, the overall picture is still somewhat inconsistent and incomplete. The present paper, connected with studies on the oxidation and ammoxidation of olefins over mixed tin-antimony oxide catalysts [10—12], therefore deals with the oxidative dehydrogenation of *n*-butenes. We set out to establish the optimum reaction conditions (such as the composition of the catalyst, the reaction temperature, and the composition of the feed) and to determine the kinetics of the reactions. A possible reaction mechanism is given for interpretation of the experimental data.

Experimental

The effects of SnO_2 — Sb_2O_4 mixed oxides in the oxidation of butenes were investigated in a pulse reactor. Detailed kinetic studies were made in a recirculatory flow reactor.

The binary oxides were prepared by mixing the components SnO_2 and Sb_2O_4 in the desired proportions, followed by calcination at 873 K for six hours. To permit comparison with previous results, mixed oxides at some ratios were prepared by coprecipitation. A mixture of SbCl_5 and SnCl_4 in the required proportions was dropped into NH_4OH solution during stirring. The precipitate was filtered off, washed free of chloride and ammonia, dried and calcined as before. After calcination, catalysts were pressed into tablets by 10MPa pressure, and the tablets were broken and sieved. The 0.1—0.3 mm fraction of the granules was applied in the catalytic investigations.

The thermal behaviour of the catalysts was investigated by derivatography (DERIVATOGRAPH-Q, MOM), and phase analysis was performed by X-ray diffraction (DRON-3, USSR). The surface areas of the catalysts were determined with the BET method *via* the dinitrogen adsorption isotherm at the temperature of liquid nitrogen.

The experimental equipment and procedures were described earlier [11, 12]. In each experiment 1 g of catalyst was used.

Analyses were carried out with a CHROM-4 and a CHROMATRON GCHF 18.3 gas-chromatograph; the column, 5 m long, was filled with dimethylsulpholane adsorbed to 30% on Chromosorb W (mesh 80–100). On this column, the reagents and products were separated in the sequence: 1-butene, *trans*-2-butene, *cis*-2-butene, butadiene.

Results

Characterization of SnO_2 — Sb_2O_3 mixed oxide system

During investigations of the thermal behaviour of the catalysts by derivatography, it was found that the TG, DTG and DTA curves of the pure oxides display neither exotherms nor endotherms in the interval 298–1273 K; this is in accord with other results [13, 14]. During the investigation of catalysts with different compositions, there was no change either. This was confirmed by X-ray diffraction measurements, which showed no new phase or compound in the tin-antimony system. However, the possibility of the formation of a solid solution [4] or twin boundaries [15] in small quantity is not precluded. There is no difference between the properties of catalysts prepared by mixing or by coprecipitation.

The surface areas of the mixed oxides calcined at 873 K are shown in Table I, as a function of composition. The surface areas of samples with low tin content (0–50 atom%) are practically the same; they then increase up to $15 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ as the tin content increases. However, this relatively small change cannot be responsible for change in the catalytic properties as a function of catalyst composition.

Table I
Surface areas of various mixed oxides

| Sn:Sb | ^a $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ |
|-------|---|
| 1:0 | 13.1 |
| 5:1 | 15.0 |
| 3:1 | 12.2 |
| 2:1 | 9.1 |
| 1:1 | 5.0 |
| 1:2 | 6.5 |
| 1:3 | 5.9 |
| 1:5 | 7.9 |
| 0:1 | 5.6 |

Investigation of oxidative dehydrogenation in a pulse reactor

In the oxidative dehydrogenation of *n*-butenes in a pulse reactor, the applied catalysts were characterized by the conversion (*x*) (the ratio of the reacted and initial amounts of butene) and by the selectivity (*y*) (the ratio of the amount of a given product to the amount of butene reacted). Average conversion and selectivity values for different catalysts and reaction conditions were calculated by using data obtained from the 4th–5th pulse on, which practically correspond to a stationary state.

Properties of the catalysts as a function of composition

The effect of the catalyst composition is demonstrated at 623 K and at 1.013 bar. The volume of the pulse was 3 cm³. The volumetric composition of the gas feed was 7% C₄H₈, 18% O₂ and 75% N₂.

For the oxidation of 1-butene (Fig. 1), the conversion (apart from pure Sb₂O₄) increases almost linearly as the tin content increases. Maximum selectivity for butadiene, which is 90%, is attained at a tin content of 75–90%. The most important byproducts are 2-butene (*cis-trans*) and carbon oxides, which form during the total oxidation of 1-butene or butadiene. Under the same reaction conditions, the conversion and selectivity for 2-butene (Fig. 2) differ considerably from those for 1-butene. The conversion decreases up to a tin content of 50% and, besides buta-

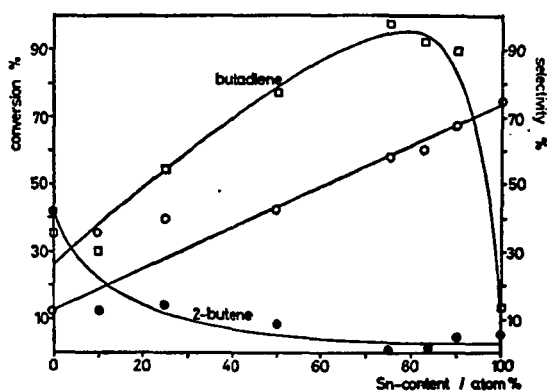


Fig. 1. Conversion and selectivity as a function of catalyst composition in the oxidation of 1-butene.

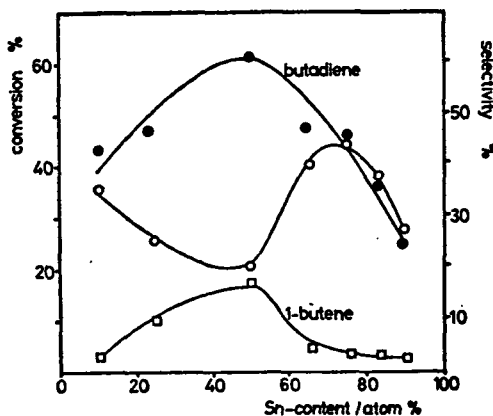


Fig. 2. Conversion and selectivity as a function of catalyst composition in the oxidation of 2-butene

diene, 1-butene is found too. The amounts of 1-butene and 2-butene in the product approximate to their values at thermodynamic equilibrium. The conversion over mixed oxides containing more than 50% tin increases, but the selectivity for butadiene decreases considerably. The double-bond isomerization similarly decreases.

Conversion and selectivity as a function of reaction temperature

The influence of temperature is illustrated by measurements over the mixed oxide with Sn:Sb=3:1, which was found to be the most effective catalyst in the oxidation of 1-butene.

As expected, the activity of the catalyst (the conversion) in the oxidation of 1-butene (Fig. 3) increases, but the selectivity decreases considerably as the reaction temperature rises. The latter is a consequence of the oxidation of butadiene at higher temperature (673 K).

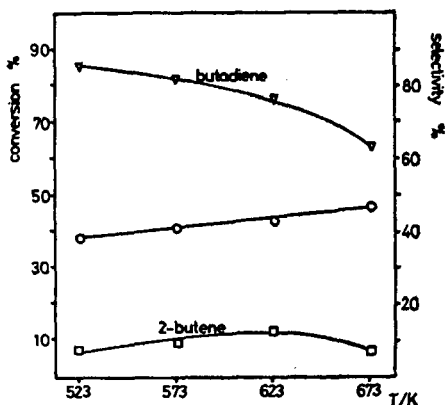


Fig. 3. Temperature-dependence of 1-butene oxidation over a Sn:Sb=3:1 catalyst

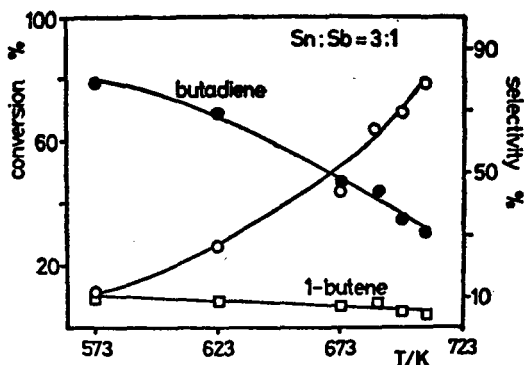


Fig. 4. Temperature-dependence of 2-butene oxidation over a Sn:Sb=3:1 catalyst

The characters of the curves in the oxidation of 2-butene (Fig. 4) are similar, but the conversion and the selectivity are much lower at all reaction temperatures. The selectivity for butadiene is only 40% at 673 K. This can be explained in that the reaction rate of butadiene oxidation is commensurable with the reaction rate of the initial reactant 2-butene. This cannot be found in the oxidation of 1-butene, for 1-butene has a higher reactivity; thus, the amount of active surface oxygen decreases rapidly, and the butadiene cannot be oxidized.

Oxidation of butadiene

The tin-antimony mixed oxides may have a role in the oxidation of butadiene, the product of oxidative dehydrogenation. This can reduce the selectivity of the reaction. The stability of butadiene, *i.e.* its behaviour under the given oxidation conditions, was investigated under the same circumstances as for *n*-butenes. Only the conversions at different reaction temperatures and catalyst compositions are shown in Fig. 5; the nature and the selectivities of the products, *e.g.* furan, maleic

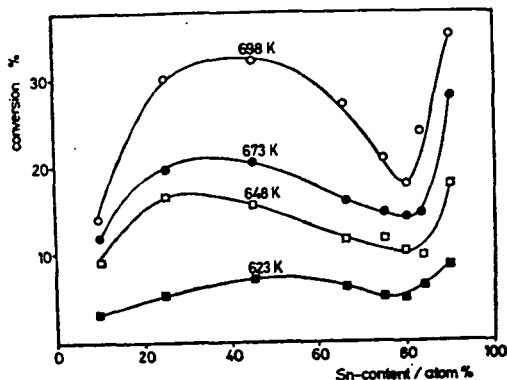


Fig. 5. Conversion as a function of catalyst composition and reaction temperature in the oxidation of butadiene

anhydride, acetaldehyde and mainly CO_2 , are independent of the selectivity for butadiene formation in the oxidative dehydrogenation of butenes. Below 623 K, mixed oxides of all compositions are inactive in the oxidation of butadiene. At higher temperatures, the conversion exhibits two maxima as a function of composition, the first at a tin content of 50%, and the second at 90%. This is in accordance with the fact that the optimum catalyst compositions in oxidative dehydrogenation were Sn:Sb=3:1 and 5:1. Over these mixed oxides, 1-butene is oxidized more quickly, but butadiene has a relatively high stability even at 698 K.

Kinetic investigations in a recirculatory flow reactor

Over the mixed oxides with Sn:Sb=3:1 and 5:1, which had been found the best catalysts in previous investigations, the kinetics of oxidation of 1- and 2-butene were studied in the range 573—673 K. The initial mole ratio of the reactants (except in the determination of the order) was $C_4H_8:O_2=1:1$. Results obtained on the oxidation of 1-butene can be seen in Figs. 6—7. Figures 8—9 show the kinetic curves of the oxidation of 2-butene.

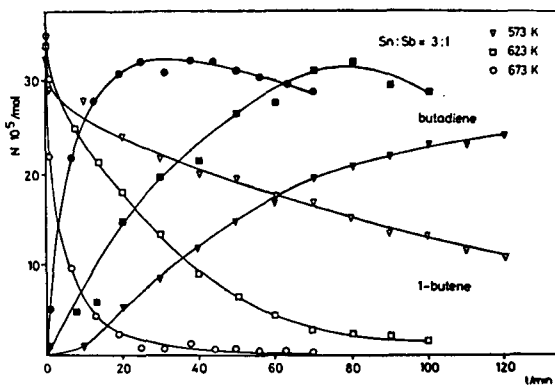


Fig. 6. Temperature-dependence of kinetic curves measured in the oxidation of 1-butene over a Sn:Sb=3:1 catalyst

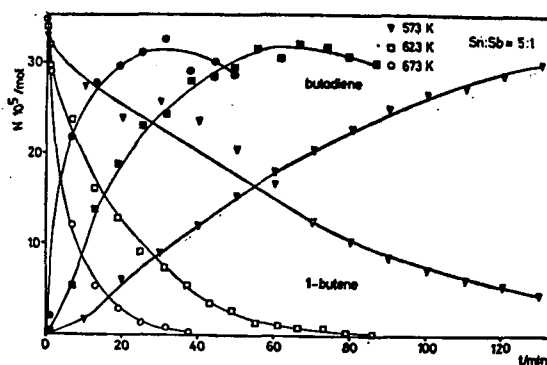


Fig. 7. Temperature-dependence of kinetic curves measured in the oxidation of 1-butene over a Sn:Sb=5:1 catalyst

At 673 K, the oxidation of 1-butene is a relatively fast reaction. Over both catalysts the half-life of 1-butene is about 100 s. The butadiene formed does not undergo further oxidation until the conversion reaches 90%. At lower temperature, as the half-life of 1-butene decreases, it can be seen that over the mixed oxide with

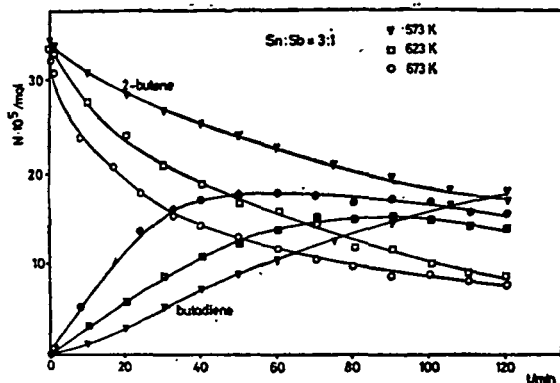


Fig. 8. Temperature-dependence of kinetic curves measured in the oxidation of 2-butene over a Sn:Sb=3:1 catalyst

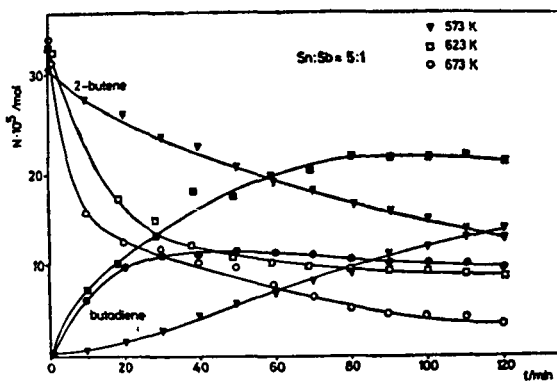


Fig. 9. Temperature-dependence of kinetic curves measured in the oxidation of 2-butene over a Sn:Sb=5:1 catalyst

Sn:Sb=5:1 the rate of reaction is higher than in the case of Sn:Sb=3:1. At these temperatures (573 K and 673 K) the oxidation of butadiene cannot be observed.

The oxidation of 2-butene is a much slower reaction. The respective rate constants are lower by nearly one order of magnitude. The ratio of the two isomers changes during the reaction: the initial *cis:trans* ratio of 3:1 becomes 2:1 at half-life, and then decreases to 1:1, which shows that *cis*-2-butene is oxidized more quickly.

Previous results of the kinetic investigation of the oxidation of olefins over mixed oxide catalysts showed that the rate of the reaction can be described by the equation [16]:

$$-\frac{dp_{\text{olefin}}}{dt} = k \cdot p_{\text{olefin}}^n p_{\text{O}_2}^m$$

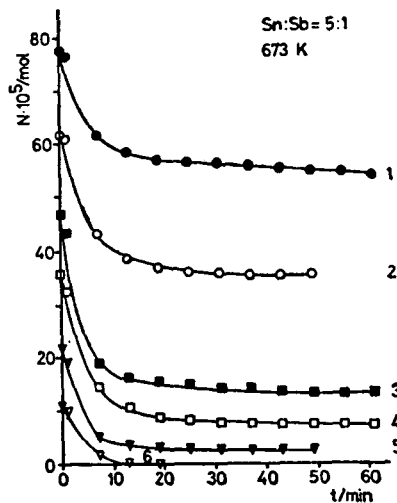


Fig. 10. Determination of partial order for butene. Kinetic curves (the amount of 1-butene as a function of reaction time) determined in the oxidation of 1-butene over a Sn:Sb=5:1 catalyst at a fixed initial partial pressure of $O_2=65.8$ mbar. Curves 1, 2, 3, 4, 5 and 6 were measured at $p_{\text{butene}}^0 = 32.9, 65.8, 98.7, 131.6, 197.4$ and 263.2 mbar, respectively

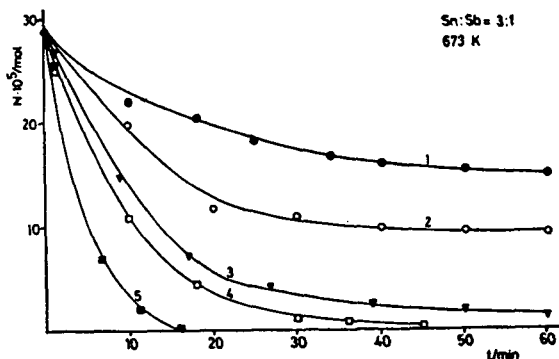


Fig. 11. Determination of partial order for dioxygen. Kinetic curves (the amount of 1-butene as a function of reaction time) determined in the oxidation of 1-butene over a Sn:Sb=3:1 catalyst at a fixed initial partial pressure of 1-butene=65.8 mbar. Curves 1, 2, 3, 4 and 5 were measured at $p_{O_2}^0 = 26.3, 32.9, 65.8, 131.6$ and 263.2 mbar, respectively

The partial order with respect to 1-butene was determined. From the kinetic curves (Fig. 10) obtained at a constant initial pressure of dioxygen ($p_{\text{O}_2}^0$), it was found that $n=0.92\pm 0.1$ if $p_{\text{butene}}^0:p_{\text{O}_2}^0\leq 2$. It should be mentioned that a value of $n<0$ emerges from measurements at $p_{\text{butene}}^0:p_{\text{O}_2}^0>2$. The order with respect to dioxygen was determined at a constant value of p_{butene}^0 (Fig. 11), which gave $m=0.55\pm 0.05$. From this, the rate equation for the oxidation of butene can be approximated to by the relationship:

$$-\frac{dp_{\text{butene}}}{dt} = k \cdot p_{\text{butene}} p_{\text{O}_2}^{0.5}$$

Via the half-lives derived from this equation, the apparent rate constants can be calculated [17] if $p_{\text{butene}}^0=p_{\text{O}_2}^0$. Table II lists apparent activation energies and pre-exponential factors determined from the apparent rate constants calculated previously, and their dependence on the reaction temperature.

Table II
Kinetic parameters of oxidation of butanes

| Reactant | Catalyst | $T_{\text{reac.}}$ K | $t_{1/2}$ s | $k \cdot 10^3$ $\text{mol}^{1/2} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$ | E^\ddagger kJ mol^{-1} | A $\text{mol}^{1/2} \text{s}^{-1} \text{g}^{-1}$ |
|----------|-----------|-------------------------|----------------|--|--------------------------------------|---|
| 1-butene | Sn:Sb=3:1 | 573 | 4560 | 8.87 | 108.5 | 5.7×10^7 |
| | | 623 | 1320 | 30.64 | | |
| | | 673 | 150 | 269.7 | | |
| | Sn:Sb=5:1 | 573 | 3120 | 12.96 | 103.6 | 3.1×10^7 |
| | | 623 | 900 | 44.94 | | |
| | | 673 | 120 | 337.0 | | |
| 2-butene | Sn:Sb=3:1 | 573 | 7200 | 5.61 | 64.1 | 3.5×10^8 |
| | | 623 | 3300 | 12.27 | | |
| | | 673 | 960 | 42.13 | | |
| | Sn:Sb=5:1 | 573 | 6000 | 6.74 | 67.4 | 8.4×10^8 |
| | | 623 | 2700 | 14.98 | | |
| | | 673 | 720 | 56.2 | | |

As concerns the data in Table II, it may be stated that the apparent activation energies and pre-exponential factors obtained for the oxidation of 1-butene correlate well to literature data for mixed tin-antimony oxides of similar composition. The apparent activation energy for the oxidation of 2-butene is lower by approx. 30 kJ mol^{-1} than that found for 1-butene, and the pre-exponential factors differ significantly too.

In an investigation of the reason for the different behaviours of 1- and 2-butene, the double-bond isomerization was studied over the mixed oxide with Sn:Sb=3:1 at 473 K in the absence of dioxygen. The results are to be seen in Fig. 12. For both starting substances, the concentrations (partial pressures) of the reactants reach thermodynamic equilibrium in a short time (less than 15 minutes). The isomerization

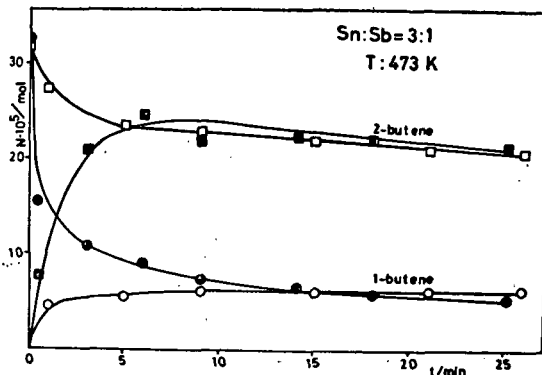


Fig. 12. Kinetic curves of double-bond isomerization of 1-butene (○) to 2-butene (□) and 2-butene (■) to 1-butene (●) over the Sn:Sb=3:1 catalyst at 473 K

can take place in the presence of dioxygen too, but it is a slower reaction than the oxidation of 1-butene. However, the rate of isomerization is probably larger than the rate of oxidation of 2-butene, so it is possible that the oxygen undergoes reaction with adsorbed 1-butene formed in an isomerization step.

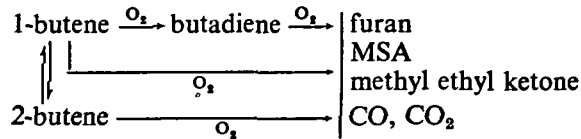
Discussion

The pulse reactor measurements show that in the temperature range 523–673 K 1-butene can be converted into butadiene with high selectivity in the mixed oxide composition range $1:1 \cong \text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_4 \cong 9:1$. The optimum catalyst composition is Sn:Sb=5:1, but the mixed oxide with Sn:Sb=3:1 also has high activity and selectivity. Over both oxides, the butadiene formed hardly takes part in further oxidation at 623–673 K, which is therefore the optimum range of reaction temperature.

Investigations in a recirculatory flow reactor on the effects of the composition of the reactants demonstrated that an excess of dioxygen increases the rate of reaction and furthers the oxidation of butadiene to only a small extent. However, on increase of the amount of 1-butene, the rate of oxidation decreases as the quantity of reactant reaches the stoichiometric composition (the order becomes negative). $1\text{-C}_4\text{H}_8:\text{O}_2=1:0.75\text{--}2$ seems to be the optimum initial reactant composition, so it is expedient to perform the reaction in the presence of an oxygen excess.

Comparison of the oxidation of the two *n*-butenes demonstrates that both the conversion and the selectivity for butadiene are much lower in the oxidation of 2-butene than in the oxidation of 1-butene. In our opinion, this behaviour may be connected with the double-bond isomerization taking place over the Brønsted-type acidic surface sites of the catalyst. The rate of isomerization is maximum over the mixed oxides of the studied system with the highest acidity (40–75% Sn). During the isomerization step, 2-butene converts into 1-butene, which either desorbs and then readsorbs on a surface oxidation site, or migrates to an oxidation site as a surface species which can then yield butadiene *via* the π -allyl intermediate.

Over 623 K, in the oxidation of 2-butene, the butadiene formed takes part in considerable further oxidation, in contrast with that of 1-butene. This different character can be explained by the fact that the active surface oxygen is used up in a fast oxidation of 1-butene, but in the slow reaction of 2-butene butadiene has time to respond to chemisorbed or lattice oxygen, so that the selectivity decreases considerably. The measurements made so far suggest that the oxidative dehydrogenation of butenes over mixed tin-antimony oxides can be described by the following simple scheme:



The detailed mechanism found in further investigations will be published in a following paper.

References

- [1] Adams, C. R., H. H. Voge, C. Z. Morgan, W. E. Armstrong: *J. Catal.* **3**, 379 (1964).
- [2] Wolfs, M. W. J., Ph. A. Batist: *J. Catal.* **32**, 25 (1974).
- [3] Boreskov, G. K., S. A. Venyaminov, V. P. Shchukin: *Kinet. Katal.* **10**, 1350 (1969).
- [4] Sala, F., F. Triforo: *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)* **95**, 279 (1975).
- [5] McAteer, J. C.: *J. C. S. Faraday Trans. I* **75**, 2768 (1979).
- [6] Sazonova, N. N., S. A. Venyaminov, G. K. Boreskov: *Kinet. Katal.* **15**, 419 (1974).
- [7] Trimm, D. L., D. S. Gabbay: *Trans. Faraday Soc.* **67**, 2782 (1971).
- [8] Triforo, F., I. Pasquon: *Chim. Ind. (Milan)* **52**, 228 (1970).
- [9] Herniman, H. J., D. R. Pyke, R. Reid: *J. Catal.* **58**, 68 (1979).
- [10] Halász, J., M. Rávai, K. Varga, P. Fejes: *React. Kinet. Catal. Lett.* **15**, 41 (1980).
- [11] Halász, J., K. Varga, P. Fejes: *React. Kinet. Catal. Lett.* **25**, 65 (1984).
- [12] Hernádi, K., J. Halász, K. Varga, P. Fejes: *Acta Phys. et Chem. (Szeged)* **30**, 97 (1984).
- [13] Baur, W. H., A. A. Khan: *Acta Crystallogr. B* **27**, 2133 (1971).
- [14] Golunski, S. E., T. G. Nevell, M. I. Pope: *Thermochim' Acta* **51**, 153 (1981).
- [15] Smith, D. J., L. A. Bursill, F. J. Berry: *J. Solid State Chem.* **44**, 326 (1982).
- [16] Hucknall, D. J.: "Selective Oxidation of Hydrocarbons" Academic Press, London (1974).
- [17] Margerison, D.: *Compr. Chem. Kinet.* **1**, 343 (1969).

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ *n*-БУТЕНОВ НА СМЕШАННЫХ ОЛОВО-СУРЬМЯНЫХ ОКСИДАХ

К. Варга, Я. Галас, К. Гернади и П. Фейеш

Изучено окисление *n*-бутенов в газовой фазе на смешанных олово-сурьмяных оксидных катализаторах SnO₂—Sb₂O₃ в импульсных и рециркуляционных реакторах в области температур 523—673 К. На катализаторах содержащих более 50% олова введенное количество 1-бутена полностью превращается в бутадиен. Реакция 2-бутена в значительной мере зависит от состава катализатора.

ВОПРОСЫ СВЯЗИ СТРУКТУРЫ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ КАРБОКСИЛАТОВ МЕТАЛЛОВ, I. ОБЗОР ОБЩИХ ПОЛОЖЕНИЙ

И. А. АНДОР, И. ДРЕВЕНИ и О. БЕРКЕШИ

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

(Поступило в редакцию 14 января 1985 г.)

Рассмотрены структурные особенности карбоксилатной группы и карбоксилатов различных металлов. Детально анализированы и сопоставлены экспериментальные литературные данные и различные теоретические представления относительно связи частот нормальных колебаний в инфракрасных спектрах карбоксилатов металлов с их структурой.

Карбоксилаты металлов (КМ) являются, по-видимому, наиболее древнеизвестными, нашедшими широкое практическое применение металлосодержащими органическими соединениями. Все же до настоящего времени не ослабевает практический и теоретический интерес к соединениям этого класса, к синтезу их новых представителей и выяснению свойств и структуры уже известных соединений. Более того, в последнее время, очевидно вследствие все более широкого практического применения КМ, смело можно говорить о появлении нового подъема научного интереса к углубленному изучению состава, структуры, стереохимии, характера связей и особенностей их физических и химических свойств. Подтверждением такого положения является недавно вышедшая в свет специальная монография *Mehrotra* и *Bohra* [1] вслед за книгой *Nakamoto* и *McCarthy* [2], а также ряд обзорных работ, появившихся за последние годы, например [3, 4], посвященных рассмотрению опубликованных в литературе результатов исследований по изучению КМ.

В монографии [1] находим перечень большого числа публикаций, появившихся за последние 50 лет (всего 2158 источников) по методам синтеза, физико-химическим свойствам, по структуре и природе связей карбоксилатных комплексов для широкого круга металлов. В обзоре [3] детально рассматриваются вопросы связанные с кристаллохимией и стереохимией одноосновных карбоксилатов переходных металлов. Автор обзора подчеркивает, что значение карбоксилатов в органической, неорганической и аналитической химии, химической технологии, биохимии и других областях химических наук весьма большое и достаточно хорошо известно. Роль структурных данных по соединениям этого класса, как одной из важнейших компонент познания их функциональных особенностей и как общей основы их стереохимии, трудно переоценить. Неслучайно число структурных публикаций по КМ возрастает за последние годы в весьма значительной мере. Необходимо отметить, однако, что проблемы связи кристаллической структуры КМ с их физико-химическими

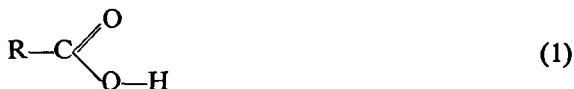
свойствами, в первую очередь со спектрально-резонансными, совершенно не тронуты в работе [3].

Рассмотрению взглядов относительно соотношения между частотами валентных колебаний связей углерод — кислород и типом координации карбоксилатных групп (КГ) в комплексах, посвящена работа [4]. Авторы этой работы сосредоточивают свое внимание на литературных данных по указанной выше корреляции, которые относятся к ацетатным комплексам металлов, поскольку только для этих соединений имеется достаточно большое количество спектроскопических и рентгеноструктурных экспериментальных результатов для проведения подробного анализа данных и к осуществлению попытки установления общих закономерностей, необходимых для создания теории строения карбоксилатов металлов.

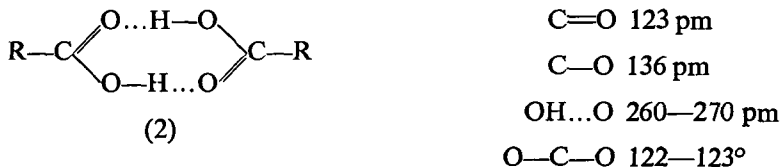
Детальное ознакомление с литературой и имеющиеся у нас экспериментальные данные по исследованию физико-химических свойств и спектральных характеристик КМ [5—13], однако, побудили нас к дальнейшему экспериментальному и теоретическому рассмотрению основных вопросов связи структуры и колебательных спектров в карбоксилатах металлов.

Электронная структура и валентные колебания карбоксилатной группы

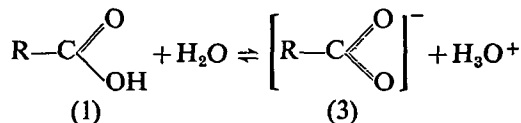
Общая характерная структура карбоновых кислот может быть записана в виде



Карбоновые кислоты, вследствие способности карбоксильных групп к образованию водородных связей, в твердом и газовом состоянии, а так же в неионизирующих растворителях, имеют тенденцию к циклизации. С помощью рентгеноструктурного анализа карбоновых кислот в твердом состоянии, определены средние данные карбоксильной группы [14], которые приведены ниже



В водном растворе карбоновые кислоты находятся в равновесии двух форм



Карбоксилатная группа в форме (3) имеет минимальную энергию, если образуется трехцентровая делокализованная молекулярная орбиталь для четырех

электронов [15]. Однако, согласно принципу *Pauli*, только два электрона могут занять орбиталь на низшем энергетическом уровне, а два других электрона вынуждены располагаться на орбиталях с более высокой энергией, обладающей плоскостью с числом узлов больше на единицу. Схематически это представлено на *Fig. 1* [16].

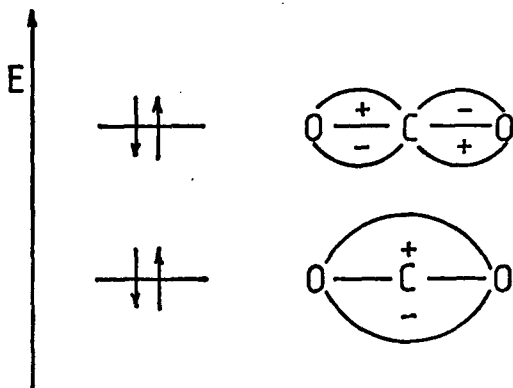


Fig. 1. Электронные орбитали карбоксилатной группы, согласно [16].

Самым существенным практическим выводом из возможности реализации формы (3) является то, что КГ, обладающая четырьмя делокализованными электронами, может вступать в реакции комплексообразования как лиганд образующий (i) ионную (некоординированную), (ii) монодентатную или (iii) бидентатную связь с одним или двумя атомами металла.

Определение колебательного спектра ионизированных карбоновых кислот (3) в водных растворах до сих пор не проведено, в первую очередь, вследствие слабой диссоциации кислот (низкой концентрации формы (3)). Таким образом, для исследователей осталась только возможность определения характеристических частот для КГ, исходя из спектров солей карбоновых кислот, имеющих предположительно полностью ионную структуру (3) [17].

Частоты валентных колебаний КГ (νCO_2^-) представляют значительный интерес, т. к. они меняются как при изменении природы иона металла, так и заместителей при органическом остатке (R). *Spinner* [18] считал, что эквивалентность кислородных атомов в группе CO_2^- часто нарушена и, например, при замещении галогенами в α -положении, высокочастотная полоса должна рассматриваться не как антисимметричное валентное колебание КГ ($\nu_{as}\text{CO}_2^-$), а как истинное карбонильное поглощение ($\nu\text{C}=\text{O}$). *Bellamy* [19], не соглашаясь с этим взглядом, считал, что маловероятно, чтобы какие-нибудь эффекты полярного взаимодействия могли бы быть настолько велики, чтобы уничтожить полную эквивалентность двух атомов кислорода. Поэтому он предлагал все таки рассматривать полосы валентных колебаний, как обусловленные главным образом $\nu_{as}\text{CO}_2^-$ и $\nu_s\text{CO}_2^-$.

Колебательные спектры ацетатов металлов

Наиболее удобной моделью для изучения структуры и спектров КМ могли служить, естественно, ацетаты и их различные замещенные производные. В большинстве случаев замещение активными группами при атоме углерода в α -положении приводит к смещениям частот, которые для $\nu_{as} CO_2^-$ весьма сходны, но несколько больше, чем смещения частот $\nu C=O$, вызываемые теми же группами [19]. *Spinner* [18] обратил внимание на то обстоятельство, что $\nu_{as} CO_2^-$ (около 1600 cm^{-1}) чувствительно к индуктивному эффекту R и, наоборот, не чувствительно к изменению массы R . В противоположность этому $\nu_s CO_2$ колебание, активное в инфракрасных (IR) спектрах, а также *Raman* активное, не чувствительно к поляризационным эффектам, но значительно уменьшается его частота при возрастании массы R . Общая структура ацетатов металлов может быть представлена в виде



где X может быть H , Cl , F и др., M — любой элемент способный образовать связь с карбоксильной группой. Соединения обладающие структурой (4) представляют возможность оперировать относительно небольшим количеством нормальных колебаний, например, для незамещенного ацетата имеется их всего 15, что значительно облегчает задачу интерпретации экспериментальных спектров.

Первоначальную задачу, проведения отнесения полос спектров и установление группы симметрии КГ, осуществили *Edsall* [20], а также *Davies* и *Sutherland* [21]. Широкий круг ацетатов различных металлов и галогенпроизводных ацетатов подробно изучали *Lecomte* и сотрудники [22—24]. Однако, экзактное отнесение полос поглощения в колебательных спектрах ацетатов было проведено только в 50-х годах, на основании анализа спектров ацетата натрия (CH_3CO_2Na) и его дейтерированного аналога (CD_3CO_2Na) с принятием модели молекул симметрии C_{2v} [25].

В дальнейшем ряд авторов сосредоточивал свое внимание на определении частот нормальных колебаний КМ на примерах натриевых солей низших членов гомологического ряда карбоновых кислот [26, 27].

Теоретически обоснованный полный расчет частот и форм нормальных колебаний ацетат-иона с применением потенциальной функции *Urey—Bradley* впервые был проведен только в 1958-м году *Nakamura* [28]. Автор провел также и экспериментальную проверку своих расчетов для ацетата натрия и нашел удовлетворительное совпадение в частотах обнаруженных абсорбционных полос в инфракрасных спектрах с теоретически рассчитанными (при предположении силовой постоянной связи $C-O$ равной $7.2\text{ din} \cdot \text{cm}^{-1}$ и угла O^1-C-O^2 равного 120°). Эти параметры, принятые *Nakamura* весьма приближенны. В результате взаимодействия отрицательных зарядов на атомах кислорода, угол, O^1-C-O^2 может иметь большее значение, как это было найдено для формиата натрия еще в 1940-м году [29]. Позже *Григорьев* [30] показал, что согласно имеющимся рентгеноструктурным определениям, углы O^1-C-O^2 в различных солях уксусной кислоты изменяются в пределах $110-125^\circ$, т. е. могут оказаться не только больше, но и меньше 120° .

Наиболее характерными частотами в спектрах КМ, вследствие значительной полярности связи $C-O$, являются частоты $\nu_{as}CO_2^-$ и $\nu_sCO_3^-$ [31]. Валентные колебания КГ наиболее чувствительны к влиянию координации и межмолекулярного взаимодействия. В общем, частота $\nu_{as}CO_3^-$ значительно более чувствительна к этим влияниям, чем частота $\nu_sCO_2^-$ [32]. В IR спектрах КМ полоса, соответствующая $\nu_{as}CO_2^-$, является наиболее сильной. Интенсивность полосы, соответствующей $\nu_sCO_2^-$, значительно меньшая. Полосы отнесенные к деформационным колебаниям КГ, являются слабыми, поэтому долгое время находились вне внимания исследователей. Этому способствовало и то обстоятельство, что только один вид деформационных колебаний (ножничное — $\beta_sCO_2^-$) проявляется при волновых числах в обычной аналитической области IR спектров ($4000-650\text{ cm}^{-1}$), а два других вида деформационных колебаний (маятниковые и внеплоскостные) имеют частоты ниже указанной области [25, 27, 28, 33]. *Vratny, Rao* и *Dilling* [34] изучили IR спектры большого числа ацетатов металлов, регистрируя их как в виде суспензий в парафиновом масле, так и в KBr таблетках, однако, их результаты также относятся только к аналитической области IR спектра. Кроме этого необходимо отметить, что провести подробный анализ данных, представленных ими в виде штрих-диаграмм, весьма затруднен.

Влияние природы атома металла на частоты валентных колебаний карбоксилатной группы

Вполне естественно стремление исследователей с помощью относительно легкого и доступного метода — регистрации абсорбционных колебательных спектров и их анализа, попытаться установить структуру карбоксилатов различных металлов. Для реализации такого решения задачи, необходимо было экспериментально найти общие закономерности связи структуры КМ, в первую очередь, между физическими параметрами металлов (массой, ионным радиусом, электронными характеристиками и т. п.) и частотами нормальных колебаний в их IR спектрах.

Первые систематические исследования *Lecomte* и сотрудников [22—24, 35, 36] привели авторов к выводу, что нельзя обнаружить однозначную зависимость между частотами валентных колебаний КГ и электронегативностью или другими физическими свойствами металлов. Однако, позже в одной из своих работ эти же авторы [37] сообщили о наблюдаемом снижении частот $\nu_{as}CO_2^-$ при увеличении массы металлического атома в карбоксилатах. *R. Theimer* и *O. Theimer* [38] на основании изучения *Raman* спектров КМ I и II групп периодической системы элементов утверждали, что частоты $\nu_sCO_2^-$ уменьшаются с увеличением ионного радиуса металла. Упомянутый сдвиг частот достигает величин до 70 cm^{-1} . Изучая IR спектры солей фенил-стеариновой кислоты со щелочными и щелочно-земельными металлами *Kagarise* [39] пришел к выводу, что между электронегативностью металлов по *Pauling*-у и частотами $\nu_{as}CO_2^-$ существует линейная зависимость для I и II групп элементов.

Ellis и *Pyszora* [40], изучая стеараты металлов, пришли к выводу, что утверждения авторов работ [38] и [39] не могут быть приняты как общие закономер-

ности и, что влияние природы металлов на частоты валентных колебаний КГ не может быть характеризовано каким-либо одним физическим параметром металла. Все же необходимо отметить, что по данным работы [40], наблюдается снижение частоты $\nu_{as}CO_2^-$, стремящееся к определенному пределу с возрастанием атомной массы металла. На наш взгляд, нет необходимости продолжать рассмотрение имеющегося еще целого ряда работ [30, 41—43], в которых авторы пытались найти корреляции между отдельными параметрами атома металла и частотами валентных колебаний КГ и приходили к самым различным, часто противоречивым выводам.

Сложность спектральных полос поглощения колебаний карбоксилатной группы

Наобходимо согласиться с мнением *Bellamy* [19] отмечавшего, что просто поразителей интервал частот, который относят обычно к области поглощения $\nu_{as}CO_2^-$. Положение еще более затрудняется сложной структурой самих полос [44] и изменениями относительной интенсивности различных пиков в этих полосах. Яркие примеры этого явления в *IR* спектрах растворов 2-этил-гексаноатов никеля(II) и кобальта(II) удалось нам показать в последнее время [12, 13]. Для спектров твердых образцов Григорьев [30] предложил, например, что в кристаллической решетке ацетата кальция имеются два типа ацетатных групп: ацетатные группы образующие в значительной степени ковалентные связи с ионами кальция ($\nu_{as}CO_2^-$ при 1538 cm^{-1} и $\nu_sCO_2^-$ при 1452 cm^{-1}) и почти чисто ионные ацетатные группы ($\nu_{as}CO_2^-$ при 1559 cm^{-1} и $\nu_sCO_2^-$ при 1411 cm^{-1}). О одновременном присутствии КГ, имеющих отличающуюся структурную роль (мостиковые или несвязывающие) в комплексах родия(II), докладывается в работе *Boyar* и *Robinson* [45].

Дальнейшие затруднения появляются еще из-за того, что полоса деформационного колебания *OH* группы (βOH), соответствующая молекулам воды, содержащихся в виде влаги в испытуемом образце, появляется в интервале $1680—1600\text{ cm}^{-1}$, как широкая средней интенсивности полоса, охватывающая указанный интервал частот [33, 46]. Поэтому на очень интенсивной полосе $\nu_{as}CO_2^-$ полоса βOH появляется в виде широкого плеча, размывающего истинные контуры поглощения [47]. Эти обстоятельства, значительно усложняющие определение точного положения полосы $\nu_{as}CO_2^-$, неоднократно указывались и в наших работах, как в случае изучения спектров КМ в твердом состоянии [5, 7, 11], так и их растворов [9]. Кроме всего этого необходимо еще отметить, что при определении положения полосы $\nu_{as}CO_2^-$ некоторые авторы указывают значения, соответствующие средней частоте сложной полосы поглощения, тогда как другие — выбирают частоту относящуюся к наиболее интенсивной компоненте набора полос, что может привести к различиям в оценке частот, достигающих $\pm 30\text{ cm}^{-1}$.

Еще более сложно обстоит дело при определении положения полосы, соответствующей $\nu_sCO_2^-$. Достаточно надежных данных можно получить только в *Raman* спектрах, не только вследствие значительно большей интенсивности в них полосы $\nu_sCO_2^-$, но и в результате исчезновения сильных помех, которые образуют полосы деформационных колебаний метильных и метиле-

новых групп в *IR* спектрах в той же области частот. А если учесть еще и то обстоятельство, что эти последние полосы в спектрах твердых образцов часто расщеплены [33] и аналогичное расщепление часто обнаруживается также и для полосы $\nu_s \text{CO}_2^-$ [41], то становится ясным, что достаточно достоверное определение частоты симметричного валентного колебания КГ является более исключением, чем закономерным явлением. Поэтому в литературе находим гораздо меньше попыток связывания частоты $\nu_s \text{CO}_2^-$ по *IR* спектрам со структурой КМ, чем для частоты $\nu_{as} \text{CO}_2^-$. Однако, например, Григорьев [41] пришел к выводу, что в ацетатах металлов III группы периодической системы, значения обеих частот расщепленного $\nu_s \text{CO}_2^-$ находятся в прямой зависимости от изменения ионного радиуса металла и не зависят от массы атома металла.

Структурные модели карбоксилатов металлов

Nakamoto [48] на основании накопившихся рентгеноструктурных данных по КМ, предположил наличие следующих, представленных на *Fig. 2*, структур. В качестве примера для структуры (5) он приводит формиат натрия, где длины связей $\text{C}-\text{O}^1$ и $\text{C}-\text{O}^2$ имеют одинаковые значения равное 127 pm [29]. Структурной форме (6) соответствует по мнению *Nakamoto* дигидрат ацетата лития ($\text{Li}(\text{ac}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), согласно рентгеноструктурным данным работы [49]. Структуру (7) *Nakamoto* считает менее распространенной, чем (5) и (6), но приписывает эту форму таким соединениям как дигидрат ацетата цинка ($\text{Zn}(\text{ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) [50] и уранил ацетат натрия ($\text{Na}[\text{UO}_2(\text{ac})_3]$) [51], а также безводным ацетатам трехвалентных хрома и марганца. Для ряда ацетатов металлов была найдена мостиковая структура (8), так, например, у $\text{Cr}_2(\text{ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [52], $\text{Cu}_2(\text{ac})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [53], $\text{Be}_4\text{O}(\text{ac})_6$ [54] $\text{Zn}_4\text{O}(\text{ac})_6$ [55].

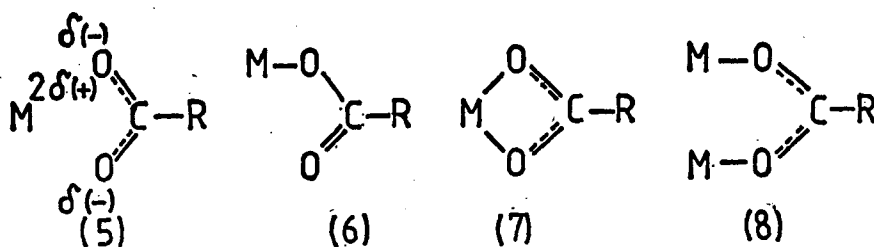


Fig. 2. Структурные формы карбоксилатов металлов, согласно [48].

Предложенные выше структурные формы по-разному должны влиять на *IR* спектры ацетатных групп, ведь структуры (5), (7) и (8) предполагают наличие равноценных кислородных атомов в КГ, а в структуре (6) предполагаются неравноценные кислороды. Другими словами, с точки зрения симметрии ацетатной группы, в приведенных на *Fig. 2* формах, различаются только два вида симметрии: C_{2v} для структур (5), (7) и (8) и C_s для структуры (6). *Nakamoto* [56] утверждал, что в случае структуры (6) с повышением ковалентности связи

металл — кислород, частота $\nu_{as}CO_2^-$ будет возрастать, а $\nu_sCO_2^-$ будет снижаться. В структурах же C_{2v} симметрии, частоты валентных колебаний КГ должны меняться параллельно при изменении природы связывающегося металла. Свои заключения *Nakamoto* основывал на экспериментальных результатах, согласно которым все найденные им частоты КГ для ацетатов различных металлов имели значения внутри интервала частот для кристаллического $Na(ac)$ и мономерной формы уксусной кислоты. Его взгляды находятся в соответствии с предложенными ранее в работах *Busch Bailar* и *Morris* [57, 58], а также *Kirschner* [59] представлениями.

Корреляции частот валентных колебаний и стереохимии карбоксилатов металлов

В согласии со взглядами *Nakamoto*, *Sawyer* [60] предложил рассматривать разность частот антисимметричного и симметричного колебаний валентных связей КГ ($\Delta\nu = \nu_{as}CO_2^- - \nu_sCO_2^-$) как меру ковалентности связи металл — кислород. *Sawyer* считал, что если эта разность больше 225 cm^{-1} , то связь металл — кислород преимущественно ковалентна; если меньше, то связь, главным образом, ионная. Однако, такой подход к анализу комплексообразования с участием КГ далеко не исчерпывает всей сложности явлений, обнаруживаемых в *IR* спектрах, как это следует также из ранее опубликованных данных *Sawyer* и *Paulsen* [61]. Впоследствии многие авторы пытались найти связь между структурой КМ с одной стороны, и значениями $\Delta\nu$ — с другой. Тщательный анализ экспериментальных данных и взглядов по этому вопросу, изложенных в большом числе публикаций (рассмотрены 177 лит. источников), находим в обзорной работе *Deacon* и *Phillips* [4]. Эти авторы собрали обширный материал по *IR* спектрам ацетатов различных металлов (84 соединений) опубликованных в литературе и сопоставили их с имеющимися рентгеноструктурными данными (больше 190 кристаллических структур). Из обзора следует, что возникает ряд сомнений относительно интерпретации многих *IR* спектров и указывается на главные причины, которые могли привести разных авторов к получению неточных или неверных результатов и к ошибочным выводам. Принятие во внимание новых возможных структурных форм КМ (6 дополнительных форм), приведенных в работе [4], дает возможность для разрешения только некоторых противоречий экспериментальных данных

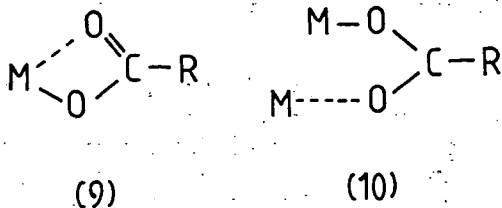


Fig. 3. Асимметричные хелатная (9) и мостиковая (10) структуры карбоксилатов металлов [1].

и теоретических представлений о структурах отдельных соединений. Учет возникновения асимметрии в хелатных и мостиковых структурах [1] (см. Fig. 3) представляет возможность для более точной интерпретации спектров для ряда КМ, например, для ацетатов IV группы периодической системы.

Кристаллохимия простых и многоядерных карбоксилатов металлов

Рассматривая кристаллохимические вопросы одноосновных карбоксилатов переходных металлов, Порай—Кошиц [3] установил наличие 18-ти структурных функций (форм) карбоксилатной группы, из числа которых 14 были найдены уже экспериментально. Совершенно ясно, что при таком изобилии возможных структур КМ, ожидания исследователей для получения достоверных структурных информаций на основании IR спектроскопических данных по частотам валентных колебаний КГ, не могли оправдаться. Сам факт наличия возможности образования КМ бесконечно-полимерных и олигомерных структур (с одинарными, двойными и т. п.) карбоксилатными мостиками, представляет возможность образования большого числа спектроскопически трудно различимых структур (см. Fig. 4).

Способность ряда металлов образовывать с карбоновыми кислотами (в первую очередь с уксусной кислотой) многоядерные соединения, только еще

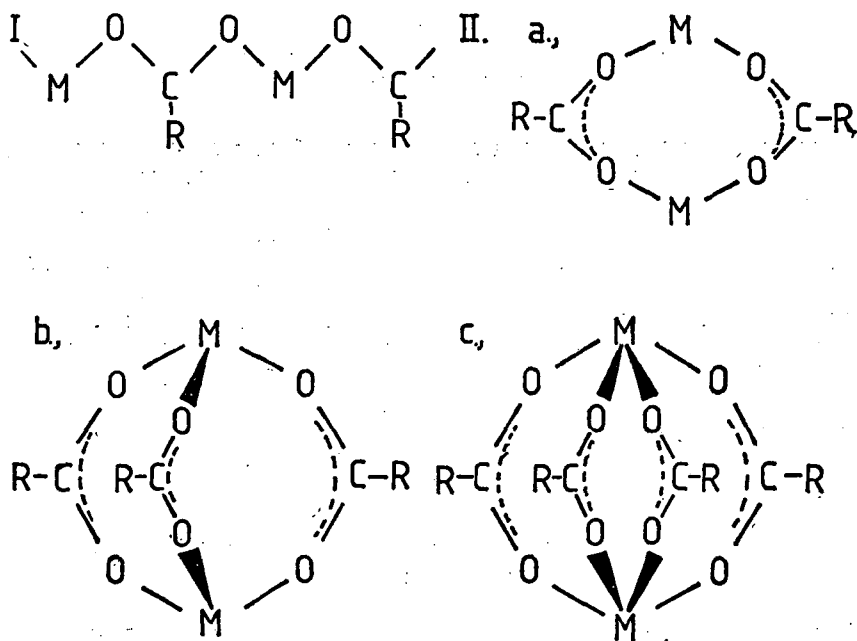


Fig. 4. Полимерные (I) и олигомерные (II) структуры карбоксилатов металлов с двойными (a), тройными (b) и четверными (c) карбоксилатными мостиками между каждой парой атомов металла, согласно [3].

дальше усложняет вопрос установления связи структуры и *IR* спектров КМ. Среди многоядерных ацетатов впервые была доказана структура $Be_4O(ac)_6$ (см. Fig. 5), которая позже была уточнена и другими исследователями [62, 63]. Аналогичную, представленной на Fig. 5, структуру имеет и оксиацетат цинка ($Zn_4O(ac)_6$) [55, 64].

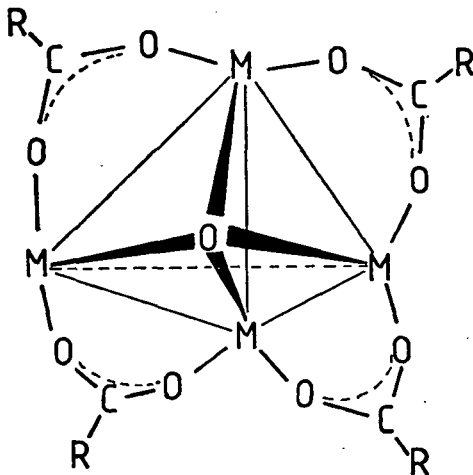


Fig. 5. Строение оксиацетата бериллия (на рисунке показаны только четыре из шести карбоксилатных групп).

В последнее время появляется все больше работ, в которых авторы докладывают о сложной многоядерной структуре ацетатов металлов: кобальта [65], свинца [66], родия [45, 67], магния [68] и т. п. Более того, *Johnson, Cannon* и *Powell* [69] недавно сообщили данные по спектрам многоядерных карбоксилатных оксо-комплексов со смешанными металлами и с металлами, находящимися в разных валентных состояниях. Полученные нами [9] экспериментальные данные показали, что в карбоксилатах кобальта(II) и никеля(II) для некоторых типов органических радикалов, возможно одновременное присутствие разных форм симметрии в их структуре. Вполне естественно, что столь большое разнообразие возможных составов и структур различных карбоксилатов разных металлов, весьма затрудняет теоретически обоснованную интерпретацию экспериментально получаемых спектральных данных.

Влияние величины валентного угла O—C—O на колебательные спектры карбоксилатов металлов

Григорьев [30] впервые подчеркнул очень важную, ранее почти не принимаемую во внимание, деталь особенности структуры КМ, а именно: влияние величины угла O^1-C-O^2 на спектральные характеристики этих соединений. На основании расчета, проведенного для трехмассовой модели, им

было показано, что сравнительно небольшое изменение угла O^1-C-O^2 ($\pm 5^\circ$) приводит к весьма существенным изменениям частот $\nu_{as}CO_2^- \pm 25 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_s CO_2^- \mp 18 \text{ cm}^{-1}$ и $\beta_s CO_2^- \mp 24 \text{ cm}^{-1}$. Это обстоятельство, по мнению автора, заставляет с большой осторожностью подходить к анализу смещений в спектрах КМ. Одновременно это приводит к мысли о необходимости использовать при анализе спектров ряд других частот нормальных колебаний, помимо валентных колебаний $C-O$. Немало данных указывает на важность использования частоты $\beta_s CO_2^-$, которая очень чувствительна к изменению величины угла O^1-C-O^2 , но мало зависит от величины силовой постоянной $fC-O$. В ацетатных соединениях следует также принимать во внимание частоты валентных колебаний связей $C-S$ и $C-N$. На направлениях и величинах сдвига этих частот должны, по-видимому, меньше сказываться пространственные затруднения, влияющие непосредственно на КГ и величину угла O^1-C-O^2 .

Bellamy [19] отмечал, что эффекты взаимосвязи колебаний и изменения валентных углов в КМ вполне могут привести к смещениям спектральных полос в противоположных направлениях, по сравнению с ожидаемыми, и иногда они могут превалировать над смещениями, возникающими в результате изменений в энергиях связей. Таким образом, становится ясным положение, что на основании одних только смещений νCO_2^- нельзя прийти к достаточно обоснованным заключениям относительно структуры, природы связей или способов комплексообразования в КМ.

Заключение

Надо еще сказать, что отмечаемая в работе [4] необходимость одновременного рассмотрения рентгеноструктурных и *IR* спектроскопических данных какого-либо КМ, не всегда приводит к ожидаемым однозначным результатам. Причиной этого может быть то обстоятельство, что не только состав, но и структура КМ в значительной мере может зависеть от способа синтеза и методов подготовки к испытаниям исследуемых образцов. То есть, другими словами, только в случае полной идентичности подготовки и экспериментальных условий имеются законные основания для сопоставления результатов разных источников. Характерным примером могут служить опубликованные данные относительно структуры дигидрата ацетата лития ($Li(ac) \cdot 2H_2O$) и противоречивые выводы сделанные на их основании. Так в работе [49] приводятся следующие рентгеноструктурные данные: $C-O^1$ 122 *pm*, $C-O^2$ 133 *pm*, $Li-O^2$ 227 *pm* и угол O^1-C-O^2 равный $119^\circ 24'$. На основании этих данных многие авторы, следуя за обобщениями сделанными в монографиях [19, 48], принимают структуру дигидрата ацетата лития, как обладающей типично несимметричной КГ (*Fig. 2*, форма (6)). Вследствие этого КМ, имеющие в *IR* спектрах аналогичные значения νCO_2^- как у ацетата лития, отнесены к соединениям обладающим структурой (6). С другой стороны в работе [70] сообщены следующие рентгеноструктурные данные для дигидрата ацетата лития: $C-O^1$ 124,5 *pm*, $C-O^2$ 124,5 *pm*, $Li-O^1$ 189,5 *pm*, $Li-O^2$ 189,5 *pm* и угол O^1-C-O^2 равный $125,7^\circ$. В одной из последних обзоров [4], следовательно, спектральные свойства, аналогичные ацетату лития [71], принимают характерным для симметричной мостиковой структуры (*Fig. 2*, форма (8))

КМ. Расхождения, как в рентгеноструктурных, так и ИР данных, следовательно, столь значительны, что речь не может идти об экспериментальных ошибках, а можно только предположить отсутствие идентичности исследованных соединений у разных авторов, что, по-видимому, является одной из важнейших причин в разногласиях экспериментальных данных опубликованных в литературе.

Литература

- [1] *Mehrota, R. C., R. Bohra: Metal Carboxylates, Acad. Press, London, 1983.*
- [2] *Nakamoto, K., P. J. McCarthy: Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, J. Wiley INC, 1968.*
- [3] *Порай-Кошш, М. А.: Ж. структ. хим., 21, № 3, 146 (1980).*
- [4] *Deacon, G. B., R. J. Phillips: Coord. Chem. Rev., 33, 227 (1980).*
- [5] *Andor, J. A., J. Kiss: Acta Phys. Chem. Szeged, 21, 143 (1975).*
- [6] *Andor, J. A., Z. Kiss, J. Balázs: Acta Phys. Chem. Szeged, 22, 117 (1976).*
- [7] *Andor, J., Balázs, J., Kiss, Z., Rybárik, I.: Kolorisztikai Ért. 19, 350 (1977).*
- [8] *Andor, J. A., I. Dreveni; G. A. Chirova: Acta Phys. Chem. Szeged, 26, 93 (1980).*
- [9] *Berkesi, O., I. Dreveni, J. A. Andor: XXII International Conference on Coord. Chem., vol. 1, Budapest, 1982. p. 296.*
- [10] *Skrylev, L. D., L. A. Shinkova, I. I. Seifullina, J. A. Andor: Acta Phys. Chem. Szeged, 28, 245 (1982).*
- [11] *Andor, J. A., I. Dreveni, O. Berkesi, L. D. Skrylev: Acta Phys. Chem. Szeged, 28, 253 (1982).*
- [12] *Berkesi, O., J. A. Andor: Acta Phys. Chem. Szeged, 29, 79 (1983).*
- [13] *Dreveni, I., O. Berkesi, J. A. Andor: Acta Phys. Chem. Szeged, 29, 211 (1983).*
- [14] *Patai, S. (Edit.) The chemistry of Carboxylic Acids and Esters, J. Wiley, London, 1969.*
- [15] *Сыркин, Я. К.: Успехи хим., 28, 903 (1959).*
- [16] *Szántay, Cs.: Elméleti szerves kémia (Теоретическая органическая химия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1983.*
- [17] *Gore, R. C., R. B. Barnes, E. Petersen: Analyt. Chem. 21, 382 (1949).*
- [18] *Spinner, E.: J. Chem. Soc., 1964, 4217.*
- [19] *Беллами, Л.: Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», Москва, 1971.*
- [20] *Edsall, J. T.: J. Chem. Phys., 5, 508 (1937).*
- [21] *Davides, M. M., G. B. V. M. Sutherland: J. Chem. Phys. 6, 755 (1938).*
- [22] *Lecomte, J.: J. Comp't rend', 208, 1401 (1939).*
- [23] *Duval, C., J. Lecomte, F. Douville: Bull. soc. chim., 9, 263 (1942).*
- [24] *Lecomte, J., R. Freymann: Cahiers phys., 17, 1 (1943).*
- [25] *Jones, L. H., E. McLaren: J. Chem. Phys., 22, 1796 (1954).*
- [26] *Wilmshurst, K. J.: J. Chem. Phys., 23, 2463 (1955).*
- [27] *Ito, K., H. J. Bernstein: Can. J. Chem., 34, 170 (1956).*
- [28] *Nakamura, K.: J. Chem. Soc. Jpn., 79, 1411 (1958).*
- [29] *Zachariasen, W. H.: J. Am. Chem. Soc., 62, 1011 (1940).*
- [30] *Григорьев, А. И.: Ж. неорг. хим., 8, 802 (1963).*
- [31] *Bellamy, L. J.: Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Steinkoff, Darmstadt, 1955.*
- [32] *Накамото, К.: Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений, «Мир», Москва, 1966.*
- [33] *Holly, S., Sohár, P.: Infravörös spektroszkópia (Инфракрасная спектроскопия), Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1968.*
- [34] *Vratny, F., C. N. R. Rao, M. Dilling: Analyt. Chem., 33, 1455 (1961).*
- [35] *Duval, C., J. Lecomte, F. Douville: Ann. Phys, 17, 5 (1942).*
- [36] *Douville, F., C. Duval, J. Lecomte: Bull. soc. chim., 9, 548 (1942).*
- [37] *Duval, C., H. Gerding, J. Lecomte: Rec. Trav. Chim., 69, 391 (1950).*
- [38] *Theimer, R., O. Theimer: Monatshefte Chem., 81, 313 (1950).*
- [39] *Kagarise, R. E.: J. Phys. Chem. 59, 271 (1955).*
- [40] *Ellis, B.; H. Pyszora: Nature, 181, 181 (1958).*
- [41] *Григорьев, А. И., В. Н. Максимов: Ж. неорг. хим., 9, 1060 (1964).*
- [42] *Масленников, И. С.: Ж. физ. хим., 44, 2509 (1970).*

- [43] *Inomata, T., T. Moriwaki*: Bull. Chem. Soc. Jpn., **46**, 1148 (1973).
[44] *Нейланд, О. Я., Г. Я. Ваназ*: Успехи хим., **28**, 436 (1959).
[45] *Boyar, E. B., S. D. Robioson*: Coord. Chem. Rev, **50**, 109 (1983).
[46] *Baraldi, P., G. Fabri*: Spectrochim. Acta, **37 A**, 89 (1981).
[47] *Donaldson, J. D., J. F. Knifton, S. D. Ross*: Spectrochim. Acta, **21**, 285 (1965).
[48] *Nakamoto, K.*: Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, J. Wiley INC. 1963.
[49] *Amirthalingam, V., V. M. Padmanabham*: Acta Cryst., **11**, 896 (1958).
[50] *Niekerk, J. N., F. R. L. Schoening, J. H. Talbot*: Acta Cryst., **6**, 720 (1953).
[51] *Zachariasen, W. H., H. A. Plettinger*: Acta Cryst., **12**, 526 (1959).
[52] *Niekerk, J. N., F. R. L. Schoening, J. F. Wet*: Acta Cryst., **6**, 501 (1953).
[53] *Niekerk, J. N., F. R. L. Schoening*: Acta Cryst., **6**, 227 (1953).
[54] *Bragg, W. H., G. T. Morgan*: Proc. Roy. Soc. London, **A 104**, 437 (1923).
[55] *Koyma, H., Y. Saito*: Bull. Chem. Soc. Jpn., **27**, 112 (1954).
[56] *Nakamoto, K., J. Fujita, S. Tanaka, M. Kobayashi*: J. Am. Chem. Soc., **79**, 4904 (1957).
[57] *Busch, D. H., J. C. Bailer*: J. Am. Chem. Soc., **78**, 716 (1956).
[58] *Morris, M. L., D. H. Busch*: J. Am. Chem. Soc., **78**, 5178 (1956).
[59] *Kirschner, S.*: J. Am. Chem. Soc., **78**, 2372 (1956).
[60] *Sawyer, D. T.*: Ann. N. Y. Acad. Sci., **88**, 307 (1960).
[61] *Sawyer, D. T., P. J. Paulsen*: J. Am. Chem. Soc., **80**, 1597 (1958).
[62] *Tulinsky, A., C. R. Worthington, E. Pignataro*: Acta Cryst., **12**, 623 (1959).
[63] *Hall, J. T., P. K. Hansma*: Surface Sci., **77**, 61 (1978).
[64] *Johnson, M. K., D. B. Powell, R. D. Cannon*: Spectrochim. Acta, **38 A**, 125 (1982).
[65] *Ziolkowski, J. J., W. K. Rybak*: Bull. Acad. Sci., Ser. Sci. Chim., **22**, 895 (1974).
[66] *Harrison, P. G., A. T. Steel*: J. Organomet. Chem., **239**, 105 (1982).
[67] *Мазо Г. Я., И. Б. Барановский, Р. Н. Шелоков*: Ж. неорг. хим., **24**, 3330 (1979).
[68] *Григорьев, А. И., Н. В. Донченко. Ю. С. Некрасов*: Ж. неорг. хим., **28**, 1355 (1983).
[69] *Johnson, M. K., R. D. Cannon, D. B. Powell*: Spectrochim. Acta, **38 A**, 307 (1982).
[70] *Galigne, J. L., M. Mouvet, J. Falgueirettes*: Acta Cryst., **B 26**, 368 (1970).
[71] *Cadene, M., A. M. Vergnoux*: Spectrochim Acta, **A 28**, 1663 (1972).

RELATIONSHIP BETWEEN THE STRUCTURE AND THE
VIBRATIONAL SPECTRA OF METAL CARBOXYLATES, I.
REVIEW OF FUNDAMENTAL PROBLEMS

J. A. Andor, I. Dreveni and O. Berkesi

Structural characteristics of the carboxylate group and different metal carboxylates are discussed. Earlier experimental data and interpretations on the relations between the structure and the vibrational spectra were reviewed and commented.

A kiadásért felelős: Dr. Bartók Mihály
1985

A kézirat nyomdába érkezett 1985. márc. 15. Megjelenés 1986. január

Példányszám: 450. Ábrák száma: 49. Terjedelem: 8,05 (A/5) lv

85-944 — Szegedi Nyomda — F. v.: Dobó József igazgató

Information for Contributors

1. Manuscripts should be submitted to Prof. Pál Fejes, Institute of Applied Chemistry, József Attila University, Szeged, Rerrich tér 1, Hungary, H-6720.
2. The manuscripts must not exceed in any case 32 pages (Figures, legends, Tables and Summary included). Manuscripts should be submitted in duplicate.
3. The format of the text: A/4, double spaced, 25 lines per page and 50 characters per line. Title: all capital characters; underlined twice. Subtitle(s) should be written in new line(s) in normal writing, underlined also twice, first characters: capital. (See the following example).

STEREOCHEMICAL STUDIES

Studies on Cyclic-2-Hydroxycarboxylic Acids

By

PÁL KISS

Research Institute for Industrial Chemistry, Budapest
(Received.....)

4. After these comes the summary, which is followed by the text proper. If the parts of the paper are separated by secondary titles like: Introduction. Experimental etc., the following rule holds: secondary titles of equal rank are to be written in new lines, the first word with capital letter, otherwise running text underlined once.

Example:

Introduction

Experimental part

5. The names of the authors in the running text are written in capital letters. Exceptions are the names in connection with scientific instruments, etc. where only the first letter should be capital.
6. Citations in the text with reference to selected literature at the end of the paper are to be made with squared brackets, like: [5], [4, 9], [4—9].
7. To make printing easier, mathematical formulas are to be simplified as much as possible. Reference to mathematical equations is made by numbers in parenthesis, like: (16).
8. Tables should be typed on separate pages. Please supply numbers and titles for all tables (Numbering occurs with Roman numerals: Table I).

Throughout the whole text the IUPAC nomenclature should be used.

Insert of Tables in the text will be indicated at the appropriate place of the margin, like this:

Table I.

9. Figures must be drawn clearly with Chinese ink on oily drawing paper, the thickness of lines as well as size of letters and symbols should be selected with care, the minimum size is nearly 0.3 cm.

The maximum width of Figures is 24 cm, however, Figures of width equal or less than 12 cm are preferred.

Please, use upright on the Figures.

In the case of real numbers points are used instead of commas.

The place of Figures in the text is indicated on the margin like this: Figure 13.

Please supply legends for all figures and compile these on separate sheets. Indicate only the number of the Figures in the original drawing, for this purpose use blue pencil.

10. Literature will be given under the heading References, like this: (on a separate sheet at the end of the manuscript).

[1] Allinger, N. L., M. T. Tribble: J. Phys. Chem. 33, 1565 (1976).

[2] Abraham, J. K., H. S. Hoover: Principles of Competitive Oxidation. Mc Graw-Hill, New York, 1977, p. 133.

INDEX

| | |
|--|-----|
| <i>M. G. Benedict and I. Gyémánt</i> : On the Interaction of an Ultrashort Light Pulse with a Thin Resonant Medium II. | 695 |
| <i>C. Malinowska-Adamska</i> : Self-consistent Calculations of the Isothermal Elastic Constants of the Anharmonic Rare-Gas Crystals | 699 |
| <i>É. Farkas, M. Hilbert, I. Ketskeméty and L. Gáti</i> : Fluorescence Properties of Bichromophic Laser Dyes | 711 |
| <i>J. Császár, J. Morvay and O. Herczeg</i> : Study of 5-NO ₂ -2-Furaldehyde Derivatives, II. Preparation, Spectra and Antibacterial Activities of Schiff Bases with Sulphonamides .. | 717 |
| <i>J. Császár</i> : Study of 5-NO ₂ -2-Furaldehyde Derivatives, IV. Schiff Bases with Pyridines and Nitroanilines | 723 |
| <i>J. Császár and N. M. Bizony</i> : Spectroscopic Study of Secondary Amines and their Copper(II) Complexes | 729 |
| <i>P. Nagy and R. Herzfeld</i> : Determination of Lewis Acidity and Basicity Parameters (E_T^N and B_{KT}) in Ethanol, Cyclohexane and Ethanol-Benzene Mixtures | 735 |
| <i>D. L. Rakhmankulov, S. S. Zlotskii, E. V. Pastushenko, L. Z. Rólnik, R. A. Karakhanov, M. Bartók and A. Molnár</i> : Liquid-Phase Homolytic Halogenation of Acetals and Orthoesters. (in Russian) | 743 |
| <i>K. Varga, J. Halász, K. Hernádi and P. Fejes</i> : An Investigation of the Oxidative Dehydrogenation of <i>n</i> -Butenes over Mixed Tin-Antimony Oxides | 759 |
| <i>J. A. Andor, I. Dréveni and O. Berkesi</i> : Relationship between the Structure and the Vibrational Spectra of Metal Carboxylates, I. Review of Fundamental Problems. (in Russian) | 771 |

