

HORVÁTH GÁBOR

Furil-ketoxim izomórok
elektromegvezetési szinkrópeiről

Doktori értekezés

Szeged, 1968.



Diss. B 214



B E V E Z E T Ő S

Az ultraibolya abszorpciós spektroszkópia jelentős szerepet játszik a molekulaszervezetkutatásban. Egyik ilyen terület a geometriai izomeria tanulmányozása, ugyanis az ultraibolya szinképek segítségével gyakran sikerrel végezhető el a térszerkezet igazolása.

Munkám célja az ultraibolya abszorpciós spektroszkópia eddig elért eredményeinek áttekintése a geometriai izomerek térszerkezetének vizsgálata során, a ezen túlmenően a vitatott furil-ketoxim izomér vegyületek abszorpciós szinképeinek értelmezése, valamint a térszerkezet eldöntése.

A szakirodalomban a furil-ketoxim izomerek térszerkezetét kétféle elmélettel értelmezték a szinképek alapján. Mivel a két elmélet egymásnak ellentmond, ezért szükségesnek tartottam, hogy olyan furil-ketoxim izomér származékok vizsgálatával kiábróljam még a kérdést eldönteni, egyrészt amelyek konformációja feltételezhetően a fenti molekulákkal azonos /acetát származékok/, másrészt olyan származékokkal, ahol várható, hogy a nagy térkitöltésű, elektronszívó szubsztituens következtében a konformáció kialakulása módosul /benzoid származékok/.

A vitatott kérdést -- lehetőségeim miatt -- csupán az ultraibolya szinképek segítségével kiábróltem még tisztázni.

SZÍNVEZES MOLEKULÁK FÉNYELNYELÉSE.

1. Általános megjegyzések.

Már a múlt század közepén tájékozódott a szín és szerkezet közötti összefüggést. C. Groebe és C. Liebermannak tulajdonítják azon megállapítást, hogy a szín általában csak azon szénvegyületekre korlátozódik, amelyek leg-
alább három többszörös kötést tartalmaznak. Tehát megállapították, hogy a szín a telítetlenséggel függ össze. Ebből a megállapításból fejlődtek ki a klasszikus színelméletek, mégpedig G.H. Witt kromofor elmélete /1/ és H.E. Armstrong kinonoid-elmélete /2/.

Komoly fejlődés azonban csak akkor indulhatott meg, amikor a fényabszorpciót kvantitatíve tudták mérni, valamint Maxwell elektromágneses fényelmélete alapján megállapították, hogy a fényabszorpció folyamata a látható és az ultravibolya tartományban az elektronok mozgásával ill. oszcillációjával hozható kapcsolatba.

Kísérleti ismereteink alapján a fényelnyelést a következőképpen értelmezzük.

Ha egy molekula fényt nyel el, energiája pillanatszerűen megnő a fényhullám ill. fénykvantum /foton/ értékének megfelelő mennyiséggel. A foton energiája:

$$E = h\nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

E értéke 800 kcal/mol - 14 kcal/mol közé esik a távoli ultravibolyától a közeli infravörös tartományig.

Abszorpció csak akkor jöhet létre, ha a foton energiája megfelel a molekula két lehetséges energiaszintje közti energiakülönbségnek és az energianövekedés magasabb elektron-, rezgési vagy forgási nivóra vagy ezek kombinációjára való átmenetet eredményez. Elektronugrási szintek általában legalább 30 kcal/molnál vannak, tehát a látható vagy ultraibolya területen történő abszorpció, elektrongerjesztést eredményez.

Nagy molekulánál a rezgési és rotációs átmenetek kombinációinak száma olyan nagy, hogy az abszorpciós vonalak elmosódnak és egy diffúz abszorpciós sávot észlelünk. Oldatszinkópéknál a kölcsönhatások folytán az előbbi jelenség még fokozódik.

A molekulákban számos atomcsoport található, amelyek függetlenül a molekula többi részétől, ún. illó /jellenző/ abszorpcióval rendelkeznek. Ezeket a csoportokat kromofor csoportoknak nevezzük.

Adott hullámhossznál az elnyelési sávok intenzitását a mol. ext. koefficiens mérésével határozzuk meg.

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{1}{c \cdot d} \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\lambda}$$

c = koncentráció /g.mol/liter/

d = rétegvastagság /cm/

I_0 , I a be és kilépő fényintenzitás

Ábrázolva ϵ -t /vagy más abszorpciós koefficiens/ a hullámhossz /vagy frekvencia / függvényében, kapjuk az anyag abszorpciós szinkópét.

Míg az abszorbeált fény hullámhosszát az átmeneti energia, addig az abszorpció koeficiensét az átmeneti valószínűség határozza meg. Így tehát a szinkóp legjellemzőbb pontjai λ_{max} és ϵ_{max} értékei. Braude /3/ szerint az átmeneti valószínűséget közelítő pontossággal számítással is el lehet dönteni, ϵ_{max} és a kronefer területre ismeretében.

Azon kvantumátmenetektől, melyek a kiválasztási szabályok értelmében lehetségesek, "megengedettek", az ϵ_{max} értékei 10^4 - 10^5 nagyságrendűek. A fény elektromágneses elméletének megfelelően a kölcsönhatás valószínűsége a molekula polarizációtól és az eredő átmeneti momentum nagyságától függ. Ha az utóbbi nagyon kicsi, az elektronátmenet "tiltott", és egy alacsony intenzitású sáv jön létre, amelyek ϵ_{max} értékei 10^3 nagyságrendűek.

2. Abszorpció a távoli ultraióbolyban.

Ezr relative kevés adat áll rendelkezésünkre, kétségtelen, hogy minden szerves vegyületnek intenzív elnyelése van ezen a területen. /4/

A telített szénhidrogének ultraióbolya abszorpciója 140 mμ alatt van és az u.n. σ -elektronok átmenetéből ered. Az abszorpció úgy fogható fel, mint a σ -elektronpár részleges átvitele az egyik kötéset alkotó atomhoz, vagy olyan állapothoz, amelyben a σ -elektronfelhő elmozlása szimmetrikusból aszimmetrikus formába ment át. Az ilyen szinkópeket "Charge transfer spectra"-nak nevezik és az átmeneteket $H \rightarrow V$ átmenetként

jelölük /6/, vagy Platt jelölése szerint $\sigma \rightarrow \sigma^*$ átmenetnek.

A szerves vegyületek többsége "nem kötő" elektronokat is tartalmaz, amelyek kevésbé erősen vannak "fogvatartva" mint a kötő elektronok és $n \rightarrow \sigma$ átmenetet hoznak létre, $n \rightarrow \sigma^*$.

3. Abszorpció a közeli ultraibolya és a látható szinképterületen.

A többszörös kötést tartalmazó rendszereknél az $n \rightarrow v$ átmenet az ultraibolya és látható szinképterületen jelenik meg. Ezt az $n \rightarrow v$ átmenetet $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetként is jelölik.

A konjugációnak igen nagy hatása van a molekulák fényabszorpciós tulajdonságaira és rendszerint új sávok megjelenését eredményezi, melyek a konjugált rendszerre jellemzőek. Ezekből egyszerre több is megfigyelhető / $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenetek /.

Kötetlen elektronpárt tartalmazó atomoknak többszörös kötéshez való kapcsolódása növeli az elektronátmenetek lehetőségét és hosszuhullámú eltolást eredményez. Az átmenetek itt $n \rightarrow \sigma$ / $n \rightarrow \pi^*$ típusúak. /6/ /7/

4. A benzol fényelnyelése.

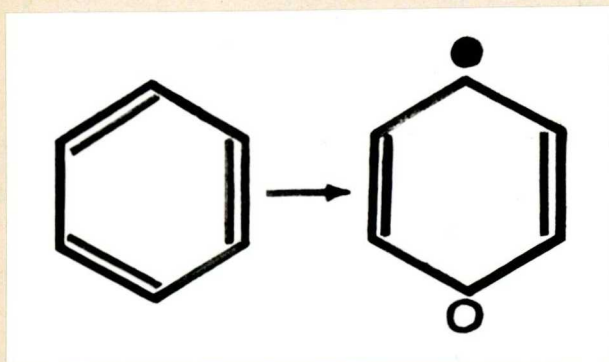
A benzol eltérő ultraibolya szinképtől az aromás karakter szabja meg, amit a szabályos hatszögű gyűrű konjugáció és a D_{6h} magas szimmetriájú síkbeli elrendeződés okoz. A 255 nm körül jelentkező sáv / $\epsilon = 215$ / és a 260 nm-nél észlelhető sáv / $\epsilon = 8000$ /

szimmetria tiltott, míg a 195 mμ-es sáv / $\epsilon = 45000$ / megengedett átmenetekhez rendelhető.

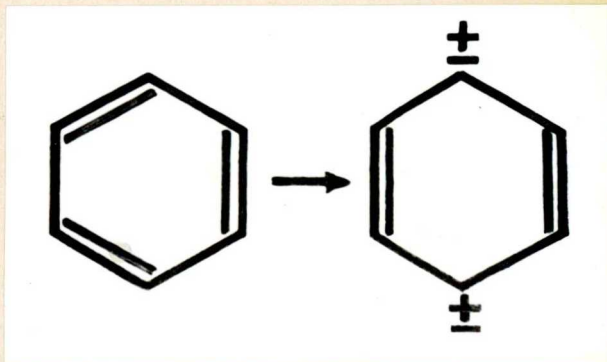
Számos kvantum-mechanikai számítást végeztek a célból, hogy a benzol energiad állapotait és az elektronátmeneteket a különböző módszerrel számított energiad állapotokhoz való hozzárendelést elvégezzék /8-14/.

A mai elképzelést a benzol fényelnyelődéséről számos publikáció alapján Kiss a következőképpen foglalja össze. /15/

A benzol 255 mμ-nál lévő sávrendszerre legjellemzőbb az aromás rendszerre. /A hexatriónnak -- mint a benzolnak megfelelő nyíltláncú vegyületnek -- százszoros intenzitású sávja van e területen./ Kvantummechanikai számítások szerint ezen benzol sáv a legalacsonyabb szingulát gerjesztett állapotba való átmenetnek felel meg. /9/ /10/. A normál állapothoz tartozó szimmetria jelölése A_{1g} , a gerjesztett állapoté B_{2u} /9/ /10/. Ezen kvantummechanikai megállapítást kísérletileg is igazolták sikeresen /11/. Az átmenet megközelítő ábrázolása homopoláris gerjesztett /Bower/ szerkesztettségével írtató le. /1.sz. ábra/.



1. sz. ábra.



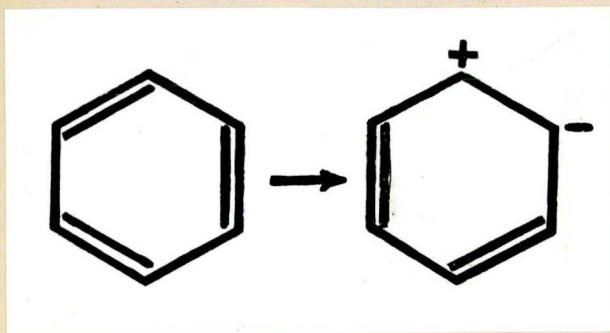
2. sz. ábra.

/● és ○ ellentétes spinű elektronokat jelöl./ Braude ezt a

adott B-advnak /benzoid típusú abszorpció/ nevezzük el /16/.

A 300 mμ-es advot főleg p-dipoláris szorkezetekkel lehet jelle-
mezni, megközelítőleg a következő ábra alapján /3.sz. ábra/.

Ezen átmenet jelölése $A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ és Braude E advnak /etilén típu-
sú abszorpció / nevezzük el /16/. A 185 mμ-nál lévő adv egy teljesen



3.sz. ábra.

polaris gerjesztett E_{1u} állapot-
ba való átmenetnek tulajdonítható.

$A_{1g} \rightarrow E_{1u}$ / 3.sz. ábra/.

Benzolgyűrűn történő szubsztitu-
ció esetén megváltozik a szimmetri-
kus töltésselazás, mivel elektron-
vonzó vagy taszító hatás következ-

tében a szubsztituens elektroneltolódást idéz elő a molekula
elektron rendszerében /17/ /18/ és így a tiltott átmenetek meg-
engedetté válhatnak. Ilyenkor nemcsak az intenzitás nő, hanem
hatékony hatás is tapasztalható.

5. A szubsztituensek hatásai a következők lehetnek:

a. Induktív hatás.

Az induktív hatás a kovalens kötés elektronjainak a kötés-
ben való egyenlőtlen elhelyezkedéséből ered, ami dipól jellegű
polarizációt hoz létre /19/. Az induktív hatás elektrosztatikus
természetű permanens polarizációs hatás, tehát nem polarizálha-
tóságon alapul. /20/ Jelölése I_g , ahol g a "static" szó rövidítése.

A hatás nagyságát a szubsztituens elektronegativitása határozza meg.

b. Mezomer hatás.

A többszörös kötéset vagy kötetlen p-elektronpárt tartalmazó szubsztituens konjugációra képes az aromás rendszer π -elektronjaival. A szubsztituensnek ezt a hatását mezomer hatásnak nevezik /20/ /21/, melynek következtében molekulán belüli elektron-eltolódás jön létre. A jelölésre mezomer hatóalakokat használnak. Ingold /20/ jelölése nyomán M hatás.

c. Hiperkonjugatív hatás.

Baker reakciókinetikai vizsgálatokkal igazolta, hogy egy telítetlen rendszerhez közvetlenül fűződő metilcsoport a molekula kémiai és fizikai sajátosságait olyan erősen befolyásolja, hogy azt induktív hatásnak nem lehet tulajdonítani /22/.

Hulliken ezt a jelenséget /Romick könyvében/ /23/ hiperkonjugációval magyarázza. Először is az szerint a telítetlen rendszerhez fűződő metil csoport kvázi hármas kötésként $/C \equiv H_3/$ viselkedik, és ez okozza az elektront taszító hatást. Tehát a $C \equiv H_3$ kötés formálisan konjugációban van a telítetlen rendszerrel.

6. Az oldószer hatás.

Egy elektronnak magasabb elektronállapotba való átmenetét igen sok tényező befolyásolhatja. Egyik legfontosabb tényező az oldószerhatás.

Kundt vizsgálatai alapján megállapította 1878-ban, hogy az oldószer törésmutatójának növelése az abszorpció sávát a

vörös feldolgozása. Később Brode számos vizsgálata alapján
nem talált egyértelmű összefüggést az oldódási megállapítással
és azt találta, hogy az oldószeráttörésként az abszorpciós gör-
be lefutásában a legkülönbözőbb változásokat okozhatja. /Ha az
oldódási maximum a vörös feldolgozásra, akkor batokromos,
ha a rövidebb hullámhosszak felé van eltolódás, akkor hypsochromos
hatásról beszélünk. Ha az oldódási együttható nő hyperchromos,
ha csökken, akkor hypochromos a hatás./

Az oldószerhatásnál a sok tényező közül az oldószer pola-
ritása és diszperziója a legfontosabb. Ha az oldószer nem poláris,
akkor a törésmutató lesz a jellemző, függetlenül a feloldott
anyag poláris vagy apoláris voltától. Ha az oldószer poláris,
akkor a dipólusmomentum lesz az oldószerhatásra jellemző. Az
oldószer dielektromos állandójának növekedésével az oldódási
sebesség a nagyobb frekvenciák felé tolódhat el. /84/ Az oldószer-
hatás általános típusait Kise /85/ összefoglaló munkájában ta-
lálhatjuk.

FURIL ÉS BENZOFURIL ESTERIN GEOMETRIAI ISZOMÉRIK ÉS SZAR-
MAZÉNAIK ULTRAIBOLYA ABSZORPCIÓS SPECTRUMVIZSGÁLATA ÉS
INTERPREZÁCIÓJA.

1. Általános megjegyzések.

a. Geometriai izoméria

Geometriai izomerek azok a vegyületek, amelyekben legalább

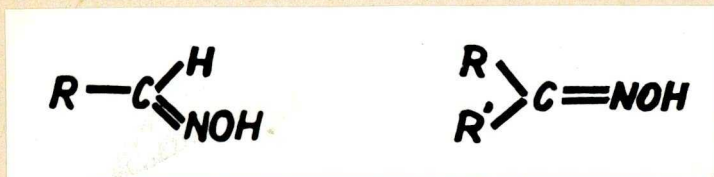
egy atomköztes merov valamilyen okból kifolyólag és ezáltal a kötéssel összekapcsolott két atom két szubsztituense egyidejűleg képest különböző térbeli helyzetben lehet: vagy közel helyezkedik el, ilyenkor cisz módosulatról beszélünk, vagy távol, ez a transz módosulat esete. /4. ábra/



4.sz. ábra.

b. A ketoximok nomenklatúrája.

Az oximok két típusa ismeretes: Aldoxim és ketoxim /5. ábra/. A C=N kötés kötés geometriai izomériára az ad lehetőséget, hogy a N-atom harmadik vegyértéke kétféle helyzetet vehet fel a kötések kötés irányához képest /6. ábra./



aldoxim

ketoxim

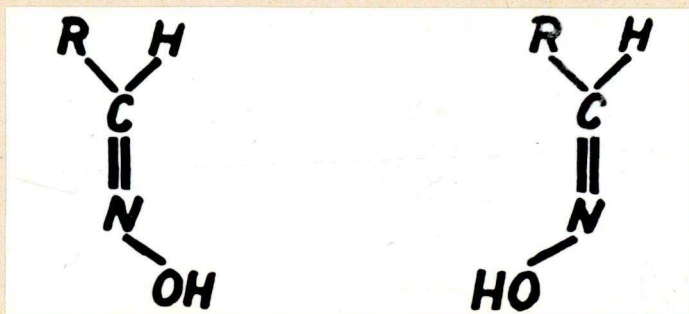
5.sz. ábra

A C=N kötés kötés a geometriai izomériánál a szin- és anti-izoméria fellépését okozza.

A szin megfelel a cisz-,

az anti a transz-konfigurációnak. A szin és anti megjelölést aldoximnál a H és OH viszonylagos térhelyzetére vonatkoztatják.

/6. ábra/



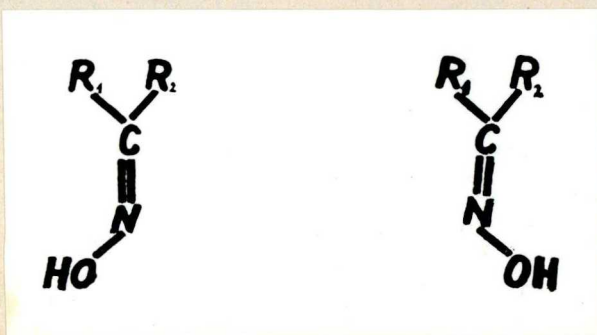
szin aldoxim

anti-aldoxim

6.sz. ábra

Ketoxinok szin és anti módosulatának elnevezése egy tör-
ténik, hogy bármelyik R gyűkhöz viszonyíthatjuk a hidroxil
helyzetét, csak a viszonyító csoport névével és térs helyzeté-
vel kell kezdenünk a nevet.

Pl. R_1, R_2 ketoxin exakt neve: /szin- R_1 /- R_2 ketoxin vagy
/anti- R_2 /- R_1 ketoxin. A második izomér neve ugyanígy: /anti- R_1 /- R_2
ketoxin, vagy /szin- R_2 /- R_1 ketoxin. /7. ábra/



/szin- R_1 /- R_2 ketoxin

/szin- R_2 /- R_1 ketoxin

/anti- R_2 /- R_1 ketoxin

/anti- R_1 /- R_2 ketoxin

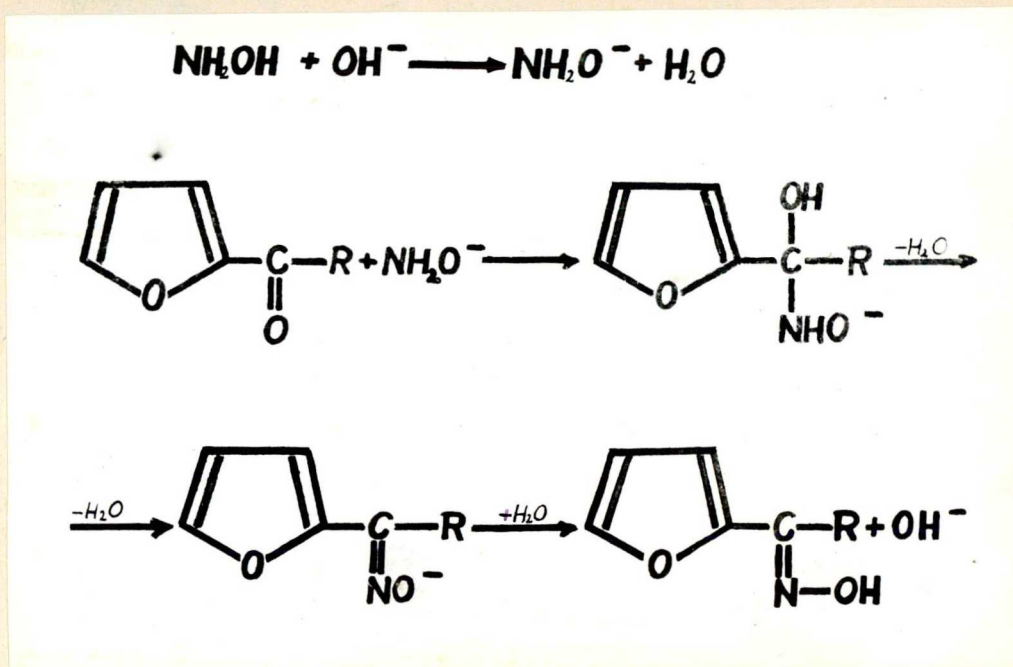
7.sz. ábra.

c. A ketoxinok előállítása és az izomérok
konfigurációjának kémiai meghatározása.

Az I. táblázatban felsorolt ketoxinok izomérjei közül az
irodalomban csak az egyik izomér volt ismeretes, csak közül né-
hány izomér előnyök bizonyult./20/

Az oximok készítéséhez először a szilárdos ketonokat kel-
lett előállítani az irodalom alapján, s ezekből a következő

lépcsőkkel lehetett /29/ /3. ábra/ oximokhoz jutni:



3. ábra.

A ketoxim-párokat a következő módszerekkel /30/ /31/ /32/ sikerült elkülöníteni:

- 1/ Egyes egyszerű ketoximokat, szin-anti izomerek keverékét sósavas éter hatására kvantitatív szin izomorrá lehetett hozni. Ez az átizomerizálódás mindig egyirányba ment végbe, és szin izomér keletkezéséhez vezetett.
- 2/ Furil-aril-ketoximoknál a Beckmann-féle átrendeződéssel sikerült az előállított oximok konfigurációját megállapítani.
- 3/ Az anti izomérokat frakcionált kristályosítással különítették el.

Ezen módszerekkel tehát egyértelműen, kétséget kizáróan sikerült a furil-ketoxim izomér párokat előállítani. Vizsgálataink szerint megfelelő körülmények között a szin izomérokat kvantitativo, egy lépésben anti izomérokká lehet átalakítani.

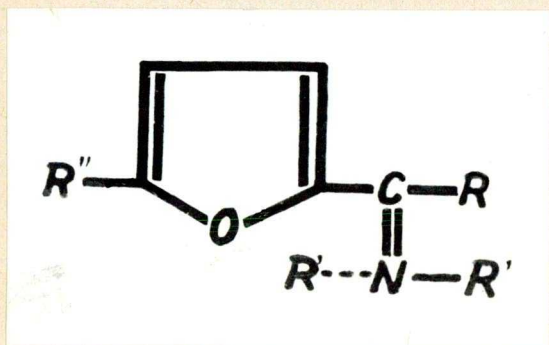
Ez lehetővé teszi, hogy ketoxin izomér elegyből tetszően szorint szűn ill. anti izomért állíthassunk elő, vagy egyiket a másikba átalkíthassuk. A mechanizmus tisztázása folyamatban van.

4. Az előállított ketoxinok szerkezete és fizikai jellemzője.

I. t á b l á z a t.

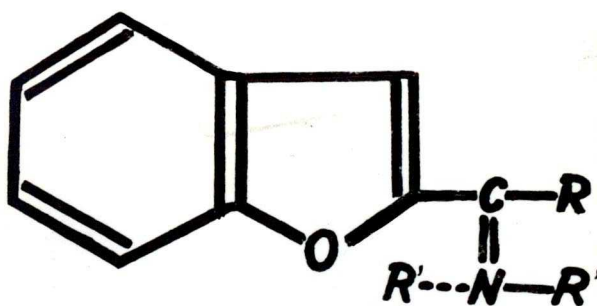
Ketoxin	Op. C°	acétát Op. C°	benzodt Op. C°
szűn-furil-2-metil anti-furil-2-metil	74 (I.) 104	75 (VII.) 96	84 (XIII.) 97-98
szűn furil-2-etil anti-furil-2-etil	77-78 (II.) 73	olaj (VIII.) 94	83 (XIV.) 93
szűn-3-ac-furil-2-metil anti-3-ac-furil-2-metil	109 (III.) 83	94 (IX.) 66	95 (XV.) 86
szűn-furil-2-fenil anti-furil-2-fenil	149 (IV.) 161	68 (X.) 109-110	99 (XVI.) 144
szűn-benzofuril-2-metil anti-benzofuril-2-metil	161 (V.) 154-155	77 (XI.) 96-96	90 (XVII.) 136-136.
szűn-benzofuril-2-fenil anti-benzofuril-2-fenil	148 (VI.) 156	81 (XII.) 146	120 (XVIII.) 152

Az izomerek csoportozata:



9.sz. ábra.

Furil ketoxim alapváz



10.sz. ábra.

Benzofuril ketoxim alapváz.

- | | | |
|----------------------|------------------|-----------|
| I. $R = CH_3$ | $R' = CH$ | $R'' = H$ |
| II. $R = C_2H_5$ | $R' = CH$ | $R'' = H$ |
| III. $R = R' = CH_3$ | $R'' = CH$ | |
| IV. $R = C_6H_5$ | $R' = OH$ | $R'' = H$ |
| VII. $R = CH_3$ | $R' = CH_2COO$ | $R'' = H$ |
| VIII. $R = C_6H_5$ | $R' = CH_2COO$ | $R'' = H$ |
| X. $R = C_6H_5$ | $R' = CH_2COO$ | $R'' = H$ |
| XIII. $R = CH_3$ | $R' = C_6H_5COO$ | $R'' = H$ |
| XIV. $R = C_6H_5$ | $R' = C_6H_5COO$ | $R'' = H$ |
| XV. $R = R'' = CH_3$ | $R' = C_6H_5COO$ | |
| XVI. $R = C_6H_5$ | $R' = C_6H_5COO$ | $R'' = H$ |
| IX. $R = R' = CH_3$ | $R'' = CH_2COO$ | |
| V. $R = CH_3$ | $R' = OH$ | |
| VI. $R = C_6H_5$ | $R' = OH$ | |
| XI. $R = CH_3$ | $R' = CH_2COO$ | |
| XII. $R = C_6H_5$ | $R' = CH_2COO$ | |
| XVII. $R = CH_3$ | $R' = C_6H_5COO$ | |
| XVIII. $R = C_6H_5$ | $R' = C_6H_5COO$ | |

c. Geometriaizomerek ultraibolya fénnyelnyelése.

Telített gyűrűs vegyületek geometriaizomériájának vizsgálatánál Trummer /23/ megállapította, hogy az egyeshető menti geometriaizomerek konfigurációjuk csak kedvező esetben

dönthető el az ultraibolya abszorpciós szinkóp alapján.

Egy vagy több kettőskötést tartalmazó vegyületek geometriai izomériájának vizsgálatánál az ultraibolya abszorpciós szinkópek alapján lényegesen jobb eredményt kapunk.

Henri és Errera /34/ a cisz-transz geometriai izomérok-ról megállapította, hogy a transz származék mindig jobban abszorbeál, mint a cisz származék. Bruylants, Castille /35/ és Ramart-lucas /36/ vizsgálatai nem minden esetben igazolták /34/ megállapításait. Később Braude /37/ állapítja meg Ramart-lucasra hivatkozva /38/, hogy a cisz-transz izomérok szinkópe inkább a sávmáxima intenzitásában mint annak helyzetében tér el egymástól. A transz származékok maximumának hullámhossza $\lambda_{\max}$ és a sávmáxima intenzitása $\epsilon_{\max}$ rendszerint nagyobb, de nem minden esetben.

A kivételes esetek elsősorban a szterikus gátlás fellépése miatt jelentkeznek. A szterikus gátlás ugyanis jelentősen módosítja az ultraibolya elnyelési szinkópet. Ezzel a kérdéssel már számos kutató foglalkozott, de itt csupán Kiss /39/ rendszeres és összefoglaló munkájára szeretnénk hivatkozni.

Hogy egyes esetekben a szterikus gátlás dönti el az elnyelés intenzitását, sőt néha a vegyületek stabilitását, ezt és munkatársai /40/ /41/ /42/ bizonyították be dibenzoilétilén és benzaleccotofenon, valamint diasztereomer izomérok szinkópeinél Láng és munkatársa /43/.

Trummer /44/ vizsgálatokat folytatott olyan izomérokban, melyeknél sem szterikus gátlás, sem elektrosztatikus kölcsön-

hatás nem vagy csak elenyésző mértékben léphet fel. A vizsgálatok során kiderült, hogy a transz izomereknek mindig nagyobb a fényelnyelése, mint a cisz izomereké.

Helmholtz és társai mucodiolból izomereknél /45/, valamint Dutouand és társai 8,4-hexadionol izomereknél /46/ hasonló eredményeket kapott.

A geometriai izomeria és az ultraibolya elnyelési szinkrópek közötti összefüggés a poliéneknél mondható legteljesebbnek. Elsősorban a karotinoidek cisz-transz izomerizációjának vizsgálatával kapcsolatosan mutatható fel kiváló eredmény. Ezen a téren először Gillam /47/ indított el spektroszkópiai vizsgálatokat, de az alapos és szisztematikus munkát Kochmeister és iskolája indította meg 1944-ben.

A ma elfogadott elméletek Kochmeister /48/ és Pauling /49/ /50/ vizsgálatain és megállapításain nyugszanak.

Számos kvantummechanikus /51-54/ elméletileg is tisztázta a konjugált rendszerek geometriája és elektron-spektruma közötti összefüggést, ennek ellenére az eddig elért eredményekből megállapítható, hogy egyedül az ultraibolya abszorpciós szinkrópek tanulmányozásával nem minden esetben dönthető el a geometriai izomerek szerkezete.

A furil és benzofuril ketoxim geometriai izomerek ultraibolya abszorpciós szinkrópei szolgáltatnak bizonyítékot arra vonatkozólag, hogy bizonyos esetekben, egyedül az ultraibolya szinkrópek alapján el lehet dönteni a geometriai izomerek konfigurációját.

A C=H kettőskötést tartalmazó vegyületek geometriai konfigurációjának meghatározására $\leftrightarrow$ ultraiibolya abszorpciós spektroszkópia alapján $\leftrightarrow$ csak szórványos kísérletek történtek. /86/ 27/. A különböző konfigurációjú oximok ultraiibolya abszorpciós szinkópokban jelentkező hatását rendszeresen nem tudták vizsgálni addig, amíg egy olyan homológ sorozatot nem állítottak elő, amelyeknél mindkét izomér rendelkezésre áll. Először Csakay György kandidatus állított elő ilyen izomérpár -sorozatot a furil és benzofuril ketoximok sorából /1. 13. oldal/.

B. Furil-ketoxim izomérek tanulmányozása

Mielőtt az általam vizsgált furil-ketoxim izomérek acotát és benzoté származékainak tárgyalását megkezdném, okvetlenül szükségesnek tartom a Trummer /86/ által vizsgált furil ketoximok /I-VI./ és alapvegyületeik szinkópvizsgálatának eredményeit részletesen ismertetni annál is inkább, mert ezen eredményekkel sikerül a további vizsgálatok egy részét értelmezni és egyben Trummer elképzeléseit igazolni.

A furánnak mint alapvegyületnek a szinkópe /1.sz. szinkóp-ábra/ a közeli ultraiibolyában alig mutat elnyelést, a maximuma 200 mμ-nál jelentkezik /86/ $\epsilon = 10\ 000$.

250 mμ-nál kis intenzitású rezgési szerkezettel átvett észlelhetünk $\epsilon = 1$, mely hasonlít a benzol 250 mμ-nál lévő

elnyelési sávjához. Ez a jelenség valószínűleg π -elektron-ciklusos vegyület szinkrótronban megtalálható, a π -elektron-sextett tiltott átmenetnek felel meg. Bosino és Manzoni-Ansidel /56/ a furán, tiofén és pirrol Raman spektrumának vizsgálata alapján megállapították, hogy míg a furán benzenoid típusú vegyületként, addig a furán származékokban a furángyűrű konjugált dióként viselkedik.

A furil-csoportról megállapították /57//58/, hogy konjugált rendszerben két konjugált etilén kettőskötéssel egyenértékű.

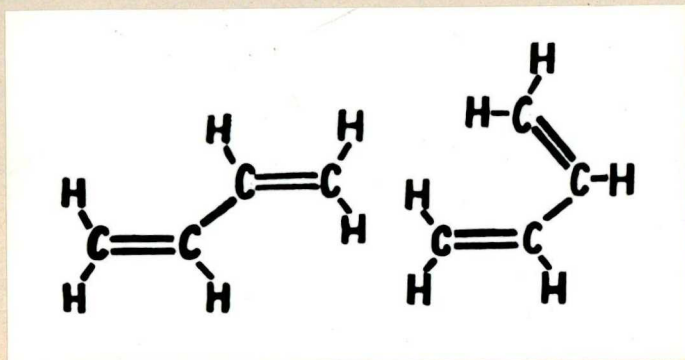
Trummer /56/ nagyrészt Braude /37/ összefoglaló cikke alapján mutatta ki, hogy három konjugált kettőskötést tartalmazó vegyületek elnyelési sávja 260-270 nm között van. Tehát a fentiek értelmében, ahol a furángyűrű egy kettőskötéssel konjugálódik, 265 nm körül kell az elnyelési maximumnak lenni. Ezt igazolja a furfurol, furil-etil keton, valamint a furfurol-oxim szinkróp /2.3. és 4. sz. szinkrópábra/.

Az elnyelési sávok intenzitásvizonyost tekintve /26/ megállapította, hogy az azonos számú kettőskötést tartalmazó, de tisztán etilén kettőskötésű vegyületek elnyelési sávja mindig nagyobb intenzitású, mint azoké a vegyületeké, amelyekben az etilén kettőskötések mellett karbonil vagy oxim kötések is részt vesznek a konjugációban. Az intenzitás a következő sorrendben esik: etilén > oxim > karbonil.

A továbbiakban az is meggyőzően nyert, hogy miért kisebb intenzitású az ugyanolyan konjugált rendszert tartalmazó furfurol, furil-alkil keton, /vagyis a gyűrűbe kényszerített kettőskötések/ az alifás szorbaldohid szinkrópéhoz képest. A meggyőző

zatot az öttagú heterociklusok kettőskötésének helyzete adja meg.

Mulliken /5/ elméleti alapon kimutatta, hogy a látszólag szabad rotációjú centrális egycskötéssel rendelkező butadiénben a kettőskötések egymáshoz viszonyított helyzete



s-transz

s-cisz

11.sz. ábra

tulajdonképpen s-transz elhelyezkedésű. /s = single bond./ /11.sz. ábra/

Az s-cisz, s-transz izomeria azzal magyarázható, hogy a mezonómia következtében a két kettőskötés egy síkban akar elhelyezkedni, s így a centrális egycskötés

növekvő válik, némi kettőskötésjellegot vesz fel.

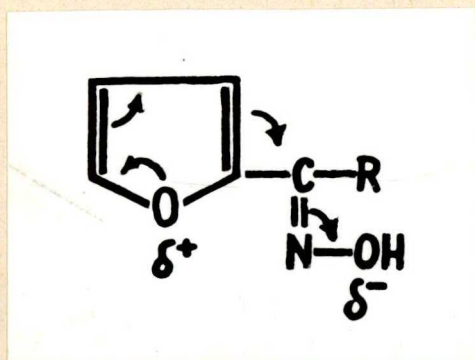
Mulliken ezt is kimutatta, hogy a konjugált kettőskötések gerjesztésének $H \rightarrow V_1$ átmeneténél akkor várható nagyobb intenzitás, ha a kettőskötések s-transz állásban vannak. /Szobahőmérsékleten a butadiénnek kb. 80 %-a s-transz állású/.

Az öttagú ciklikus diének $H \rightarrow V_1$ átmenetéhez tartozó sáv éppen ezért kisebb intenzitású, mivel a gyűrű a kettőskötéseket s-cisz helyzetbe kényszeríti.

A furil-alkil ketoximok szinkópában ν hacsak a furfural-oxim szinkópában ν /4-7.sz. szinkópára/ /11.sz. táblázat/ egyetlen erős ultrahibolya elnyelési sávot találunk, a 263-270 μ m közötti hullámhossz-tartományban. A szinkópok egybevetése alapján látható, hogy az aldehid-hidrogén alkil

gyökkel való kicserélése nem okoz a vegyület spektrumában batokron eltolódást, míg a dién lánc végén történő metil szubsztitúció /7.sz. szinképbre/ a szokásos batokron hatást idézi elő, hiperkonjugációs hatás révén.

Az abszorpciós sávok intenzitását befolyásoló tényezők /89//80/ közül az átmeneti momentum vizsgálata alapján várható, hogy az anti izomérnél nagyobb intenzitású sávot kapunk, mivel az átmeneti momentumot a gerjesztett állapotban lévő ellenkező előjelű paraciklis töltések egymástól való távolsága határozza meg. Az anti szimazimánál nagyobb az ellenkező töltések közepértéke, /egymástól való távolsága/, a így nagyobb az átmeneti momentuma és ezáltal az elnyelési maximuma is. /18.sz.dbra/



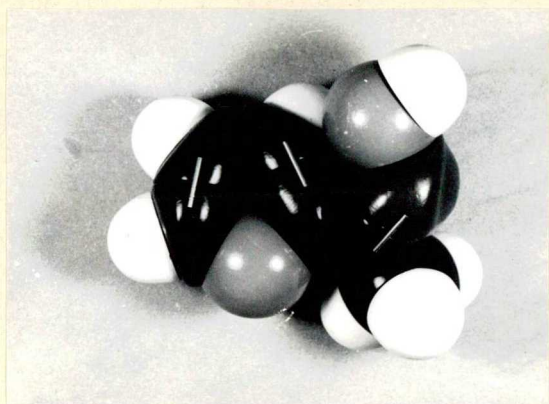
18.sz.dbra.

Ezt igazolja Kischmann és Williams /81/ által vizsgált izobutirofenon-oxim izomérok szinképe, valamint az oxim izomérok disszociációs együtt-
hatásának növekedése /82/.

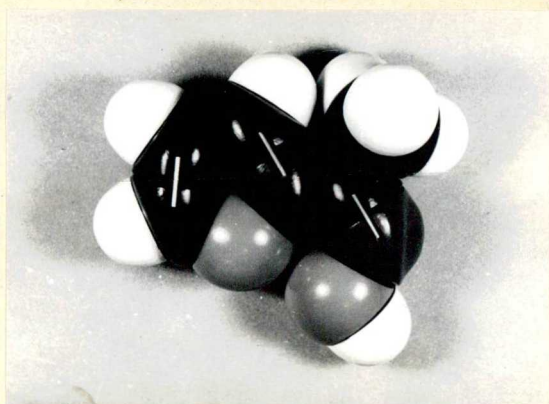
Ezenek ellenére a furfural-oxim és a furil-alkil-oxim szinképénél az anti izomérnél várható nagyobb elnyelési együtttható helyett /4-7.sz. szinképbre/ a szim izomérnél található nagyobb intenzitású elnyelés, jelleget az anti izomérok sávjai a hosszabb hullámhossznál jelentkezik. Ugyanazt tapasztalta Raffauf /83/ nitro-furfuraldoximnak és acotátjának szinkép-vizsgálatánál.

A Stuart-Briegleb modellek tanulmányozása során állapította meg Trummer /86/, hogy szterikus okok miatt a szim furil

isondmól csak s-transz állásu, míg az anti sztereomól a kettőskötések s-cisz ill. s-transz állásuak lehetnek /13, 14. sz. ábra/.



s-cisz



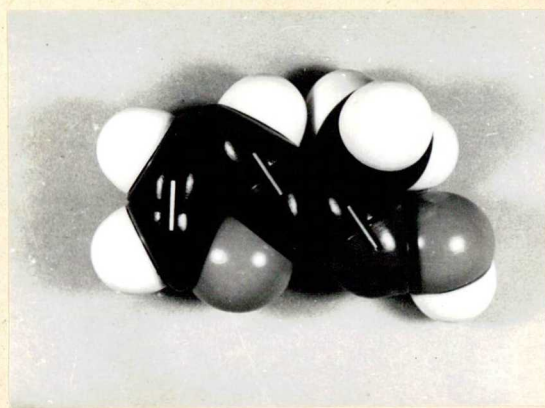
s-transz

szin

13.sz. ábra.



s-cisz



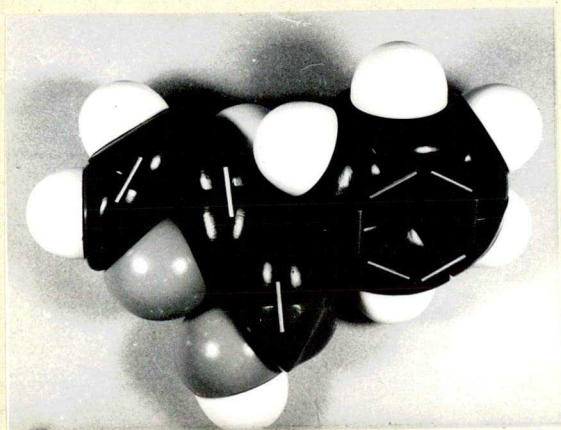
anti

s-transz

14.sz. ábra.

Emlékez /3/ már korábban tárgyalt elmélet alapján belátható, hogy az s-transz konfiguráció esetén nagyobb intenzitású olvadási várható, mint ahol az s-cisz és s-transz konfiguráció is fellelhető.

Ugyancsak Mulliken elméletével magyarázható a furil-8-fenil-ketoxim /IV/ szinkrópének azon tulajdonsága, hogy a vegyület mindkét elnyelési maximuma a szin izomértől intenzívebb. /11.sz. szinkrópábra./ Klóbb azonban először a két sáv létrejöttének a magyarázatát megadni. Ha a fenil-csoport konjugációban lenne a furil-C=N csoporttal, vagyis teljes konjugáció jelentkezne, abban az esetben 300-310 mμ között kellene a



15.sz. ábra.

maximumnak megjelenése. Sztereikus okokból ez a gerjesztés nem valósulhat meg /a két gyűrű nem tud egy síkban elhelyezkedni./15.sz. ábra/

Fenti okok miatt két sáv jelenik meg. A hosszabb hullámhosszúságú sáv a furil-C=N konjugált kromofor gerjesztésének felel

meg /"furoil sáv"/, míg a rövidebb hullámhosszúságú jelentkező sáv /230-240 mμ/ a Ph-C=N gerjesztésének felel meg /"benzoil sáv"/. Mindkét sávnál a szin izomér elnyelése nagyobb.

A sávok intenzitás-értéke a következőkkel magyarázható:

A hosszuhullámhosszúságú sáv a furil-alkil-ketoximoknál alkalmazott mennyiségekkel magyarázható, vagyis a szin izomér csak c-transz, míg az anti c-cisz és c-transz konfigurációja lehet. A "benzoil" sávnál talált intenzitás-értékeket viszont a következőkkel lehet magyarázni. A molekulák egy részében a C=N-csoport a fenil gyűrűvel van konjugációban, azaz koplendris.

Szűn izomér esetén a fenil-C=N konjugált kromofor elnyelési sávja lesz intenzívebb, mivel ekkor az anti-fenil izomér

fellépéséről van szó.

/16.sz. ábra./

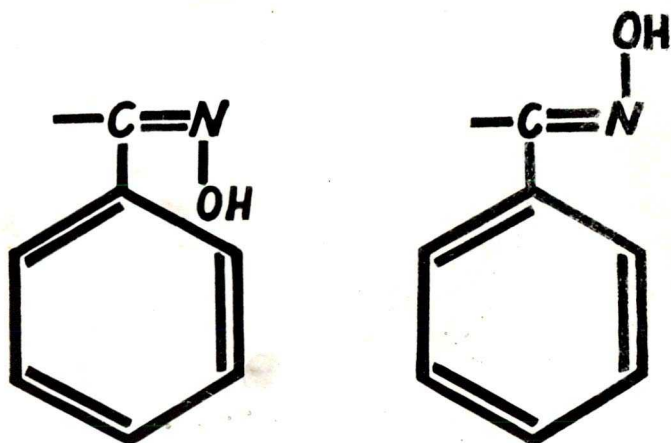
A benzofuril-etil és benzofuril-fenil /VI, VII/ ketoxin izomérok színképét Trummer a következőképpen értelmezte.

Az észlelt kettős sáv /9, 10 színképra/ közül a hosszabb hullámhossznál jelentkező, a teljes benzofuril-ketoxin konjugált rendszer gerjesztésének felel meg.

A rövidebb hullámhosszú sáv a két kettőskötést tartalmazó parciális kromofor gerjesztéséhez tartozik /17.sz. ábra/.

A két izomér hosszuhullámhosszú sávja között alig található különbség, mivel a konjugált rendszer túl nagy ahhoz, hogy az oxim hidroxil csoportjának térállása döntő befolyással legyen a gerjesztésre.

Az izomérok rövidhullámhosszú sávjánál már nagyobb a különbség, mivel itt csak két konjugált kettőskötés

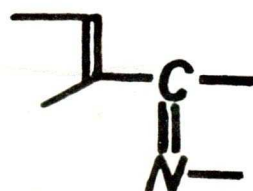


szűn

anti

ketoxin

16.sz. ábra.



17.sz. ábra.

gyarjósztása jelentősen. A szűn izomer nagyobb intenzitású sávmaximuma szintén a konjugált kötés kötés s-transz helyzetével magyarázható.

II. sz. táblázat.

K o t o x i m		λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
Furil-2-ne-	szűn	263	16 500	—	—
	anti	263	14 500		
Furil-2-etil-	szűn	263	15 400	—	—
	anti	266	13 900		
5-ne-furil-2-ne	szűn	272	19 600	—	—
	anti	273	15 300		
Furil-2-fenil-	szűn	270	14 300	233	12 100
	anti	272	12 250	240	10 300
benzofuril-2-ne-	szűn	285-288	21 000	234	10 300
	anti	285	21 000	236	8 500
benzofuril-2-fenil	szűn	295-310	20 100	234	12 300
	anti	295	21 000	236	11 000

Fel lehetne tételezni, hogy a szűn izomereknél az oximcsoport H-atomja és a fenil-gyűrű oxigén-atomja között intramolekuláris H-brid kötés alakulhat ki és ez kényszeríti a molekulát s-transz konformációba. Trummer /26/ krioszkópos módszerrel mutatta ki -- molekula-asszociáció mérése alapján -- hogy ezen

feltételezhető H-híd nem alakulhat ki.

Schay, Varsányi, Bullien /64/ /65/ a tárgyalt furil ketoxim izomerek RAMAN szinképvizsgálatát elvégezve arra a következtetésre jutottak, hogy a szlin izomérnél kialakulhat az s-cisz konformáció, ami egyben intramolekuláris H-híd keletkezésével is járhat /34.sz. ábra./.

Az ultraibolya szinképek ezen feltételezett konformációval nem értelmezhetők, éppen ezért szükségesnek tartottam, hogy további furil-ketoxim izomér származékok ultraibolya szinképvizsgálatával kísérleljem meg a kérdést tisztázni.

3. Furil-ketoxim acétátok tanulmányozása.

A furil és benzofuril-ketoxim acétátok /VII-XII/ szinképvizsgálatát ezért tartottam szükségesnek, mert ezen származékok szlin izomérjeinél a furil gyűrű oxigén-atomja nem alakíthat ki hidrogén-hídat a molekulán belül, így szinképjük segítségével eldönthető, hogy az s-transz konformáció valóban szterikus okok miatt alakul-e ki. Mivel ez nagyon valószínű és az acétát-csoport megjelenése nem okoz jelentős változást a molekulák elektron-rendszerében, így várható, hogy a szinképjük azonos lesz a furil ketoxim izomerek /I-VI/ szinképjével, ami ebben az esetben Trummer előzetéseit támasztaná alá.

A furil-alkil-kotoxim-acetátok /furil-2-mo-/ /VII/
/12.sz. ábra/ és 5-mo-furil-2-mo- /IX/ kotoxim-acetát.²

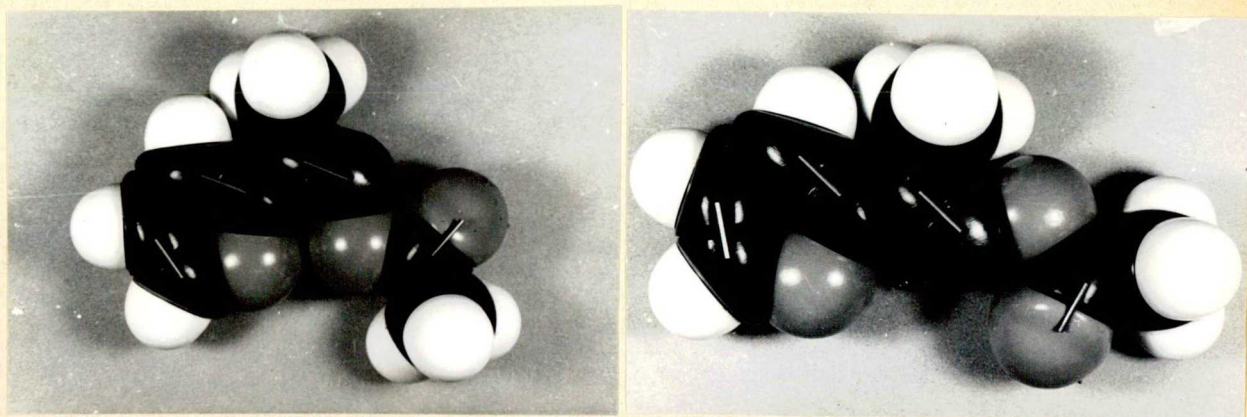
Alraibolya abszorpciós szinkrópeinek vizsgálata során meg-
állapítható, hogy lényeges eltérés nincs a I-III vegyületek
szinkrópéhoz képest. /11, 12.sz. szinkrópákra/ /III.sz. tábl-
ázat/.

III. táblázat.

kotoxim - acetát		λ_{MAX}	ϵ_{MAX}	λ_{MAX}	ϵ_{MAX}
furil-2-mo-	szűn	268	16 800	—	—
	anti	273	14 800		
furil-2-etil-	szűn	—	—	—	—
	anti	—	—		
5-mo-furil-2-mo	szűn	263	21 550	—	—
	anti	265	18 500		
furil-2-fenil-	szűn	275	19 600	258	13 100
	anti	281	16 150		
benzofuril-2-mo	szűn	275	34 600	231	10 000
	anti	282	23 200		
benzofuril-2-fenil-	szűn	300	27 200	233	19 100
	anti	301	24 750		

² A furil-2-etil-kotoxim-acetát /VIII/ szűn izomerje rendkívül in-
stabil olajos termék, szinkrópét nem vettük fel.

Ezen szinkópoknál szintén egyetlen erős elnyelési sávot találunk, a három konjugált kettőskötés görbeestése révén, azonban hullámhosszban az acetát csoport batokrom hatása miatt eltolódás észlelhető ~ 3 m μ . Hullámhosszt tekintve itt is az anti izomér elnyelése jelentősebb hosszabb hullámhosszaknál. A sávok intenzitása szintén azonos az I-III vegyületek intenzitásával, vagyis a szün izomérnél tapasztalható nagyobb elnyelés. Írtelmazni Trummer [26] elméletével tudjuk, vagyis szün izomérnél az s-cisz konfiguráció sztereikus okok miatt nem valósulhat meg.



18.sz. ábra.

A furil-2-fenil-ketoxim-acetát [26] ultravioleta szinkópoknál [18.sz. szinkópábra] a várható két sáv jelenik meg, a furil-ketoxim és a fenil-C=N konjugált rendszer ["furoil" ill. "benzoiil"-sáv] elnyelése következtében. A "benzoiil"-sáv itt is -- mint a ketoximoknál tárgyaltuk -- sztereikus okokból kifejezőleg jelenik meg. Megállapítható, hogy a szün izomér elnyelésének intenzitása az egész szinkópterületen nagyobb az anti izomérhez képest. A "furoil"-sávnál szintén észlelhető az acetát csoport batokrom hatása.

A benzofuril-2-metil/XI/ és benzofuril-2-fenil/XII/ -- ketoxim acotát ultraibolya szinkrópoinál /14, 15. szinkrópóra/ is hasonlóságot találunk a ketoximok /V, VI/ szinkrópeihez képest. A kötéssáv közül a hosszabbik hullámhossznál jelentkező "furoil" sáv szintén rezgési szerkezetű, azonban ezen vegyületeknél ez a szerkezet kisebb mértékben tapasztalható.

A ketoxim vegyületeknél /V, VI/ megállapította Trummer/26/, hogy a "furoil" sávnál azért nem állapítható meg különbség a szin és anti izomér között, mert túl nagy a konjugált rendszer ahhoz, hogy az oxim csoport hidroxiljának térdállása a két izomér szinkrópóiban jelentős eltérést okozzon.

Ezt a megállapítást cáfolja az acotát származékok elnyelési szinkrópó, ugyanis a konjugált rendszer itt is igen nagy -- sőt nagyobb -- és a két izomér "furoil" sávja mégis különbözik egymástól.

Poltótelezésen szerint ez a jelenség ezzel magyarázható, hogy a ketoximok /V, VI/ "furoil" sávjánál olyan nagymértékben jelentkezik a finom szerkezet, hogy az értékelést megnehezíti /9, 10. sz. szinkrópóra/. Az acotátszármazékoknál a finomszerkezet egészen kismértékben jelentkezik éppen az acotát-csoport jelenléte miatt, és így a két izomér intenzitása közötti különbség jól értékelhető.

Ugyanezzal kíváncsi magyarázni azt is, hogy míg a V, VI, vegyületek "furoil" sávjánál $\lambda_{\max}$ értéke nem egyértelmű, szintén a finomszerkezet miatt, addig az acotát származékoknál /XI-XII/ az anti izomérok sávmaximuma határozottan a hosszabb hullámhosszaknál található.

A XI, XII szinkrópben észlelt rövidhullámhosszúságú sáv a Trummer által feltételezett két kettős kötést tartalmazó parciális kromofor gerjesztésének felel meg /17.sz. ábra/, s az izomérók intenzitása közötti különbség itt is az c-cisz, c-transz konfigurációval magyarázható.

Szerintem Trummer elképzelését támasztja alá Raffauf /61/ 5-nitro-furfuraldoxinnak és acetátjának szinkrópvizsgálata /IV.sz. táblázat/, ahol a rövid hullámhosszúságú sáv megjelenését a két konjugált kettőskötés parciális gerjesztése idézi elő, mivel a szin izomér nagyobb oldalsói együtthatója csak így magyarázható.

IV. táblázat.

	λ_{max}	ϵ_{max}
5-nitro-furfuraldoxin szin	230	11 900
anti	230	9 500
5-nitro-furfuraldoxin- acetát	230	15 800
anti	230	11 700

A benzofuril-3-fenil-ketoxim acetát oldószeri szinkrópben 250 mμ-nál egy nagyon kisintenzitású sávot találunk, ami a VI molekula szin izomérjénél csak inflexió formájában jelentkezik. Ezen sáv feltételezhetően a Trummer által elnevezett "benzofil" /fenil-C=H / sávnak felel meg, mely batokrom hatás miatt, a hosszabb hullámok felé tolódott el.

Végezetül megállapíthatjuk a furil-ketoxim acetátokról, hogy az alap-vegyületekkel egyező szinkrópákkal a szün izomérők s-transz konformációját igazolják, és azt is, hogy az a konformáció szterikus gátlás következménye.

4. Furil-ketoxim benzóidok tanulmányozása.

Furil és benzofuril ketoxim benzóidok származékainál /XIII-XVIII/ feltételezhető volt, hogy a viszonylag nagy térkitöltésű benzóid-csoport elektronvonzó sajátosága révén módosítja a molekula elektronrendszerét és ezáltal térszerkezetükben bizonyos változás következik be, ami a vitatott kérdéshez adatokat tud szolgáltatni.

A furil és benzofuril ketoxim benzóidok összes származékának szinkrópá kettős sávval rendelkezik /10-21. sz. szinkrópábrák/ /V. táblázat/. A hosszuhullámú sávok megfelelnek a furil-C=O konjugált kettőskötések gerjesztésének, amelyeknél a benzóid csoport hatékonyan észlelhető / ~ 7 μ / az acetát származékokhoz képest. A rövid hullámhosszú jellegű sáv a fenil-C=O csoport gerjesztéséhez rendelhető, amit két tényező kivének oldódásztani.

A furil-alkil ketoximok /I-III/, valamint a furil-alkil ketoxim acetátok /VII-IX/ egy elnyelési maximummal rendelkeznek 262-265 μ közötti hullámhossz területen. A furil-alkil ketoxim benzóidoknál /XIII-XV/ megjelenő rövidhullámhosszú sáv /232-234 μ /, mely az előző vegyületeknél nem jelentkezett, csupán a benzóid csoport megjelenésével megvárható, ellenkező

esetben az előző vegyületeknél is meg kellett volna jelennie ezen sávnak.

V. táblázat

ketoxim benzodt		λ m μ	ϵ m μ	λ m μ	ϵ m μ
fural-2-metil	szln	275	17 200	234	15 900
	anti	280	21 400	232	10 900
fural-2-etil	szln	275	16 800	234	15 750
	anti	280	22 600	232	11 050
5-mo-fural-2-mo	szln	297	16 400	234	14 400
	anti	292	22 400	232	12 500
fural-2-fenil-	szln	278	16 770	234	17 300
	anti	287	20 200	234	15 450
benzofural-2-mo-	szln	301	21 400	234	19 600
	anti	303	26 300	233	15 550
benzofural-2-fenil	szln	306	18 200	234	18 900
	anti	303	23 700	235	16 050

Ugyanazt igazolja a másik tény, a benzoesav és származékainak szinkrópa /66/ /22.sz. szinkrópára/. A benzoesav és éster származékai, valamint a benzaldehid ultraibolya elnyelési szinkrópában két elnyelési maximum található. A nagy

intenzitás, rövidhullánghosszúságú sáv helye 220-233 mμ-nál található, intenzitás $\epsilon = 11\ 000-18\ 000$. Ezen értékek nagyon jól egyeznek a furil-ketoxim benzozótoknál található rövid hullánghosszúságú sávok értékeivel. A benzoesav és származékai egy kis intenzitású hosszuhullánghosszúságú sávval is rendelkeznek $\lambda_{\max} = 273$, 330 mμ / $\epsilon_{\max} = 1000$ /, azonban ezen sávok nem tudnak valóban jelmezteni a furil ketoxim benzozótok színképében, mivel elfedi a nagy intenzitású furoil-sáv.

A hosszuhullánghosszúságú "furoil" sáv intenzitását tekintve lényeges eltérés tapasztalható -- az I-XI izomerek színképeinél találtakhoz képest -- ugyanis a benzozó származékoknál az anti izomér elnyelési együtthatója nagyobb, szemben a szün izomerekkel. Ugyanakkor a rövidhullánghosszúságú sávoknál mindentől a szün izomerek elnyelési együtthatója nagyobb.

A szakirodalom alapján megállapítható, hogy azon esetekben, ahol szterikus vagy elektrostatikus tényezők nem játszanak szerepet, a transz /anti/ izomerek ultraibolya elnyelési maximuma intenzívebb, mint már korábban tárgyaltuk /37/ /38/ /44/. Tehát, ha a cisz/szün/ izomér elnyelési együtthatója nagyobb, az az eset számít rendellenesnek. Ilyen a furil-ketoximok és acetátjaik / I-XII /, valamint az említett 5-nitro-furfur-al-doxim /63/ esete, ahol a szün izomerek nagyobb elnyelési együtthatóját az s-transz konfiguráció kialakulásával /vagyis szterikus gátolással/ kiváltképpen lehet magyarázni. Az, hogy a furil-ketoxim benzozótok /XIII-XVIII/ "normális" viselkedésűek -- vagyis az anti származékok elnyelése intenzívebb -- azal magyarázható, hogy az I-XII vegyületek izomérjeinél fellépő s-cisz, s-transz

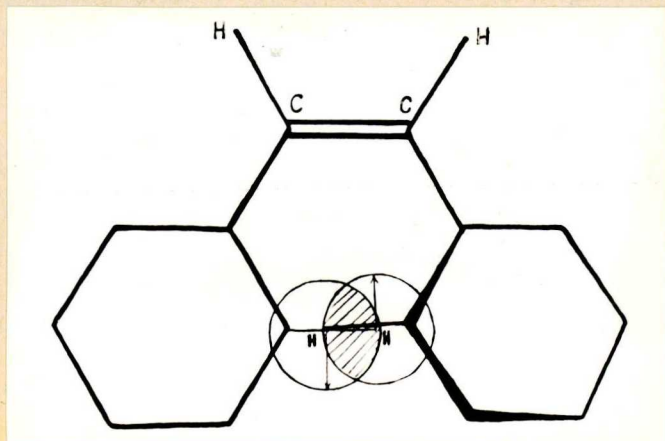
konfiguráció valamilyen orból kifolyólag az eddigi módon nem alakulhat ki.

Az irodalomban számos olyan izomórpár ismeretes, melyek szinkrópei — intenzitásvisszonyt tekintve — teljesen hasonlóak, vagyis a hosszuhullámhosszúságu sávnál a transz, a rövidhullámhosszúságu sávnál a cisz izomér elnyelése nagyobb /VI.sz. táblázat./ /67-76/ /40/.

VI. táblázat.

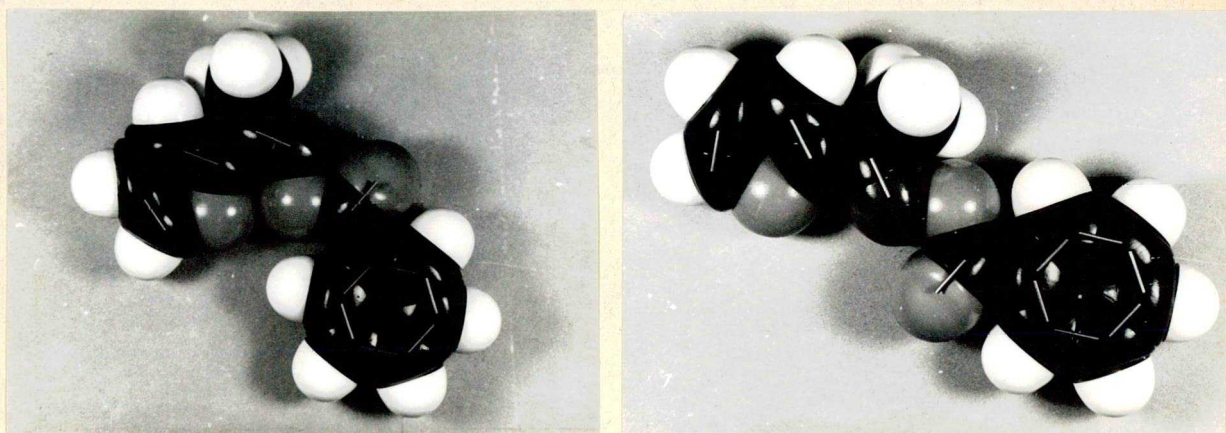
v o g y ú l e t	izomér	λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
stilben	cisz	224	24 400	220	10 500
	transz	229,5	16 400	225,5	29 000
benzalacetofenon	cisz	247	14 000	239	9 900
	transz	225	12 200	226	23 700
fahéjcsav	cisz	222	23 000	230	13 500
	transz	226	15 000	225	27 000

A felsorolt vegyületeknél azonban szterikus gátló tényező játszik abban szerepet, hogy a rövidhullámhosszúságu sávoknál a cisz izomérok elnyelési együtthatója nagyobb /10. ábra/.



Stilbén
10.sz. ábra.

Jelen esetekben azonban a fentiekhez hasonló optikus tényezők nem játszanak szerepet a benzoeszt származékok szin-, -anti térdállásánál /20.sz. ábra/.



20.sz. ábra.

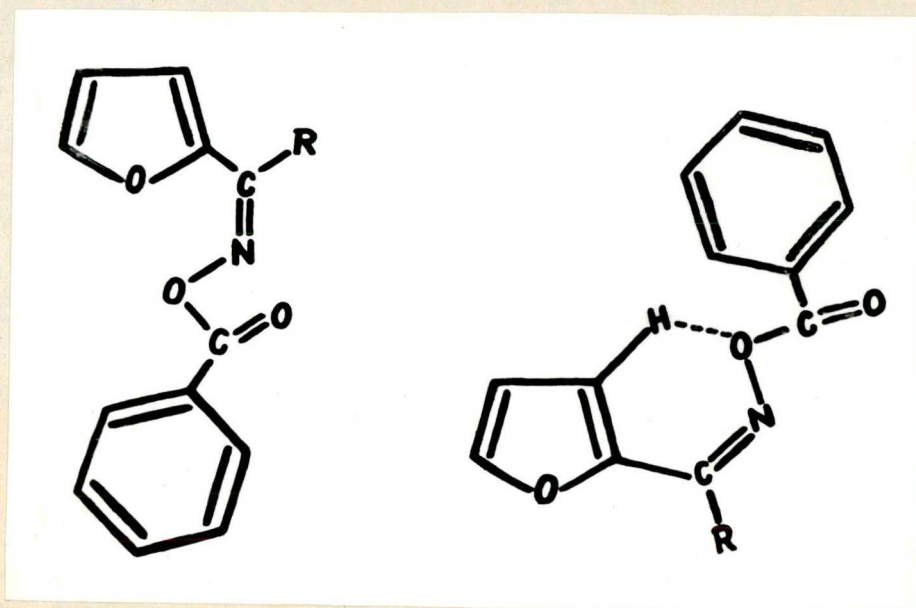
A hosszuhullámhosszúságú sávról fellépő intenzitáskülönbséget a következőkkel kívánom értelmezni:

A ketoxim H-atomjához kapcsolódó benzoeszt csoport meglehetősen "lazítja" a C-H-O kötés merevségét — elektronvonzó sajátosága révén — és így lehetővé válik a szin izoméroknál is az s-cisz konformáció kialakulása. Ezen esetben a furán gyűrű 3 helyzetű H-atomja és a benzoeszt-csoport oxigén atomja között intramolekuláris H-hid kötés jöhet létre. /21.sz. ábra/.

Ezek alapján feltételezhető, hogy a szin izomérnál majdnem kizárólag s-cisz konformáció létezik míg az anti izomérnál mindkettő. A korábbi fejtegetések szerint tehát az anti izomér elnyelési intenzitásának kell nagyobbnak lenni.

A rövidhullámhosszúságú sávról megállapítottuk, hogy kizárólag a benzoeszt csoport fényelnyelésétől származik. Míg hullámhosszt tekintve alig találunk különbséget a két izomér

között /2 mu/, addig intenzitást tekintve jelentős eltérést tapasztalunk. A szün izomér elnyelési intenzitása lényegesen nagyobb /16-21.sz. szinképára/ /V.sz. táblázat/.

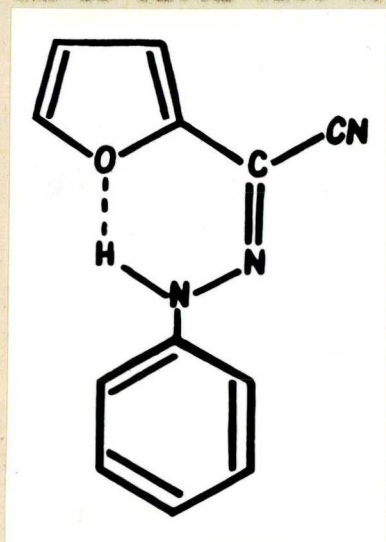


21.sz. ábra.

Mivel a benzoát-csoport önálló kromofor, ezért fényelnyelésének függetlennek kellene lenni attól, hogy szün vagy anti térállású izomerhez kapcsolódik. A tapasztalt eltérés feltételezésem szerint azzal magyarázható, hogy a szün izomérnél kialakuló intramolekuláris H-híd kötés megbolygatja a benzoát csoport elektronrendszerét, és így minimális batokrom hatást okoz. Ez esetleg a fellépő intenzitás növekedést is magyarázhatja.

Tapasztalatok szerint az intramolekuláris H-híd gyakran jelentős batokrom eltolódást okoz az ultraibolya szinképekben /71/. A furil-ketoxim benzoát származékok szinképeinél tehát a H-híd kötés miatt jelentős batokrom eltolódásnak kellett volna jelentkeznie. Ez az eltolódás itt nem

tapasztalható, ha csak a rövidhullámhosszúságú sávnál fellépő 2 mμ-es eltolódást nem tekintjük annak.



22.sz. ábra.

Feltűnő, hogy Theising és Witzel /72/ a furoilcianid-fenilhidrazon izomérok szinkrópeinél azt tapasztalta, hogy a cisz izomérnél -- ahol intramolekuláris H-híd kötés van a molekulában -- szintén minidulis batokron/5 mμ/ és jelentős hiperkron eltolódás észlelhető a rövidhullámhosszúságú sávnál. /22.sz. ábra/ /VII. sz. táblázat/.

VII. t á b l á z a t.

A vegyület neve		λ_{max}	ϵ_{max}	λ_{max}	ϵ_{max}
Furoilcianid-fenilhidrazon	cisz	301	35 400	341	21 000
	transz	304	23 800	230	14 300

Ez a példa csak ebben az esetben tekinthető aló a furil-ketoxim-benzodiotoknál az intramolekuláris H-híd létezését, ha feltételezzük, hogy a H-híd csak a benzodiot csoport szinkrópére van hatásos. A benzodiot-csoport kisintenzitású hosszuhullámhosszúságú sávját sajnos elfedi a furoil-sáv, így itt az esetleges batokron eltolódás nem mutatható ki, csupán a rövidhullámhosszúságú sávnál tapasztalhatjuk a furoilcianid-fenilhidrazon izomérok szinkrópéhez hasonló változást. Ez a hasonlóság nem bizonyító erejű a furil-ketoxim benzodiotoknál feltételezett intramolekuláris /molekulán belüli/

H-híd létezésére, de bizonyító erejű a szűn izomér s-cisz konformációjára.

A furoilolanid-fenilhidrazon cisz izomérjénél mindkét elnyelői maximum intenzitása nagyobb mint a transz-izoméré, és az teljes mértékben a Trummer-féle elnyelőlést igazolja.

A cisz-izomérnél ugyanis az intramolekuláris H-híd kialakulása miatt az s-cisz konformáció nem valósulhat meg, így nagyobb intenzitású sávok kell jelentkezni, mint a transz izomérnél, ahol mindkét konformáció megvalósulhat.

A furil-ketoxim /I-VI/ és fenil-ketoxim-acetát /VII-XII/ vegyületek szinképei tehát azonos megfontolás alapján értelmezhetők, mint a furoilolanid-fenilhidrazon szinképe, mert mindegyik esetben az s-cisz konformáció kialakulásának a lehetősége akadályokba ütközik, és ezért a szűn /cisz/ izomérek elnyelői intenzitása nagyobb.

Ezek után megállapíthatjuk, hogy Mulliken /5/ elméletét Trummer helyesen alkalmazta a furil-ketoxim izomérek elnyelői szinképeinek értelmezésére, sőt a furil-ketoxim izomérek származékaira is eredményesen alkalmazható.

Elméleti alapon a felvetett kérdést az átmeneti momentumok irányának tisztázásával is sikerrel lehetne eldönteni.

Majna a molekulák többféle elrendeződési lehetősége miatt az átmeneti momentum iránya nem állapítható meg egyértelműen — különösen a benzoát származékok esetében — így ezen vegyületeknél a kérdés eldöntéséhez nem használhatjuk fel sikerrel.

Az oldószer hatása a ketoxinok oldódási szinkrópjára.

Egységes oldószereknek 96%-os etanolt alkalmaztunk, mivel a ketoxinok száma nem, vagy csak nagyon kis mértékben oldódnak apoláris oldószerekben. Mindegyik ketoxin sorozatnál sikerült azonban olyan izomerpiert találni, amelyek hexánban oldódnak, így ezek szinkrópjait apoláris oldószerekben is sikerült felvenni..

Az elmúlt évtizedben számos szerző /73//74/ /7/ 75/ azt találta, hogy kettőtlen elektronnal rendelkező és relative elektron-negatív atomot tartalmazó molekulák, valamint a dipolkarakterű oldószerek molekulái között hidrogénhid-kötésű komplex képződik. Ez a jelenség az elektronszinkrópjokban is észrevehetővé válhat, és mint oldószerhatás nyilvánul meg.

Az alul a felitett paraffinokban meghatározott szinkrópjait kell vennünk és ehhez viszonyítjuk a poláris oldószerekben kapott szinkrópjait. A jellemző csúcs vagy batokron vagy hypozokron hatású eltolódást szenvednek. Az előbbi $\pi \rightarrow \pi$, az utóbbit $n \rightarrow \pi$ átmenetekhez rendelik.

Bresley és Kash: szerint a nagyobb frekvenciák felé való elvontolódás /hypozokron hatás/ akkor következik be, ha az intermolekuláris hidrogénhid-kötés kialakításában a feloldott molekula az elektrondonor. A vörös felé történő elvontolódásnál /batokron hatás/ az oldószerek molekulái az elektron donor.

Biril-ketoxinok ultraibolya szinkrópjainál batokron hatás észlelhető a hexánban kapott szinkrópjához képest /7, 12, 17, 23-25. sz. szinkrópjára/ /VIII. táblázat/, vagyis /74/ szerint

a ketoximok etanolos oldatában a hidrogénhid-kötés kialakításánál az oldószer-molekula az elektron-donor és $\pi \rightarrow \pi^*$ átmenet feltételezhető.

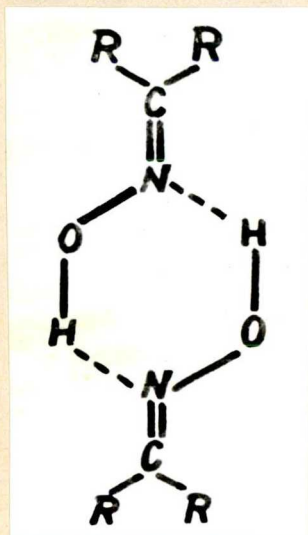
VIII. táblázat.

k e t o x i n		$\lambda_{\text{max. hexán}}$ mμ	$\lambda_{\text{max. etanol}}$ mμ
5-ne-furil-3-metil	szlin	266	272
	anti	268	273
5-ne-furil-3-ne-acetát	szlin	275	283
	anti	280	285
furil-3-etil-benzoát	szlin	270	275
	anti	274	280

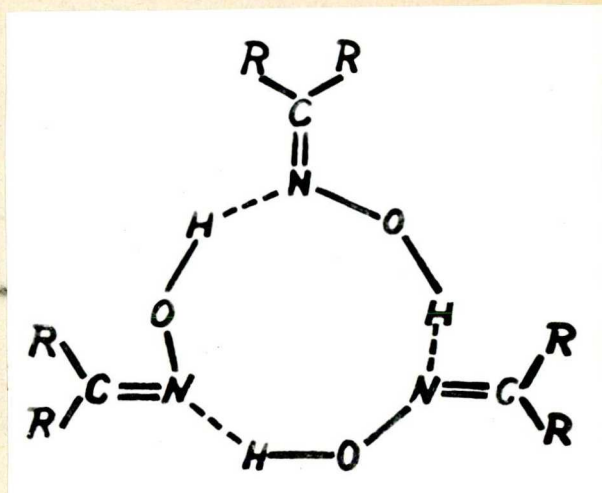
Amíg az etanolban felvett szinkrópeknel nem, addig a hexánban felvettéknél eltéréseket lehetett tapasztalni a furil-ketoxim izoméroknél /I-VI/ a higitások során, vagyis BEER törvénye ezen vegyületeknél nem érvényes. Ezt a jelenséget a molekulák asszociációjával lehet magyarázni, annál is inkább mivel számos ketoxim vegyületnél írtak le hasonló eseteket a szakirodalomban.

Califano és társa /76/ infravörös szinkrópek segítségével különböző oximok molekulasszociációját mutatták ki.

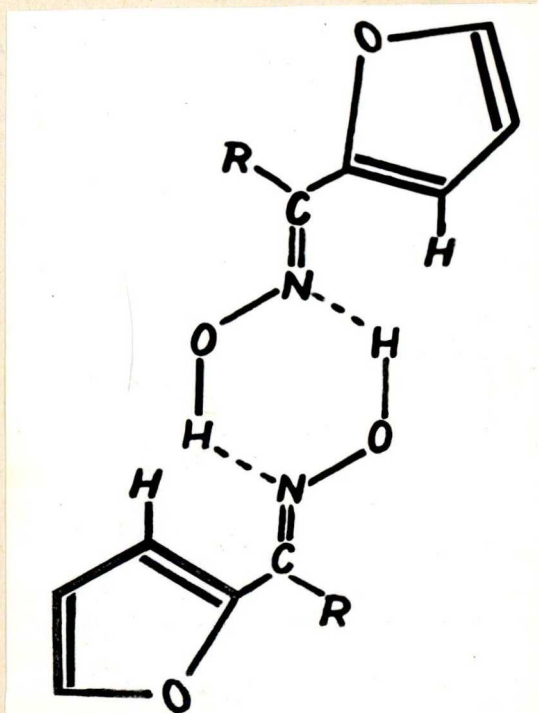
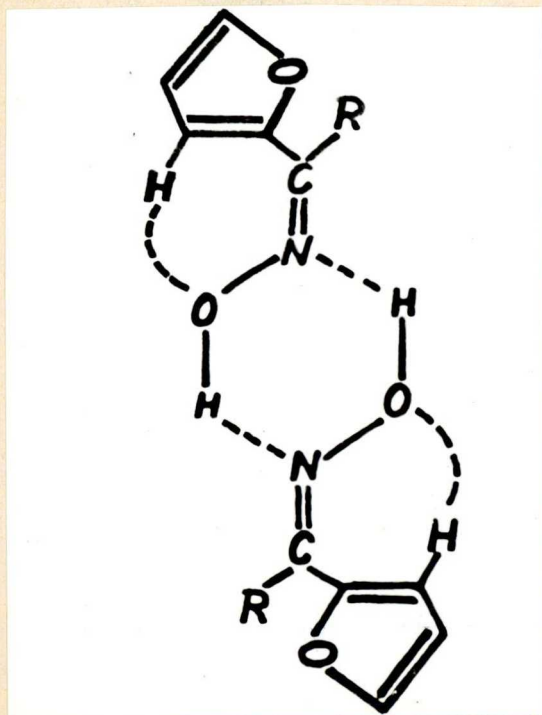
Szerzők szerint nemcsak dimer, hanem trimer struktúra is létezik /23.sz. ábra/.



23.sz. ábra.



Ugyanancsak a molekulák asszociációját támasztja fel a kot-oximok /I-VI/ RAMAN szinkrópvizsgálata során Schay, Varsányi, Bullien /64/ /65/ benzoles oldatban, sőt nemcsak intermolekuláris, hanem intramolekuláris H-brid kötések létezését is feltételezték. /24.sz. ábra/.



24.sz. ábra.

Ezen vegyületeknél az intramolekuláris H-híd feltételezésnek helyességét az ultraibolya szinképek kétségtelenül teszik. Éppen ezért még további vizsgálatokkal /infravörös szinképekkel, valamint olyan furil-ketoxim származékok vizsgálatával, amelyek az s-cis konformáció létezését előre kizárják, / kívánjuk a kérdést tanulmányozni.

K i s z e r l e t i r ö s z .

A szinképfelvételokhez az irodalomban megadott fizikai állandókkal megegyező tisztaságú anyagokat használtam fel.

Bekmer D.U. modell és Hilger Üvisepek ultraibolya spektrofotométerrel végeztük el a szinképfelvételokat, 1 cm rétegvastagság mellett.

A szinképeket λ_{mi} és ϵ értékekkel ábrázoltam, ezért mert az izomerek közötti különbség ϵ ábrázolásával, még jobban észlelhető, ezáltal jobban kiértékelhető, mint a gyakran használt és elfogadottabb log ϵ ábrázolással.

Az izomerek zöme apoláris oldószerben nem oldódik, így csak néhány /III. IX. XIII./ izomerpár szinképét tudtam felvenni hexánban. 99 %-os etanolban az összes izomerpár szinképfelvételre megtörtént.

Az oldatokat vizsgálatok során stabiloknak találtuk, hosszabb ideig tároltuk világos helyiségben, változást a szinképeikből ennek ellenére nem tapasztaltunk.

Köszönetemet fejezem ki Dr. Láng László kandidátusnak, aki a tőnre felhívta a figyelmet és munkámat figyelemmel kísérte, valamint Dr. Csikay György kandidátusnak, aki az általa előállított furil ketoxim izomereket rendelkezésemre bocsátotta.

Összefoglalás.

Megállapítást nyert, hogy a furil-ketoxim alapvegyületek ultraibolya szinkrópoinok Trimmer-féle értelmezése az acotát-származékokra is érvényes. Egyben sikerült azt a kérdést is igazolni, hogy az s-cisz konformáció - a szün izomerek esetében - valóban aszterikus ok miatt nem valósulhat meg. A benzofuril-ketoxim-acotát származékok huzóváltáshozsugárgu sávjánál minimális mértékben jelentkezik finomszerkezet, így az izomerek szinkrópei közötti különbség jelentősen válik, és az izomerekre jellemző.

A furil-ketoxim-benzozotok szinkrópoinál az intenzitásvázonyok megváltozása a szün izomereknél az s-cisz konformáció, valamint az intramolekuláris H-híd kialakulásával megvárgható.

A vizsgált molekulák szinkrópoinok tanulmányozásával sikerült a furil-ketoxim izomerek ellentmondás értelmezései között a helyes értelmezést igazolni.

Végül megállapíthatjuk, hogy a furil és benzofuril-ketoxim-geometriai izomerek és származékaik konfigurációja az ultraibolya szinkrópek segítségével határozottan oldandó.

I R O D A L O M

- / 1/ O.N. Witt : Ber. 9, 522, 1876.
- / 2/ H.E. Armstrong : Proc.Chem.Soc. 4, 27, 1888.
- / 3/ E.A. Braude : J.Chem.Soc. 379, 1950.
- / 4/ A.D. Wash : Annal Reports, 44, 32, 1947.
- / 5/ R.S. Mulliken : J.Chem.Phys. 7, 14, 20, 121, 339, 364,
570, 1939.
- / 6/ R.S. Mulliken : J.Chem.Phys. 8, 234, 1940.
- / 7/ H.Mc. Connel : J.Chem.Phys. 20, 700, 1952.
- / 8/ E. Hückel : Z.Elektrochem. 43, 752, 827, 1937.
T. Fürster : Z.Physik.Chem.B. 41, 287, 1938.
- / 9/ M. Coppert-Meyer, A.L. Sklar: J.Chem.Phys. 6, 645, 1938.
- / 10/ A.L. Sklar: J.Chem.Phys. 5, 669, 1937; ibid 7, 984, 1939.
- / 11/ H. Sponer, C. Nordheim, A.L. Sklar, E. Teller:
J.Chem.Phys. 7, 207, 1939.
- / 12/ D.P. Craig : J.Chem.Phys. 17, 1358, 1949.
- / 13/ A. Burewyo : Discussions Farady Soc. 9, 78, 1950.
L.W. Pickett : ibid 9, 80, 1950.
- / 14/ T.M. Dunn, C.K. Ingold : Nature 176, 65, 1955.
- / 15/ Kiss Á. István : Doktori értekezés. Szeged. 1958.
- / 16/ E.A. Braude : Ann.Repts.Progr.Chem. / Chem.Soc.London/
42, 105, 1945.
- / 17/ F.A. Matsen : J.Am.Chem.Soc. 72, 5243, 1950.
- / 18/ F.A. Matsen, W.W. Robertson, R.L. Chnake :
Chem. Revs. 41, 273, 1947.

- /19/ C.K. Ingold. : Ann.Repts.Progr.Chem./Chem.Soc.London/
23, 129, 1926.
- /20/ C.K. Ingold : Chem. Rev. 15, 225, 1934.
- /21/ C.K. Ingold, E.H. Ingold : J.Chem.Soc. 1310, 1926.
C.K. Ingold : J.Chem. Soc. 1120, 1933.
- /22/ J.W. Baker : Hyperkonjugation. Oxford, Clarendon. 1952.
- /23/ A.E. Remick : Elektronik Interpretations of Org.Chem.
Second Ed. New-York.
- /24/ G. Scheibe, E. Felgar, G. Rossler: Ber. 60, 1406, 1927.
- /25/ Á. Kiss : Acta Chem.et Phys. Szeged Tom.II.235, 1950.
- /26/ Trummer István : KFKI Közl. 2, 130, 1957.
- /27/ G.M. Wymann : Chem. Rev. 55, 625, 1955.
- /28/ Vargha L. Ocskay Gy. : MTA Kém.Tud.O.Közl. 10, 355, 1958.
- /29/ G. Ocskay, L. Vargha : Tetrahedron , 2, 140, 1958.
- /30/ L. Vargha, J. Ramonczai, P. Bité : J. Am. Soc.
70, 371, 1948.
- /31/ L. Vargha, F. Gönczy : J. Am. Chem. Soc. 72, 2738, 1950.
- /32/ L. Vargha, J. Ramonczai, J. Báthori: J. Am. Chem. Soc.
71, 2652, 1949.
- /33/ Trummer István : KFKI Közl. 4, 6 füzet, 1956.
- /34/ V. Henri, J. Errera : Compt.rend. 180, 2049; 181, 548, 1925.
- /35/ P. Bruylants, A. Castille : Bull. Acad. Royal Belg.
Class.Sci. 13, 767, 1927.
- /36/ P. Ramart-Lucas : J. Hoch. Ann. Chim. 13, 385, 1930.
- /37/ E.A. Braude : Annu. Rep. Progr. Chem. 42, 105, 1945.
- /38/ P. Ramart-Lucas : Bull. soc. chim. France, 9, /5/ 850, 1942.
- /39/ Kiss Árpád : MTA Kém.Tud. Oszt. Közl. 6, 27, 1955.

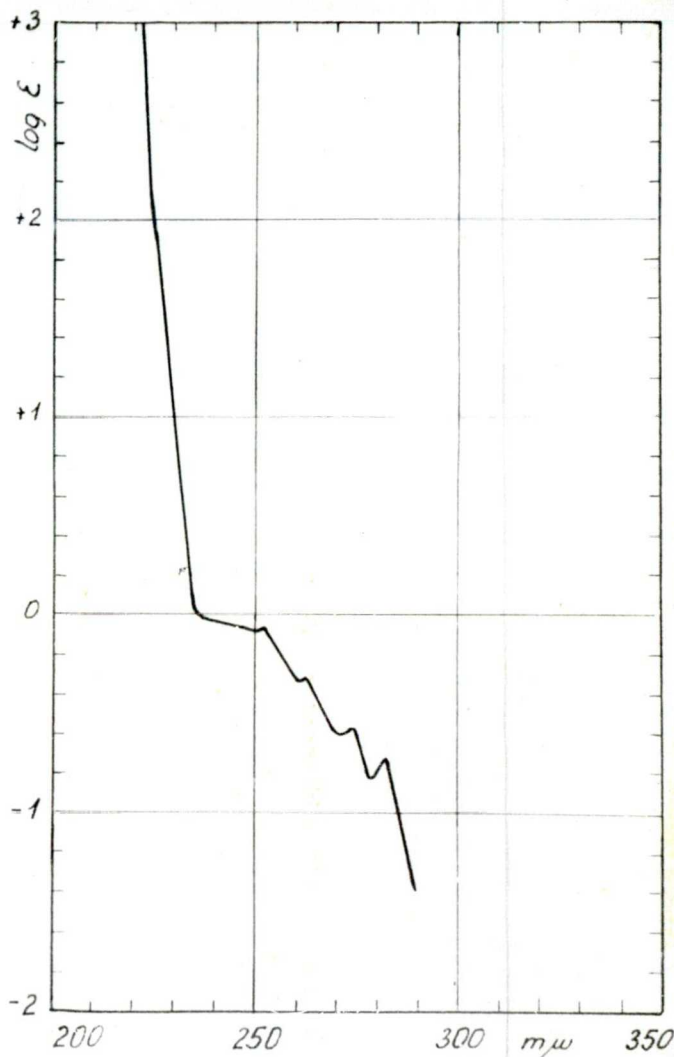
- /40/ L.P.Kuhn, R.E.Lutz, C.R.Bauer: J.Am.Chem.Soc.
72, 5058, 1950.
- /41/ W.B. Black, R.E. Lutz : J.Am.Chem.Soc. 75, 5990, 1953.
- /42/ C.R. Bauer, R.E.Lutz : J.Am.Chem.Soc. 75, 5997, 1953.
- /43/ L. Láng, M. Vizey : Acta Chimica.Tomus 4. 1, 1954.
- /44/ Trummer István : KFKI Közl. 1, 3, 1957.
- /45/ M.N. Nakajima, J.Tomida, S.Takei : Chem.Ber.92,165,1959.
- /46/ A. Butenandt, E. Hecker, H.G. Zachau : Chem. Ber.
88, 1185,1955.
- /47/ A.E. Gillam, M.S. ElRidi: Biochem.J. 30, 1735, 1936.
- /48/ L. Zechmeister: Chem.Rev. 34, 267, 1944.
- /49/ L. Pauling : Fortschr.Chem.Org.Naturst. 3, 203, 1939.
- /50/ L. Pauling : Helv.Chim. Acta, 32, 2241, 1949.
- /51/ N.S. Bayliss : J.Chem.Phys. 16,287,1948;17,1353,1949.
- /52/ W. Kuhn : Helv.Chim.Acta , 31, 1780, 1948.
- /53/ H. Kuhn : J. Chem. Phys. 17, 1198, 1949.
- /54/ H. Kuhn : Helv.Chim.Acta, 34, 1308, 1951.
- /55/ S. Menczel : Z.Phys.Chem. A. 125, 161, 1926.
- /56/ G.B. Bonino, R. Manzoni-Ansidei: Z.Phys. Chem. B
25, 327, 1934.
- /57/ K.W. Hausser, R. Kuhn, A. Smakula, A.Deutsch :
Z.Phys.Chem.B 29,432, 1935.
- /58/ R. Adams, M.H. Gold : J.Am.Chem.Soc. 62, 2038,1940.
- /59/ E.A. Braude : J.Chem.Soc. 379, 1950.
- /60/ E.A. Braude, F. Sondheimer : J.Chem.Soc.3754,1955.
- /61/ H.M. Kissman, J. Williams:J.Am.Chem.Soc. 72,5323,1950.
- /62/ O.L. Brady, N.M. Chokshi : J.Chem.Soc. 946, 1929.
- /63/ R.F. Raffauff : J.Am.Chem.Soc. 68, 1765, 1946.
- /64/ G. Schey, Gy. Varsányi, F. Dullien : Acta Chimica,
15/3, 273, 1958.

- /65/ F. Dullien : Canadian J. Chem. 35, 1366, 1957.
- /66/ H.E. Ungnade, R.W. Lamb : J.Am.Chem.Soc. 74, 3791, 1952.
- /67/ R.N. Beala, E.M.F. Roe : J.Chem.Soc. 2755, 1953.
- /68/ G.N. Lewis, T.T. Magel, D. Lipkin : J.Am.Chem.Soc.
62, 2973, 1940.
- /69/ O. Grummit, F.J. Cristoph : J.Am.Chem.Soc. 73, 3479, 1951.
- /70/ E. Havinga, R.J.F. Nivard : Rec.trav.chim. 67, 846, 1948.
- /71/ F. Ramirez, A.F. Kirby : J.Am.Chem.Soc. 76, 1037, 1954.
- /72/ J. Thesing, D. Witzel : Chem.Ber. 88, 117, 1955.
- /73/ S. Nagekura, H. Baba : J.Am.Chem.Soc. 74, 5693, 1952.
- /74/ G.J. Brealey, M. Kesha : J.Am.Chem.Soc. 77, 4462, 1955.
- /75/ Hires József : Kandidátusi értekezés. Szeged. 1959.
- /76/ S. Califano, W. Lüttke : Z.Phys.Chem. Neue Folge
5, 240, 1955.

T a r t a l o n

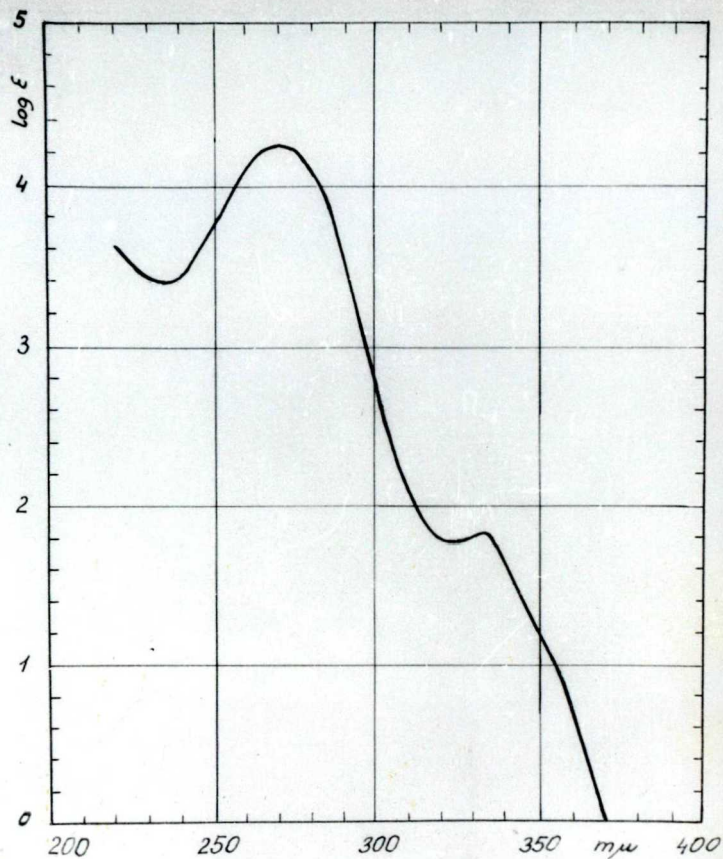
	oldal
Bevezető	1
Szerves molekulák fényelnyelése	2
1. Általános megjegyzések	2
2. Abszorpció a távoli UV-szinkóp területen	4
3. Abszorpció a közeli UV és látható szinkópterületen	5
4. A benső fényelnyelése	5
5. A szubsztituciók hatása	7
6. Az oldószerek hatása	8
Furil és benzofuril-ketoxim geometriai izomerek és származékaik ultraibolya abszorpció szinkópvizsgálata és értelmezése	9
1. Általános megjegyzések	9
a. A geometriai izomeria	9
b. A ketoximok nomenklaturája	10
c. A ketoximok előállítás és az izomerek konfigurációjának kémiai meghatározása.	11
d. Az előállított ketoximok szerkezete és fizikai állandói.	13
e. A geometriai izomerek ultraibolya fényelnyelése	14
2. Furil-ketoxim izomerek tanulmányozása	17
3. Furil-ketoxim acetátok tanulmányozása	25
4. Furil-ketoxim benzodioxonok tanulmányozása	30
Az oldószerek hatása a ketoximok elnyelési szinkópeire	39
Kiegészítő rész	41
Hasznos foglalatok	42
Irodalom	43





1.sz.szinképábra.

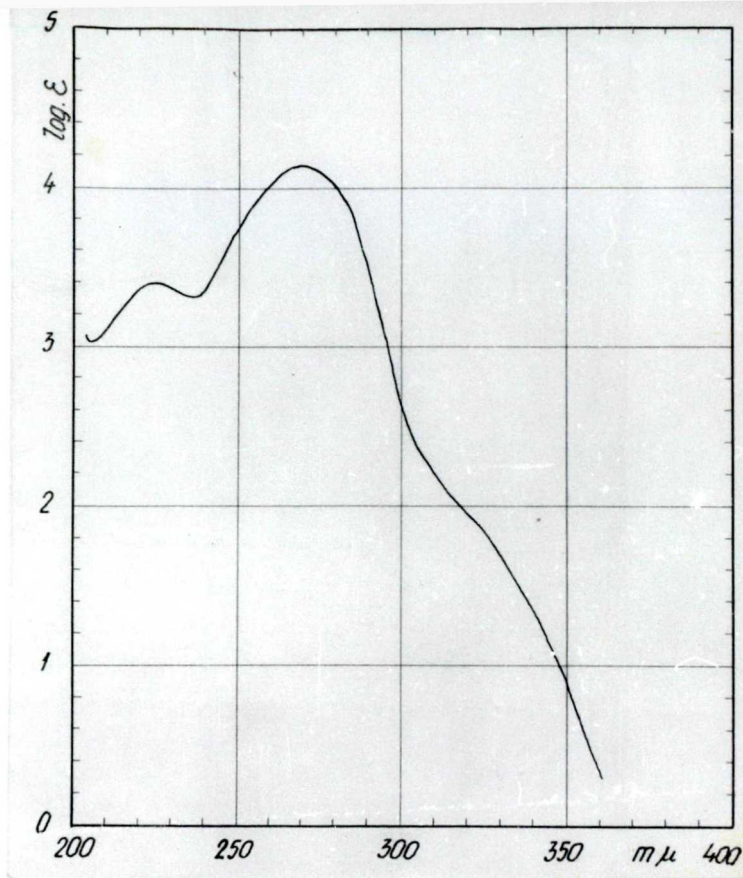
Furán
oldószer:hexán



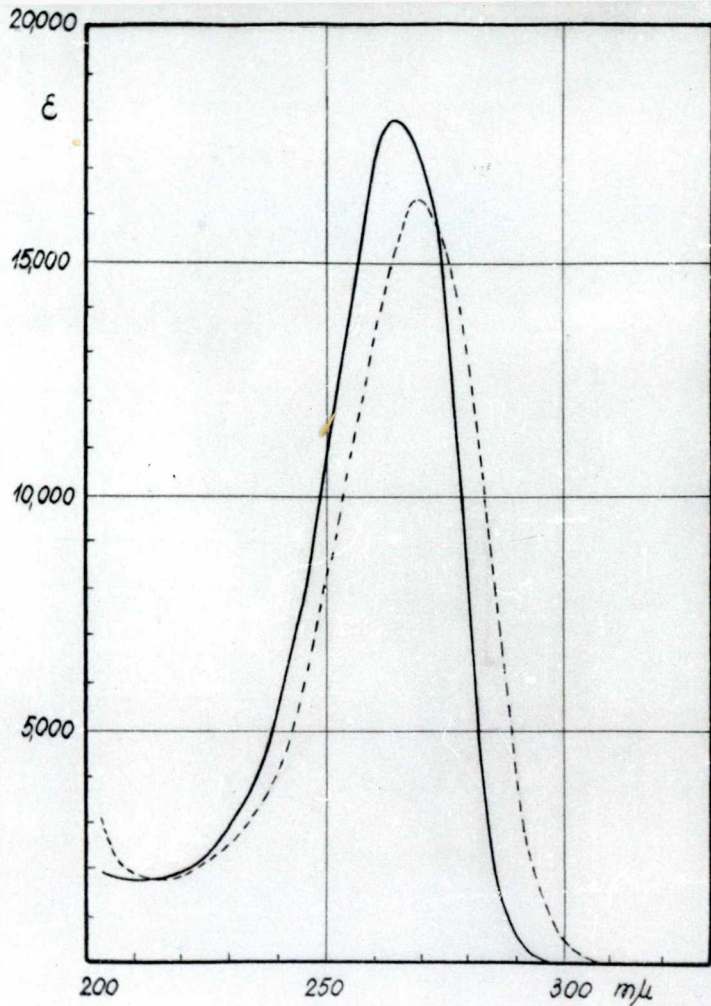
2.sz.szinképára

Furfurol

oldószer:etanol

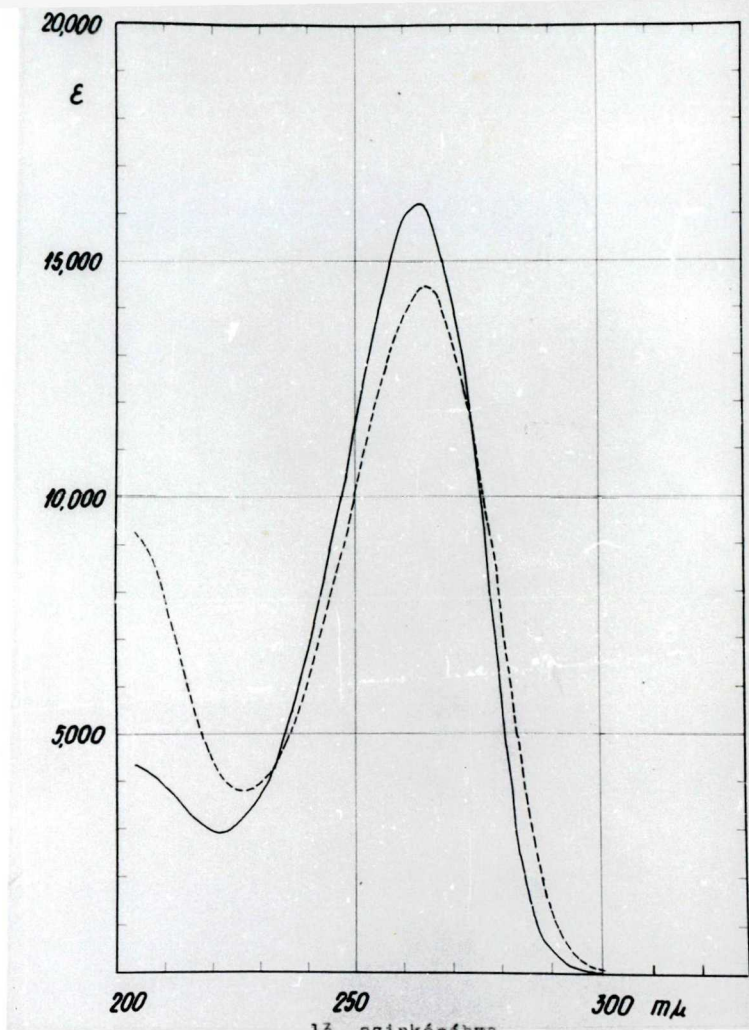


3.sz.szinképábra
Furil-metil-keton
oldószer:etanol



4.sz.szinképára

Furfurol-oxim
 oldószer: etanol
 szűn: _____
 anti: - - -



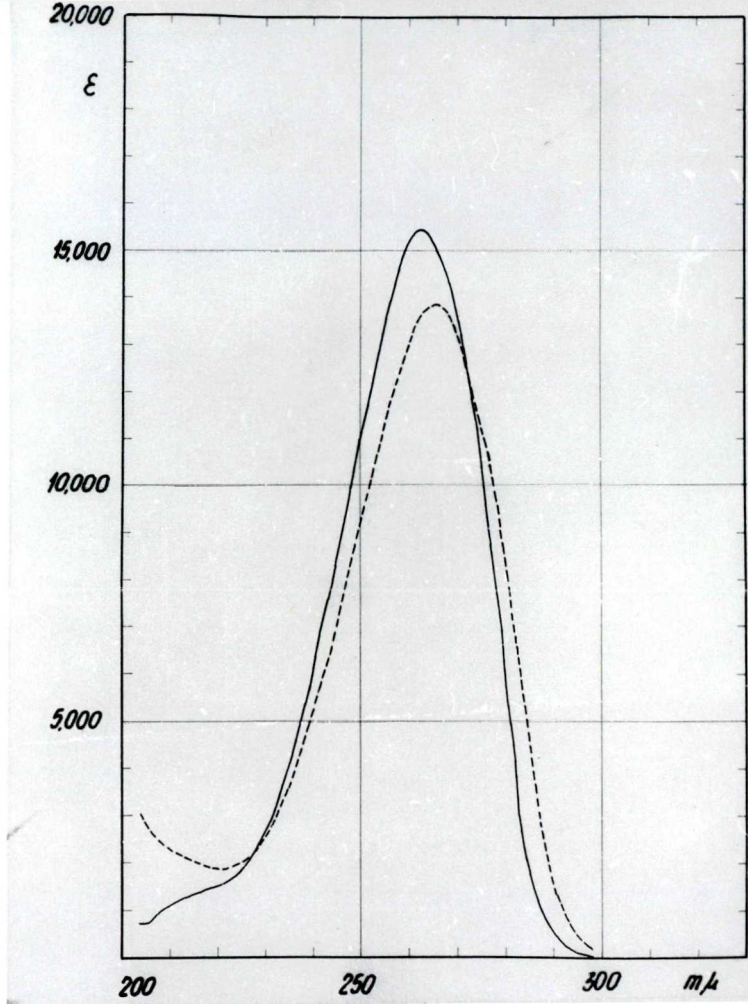
5.sz.szinképára

Furil-2-metil-ketoxim

oldószer:etanol

szűn:_____

anti:- - - -

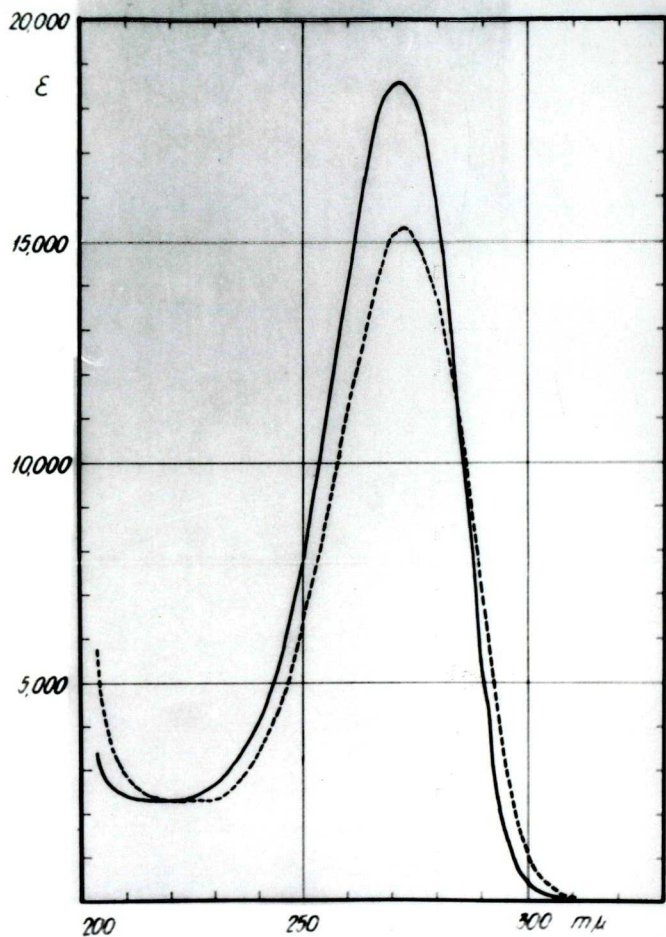


6.sz.szinképára

Furil-2-etil-ketoxim
oldószer: etanol

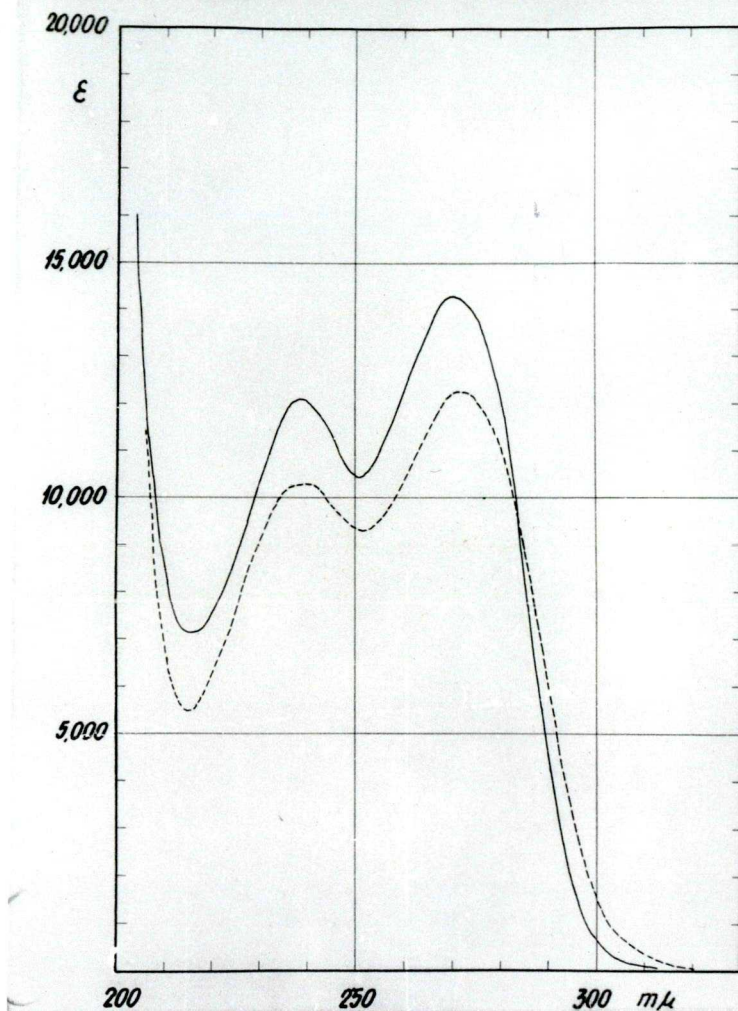
szűn: —————

anti: - - - -



7.sz.szinképábra

5-me-furil-2-me-ketoxim
oldószer:etanol
szün:—————
anti:- - - -

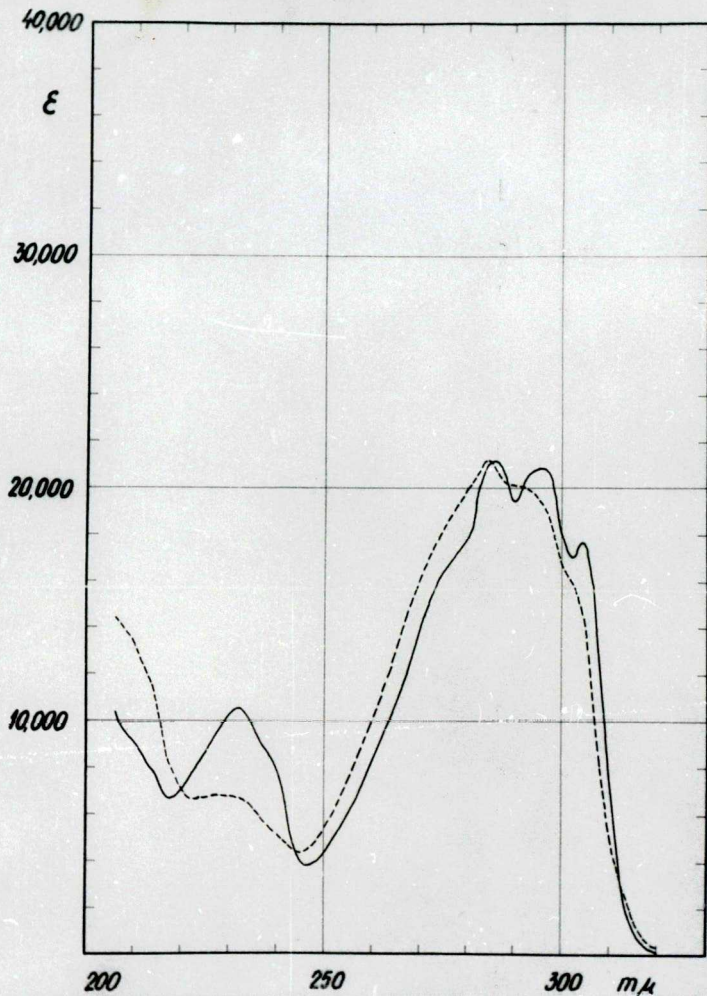


8.sz.szinképára

Furil-2-fenil-ketoxim
oldószer:etanol

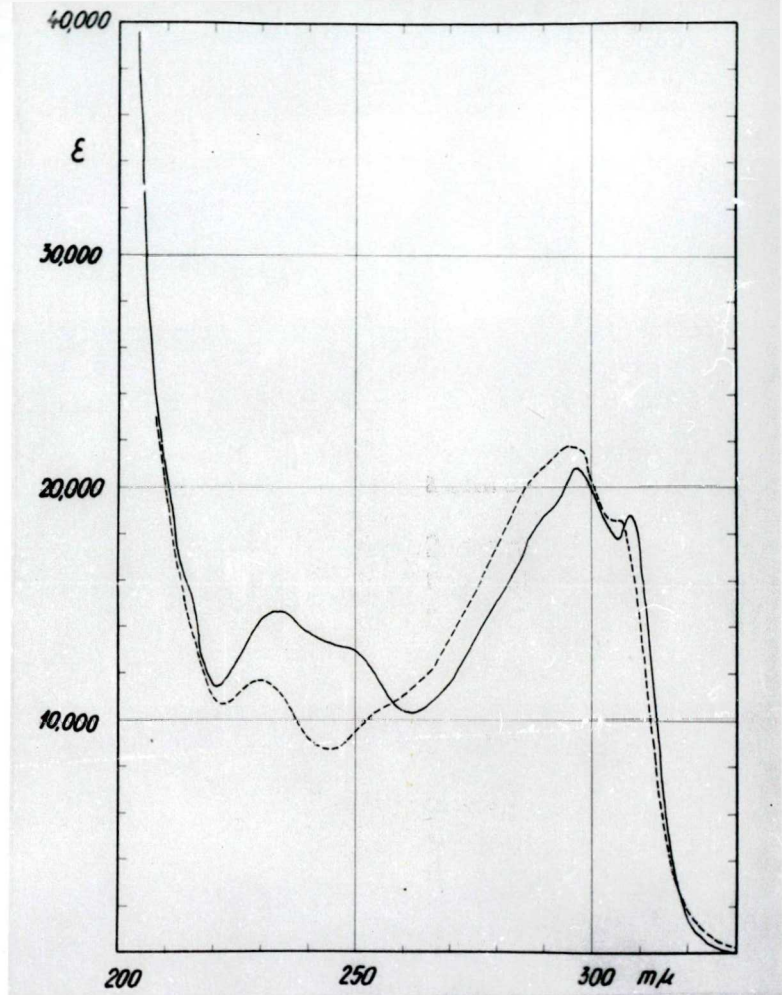
szün:————

anti:- - - -



9.sz.szinképára

Benzofuril-2-me-ketoxim
oldószer:etanol
szűn:—————
anti:- - - -

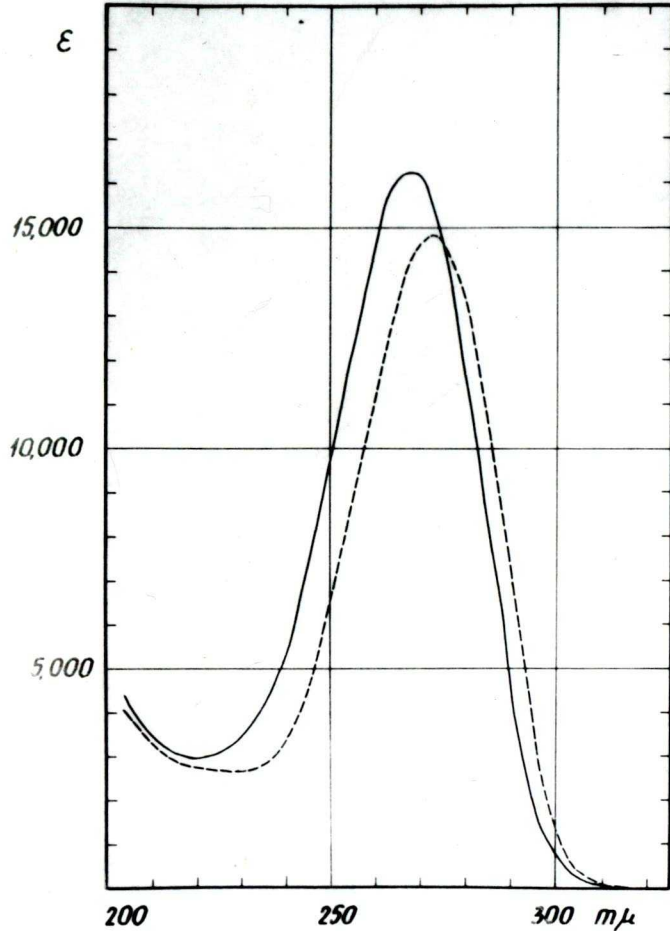


10.sz.szinképára

Benzofuril-2fenil-ketoxim
oldószer: etanol

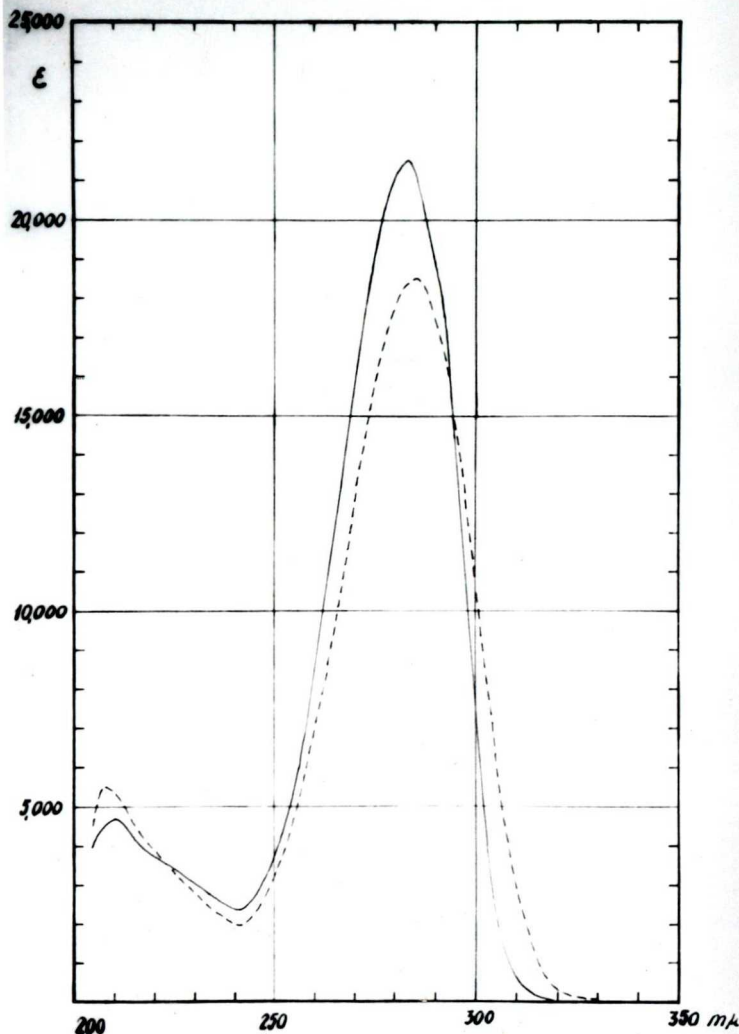
szűn: —————

anti: - - - -



11.sz.szinképábra

Furil-2-me-ketoxim-acetát
oldószer:etanol
szűn:—————
anti:- - - -



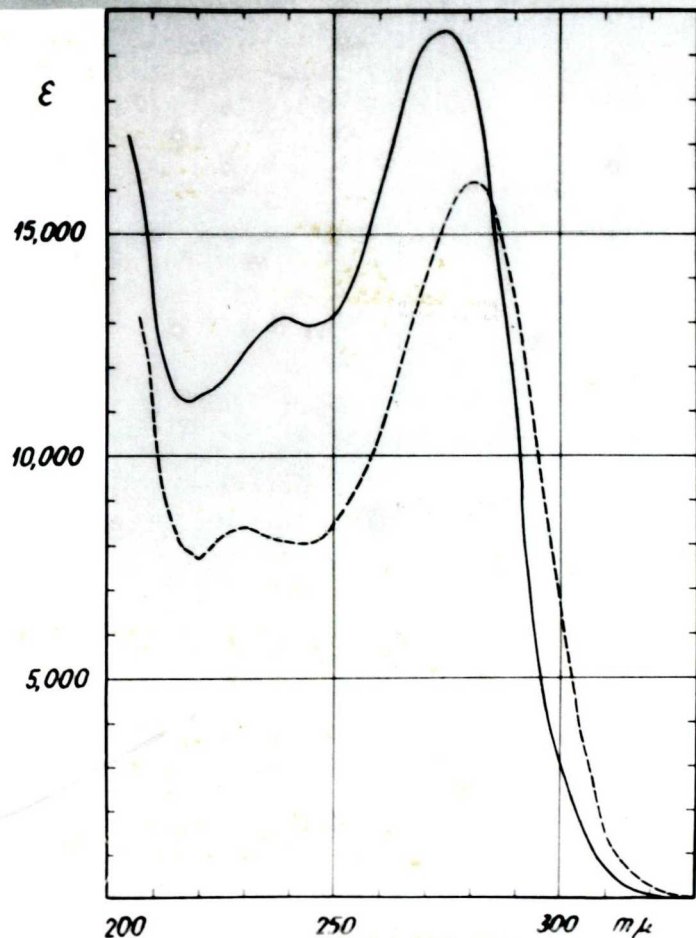
12.sz.szinképára

5-me-furil-2-me-ketoxim-acetát

oldószer:etanol

szün:————

anti:-----

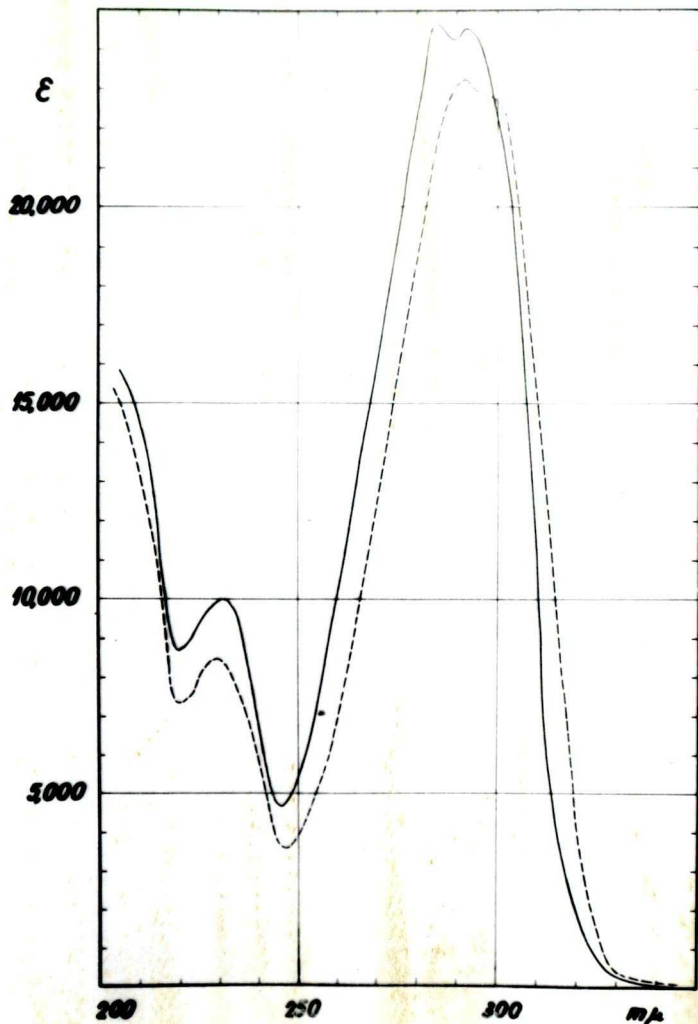


13.sz.szinképára

Furil-2-fenil-ketoxim-acetát
oldószer:etanol

szűn:————

anti:— — — —

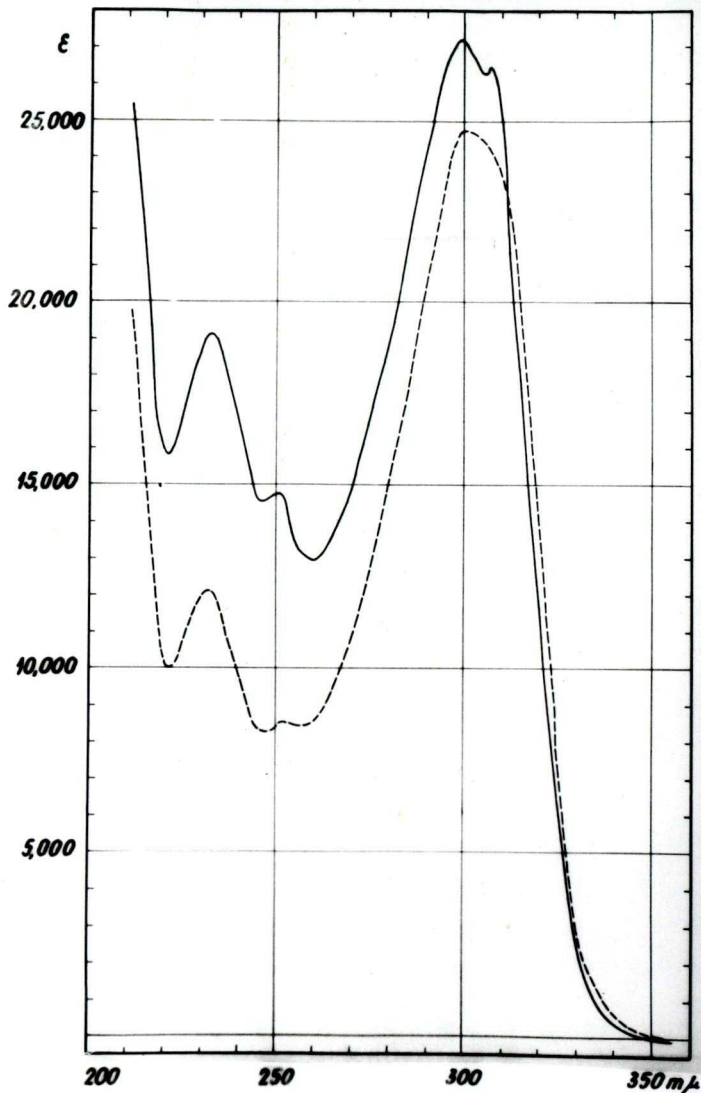


14.sz.szinképára

Benzofuril-2-me-ketoxim-acetát
oldószer:etanol

szűn:—————

anti:- - - -



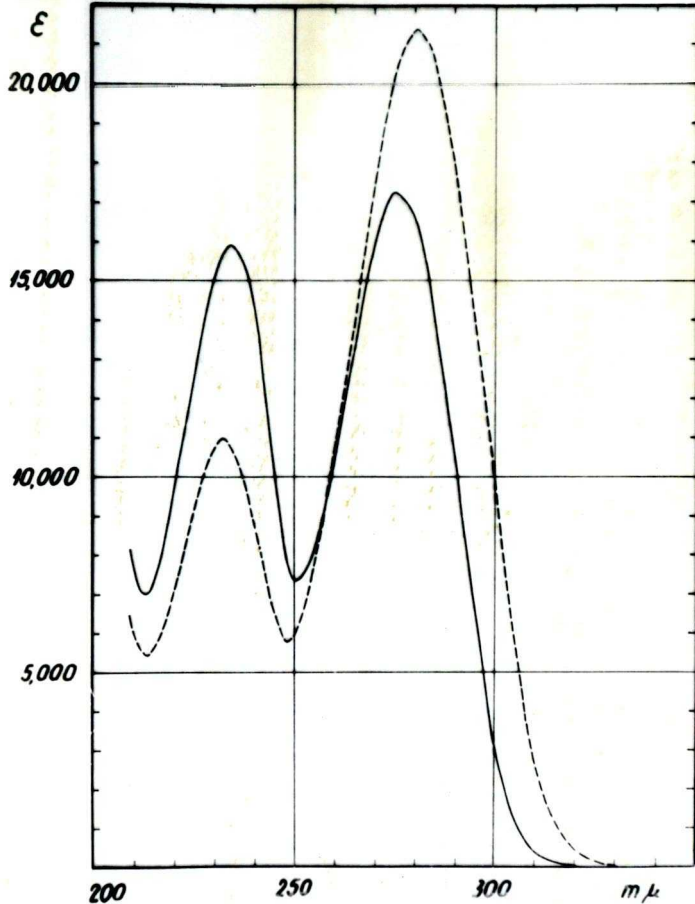
15.sz.szinképára

Benzofuril-2-fenil-ketoxim-
acetát

oldószer:etanol

szün:—————

anti:- - - -



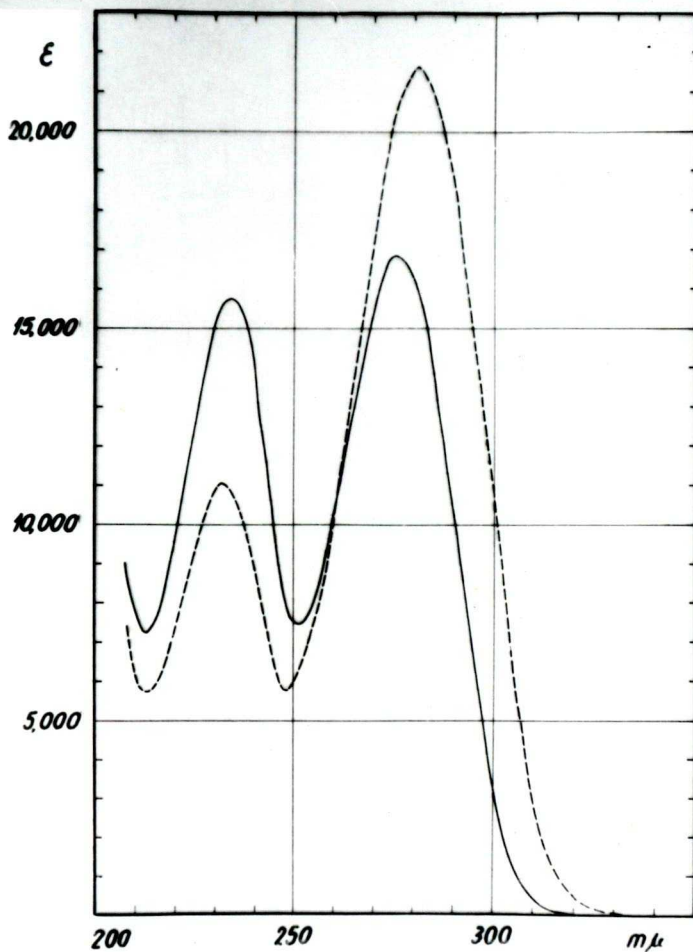
16.sz.szinképára

Furil-2-me-ketoxim-benzoát

oldószer:etanol

szün:—————

anti:- - - -



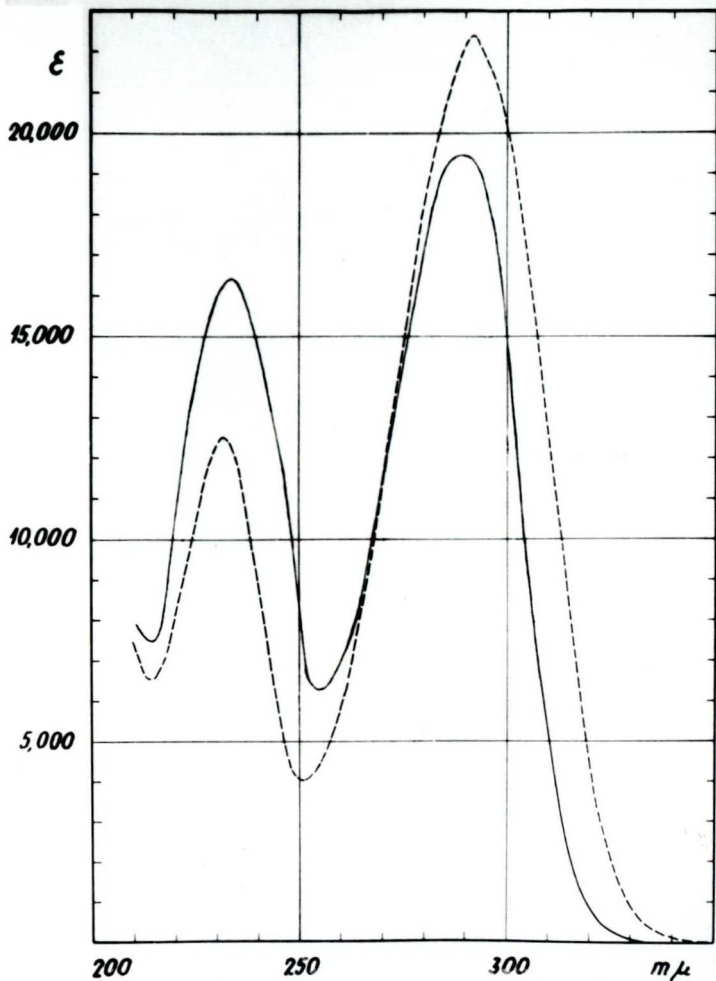
17.sz.szinképára

Furil-2-etil-ketoxim-benzoát

oldószer: etanol

szűn: —————

anti: - - - -

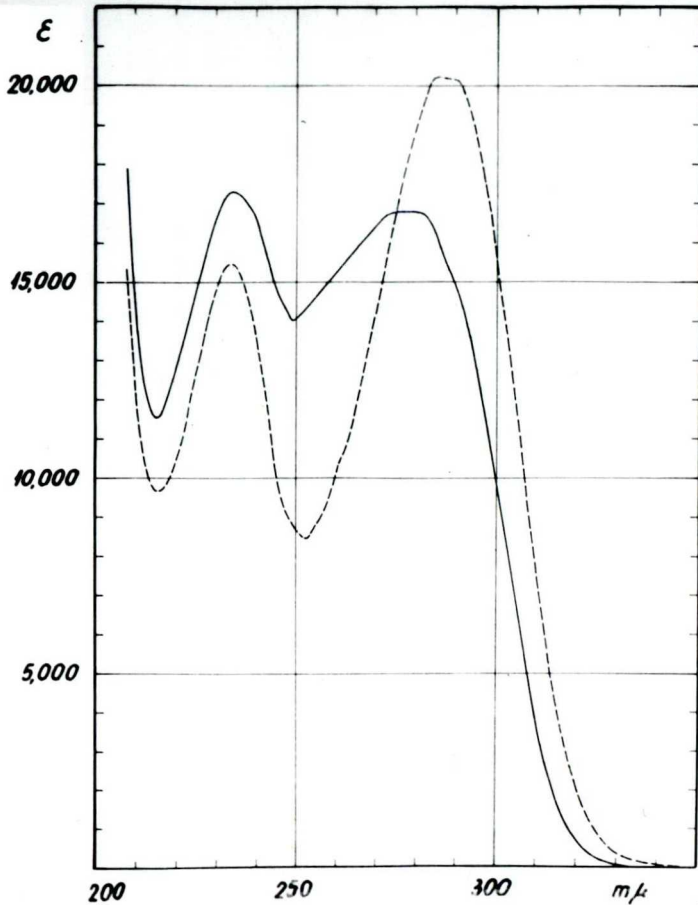


18.sz.szinképára

5-me-furil-2-me-ketoxim-benzoát
oldószer:etanol

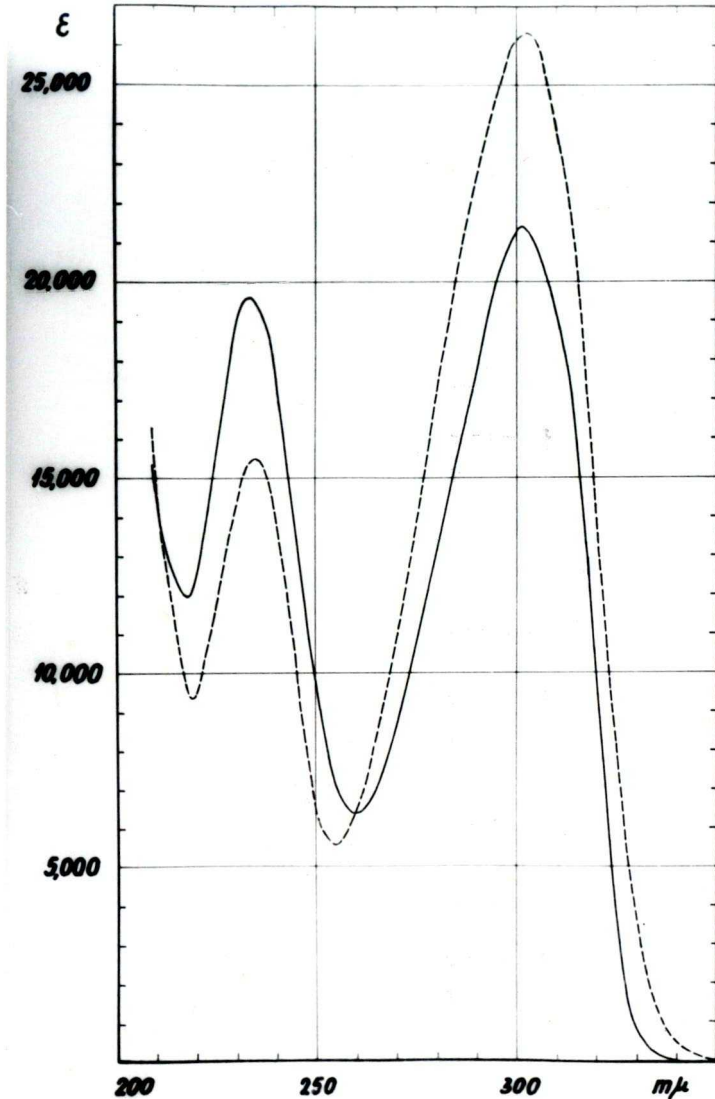
szün:—————

anti:- - - -



19.sz.szinképára

Furil-2-fenil-ketoxim-benzoát
oldószer:etanol
szün:—————
anti:- - - -

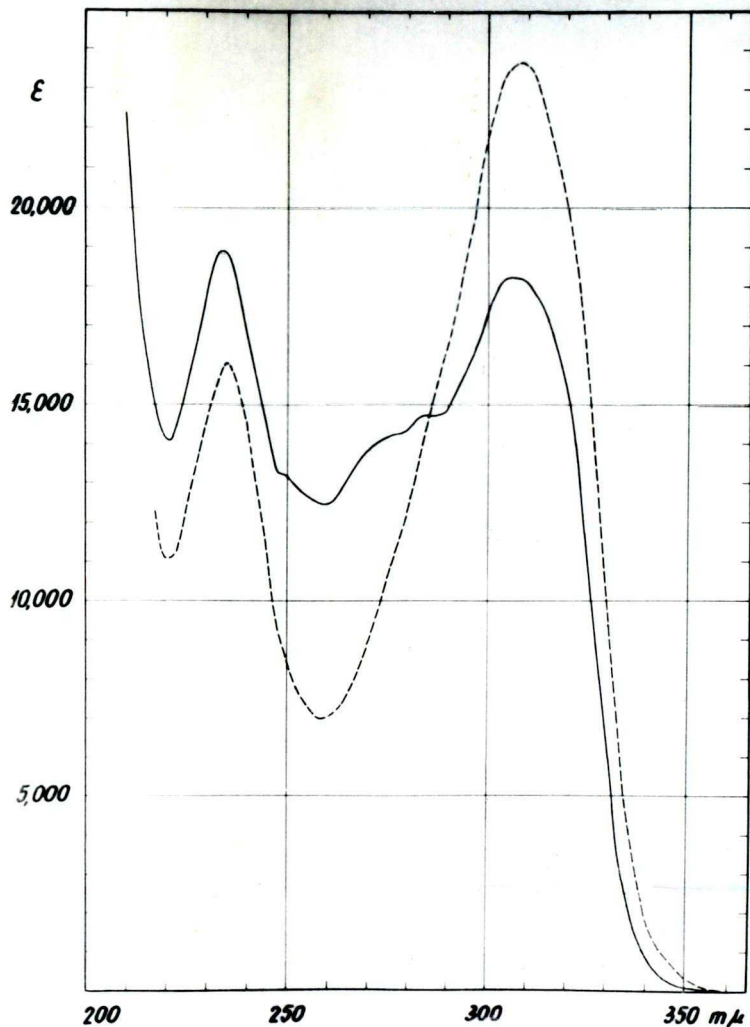


20.sz.szinképára

Benzofuril-2-me-ketoxim-benzoát
oldószer: etanol

szün: —————

anti: - - - -

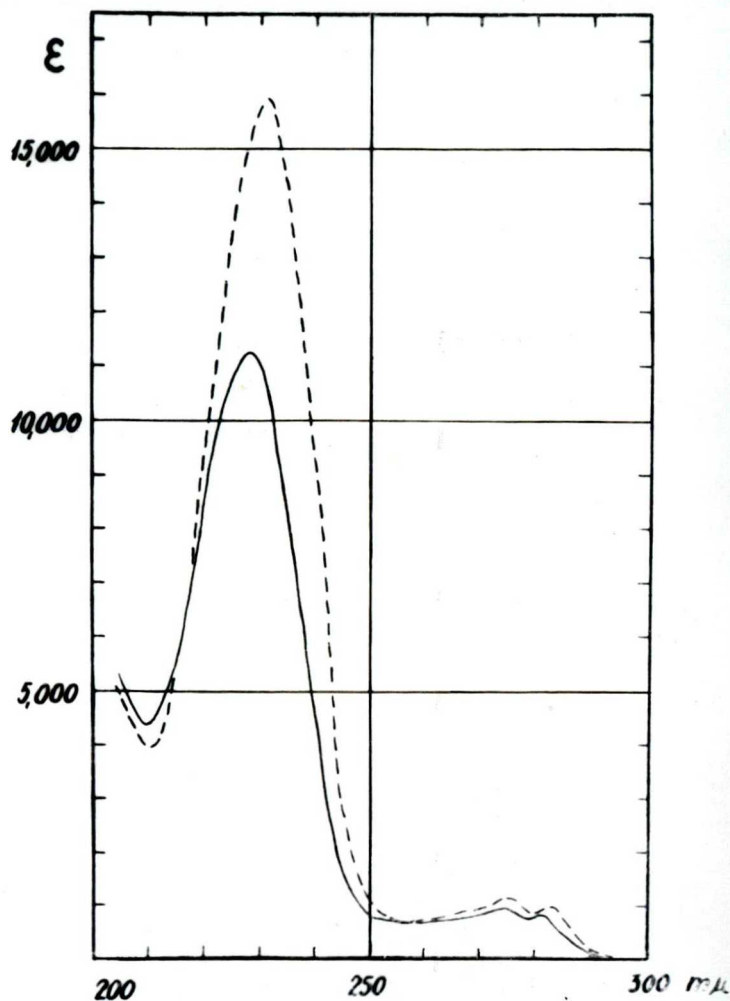


21.sz.szinképára

Benzofuril-2-fenil-ketoxim-benzoát
oldószer:etanol

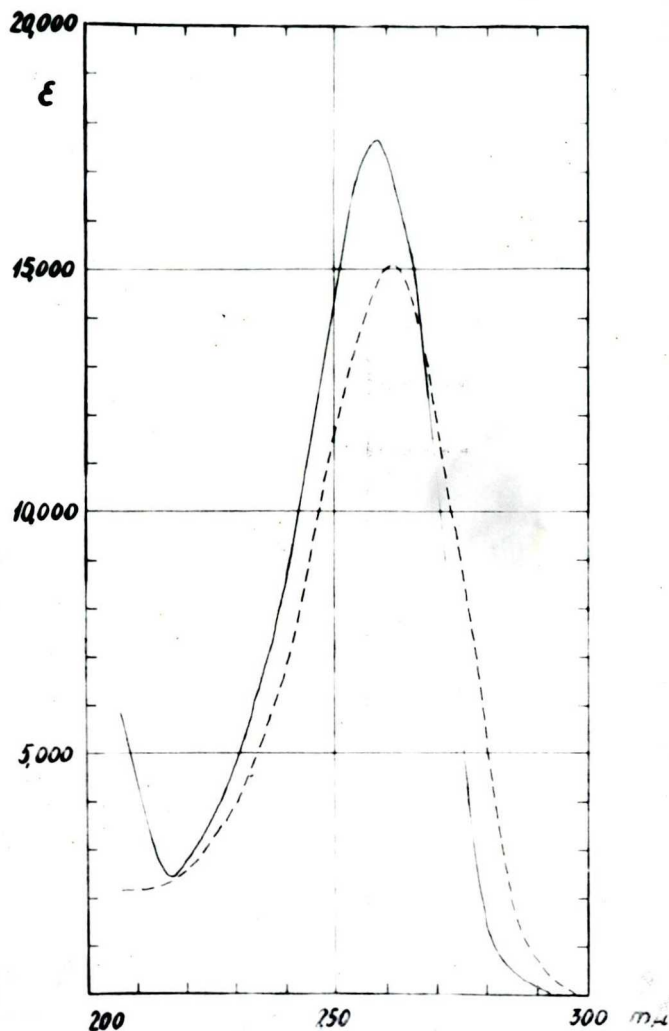
szűn:—————

anti:- - - -



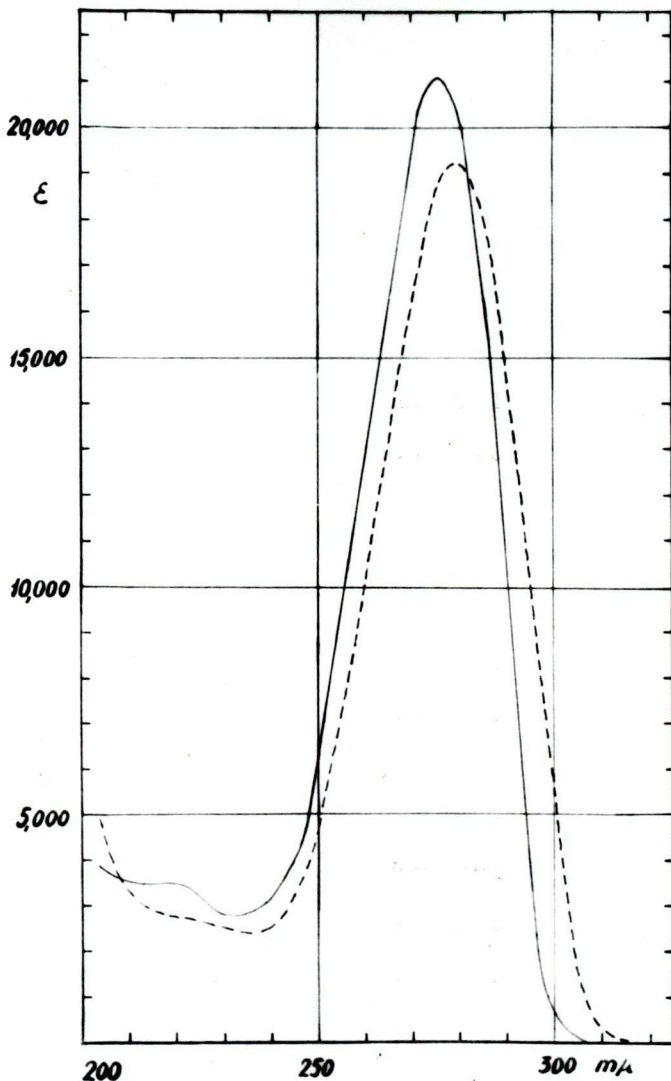
22.sz.szinképára

Benzoesav
oldószer: etanol —————
hexán - - - -



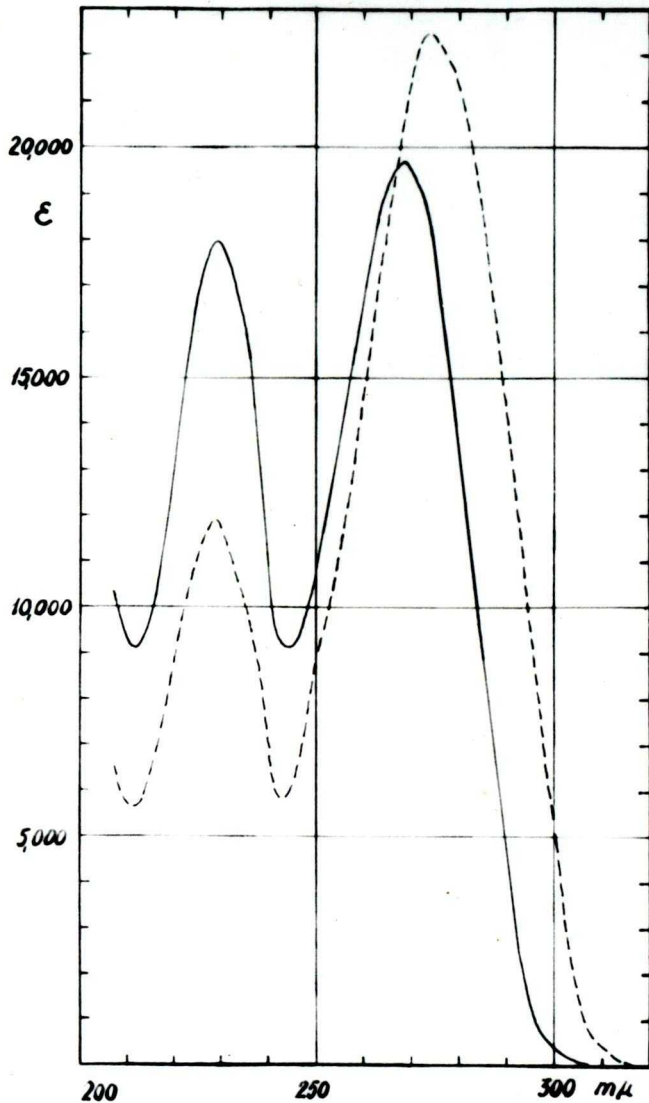
23.sz.szinképára

5-me-furil-2-me-ketoxim
 oldószer:hexán
 szün:—————
 anti:- - - -



24.sz.szinképára

5-me-furil-2-me-ketoxim-acetát
 oldószer:hexán
 szűn:—————
 anti: - - - -



25.sz.szinképára

Furil-2-etil-ketoxim-benzoát
 oldószer:hexán
 szűn:—————
 anti:- - - -