

DALSZE BADANIA NAD WIĄZANIEM WODOROWYM W NITROZWIĄZKACH ALIFATYCZNYCH

W ramach zorganizowanej przez Dowództwo Wojskowej Akademii Technicznej w 1953 r. dyskusji na temat budowy związków organicznych, autor wysunął hipotezę: że w szeregu nitroalkoholi i nitroaminoalkoholi grupa nitrowa może być połączona wiązaniem wodorowym z grupą lub grupami wodorotlenowymi albo grupą aminową pierwszo- lub drugorzędową. W ten sposób powstałyby pierścienie chelatowe sześcioczłonowe.

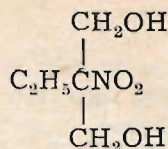
Hipoteza ta była oparta początkowo na spostrzeżeniach z zakresu kinetyki chemicznej, a następnie szczegółowiej na podstawie analizy widm absorpcji w ultrafiolecie badanych związków ¹⁾. Również badania kinetyki estryfikacji pozwoliły na wyprowadzenie hipotezy, że grupa nitrowa może poprzez wiązanie wodorowe tworzyć pierścień chelatowy siedmioczłonowy z grupą karboksylową w pozycji orto ²⁾. Ponieważ jest rzeczą wiadomą, że istnienie wiązania wodorowego można ustalić na podstawie widna absorpcji w podczerwieni, dalsze prace autora zmierzały ku temu, by zagadnienie ostatecznie rozstrzygnąć w drodze analizy widmowej w podczerwieni.

W pracy niniejszej opisane są właśnie wyniki badania widna absorpcji w podczerwieni niektórych nitroparafinów i alkoholi, tworzących się przez przyłączanie formaldehydu do nitroparafinów. Dla porównania zbadano również widmo absorpcji w podczerwieni pentaerytrytu ze względu na podobieństwo budowy tego związku z badanymi wielowodorotlenowymi alkoholami. Brak grupy nitrowej w tej substancji może zarazem pomóc w ustaleniu wpływu grupy nitrowej na widmo absorpcji.

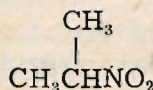
Zbadano następujące substancje:

I nitroetan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$
II 2-nitro-1-propanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHNO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
III 2-nitro-2-metylo-1, 3-propandiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CNO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
IV 1-nitropropan	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$
V 2-nitro-1-butanol	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{CHNO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

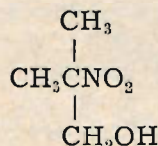
VI 2-nitro-2-etylo-1, 3-propandiol



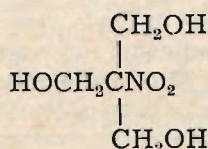
VII 2-nitropropan



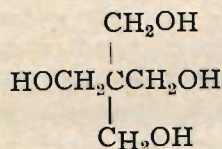
VIII 2-nitro-2-metylo-1-propanol



IX 2-nitro-2-hydroksymetylo-1, 3-propandiol



X pentaerytryt



Wyniki analizy widmowej w podczerwieni podają tabele 1 (długości fal) i 2 (częstości drgań) oraz wykresy: rys. 1—10. Pomiary widma absorpcji wykonały mgr T. Kraczkiewicz i mgr B. Kontnik w pracowni fizycznej Instytutu Chemii Ogólnej pod kierunkiem doc J. Świętosławskiej. Autor korzysta ze sposobności, aby złożyć im wyrazy podziękowania za dostarczony mu materiał doświadczalny.

Analiza danych pozwala na wysunięcie następujących wniosków:

1. Bardzo słabe pasmo n_1 w pobliżu częstości około $7\,000\text{ cm}^{-1}$ występuje tylko w związkach, które zawierają jedną lub więcej grup OH. Bardzo mała intensywność pasma wzbudzała podejrzenie, czy faktycznie ono istnieje. Wobec tego powtórzono wielokrotnie pomiary. Potwierdziły one istnienie tego pasma.

Zgodnie z pracą Ellis i Bath³⁾, słabe pasmo około $1,44\text{ }\mu$ (tj. około $7\,000\text{ cm}^{-1}$) w celulozie odpowiada grupie wodorotlenowej; Nikitin⁴⁾ znalazł, że pasma $1,48$ i $2,09\text{ }\mu$ (tj. $6\,757$ i $4\,785\text{ cm}^{-1}$) w niskonitrowanej (7,6% N) nitrocelulozie mogą być przypisane wiązaniu wodorowemu. W świetle tych wypowiedzi można przyjąć, że pasmo to w związkach II, III, V, VI, VIII, IX i X jest spowodowane grupą hydroksylową, związaną wiązaniem wodorowym, łączącym tę grupę z innymi grupami wodorotlenowymi lub grupą nitrową.

2. Słabe pasmo n_2 tworzy się prawdopodobnie przez sumowanie kilku innych pasm o mniejszej częstości, np. pasma n_3 z jednym z pasm $n_9 - n_{12}$

Tabela I

Długość fal pasm absorpcji w podczerwieni w μ

Nr/lvs.	W z ó r	P a s m a													
		n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₆	n ₇	n ₈	n ₉	n ₁₀	n' ₈	n ₁₁	n ₁₂	n ₁₃
I/1	CH ₃ CH ₂ NO ₂	—	1,60	2,20	—	2,70	—	3,30	6,38	6,88	7,08	7,45	7,98	8,80	9,05
II/2	CH ₃ —CH—NO ₂ CH ₂ OH	1,40	1,60	2,20	2,40	—	2,90	3,30	6,38	6,83	7,28	7,50	8,03	8,95	9,35
III/3	CH ₂ OH CH ₃ —C—NO ₂ CH ₂ OH	1,45	1,60	2,20	—	—	(2,90)*	3,30	6,48	6,83	7,23	7,63	8,03	8,85	9,25
IV/4	CH ₃ CH ₂ —CH ₂ —NO ₂	—	1,65	2,25	—	2,70	—	3,30	6,38	6,83	7,18	7,35	8,03	8,80	9,60
V/5	C ₂ H ₅ —CH—NO ₂ CH ₂ OH	1,45	1,65	2,20	2,40	—	2,90	3,35	6,38	6,83	7,23	7,38	8,03	8,85	9,45
VI/6	CH ₂ OH C ₂ H ₅ —C—NO ₂ CH ₂ OH	1,45	1,65	2,25	—	—	(2,90)*	3,20	6,52	6,83	7,23	7,58	8,28	8,75	9,30
VII/7	CH ₃ CH ₃ —CH—NO ₂	—	1,60	2,20	—	2,70	—	—	6,38	6,78	7,28	7,60	8,43	8,75	9,10

Nr./rys.	W z ó r	P a s m a													
		n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₆	n ₇	n ₈	n ₉	n ₁₀	n' ₈	n ₁₁	n ₁₂	n ₁₃
VIII/8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,43	1,65	2,25	—	—	(2,90)*	3,30	6,43	6,83	7,23	7,63	8,28	8,65	9,30
IX/9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,45	1,65	2,25	—	—	3,00	3,40	6,43	6,83	7,18	7,58	8,23	8,65	9,10
X/10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1,40	1,65	2,20	—	—	3,00	3,35	—	6,83	7,08	—	8,08	8,80	—

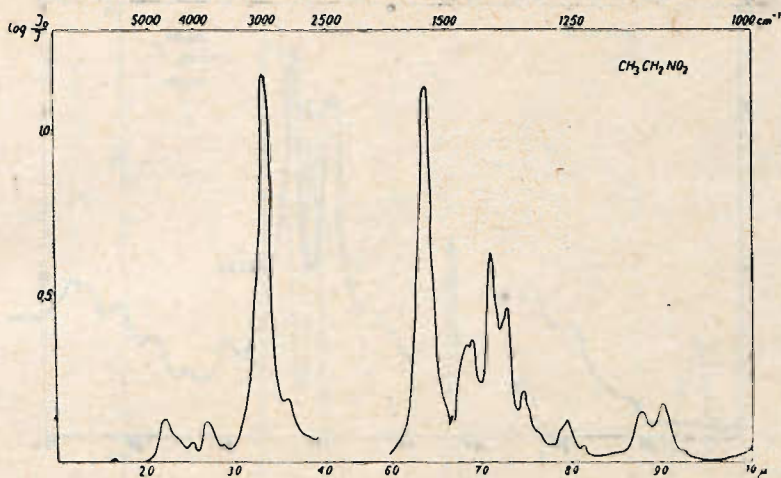
*) Przegląd krzywej absorpcji bez wyraźnego maksimum

Częstość drgań odpowiadających pasmom absorpcji w podzerwieni ν cm^{-1}

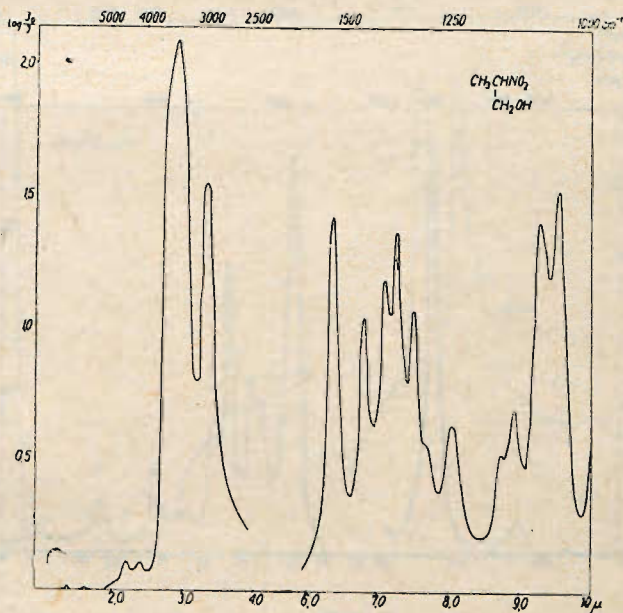
Nr/rys.	W z ó r	P a s m a													
		n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₆	n ₇	n ₈	n ₉	n ₁₀	n' ₈	n ₁₁	n ₁₂	n ₁₃
I/1	CH ₃ CH ₂ NO ₂	—	6250	4545	—	3704	—	3030	1567	1453	1412	1342	1253	1136	1105
II/2	CH ₃ —CH—NO ₂ CH ₂ OH	7143	6250	4545	4167	—	3448	3030	1567	1464	1374	1333	1245	1117	1070
III/3	CH ₃ OH CH ₃ —C—NO ₂ CH ₂ OH	6897	6250	4545	—	—	(3448)*	3030	1543	1464	1383	1310	1245	1130	1081
IV/4	C ₂ H ₅ CH ₂ NO ₂	—	6061	4444	—	3704	—	3030	1567	1464	1393	1361	1245	1136	1042
V/5	C ₂ H ₅ —CH—NO ₂ CH ₂ OH	6897	6061	4545	4167	—	3448	2885	1567	1464	1383	1355	1245	1130	1058
VI/6	CH ₃ OH C ₂ H ₅ —C—NO ₂ CH ₂ OH	6897	6061	4444	—	—	(3448)*	3125	1534	1464	1383	1319	1208	1143	1075
VII/7	CH ₃ CH ₃ —CH—NO ₂	—	6250	4545	—	3704	—	3030	1567	1475	1374	1316	1186	1143	1099

Nr/rys.	W z ó r	P a s m a													
		n ₁	n ₂	n ₃	n ₄	n ₅	n ₆	n ₇	n ₈	n ₉	n ₁₀	n' ₈	n ₁₁	n ₁₂	n ₁₃
VIII/8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	6993	6061	4444	—	—	(3448)*	2941	1555	1464	1383	1311	1208	1156	1075
IX/9	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{NO}_2 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	6897	6061	4444	—	—	3333	2885	1555	1464	1393	1319	1215	1156	1099
X/10	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	7143	6061	4545	—	—	3333	2899	—	1464	1412	—	1238	1136	—

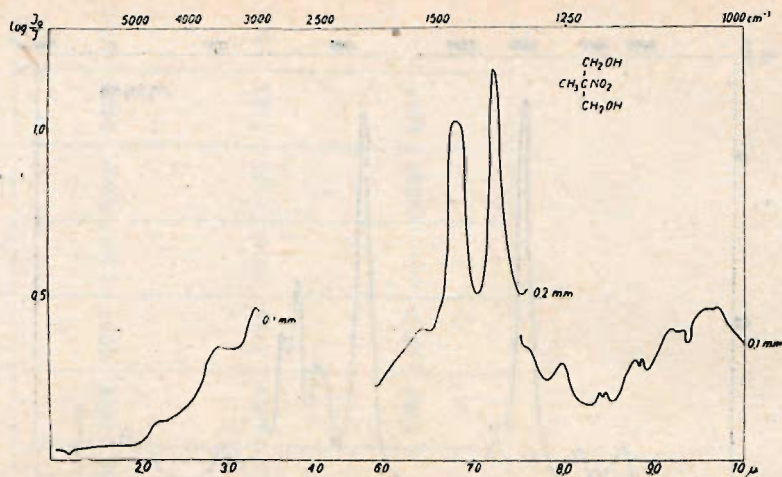
*) Przeglądzie krzywej absorpcji bez wyraźnego maksimum



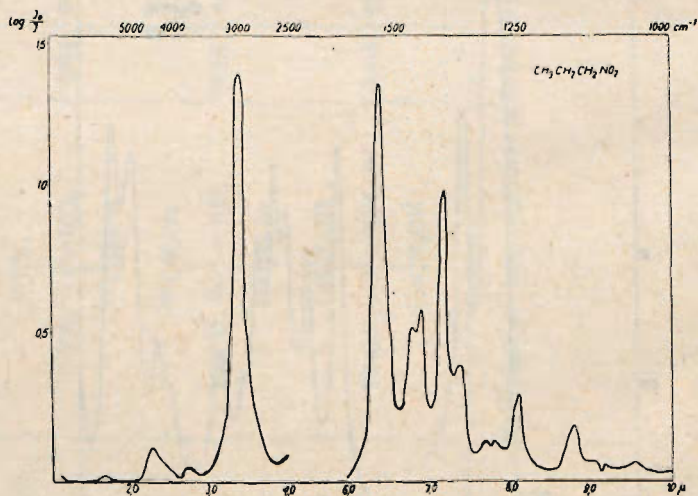
Rys. 1



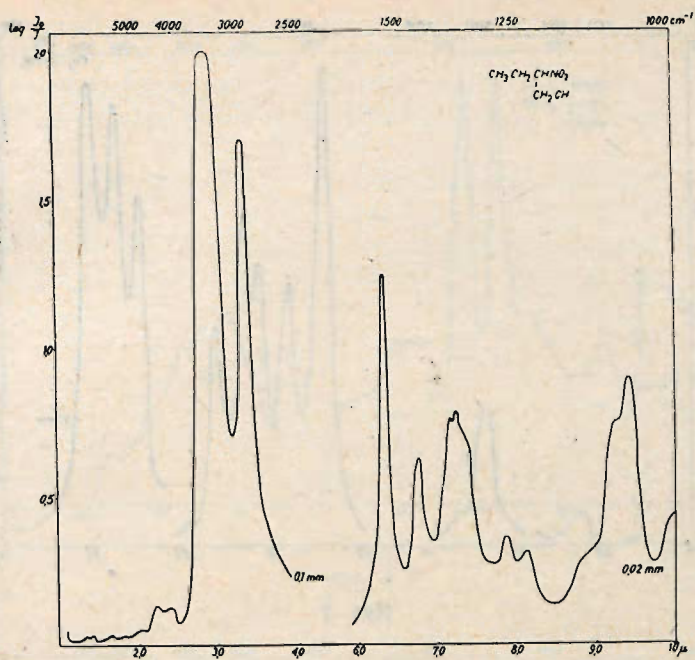
Rys. 2



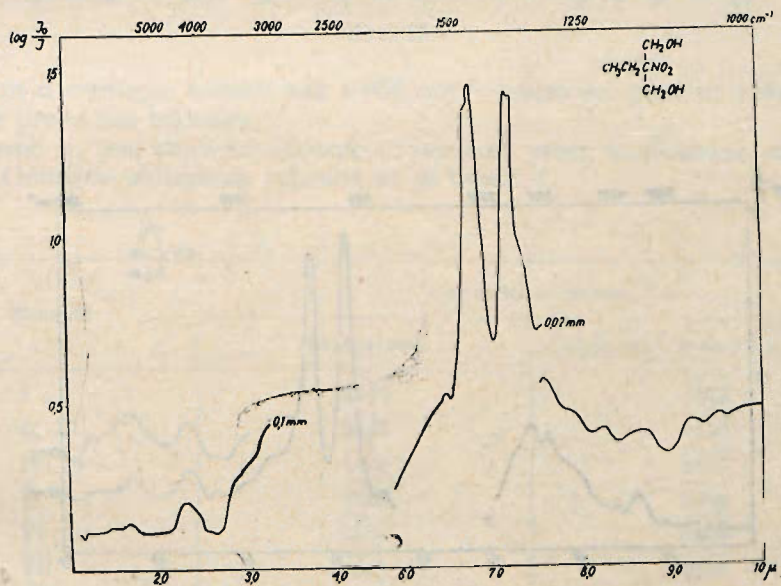
Rys. 3



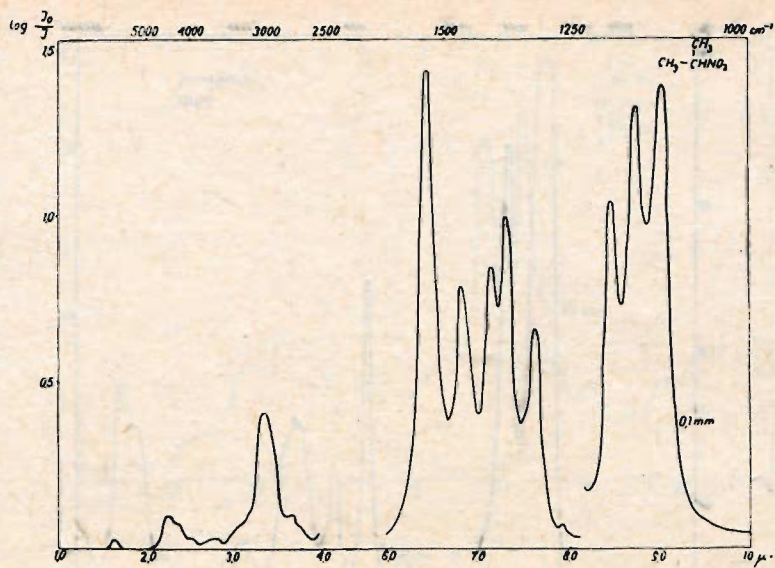
Rys. 4



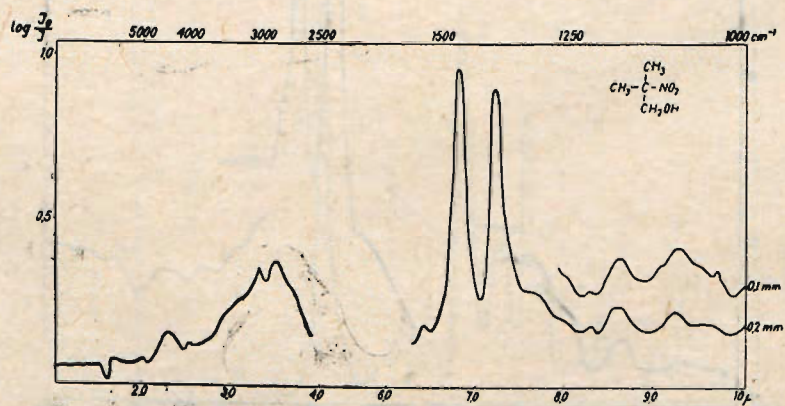
Rys. 5



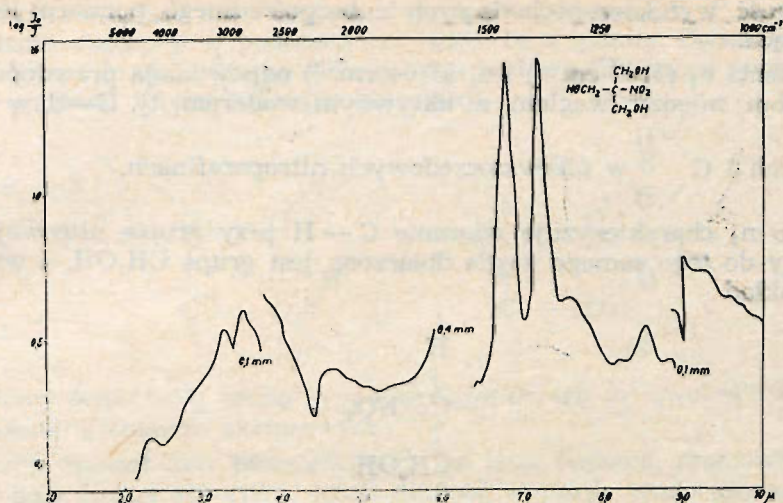
Rys. 6



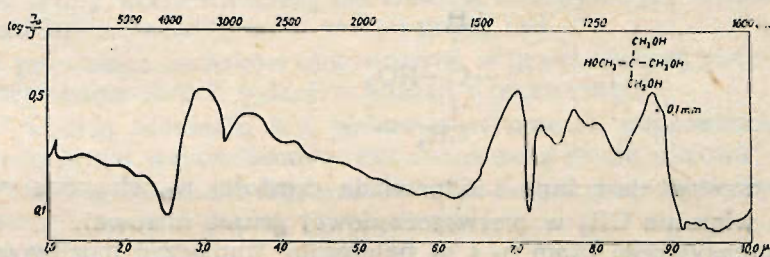
Rys 7



Rys. 8



Rys. 9



Rys. 10

i pasmem o częstotliwości niższej niż 1000 cm^{-1} (częstotliwości poniżej 1000 cm^{-1} nie były przez nas badane).

3. Pasmo n_3 jest prawdopodobnie utworzone przez sumowanie się pasm n_7 i n_9 . Odnośne obliczenia zebrane są w tabeli 3.

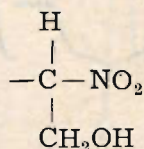
Tabela 3

Związki	Częstotliwość n_3 w cm^{-1}	
	zauważona	obliczona z sumy $n_7 + n_9$
I	4545	4483
II, III	4545	4494
IV, IX	4444	4449
V	4545	4449
VI	4444	4589
VII	4545	4505
VIII	4444	4405
X	4545	4363

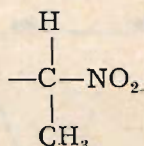
Zgodność wyników pochodzących z bezpośredniego pomiaru jest wystarczająca.

4. Pasma ν_4 (4167 cm^{-1}) i ν_5 (3704 cm^{-1}) odpowiadają prawdopodobnie wiązaniom między węglem a aktywnym wodorem, tj. C—H w drugorzędowych i C $\begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ w pierwszorzędowych nitroparafinaх.

Pasmo ν_4 charakteryzuje wiązanie C—H przy grupie nitrowej wówczas, gdy do tego samego węgla dołączona jest grupa CH_2OH , a więc gdy mamy układ

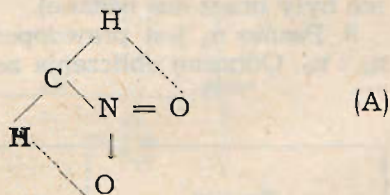
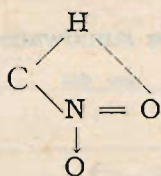


Jeżeli natomiast do węgla z grupą nitrową dołączona jest grupa metylowa, tj. mamy układ



wówczas częstość jest inna i odpowiada częstości ν_5 , charakteryzującej poza tym wiązanie CH_2 w pierwszorzędowej grupie nitrowej.

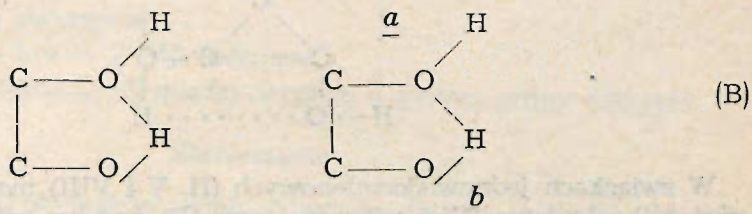
Małą intensywność pasm ν_4 i ν_5 należałoby tłumaczyć możliwością istnienia wiązania wodorowego między wodorem aktywnym a grupą nitrową w myśl schematów (A):



Schematy te odpowiadałyby istniejącym obecnie poglądom na tautomerię, według których byłyby to przejściowe postacie. W postaciach tych aktywny wodór związany jest wiązaniem wodorowym z atomem, z którym następnie może wiązać się w sposób trwały ⁵⁾.

5. Pasma ν_6 (3448 lub 3333 cm^{-1}) niewątpliwie należy do grupy wodorotlenowej związanej wiązaniem wodorowym. Zgodnie z Rodebushem ⁶⁾ wolna grupa OH daje częstość 3640 cm^{-1} , natomiast grupa OH złączona wiązaniem wodorowym daje częstość 3330 cm^{-1} . Tak więc dostrzeżona przez nas częstość ν_6 odpowiada grupie OH złączonej z inną grupą wiązaniem wodorowym wewnątrzcząsteczkowym lub międzycząsteczkowym.

Na obszerniejsze omówienie zasługują tutaj badania L. P. Kuhna⁷⁾ nad widmami absorpcji w podczerwieni, jakie dają glikole. Badania te doprowadziły go do wniosku, że glikole mają budowę (B), którą poprzednio już zaproponował Davies⁸ dla pirokatechiny.



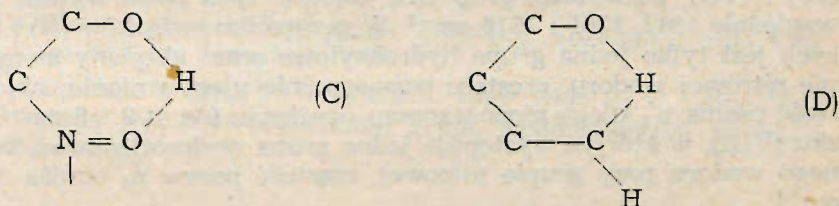
Mamy więc tutaj jedną grupę wodorotlenową (a) „wolną”, a drugą (b) związaną wiązaniem wodorowym.

Kuhn znalazł fakt przemawiający za taką budową, mianowicie glikole dają dwa pasma absorpcji, jeżeli długość wiązania wodorowego obliczona z budowy (B) jest mniejsza niż 3,3 Å. Pasma, jakie daje wolna grupa OH (a) ma częstość 3 600—3 644 cm^{-1} . Pasma, jakie stwarza grupa OH związana wiązaniem wodorowym (b) ma częstość 3448—3602 cm^{-1} . Pasma związanej grupy wodorotlenowej ma znaczną intensywność, aczkolwiek mniejszą niż intensywność pasma wolnej grupy OH.

W przypadku związków opisywanych w pracy obecnej istnieje możliwość występowania dwóch rodzajów wiązań wodorowych:

1° według schematu (C), podanego w pracach poprzednich¹⁾, w myśl którego grupa wodorotlenowa jest związana z grupą nitrową;

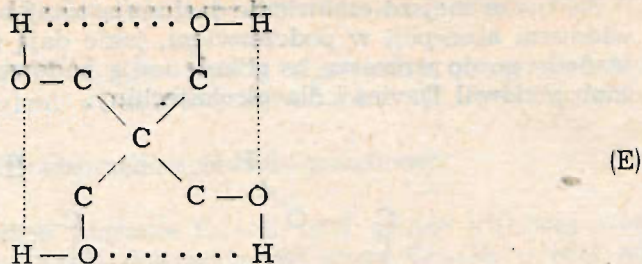
2° według schematu (D), wzorowanego na przytoczonym wyżej schemacie (B):



W jednowodorotlenowych nitroalkoholach (II i V) pasmo ν_6 jest bardzo silne. Przeciwnie, w alkoholach wielowodorotlenowych (IX i X) pasmo jest znacznie słabsze, lecz szersze. W glikolach (III i VI) oraz w przypadku połączenia (VIII), które zawiera jedną tylko grupę wodorotlenową, pasmo w ogóle zanika i zamienia się w **przebiegię** krzywej absorpcji.

Analizując to zjawisko, należy wziąć pod uwagę, że zgodnie z danymi literatury^{9), 7)} grupy wodorotlenowe związane mostkiem wodorowym dają pasma szersze niż te, które pochodzą z grup niezwiązanych. Nadto z szerokości pasm można wnioskować o sile wiązania wodorowego.

Przyjęta więc budowa (C) i (D) zgadza się z widmami absorpcji połączeń (III), (VI), (IX) i (X). Żadne z tych połączeń nie ma „wolnej” grupy OH, stąd żadne z połączeń nie wskazuje podwójnych pasm absorpcji grup wodorotlenowych, które wykrył Kuhn. W przypadku związku (X) można przyjąć budowę (E), w której brak „wolnej” grupy OH:



W związkach jednowodorotlenowych (II, V i VIII) może oczywiście istnieć tylko budowa (C) i wiązanie typu (D) jest oczywiście niemożliwe. Istotnie, bardzo słabe przegięcie krzywej absorpcji odpowiadające grupie OH obserwujemy w przypadku związku (VIII). Natomiast pozostałe dwa związki (II i V) wykazują silne pasmo absorpcji n_6 . Trudno na razie wyjaśnić to zjawisko. Istotną różnicą między związkami (II i V) a (VIII) jest to, że dwa pierwsze mają w cząsteczce aktywny wodór przy grupie nitrowej, podczas gdy związek (VIII) ma grupę nitrową trzeciorzędową. Możliwe jest więc, że aktywne atomy wodoru, tworząc z grupą nitrową wiązania podane na schemacie (A), osłabiają jednocześnie wiązanie między OH a grupą nitrową, przedstawione na schemacie (C). Wynikająca z tego słabość wiązania między grupą OH a grupą nitrową (schemat C) nie powinna odbić się na częstości drgań grupy NO_2 , tj. pasma n_8 i n'_8 odpowiadające tej grupie powinny być bardzo bliskie pasmom „wolnej” grupy nitrowej. Istotnie tak jest (szczegółowiej o pasmach grupy nitrowej n_8 i n'_8 mowa dalej).

6. Częstość n_7 w pobliżu $3\,000\text{ cm}^{-1}$ prawdopodobnie odpowiada drganiom rozciągającym grupy CH_3 i CH_2 .

7. Pasma n_8 i n'_8 są pasmami typowymi grupy nitrowej. W związkach (I), (IV) i (VII), gdzie brak grup OH, częstość tych pasm wynosi 1567 cm^{-1} , względnie 1342 , 1361 i 1316 cm^{-1} . W przypadku związków (II) i (V), w których jest tylko jedna grupa hydroksylowa oraz aktywny atom przy grupie nitrowej wodoru, częstość pasma n_8 nie ulega zmianie, natomiast częstość pasma n'_8 ulega nieznacznemu obniżeniu ($\Delta\nu = 9$ i 6 cm^{-1}). W związku (VIII), w którym występuje jedna grupa wodorotlenowa i brak aktywnego wodoru przy grupie nitrowej, częstość pasma n_8 obniża się do 1555 cm^{-1} .

W przypadku związków z dwiema grupami wodorotlenowymi, które mogą tworzyć dwa sześcioczłonowe pierścienie chelatowe z grupą nitrową, częstość pasma n_8 spada do 1543 cm^{-1} (związek III) lub 1534 cm^{-1} (związek VI), częstość pasma n'_8 spada do 1310 względnie 1319 cm^{-1} , a zarazem zmniejsza się ich intensywność i stają się one szersze. Związek (IX), w którym występują trzy grupy hydroksylowe (a więc jedna z grup pozostaje związana tylko wiązaniem typu D, a dwie są złączone z grupą nitrową), częstość pasma n_8 wynosi 1555 cm^{-1} , pasma n'_8 1319 cm^{-1} , są też one bardzo słabe i szerokie.

Wyraźne obniżenie częstości drgań grupy nitrowej pod wpływem wiązania z dwiema grupami OH oraz zmniejszenie intensywności i rozszerzenie pasma stoi w zgodzie z hipotezą poprzednio wysuniętą na podstawie widm absorpcji w ultrafiolecie. W związkach tych obserwowaliśmy zanik maksimum w pobliżu $270\text{ m}\mu$, co autor pracy niniejszej przypisywał właśnie wpływowi łączenia się grupy nitrowej z dwiema grupami OH²⁾.

8. Pasma od n_9 do n_{13} można rozklasyfikować na podstawie danych literatury na pasma następujące:

n_9 drgania CH_2 zginające;

n_{10} drgania CH_2 trzęsące;

n_{11} drgania CH_2 skręcające;

n_{12} drgania CH_2 lub $-\text{C}-\text{C}$ wahające;

n_{13} drgania wiązania $\text{C}-\text{N}$ między węglem a azotem grupy nitrowej.

Streszczenie

Widma absorpcji w podczerwieni wykonane dla szeregu nitroalkoholi, pochodnych nitroparafinów potwierdzają hipotezę poprzednio wysuniętą przez autora o istnieniu wiązań wodorowych między grupą nitrową a grupami alkoholowymi.

Oto najważniejsze wnioski wypływające ze zbadania widma absorpcji w podczerwieni kilku nitroparafinów i nitroalkoholi, utworzonych przez przyłączenie formaldehydu do nitroparafin oraz pentaerytrytu:

1. Pasma 3450 cm^{-1} charakterystyczne dla grupy OH stają się bardzo słabe i szerokie w razie obecności dwóch grup OH i grupy nitrowej w cząsteczce.

2. Pasma 1567 cm^{-1} i $1340-42\text{ cm}^{-1}$ charakterystyczne dla grupy nitrowej ulegają przesunięciu do $1543-1555\text{ cm}^{-1}$ wzgl. $1310-19\text{ cm}^{-1}$ oraz stają się słabe i szerokie w razie obecności w cząsteczce dwóch grup OH , które mogą z grupą nitrową tworzyć pierścienie chelatowe sześcioczlono-we.

3. Wiązanie $\text{C}-\text{H}$ lub $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$ węgla z wodorem aktywnym lub wodorami aktywnymi w nitroparafinach daje pasmo absorpcji 3704 cm^{-1} albo 4167 cm^{-1} , zależnie od budowy związku.

4. Bardzo słaba linia absorpcji 6897 cm^{-1} , albo 6993 cm^{-1} , albo 7143 cm^{-1} spowodowana jest prawdopodobnie grupą wodorotlenową związaną wiązaniem wodorowym.

LITERATURA:

1. S. Malinowski i T. Urbański, *Roczniki Chemii* **25**, 183 (1951) T. Urbański, *Biuletyn WAT* **3**, 31 (1954); *Bull. Acad. Pol. Sci. Cl. III*, **1**, 231 (1953)
T. Urbański, D. Ciecierska, *Roczniki Chemii* **29**, 11 (1955)
2. T. Urbański i M. Ficenes, *Roczniki Chemii* **29**, 410 (1955)
3. J. Ellis, J. Bath, *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2859 (1940)
4. W. N. Nikitin, *Ž. Fiz. Chim.* **23**, 775 (1949)
5. D. G. Knorre, N. M. Emanuel, *Uspiechi Chimii* **24**, 275 (1955)
6. W. H. Rodebush, *Frontiers in Chemistry*, III, New York 137 (1945)
7. L. P. Kuhn, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2492 (1952)
8. M. Davies, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 1427 (1938);
36, 1114 (1940).
9. R. Mecke, *Discuss. Faraday Soc.* **9**, 161, 213 (1950);
T. A. Kletz *ibid.* 211; J. A. A. Ketelaar, *ibid.*, 211;
M. Davies, *ibid.* 212.