

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"
TIMISOARA

Facultatea de Inginerie chimică

ING. EUGENIA GAVRILĂ

CERCETARI SPECTROPOTOMETRICE ASUPRA UNOR DERIVATI

1,3,5- TRIAZINICI

- Teză de doctorat -

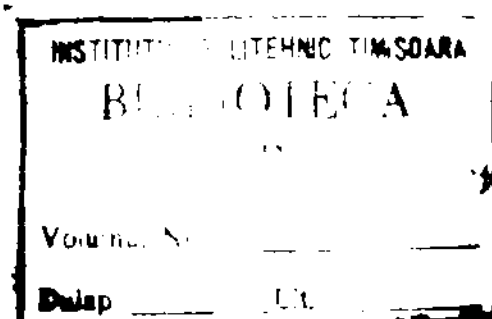
BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC:

Profesor emer.cons.dr.doc. G.OSTROGOVICH

Membru cor. al Academiei R.S.R.

- 1976 -



C U P R I N S U L

<u>INTRODUCERE</u>	pag 1
------------------------------	-------

PARTEA I

1. STRUCTURA SI COMPORTAREA CHIMICA A HETEROCICLILOR	
1,3,5-TRIAZINICI	3
1.1. 1,3,5-Triazina	3
1.2. 1,3,5-Triazine trisubstituite cu grupări identice.	4
1.3. Derivați triazinici cu funcțiuni mixte	4
1.4. Echilibre protolitice și prototropice	5
1.5. Legături de hidrogen	12
2. SPECTROSCOPIA COMPUSILOR 1,3,5-TRIAZINICI	12
2.1. 1,3,5-Triazina	13
2.2. Alchil- și aril- 1,3,5- triazine	18
2.3. Halogen- 1,3,5-triazine	19
2.4. Amino- 1,3,5- triazine	20
2.5. Hidroxi-1,3,5- triazine	23
3. METODE TEORETICE DE CALCUL UTILIZATE IN STUDIUL 1,3,5-TRIAZINELOR	26

PARTEA II. CERCETARI FIZICO-CHEMICE ASUPRA UNOR DERIVATI

1,3,5-TRIAZINICI	30
4. STUDIUL BAZICITATII	30
4.1. Studiu potențometric	31
4.2. Studiu spectrofotometric	41

5. STUDIUL SPECIELELOR LA	5
6. STUDII SPECTRALE IN VIZIBIL SI UV	7
7. INTERPRETAREA PROPRIETATILOR UNOR 1,3,5-TRIAZINE PRIN METODA HMO	7
7.1. Stabilitatea relativă a structurilor tautomere posibile și a celor limită	7
7.2. Calculul tranzițiilor electronice	8
7.3. Diagrame moleculare	9

PARTEA III

8. COMPLECSI METALICI CU LIGANZI 1,3,5-TRIAZINICI	105
8.1. Studiul spectrofotometric al complexului feric al 2-exo-4-hidroxiimino-1 H, 3H-1,,5-triazinil-6- formaldoximei ("dioxima")	105
8.2. Studiul altor complecși de Fe(III) cu derivați ai "dioximei"	124

<u>CONCLUZII GENERALE</u>	129
--	-----

<u>ANEXA</u>	134
-------------------------------	-----

<u>BIBLIOGRAFIE</u>	135
--------------------------------------	-----

I N T R O D U C E R E

Chimia compușilor heterociclici constituie una din ramurile de mare interes ale chimiei organice. O clasă însemnată de substanțe heterociclice este cea a triazinelor; acestea au multiple posibilități de utilizare în industrie și au importanță biologică. Triazinele prezintă și interes teoretic, cu toate că datorită caracteristicilor lor constituționale interpretarea datelor este mai dificilă.

În prezenta lucrare ne vom ocupa numai de derivați ai triazinei simetrice (1,3,5-triazina). La obținerea și studiul unora dintre ei și-au adus contribuția A. Ostrogovich și colaboratorii săi de la Cluj (V. Medean, G. Gheorghiu, V. Galea, I. Tanislau, G. Ostrogovich și I. Cădăriu). Ca o continuare, prezenta lucrare își propune un studiu fizico-chimic asupra unora dintre compușii obținuți la Cluj, spre a obține precizări privind structura și proprietățile lor fizico-chimice.

Ni s-a părut de interes a urmări proprietățile acido-bazice, aspecte referitoare la tautomeria derivaților 1,3,5-triazinei, spectroscopia de IR, vizibil și UV, precum și unele interpretări teoretice prin metoda orbitalelor moleculare.

Lucrarea cuprinde trei părți. În prima parte, monografică, sînt prelucrate datele din literatură referitoare la problemele enumerate mai sus (material centralizat în Chem. Abstr.

pînă în ianuarie 1976).

Următoarele două părți cuprind contribuția noastră la studiul unor derivați triazinici de interes mai deosebit, în special asupra substanțelor obținute de N.Ostrogovich și I.Cădariu; substanțe pe care mi le-a pus la dispoziție ultimul dintre acești cercetători.

În partea a doua sînt redate rezultatele obținute cu privire la : basicitatea compușilor, corelația structură-spectru, stabilitatea formelor tautomere și aplicarea metodei HMO la interpretarea unora dintre proprietăți.

Partea treia se referă la complexii de Fe (III) cu liganzi triazinici (stoechiometria , constante de stabilitate, coeficienți molari de extincție).Materialul prezentat face obiectul mai multor note publicate sau în curs de publicare.

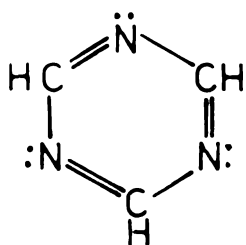
PARTEA I.

1. STRUCTURA SI COMPORTAREA CHIMICA A HETEROCICLILOR

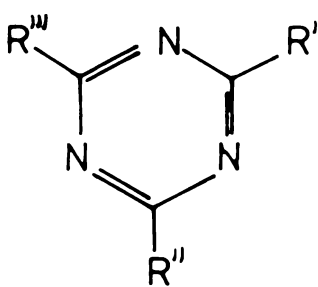
TRIAZINICI

1.1. 1,3,5-Triazina

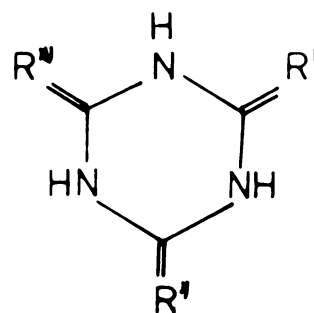
Grundmann și Kreutzberger /1/ descoperitorii 1,3,5-triazinei propun pentru aceasta structura I, în acord cu alți autori. Molecula 1,3,5-triazinei este deci un hexagon plan, caracterizat prin prezența unui sextet electronic $\tilde{\pi}$ de tip aromatic.



I



II



III

În comparație cu benzenul, 1,3,5-triazina manifestă puține din caracteristicile nucleului aromatic; aceasta din cauza electronegativității ridicate a atomilor de azot prezenți în ciclu. Cele două sisteme au deseori comportări chimice diferite /2/.

De la 1,3,5-triazină se cunosc nenumărați derivați

obținuți prin substituirea parțială sau totală a atomilor de hidrogen cu diferite grupări (halogen, alchil, aril, amino, hidroxil, tiol, etc.). Datele referitoare la acești derivați sînt prezentate în monografia lui E.M. Smolin și L. Rapoport /2/ pentru intervalul de timp 1860-1953.

Compușii triazinici pot fi reprezentați prin schemele structurale II (forma normală), III (forma izo) sau una intermediară. Amintim că efectul pe care heterociclul îl are asupra substituenților și invers depinde de natura celor din urmă; efectul este mai pronunțat atunci cînd au loc interacțiuni outernice între ciclu și substituent.

1.2. 1,3,5-triazine trisubstituite cu grupări identice

Acești derivați au fost obținuți cei dintîi: acidul cianuric - $(\text{HO-CN})_3$ în 1776 apoi clorura de cianuril - $(\text{Cl-CN})_3$, melamina - $(\text{NH}_2\text{-CN})_3$, esteri ai acidului cianuric - $(\text{RO-CN})_3$ și alții.

Studiul proprietăților chimice și fizice a dus la concluzia că 2,4,6-tri R - 1,3,5-triazinele (cu R: alchil, aril, halogen, amino, tiol) au în stare solidă sau în soluție neutră structura II. Acidul cianuric (2,4,6-trihidroxil-1,3,5-triazina) în aceleași condiții s-ar prezenta în forma III.

1.3. Derivați triazinici cu funcțiuni mixte

Numărul acestor derivați este foarte mare. La cunoașterea și sintetizarea unora dintre ei au adus un aport însemnat A. Ostrogovich și colaboratorii /3/.

În continuare în țara noastră, cercetări privind compușii triazinici s-au desfășurat în special în colecti-

vul prof. G. Ostrogovich.

1.4. Echilibre protolitice și prototropice

Aceste echilibre reprezintă reacții heterolitice care implică protonul, sînt procese reversibile.

- Echilibrul protolitic. Unul din cele mai importante echilibre din soluție este echilibrul protolitic :



unde AH = acidul, A = baza conjugată iar S = solventul. AH, S, A și SH pot fi cationi, anioni sau molecule neutre.

Cunoașterea constantelor de echilibru, K_a sau K_b , are multiple aplicații utile : pentru investigații de structură, pentru stabilirea condițiilor de separare a compușilor, în spectroscopie, la studiul echilibrelor tautomere, etc.

Vom urmări în continuare felul în care introducerea atomilor de azot în nucleul aromatic modifică aciditatea /4-6/, ca apoi să vedem influența substituenților legați de ciclul 1,3,5-triazinei asupra aceleiași proprietăți.

Ne-am aștepta ca prin introducerea unui atom de azot în nucleul benzenic să crească destul de mult bazicitatea compusului. Faptul că piridina este o bază slabă se datorește hibridizării de tip sp^2 , în care sînt atrași electronii neparticipanți ai azotului. În aceste condiții ei sînt mai strîns legați de nucleu și bazicitatea atomului de azot scade.

Se constată că introducerea celui de al doilea atom de azot reduce mult bazicitatea; aceasta datorită efectului inductiv al azotului. Efectul este cam de același ordin de mărime ca cel al unei grupări nitro (tabelul 1.1, compușii 2 și 3).

Prin extrapolare, efectul introducerii celui de al treilea atom de azot în ciclul benzenic ar trebui să fie tot de slăbire a bazicității. Valoarea pK_a -ului 1,3,5-triazinei, dedusă indirect de câțiva cercetători /7,8/, confirmă această presupunere.

Substituenții atașați nucleului triazinic vor modifica pK_a -ul compusului după efectele pe care le exercită (tabelul 1.1). La rândul său, heterociclul va influența aciditatea grupărilor prezente (v. tabelul 1.2.).

Din lipsa datelor experimentale nu vom putea ilustra cantitativ influența, asupra bazicității ciclului triazinic, particulară fiecărei grupări. Astfel, efectul datorat grupării alchil, aril sau halogen este uneori dedus indirect din studiul derivaților cu funcțiuni mixte.

La substituirea unui atom de hidrogen din ciclul triazinic cu o grupare amino, bazicitatea crește; efectul este aditiv în cazul mai multor grupări (tabelul 1.1 compușii 4-8).

Au fost relativ mult studiate melaminele substituite. Dudley /9/ urmărește efectul substituenților în cazul în care substituția se face în gruparea amino sau în nucleu (este înlocuită gruparea amino).

Din datele tabelului 1.1. (compușii 8-11) reiese că prin substituirea hidrogenilor din gruparea amino cu grupări alchil sau aril (cu excepția fenilului) bazicitatea crește. Bazicitatea crește cu numărul grupărilor prezente iar în cazul unei singure grupări cu numărul atomilor de carbon din aceasta /9,13,14/. În aceleași condiții gruparea metilol sau guanil scade bazicitatea ciclului /12,15,98/.

TABLELUL 1.2.

Valori pK_a determinate în apă, $t \approx 20-25^\circ C$

Nr. t.	Compusul	Specia	pK_a	Bibliografie
	1,3,5-triazină			
1.	2,4-dihidroxi-	0	6,5;6,7	5;20;21
		-1	12,2	22
2.	- " - -1-metil-	0	8,15	20
3.	- " - -3-metil	0	6,58	20
4.	- " - -6-metil	0	7,48	21
5.	- " - -6-amino-	0	6,9;7,0	8;7
		-1	13,5; 13,4	8;7
6.	2,4-diamino-6-hidroxi-	0	9,4;9,9	11;7
7.	- " - -6-tio-	0	8,2; 7,8	8;16
8.	Acidul cianuric	0	6,5;6,2 7,0	8;7;19
		-1	10,6;10,1 11,3	8;7;19
		-2	15;13,5; 13;14,6	8;7;17;19
9.	Acidul tiocianuric ($C_3N_3S_3H_3$)	0	4,96	8,23
		-1	8,0	8;23
10.	Alți derivați			8;9;12-15; 18;21;23;27

TABELUL 1.1.

Valori pK_a determinate în apă ($t = 20-25^\circ C$), reprezentând ionii rezpecțiilor cationice ale unor heterociclii.

Nr. crt.	Compusul	Specia- ionică	pK_a	Bib. gra.
1.	Piridină	+ 1	5,23	4
2.	-3-nitro-	+ 1	0,81	6
3.	Pirimidină	+ 1	1,30	4
4.	1,3,5-triazină	+ 1	< 1	7;8
5.	2-amino-4,6-dimetil-	+ 1	3,6	4
6.	2,4-diamino-	+ 1	5,9;3,9	9;8
7.	2,4-diamino-6 metil-	+ 1	4,6	9;8
8.	2,4,6-triamino(melamina)-	+ 1	5,0-5,16	12; 11;
		+ 2	0,2;0	7;1
		+ 3	-3,0	7
9.	Melamină : N ² -etil-	+ 1	5,23	9
10.	N ² ,N ⁴ -dietil-	+ 1	5,53	9
11.	N ² -fenil-	+ 1	4,65	9
12.	Etil-izo-melamină 4,6-di(1. opropil-amino)+1,3,5-tria- zina	+ 1	10,54	9
13.	2-hidroxi-	+ 1	5,20	14
14.	2-metoxi-	+ 1	4,28	14
15.	2-metiltio-	+ 1	4,05	14
16.	2-cloro-	+ 1	1,85	14
	1,3,5-triazină			
17.	2,4-diamino-6-hidroxi- (emelina)	+ 1 + 2	4,5;4,7 -2,0;1,4	11; 8;7
18.	2-amino-4,6-dihidroxi- (emelide)	+ 1	1,8;2,8	11;
19.	2,4,6-trimetoxi-	+ 1	0,2	7
20.	2,4-diamino-6-tio	+ 1	3,8;3,6	16;
21.	Alți derivați triazinici			9;8 31; 24

Schimbarea structurii nucleului, va aduce evident schimbări mari în proprietățile bazice ale melaminelor substituite. Izomelaminele substituite sînt baze mai puternice decît melaminele normale cu aproximativ 5 ordine de mărime (a se vedea pK_a pentru compusul 12 - tabelul 1.1). Deci bazicitatea slabă este legată de forma normală și nu de cea izo.

Inlocuirea grupărilor amino din melamină cu alte grupeări descrește bazicitatea derivațiilor; cel mai puternic efect îl are substituirea primei grupări (tabelul 1.1 compuşii 3,7-5, 17,18,20). Efectul comparativ al diverşilor substituenți (tabelul 1.1 - compuşii 13-16) poate fi ilustrat prin următoarea ordine a tăriei bazice la derivații substituiți /9,14/:



Comparînd bazicitatea celor două tipuri de melamine substituite, Tashiro și Yasuda /13/ arată că pentru aceeași grupare alchil sau aril introdusă bazicitatea scade în ordinea



Deci efectul de micșorare a bazicității este mai pronunțat cînd se substituie o grupare amino.

Introducerea grupării hidroxil și tiol în molecula triazinei trebuie să scadă bazicitatea, fapt ilustrat în tabelul 1.1 (compuşii 17-20).

Aciditatea funcțiilor grefate pe nucleul triazinic a fost determinată cantitativ pentru derivații hidroxi și hidroxi-amino, precum și cei tio- și tio-amino-triazinici (tabelul 1.2)

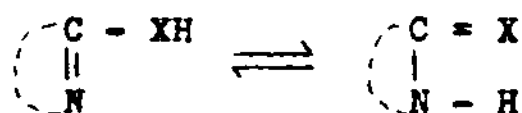
Analiza datelor scoate în evidență, încă o dată, că

tiocompuși sînt baze mai slabe decît analogii lor hidroxilici.

Referitor la structura moleculelor și ionilor acestor compuși vom reveni atunci cînd vom discuta și datele spectrale.

Diverși cercetători /13,24-26,31/ au încercat să coreleze valorile pK_a cu valorile σ ale ecuației lui Hammett de unde în unele cazuri s-a dedus poziția de protonare.

- Echilibrul tautomer. Sisteme capabile să participe la un echilibru tautomer prototropic se întîlnesc și în heterociclii cu azot. Echilibrul poate fi reprezentat astfel /28/ :



Legătura C - N face parte din ciclu iar cea C - X este exociclică (X:O,S,NH). Diferența energiilor libere a tautomerilor determină constanta de echilibru.

$$\Delta G = - RT \ln K_t = \Delta H - T \Delta S \quad (1.2)$$

Referindu-se în mod concret la echilibrul ceto-enolic, privit în lumina teoriei echilibrului acido-bazic în soluție, Kabacnik /29/ stabilește următoarele relații cantitative :

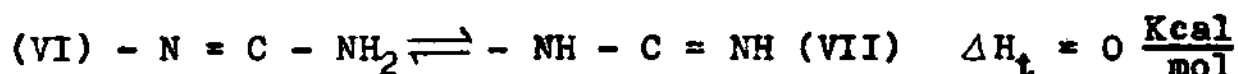
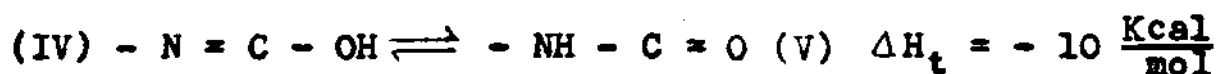
$$\begin{aligned} K_T &= \frac{(\text{conc. formei enolice} - E)}{(\text{conc. formei cetonice} - C)} = \frac{K_{a,C}}{K_{a,E}} \cdot \frac{f_C}{f_E} \\ &= K_t \frac{f_C}{f_E} \quad (1.3) \end{aligned}$$

unde : K_T - constanta obișnuită de echilibru tautomer în mediul considerat, K_t - constanta termodinamică a echilibrului, f - factorul de activitate.

În mod analog poate fi tratat orice tip de echili-

bru tautomer în soluție.

Discutînd același echilibru, pe baza energiilor de legătură, rezultă că în cazurile mai jos menționate



structura V este cea mai stabilă. Formele VI și VII au aceeași stabilitate. Urmează că în acidul cianuric forma lactamică este stabilizată printr-o energie de 3×10 Kcal/mol. Această energie depășește energia de rezonanță (RE) corespunzătoare conjugării aromatice a inelului triazinic (în forma lactimică), fapt pentru care acidul cianuric se găsește în stare solidă și în soluție neutră în forma izo (III).

În melamină energia de rezonanță stabilizează molecula în forma normală (II). Constanta de echilibru K_t a fost determinată printr-o metodă semicantitativă /30/.

$$K_t = \frac{K_{a,\text{amino}}}{K_{a,\text{imino}}} \approx \frac{K_a(\text{derivat metil aminic})}{K_a(\text{derivat metil iminic})} \quad (1.4)$$

Eroarea introdusă nu este mare, deoarece substituirea unui atom de hidrogen din gruparea amino cu un metil mărește pK_a -ul cu numai 0,2 unități (v. tabelul 1.1).

Pentru transformarea melamină \rightleftharpoons izo melamină s-au găsit următoarele date : $K_t = 2 \cdot 10^5$ iar $\Delta G \approx RE = 7,3$ Kcal/mol.

La studiul echilibrului tautomer sînt folosite o gamă largă de metode fizice precum și metode teoretice - tabelul 1.3.

Des utilizată este metoda spectrală. Dependența spectrului de absorbție a eventualilor tautomeri de aciditatea

TABELUL 1.3.

Metode fizice folosite în studiul echilibrului tautomer al
1,3,5 - triazinelor

Nr. crt.	COMPUSUL	Metoda de studiu	Bibliografie
1.	Melamină	S(UV)/S(IR) Const.acid.	10,11,7,33/34 9,30
2.	Guanil-melamine	S(UV)	15
3.	Fenilamino-clor-triazine	S(IR)	35
4.	2-fenil-4,6-diamino-1,3,5-triazină	S(UV)	36
5.	Amelină; amelidă	S(UV)/S(IR) Const.acid.	11,7,37,38/34 39
6.	Tioamelină	S(UV)/S(IR)	16/23
7.	2,4-dihidroxi-1,3,5-triazină	S(UV,IR)	22
8.	Acid cianuric	S(UV)/S(IR)	40,41,10,11, 7/42,43,34
9.	2,4,6-trimetoxi-1,3,5-triazină	S(UV)/S(IR) Studii cinetice Spectr.de masă Studii teoretice	44,7/45,46,47 46 48 49,50,28
10.	Esteri ai ac. cianuric	Studii teoretice	50,28
11.	Esteri ai ac. tio-cianuric	Studii teoretice	28
12.	Alți derivați	Bibl.: 27,51,47,23,35,12,52	

S = metodă spectrală

mediului indică existența unor echilibrare protolitice. Structura formelor a putut fi dedusă folosind compuși analogi cu structură fixă (clorura de cianuril și alții).

Pentru melamină, amelină, amelidă și acid cianuric dăm în figura 1.1. formele, pK_a -ul și domeniul în care predo-

mină fiecare formă în soluție apoasă /7,11/ :

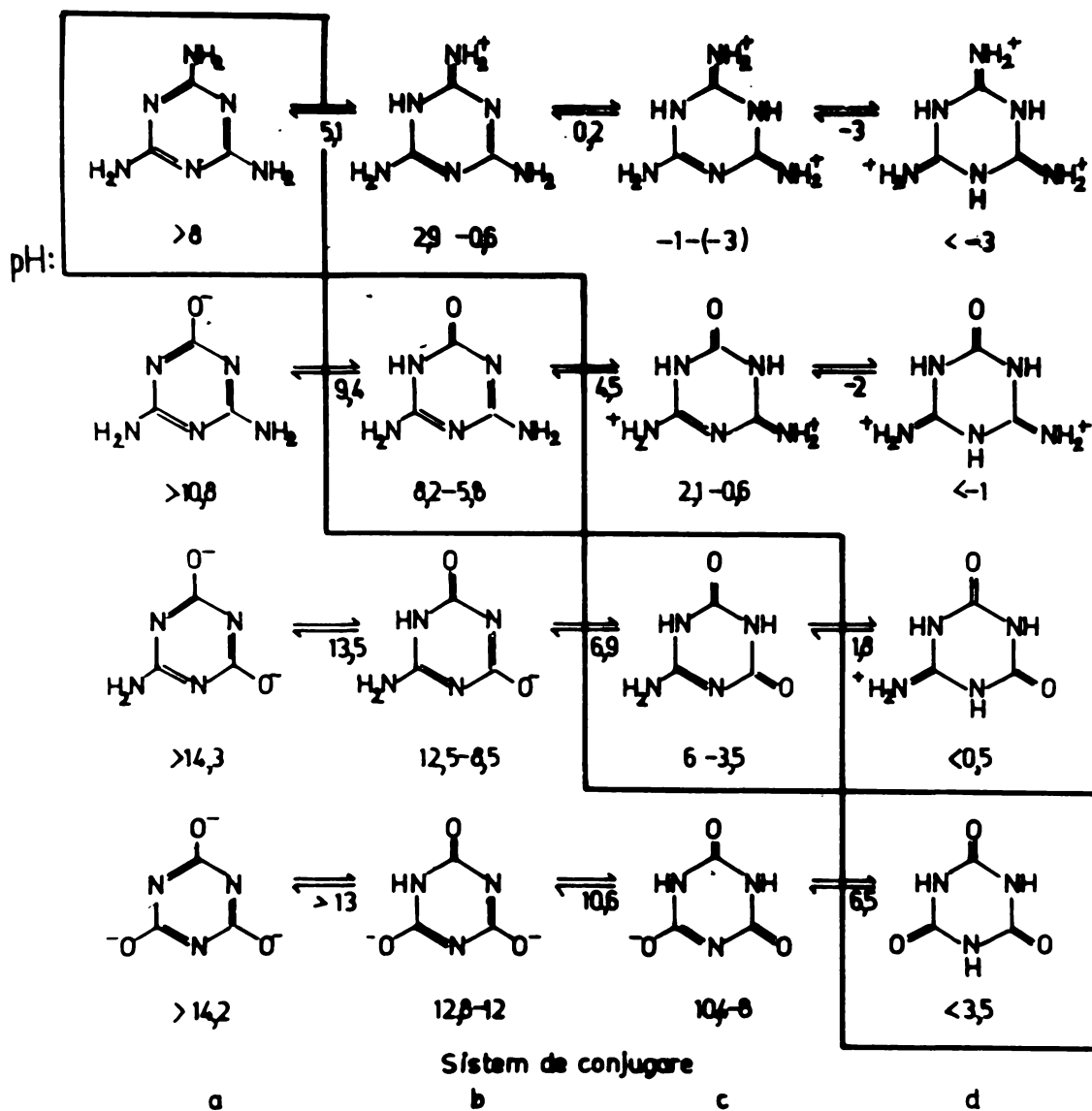


Fig.1.1. Echilibrele existente în soluție apoasă pentru: melamină, amidină, amelină și acid cianuric

Din studiile întreprinse reiese că amino derivații triazinici în stare solidă și în soluție alcalină există în forma amidinică; derivații hidroxi există în stare solidă și în soluție acidă în forma amidică.

Pentru esteri ai acidului cianuric și tiocianuric Paoloni și colaboratorii săi /28,46,48,50/ au studiat echili-

brul tautomer în stare topită. Din date cinetice autorii au dedus că energia necesară transformării formei lactim în formă lactam este 3×9 Kcal/mol. Ni se pare interesant a reaminti că această valoare este comparabilă cu cea dedusă din datele termodinamice (pag. 9).

1.5. Legături de hidrogen

Deoarece în molecula unora dintre derivații triazinici există atomi care pot servi ca donori de electroni precum și grupări acide capabile să cedeze protoni, se pot stabili legături de hidrogen intra- și intermoleculare.

Stabilirea acestor legături afectează o seamă de proprietăți : bazicitatea, solubilitatea, spectrul IR /16,35, 51-55/.

2. SPECTROSCOPIA COMPUSILOR TRIAZINICI

În prezentul capitol ne vom ocupa numai de câteva din metodele spectroscopice și anume : spectroscopia în vizibil și UV, cea în IR și Raman, încercînd a prezenta rezultatele obținute cu ajutorul lor la stabilirea structurii moleculelor de derivați triazinici.

Amintim că interpretarea spectrelor heterociclicilor cu caracter aromatic se face folosind rezultatele obținute în cazul benzenui. Trebuie să ținem seama însă că în 1,3,5-triazină pe lângă electronii σ și π există electronii neparticipanți n ai azotului. Deci vor fi posibile și tranziții electronice care să implice acești electroni /6 cap 7, 56-6a/.

Spectrele IR ale derivaților triazinici prezintă

benzi caracteristice scheletului, influențate în măsură mai mare sau mai mică de substituenți, precum și benzi datorate substituenților. Analiza vibrațiilor proprii grupelor funcționale scoate în evidență efectul atrăgător de electroni al inelului triazinic /6, cap.10/.

Vom prezenta datele spectrale privitoare la compusul de bază, urmărind apoi cum se manifestă interacțiunea electronică dintre ciclu și diverși substituenți în proprietățile spectrale ale derivaților triazinici în ordinea creșterii acestei interacțiuni.

2.1. 1,3,5 - Triazina

1,3,5-triazina a fost caracterizată de către cei ce au obținut-o și prin spectrul IR /1/. Ciclul triazinic se manifestă în domeniul infraroșu prin 4 benzi caracteristice - tabelul 2.1.

TABELUL 2.1.

Frecvențele caracteristice ciclului triazinic

C o m p u s u l :	Bibliografia	Vibrații caracteristice (cm ⁻¹)			
		de alungire:		de deformare:	
		Banda:			
		1	2	3	4
1,3,5 - triazina	61,62	1550	1410	735	675
Trifenil-1,3,5-triazina	63	1522	1367	744	644
Triclor-1,3,5-triazina	64	1505	1269	863	540
Triflor-1,3,5-triazina	65	1617	1424	817	576 ?
Melamina	66	1540	1440	814	581

? - atribuire nesigură

Pentru a decide structura moleculară a compusului de bază au fost analizate și spectrele unor derivați cu structură

cunoscută ($C_3N_3X_3$ cu X: metil, etil, clor) precum și spectrul Raman al trimerului acidului cianhidric /67/. Cele patru substanțe au spectre foarte asemănătoare, deci structură similară. Spectrul IR al 1,3,5-triazinei /1,61,67,69-72,77/ ca și spectrul Raman /61,67,68,71,73/ sînt constituite din benzi puține, ceea ce indică o simetrie moleculară înaltă. Admițînd simetria D_{3h} , pot fi bine corelate benzile cu vibrațiile moleculei.

Spectrul Raman de înaltă rezoluție al substanței în stare de vapori /73/ a permis analiza mișcărilor de rotație (pentru molecula obișnuită și cea deuterată). S-au găsit următorii parametri structurali ai stării fundamentale:

$$B_0 = 0,2146 \text{ cm}^{-1}, r_{\text{CN}} = 1,338 \text{ \AA}, \angle \text{NCN} = 127^\circ, \angle \text{CNC} = 113^\circ.$$

Prima analiză minuțioasă a spectrului de vibrație a fost făcută de Lancaster și colaboratorii /61/. În tabelul 2.2. sînt trecute atribuirile vibrațiilor 1,3,5-triazinei.

Molecula are simetria D_{3h} și reprezentarea redusă a vibrațiilor are forma $3A_1' + 2A_2' + 5E' + 2A_2'' + 2E''$.

Primele trei specii se referă la vibrațiile în plan ale ciclului iar ultimele două la vibrațiile în afara planului.

Califano și Crawford /74/ calculează unele frecvențe de vibrație și constantele de forță (Urey-Bradley) comparîndu-le cu cele ale benzemului. Calculele confirmă atribuirile făcute de Lancaster.

Substituenții influențează destul de mult poziția benzii 1 (ν ciclului, E'); grupările electrophile cauzează o

TABELUL 2.2.

Frecvențe în infraroșu ale moleculei de 1,3,5-triazină

Tipul de vibrație	Specia	ν (cm ⁻¹)	Tipul de vibrație	Specia	ν
ν CH	A ₁ [']	3042	Breathing	A ₁ [']	1132
	E'	3056		A ₁ [']	992
ν ciclu	A ₂ [']	1617	δ CH	E''	1031
	E'	1556		A ₂ ^{''}	925
	E'	1410	β ciclu	E'	675
β CH	A ₂ [']	1251	δ ciclu	A ₂ ^{''}	735
	E'	1174		E''	340

(ν , β , δ sînt notații pentru vibrațiile de alungire, încovoiere în plan și încovoiere în afara planului)

deplasare batocromă, iar cele donoare de electroni produc un efect invers /75/ - tabelul 2.1. Heckle și colaboratorii săi /76/ constată că și banda 3 este modificată de natura substituenților. Poziția benzii este funcție de constanta Hammett a substituentului.

În domeniul 200-300 nm spectrul electronic al 1,3,5-triazinei prezintă două benzi ca și cel al altorazine - tabelul 2.3. Studiind spectrul substanței în stare de vapori și în diverși solvenți Hirt și colaboratorii săi /78/ au făcut atribuirea benzilor (singlet), utilizînd criteriile de selecționare a tranzițiilor după Kasha /79/. După alți autori, aceste atribuiri nu sînt considerate ca sigure.

TABELUL 2.3.

Spectre de absorbție ale unor heterocicli cu azot

Compusul	Solvent	Bandă $n \rightarrow \pi^*$		Bandă $\pi \rightarrow \pi^*$		Bibl.
		$\lambda_{\max}, \text{nm}$	ϵ	λ_{\max}	ϵ	
Piridină	C_6H_{12}	270	450	251	2000	6, cap 7
Pirimidină	- " -	298	326	243	2030	- " -
1,3,5-triazină	- " -	272	881	222	146	78
2,4,6-trimetil 1,3,5-triazina	- " -	264	701	228	289	78

(ϵ = coeficient molar de extincție)

Mason /58/ analizează tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ în azinele monociclice. Datele experimentale sînt comparate cu cele calculate (frecvența benzii, tăria oscilatorului, deplasări de frecvență, etc.).

Pentru substanța în stare de vapori și în soluție banda $n \rightarrow \pi^*$ prezintă o structură fină de vibrație. Brinen și Goodman /59, 60, 80/ s-au preocupat de interpretarea acestei structuri și au corelat-o cu date IR și Raman. Ei au ajuns la următoarele concluzii : banda cuprinde mai multe tranziții electronice; tranziția electronică cu energia cea mai coborîtă este o tranziție admisă avînd o bandă de vibrație 0 - 0, cele mai proeminente vibrații din structura fină sînt cele de deformare simetrică a unghiurilor ciclului (ν_{12} și mai puțin proeminentă ν_{6a}). Altă vibrație puternică este una neplană ($\nu_{16 a, b}$). În figura 2.1. sînt prezentate aceste vibrații și sînt date valorile lor în starea electronică

fundamentală a moleculei.

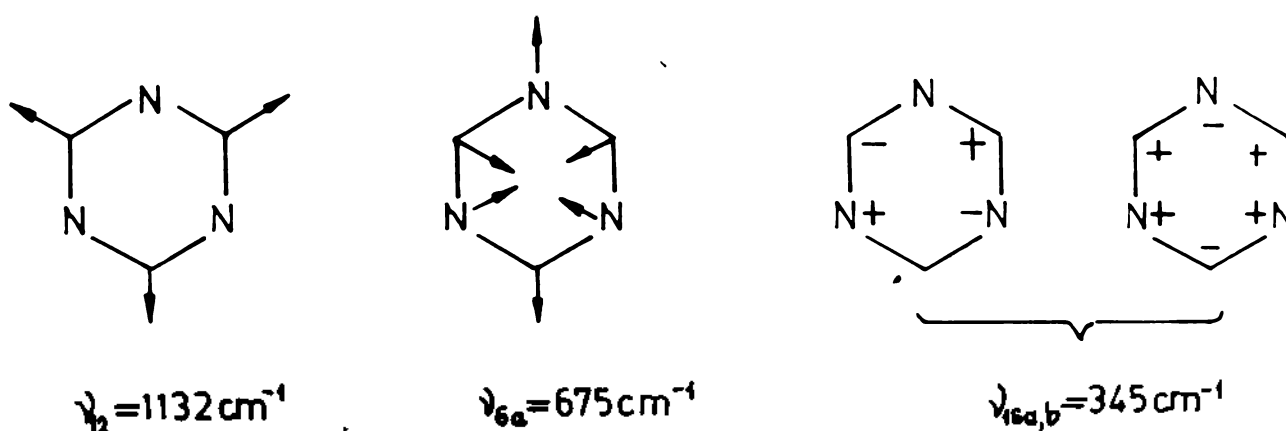


Fig. 2.1. Vibrațiile moleculei de 1,3,5-triazină ce determină structura fină a benzii $n \rightarrow \pi^*$

Prezența acestor vibrații conduce la concluzia că în stare excitată molecula are altă geometrie și este neplană. Modificarea distanței interatomice și a unghiului CNC în starea excitată singlet este semnalată recent de cercetători japonezi /81/.

Peste structura fină a spectrului se suprapun benzi difuze, atribuite efectului Jahn-Teller de scindare a stării excitate /60, 82, 83/.

În regiunea UV îndepărtat 1,3,5-triazina (în soluție sau vapori) prezintă o absorbție ($\sim 180 \text{ nm}$) caracterizată prin benzi foarte înguste și intense /82/. Benzile aparțin unor serii Rydberg, care se obțin utilizând câteva frecvențe de modulare. Acestea din urmă sînt modificate față de starea fundamentală indicînd astfel că în starea excitată molecula are altă geometrie, în acord cu observațiile anterioare.

Pe lângă tranzițiile $n \rightarrow \pi^*$ singlet, în spectrul 1,3,5-triazinei s-au identificat și tranziții triplet situate la 3455 \AA /60, 84/. A fost obținut și spectrul de fosforescență datorat tot tranziției $n \rightarrow \pi^*$ triplet /85/.

Datele referitoare la cele două stări electronice

(singlet și triplet) ale triazinei au fost recent completate prin studiul spectral al cristalelor, efect Stark și Zeeman și măsurători magnetice /86-93/.

Hochstrasser și colaboratorii /92,94/ au analizat și natura momentului tranzitoriu în tranziția singlet. Iar în 1972 s-au întreprins studii de spectroscopie fotoelectronică /95-97/ obținându-se informații referitoare la ordinea orbitalelor, geometria moleculei și la natura electronilor implicați în ionizare.

În continuare vom prezenta literatura - tabelul 2.4.a- și principalele probleme legate de spectroscopia derivaților triazinei.

2.2. Alchil- și aril - 1,3,5-triazine

Spectrul IR al unor alchil și aril derivați a fost înregistrat inițial pentru caracterizare sau pentru a servi ca termen de comparație la stabilirea structurii unor triazine.

O analiză detaliată a modurilor de vibrație s-a făcut numai pentru flor-alchil-1,3,5-triazine /101/, constatăndu-se o slabă deviere de la simetria D_{3h} .

2,4,6-trimetil-1,3,5-triazina a stat în centrul atenției în studiul naturii tranzițiilor electronice /78,103/ - tabelul 2.3. Analog compusului de bază, metil-1,3,5-triazinele prezintă absorbție în UV îndepărtat, benzile care o compun au lungime de undă ce crește cu numărul grupărilor metil din moleculă /82/.

Atribuirea absorbțiilor din spectrul IR al 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazinei /63, 106, 107/ arată că vibrațiile

Derivați triezinici studiați pe cale spectrală

Derivați	IR	Reman	vizibili și UV
2,4,6-R-1,3,5-triezinici			
Alchil : (2,4,6) micști	67, 99-102	67,	78, 82, 94, 102, 103
Aril : (2,4,6) micști	75	-	-
Clor : (2,4,6) micști	63, 75, 99, 104-107 105, 106	110	103
Flor : (2,4,6) micști	64, 112-115, 121	-	108, 109, 111
	35, 52, 76, 116-121, 130	115, 121	52, 122-126
	65, 121, 125, 126, 131-133	117, 121	118, 124, 126-129
Amino : (2,4,6) micști	117, 121, 135	65, 121, 133, 134	132
Amino : (melemine)	34, 62, 66, 112, 113, 136, 164	117, 121	-
melemine substituite	137	66	7, 10-12, 33, 38, 62, 122, 123, 138-142
micști	35, 52, 75, 76, 99, 114, 117, 118, 121, 130, 146-151	-	12, 15, 123, 137, 139, 143
Amino-hidroxi:	34, 62, 113, 136	151	36, 62, 108, 118, 124, 126-129, 139, 140, 142, 144, 152-156
Hidroxi: acid-cianuric	19, 34, 42, 43, 53, 62, 112, 113, 136, 157-160, 234	-	7, 11, 37, 38, 62, 141, 142, 144, 145 7, 10, 11, 17, 38, 40, 41, 62, 122, 141, 142
esteri ai acidului	45-48, 50, 62, 136, 151, 161, 162	159	7, 122, 138, 161
micști	22, 52, 75, 76, 114, 149, 162	-	22, 124, 129, 144, 153, 156, 163, 165
Me :	16, 23, 47, 149, 166, 167, 234	-	23, 28, 144, 156
Alți derivați	168-173, 177, 179, 180, 235; 237	169, 177, 235	27, 54, 169, 174-176, 178, 238

ciclului triazinic sînt puțin modificate față de cele din 1,3,5-triazină, datorită caracterului electrofil al grupării fenil-- tabelul 2.1.

Gruparea fenil influențează apreciabil numai intensitatea benzilor din UV nu și poziția lor /57, 108/.

2.3. Halogen-1,3,5-triazine

Studiul spectrelor de vibrație a clorurii și fluorurii de cianuril confirmă pentru moleculele acestora o simetrie D_{3h} . Planaritatea moleculei este dovedită și de un studiu de spectroscopie fotoelectronică /96/. Pentru derivații clor-triazinici nesimetric substituiți, printre alte constatări se amintește faptul că aceia care conțin 2-3 atomi de clor legați direct de ciclu, prezintă în domeniul IR o bandă ($\sim 848 \text{ cm}^{-1}$) caracteristică ce poate servi în scopuri analitice /76/. Această bandă nu se întâlnește la monoclor derivați /118/.

Un studiu interesant este cel al lui Sawodny și colaboratorii /117/, care se referă la seria $C_3N_3F_{3-n}Cl_n$ cu scopul de a determina schimbările aduse în spectru prin substituirea nesimetrică a ciclului triazinic (substituție care reduce simetria moleculară de la D_{3h} la C_{2v}).

Privitor la absorbția în UV menționăm studiul lui Hartley și colaboratorii săi /122/, unul dintre cele mai vechi studii spectrale (1901) referitoare la substanțele heterociclice. În ciuda debutului timpuriu natura tranzițiilor spectrale nu este încă elucidată.

2.4. Amino-1,3,5-triazine

- Melamina și derivații ei au fost foarte mult studiate sub aspect spectral.

Din analiza detaliată a spectrului IR /66, 164/ se trage concluzia că molecula melaminei are tot simetrie D_{3h} . Această simetrie poate fi afectată în stare cristalină datorită influenței câmpului cristalin și al legăturilor de hidrogen.

Spectrul de vibrație al soluțiilor de melamină se modifică în funcție de pH, indicând existența echilibrelor protolitice /34/.

Klotz și Askounis /10/ studiind absorbția în UV, confirmă structura amidinică a melaminei (tip II).

La substituția succesivă a atomilor de hidrogen din 1,3,5-triazină cu grupări amino se produc schimbări evidente în poziția și intensitatea - tabelul 2.4b- benzilor din UV /62, 139, 140/. Este de așteptat ca schimbarea simetriei moleculare să afecteze intensitatea absorbțiilor ; pe de altă parte electronii neparticipanți ai grupării amino interacționează cu ciclul.

TABELUL 2.4.b.

Maximele de absorbție în UV ale amino-1,3,5-triazinelor

Compusul	Solvent	λ_{max}^{-1} (cm ⁻¹)	ϵ	λ_{max}^{-1}	ϵ	Bibl.
1,3,5-triazina	H ₂ O	38.450	747	45.250	183	78
2-amino-	- " -	38.300	1960	45.440	16.230	139
2,4-diamino-	- " -	38.760	3620	48.780	38.400	139
2,4,6-triamino-	- " -	λ_{max}^{-1}	33.900 ;	42.500 ;	47.000	139

Din păcate nu există informații sigure asupra naturii benzilor (două sau trei) prezente în spectrul amino-1,3,5-triazinelor.

S-a constatat că spectrul UV al melaminei (ca și al hidroxi-amino- și hidroxi-derivaților) se modifică cu natura mediului - figura 2.2. Această comportare se datorește schimbărilor de structură a moleculei.

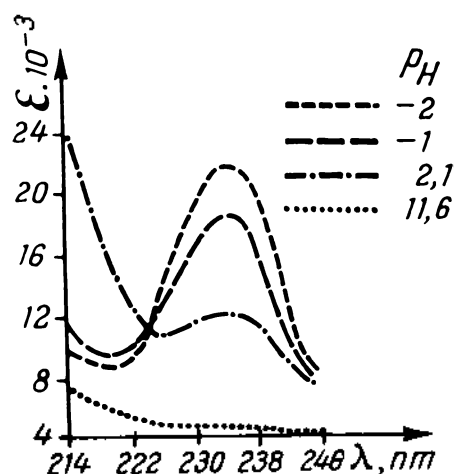


Fig.2.2. Spectrele UV ale melaminei la diferite pH-uri

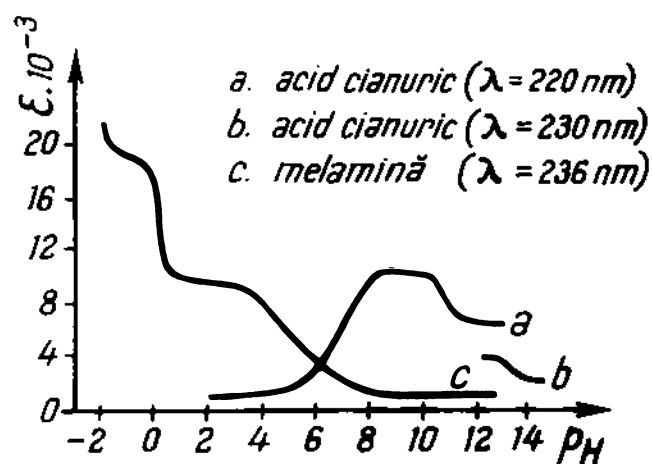


Fig.2.3. Dependența coeficientului de extincție de pH.

Boitsov și Finkelshtein /7/ au urmărit dependența coeficientului molar de extincție de pH-ul soluției pentru acești derivați. Ei au obținut curbe cu trepte, sau porțiuni în care coeficientul ϵ nu depinde de pH— figura 2.3. Aceste porțiuni se referă la domeniile de existență a unei singure forme. Înregistrând spectrul la pH-uri de palier s-a putut obține curba de absorbție caracteristică fiecărei specii moleculare.

În paralel cu melamina au fost studiate spectral și melaminele substituite. Cele simetric substituite (tri ori hexa)

au spectre foarte asemănătoare cu cel al melaminei /139/, spre deosebire de cele nesimetric substituie /15/. Modificările observate sînt datorate printre altele schimbării simetriei moleculare. Legătura spectru-simetrie se manifestă atît în cazul substituiri atomilor de hidrogen din molecula 1,3,5-triazinei, cît și în cel al modificărilor legate de grupările substituie (protonarea melaminei, melamine nesimetric substituie).

- Amino-hidroxi-1,3,5-triazine. În această categorie de derivați intră amelina și amelida. Studiul spectral de IR al substanțelor solide conduce, datorită prezenței benzii caracteristice grupării C = O, la concluzia că acești derivați au structura oxo. La trecerea de la melamină la amelidă se constată că unele benzi caracteristice ciclului triazinic manifestă o deplasare batocromă /62, 113, 136/.

Spectrul IR al soluțiilor acide și bazice de derivați amino-hidroxi-triazinici relevă că în cazul sărurilor alcaline frecvența ν C = O dispare, iar absorbțiile aparținînd ciclului suferă o deplasare hipsocromă (în comparație cu cele ale substanței în soluție neutră), lipsesc vibrațiile ν NH ciclu. Aceasta înseamnă că formarea sărurilor alcaline se face astfel încît crește multiplicitatea legăturilor C - N din ciclu, iar a celor acide în mod invers /34, 62/, conforma figurii 1.1.

Datorită schimbărilor ce însoțesc ionizarea, spectrul în UV se schimbă mult cu natura mediului. Prin alegerea corespunzătoare a domeniului de pH--figura 1.1. - se poate obține spectrul diverselor forme, ca și la melamină sau acidul cianuric.

- Alte amino-1,3,5-triazine. Referitor la acestea vom aminti numai cîteva constatări ce ni se par mai interesante.

Studiind diverse 2,4-diamino-6-X-1,3,5-triazine, Morimoto /140/ arată că benzile datorate tranzițiilor $\bar{J} \rightarrow \bar{J}^*$ (230-260 nm) arată o deplasare hipocromă (față de 2,4-diamino-1,3,5-triazină), ce poate fi corelată cu parametrul de rezonanță Taft.

În cazul derivaților substituiți la grupările amino cu alchil, deplasarea batocromă a benzii $\bar{J} \rightarrow \bar{J}^*$ este cu atît mai mare cît crește numărul substituenților /156/. S-a amintit la pag. 6 că bazicitatea aminelor substituite crește și ea cu numărul grupărilor prezente. Deci creșterea bazicității este paralelă cu o promovare ușoară a electronilor într-o tranziție optică, fapt ce se manifestă printr-o lungime de undă mai mare. Ambele proprietăți pot fi atribuite creșterii efectului inductiv la substituția cu grupări alchil.

2.5. Hidroxi-1,3,5-triazine

- Acidul cianuric și derivații săi. Discutarea structurii acestui acid pe baza datelor spectrale (UV) datează din 1901. Crymble și colaboratorii (1911), studiind absorbția în UV a trietilesterului normal și izo /138/, constată că primul are un sistem de conjugare asemănător benzenului.

Structura oxo a acidului cianuric, în stare solidă a fost confirmată de studiile IR. Benzile apărute în spectru au fost corelate cu vibrațiile NH, C = O și vibrațiile ciclului.

În domeniul vibrațiilor NH ($3700-2940 \text{ cm}^{-1}$) apar benzi ce indică formarea a două tipuri de legături de hidro-

gen la acidul în stare solidă /53/. Intervalul 1500-1650 cm^{-1} este lipsit de benzi ce s-ar datora dublelor legături C = N, ceea ce e o dovadă în plus pentru structura izo (tip III).

La trecerea acidului din stare solidă în soluție neutră sau acidă, structura sa nu se modifică. În mediu alcalin spectrul IR suferă modificări datorită schimbării structurii, ca urmare a ionizării succesive, odată cu creșterea pH-ului.

Spectrul sărurilor acidului cianuric în stare solidă indică structuri cu sistem de conjugare c, b, și a - figura 1.1. - pentru sarea mono, di și trisodică. Prezența benzii ν C=O amidic și efectele conjugării asupra vibrațiilor ν C=N și ν C=N sînt dovezi pentru aceste structuri - tabelul 2.5.

TABELUL 2.5.

Frecvențe caracteristice ale sărurilor acidului
cianuric

Sarea acidului cianuric	ν C = O amidic	ν C = N ciclu
Monosodică	1656 cm^{-1}	1608
Di - " -	1636	1525
Tri - " -	-	1505 (în 1,3,5-triazină)

Studiul spectral în UV al echilibrului tautomer lactam-lactim început calitativ, pentru acidul cianuric, de Hantzsch /40/ și cantitativ de Agallidis și colaboratorii săi /41/, este continuat după un interval de 20 ani de foarte mulți cercetători. Concluziile ce se pot desprinde din studiile întreprinse sînt analoge celor prezentate în cazul melaminei. În domeniul

de pH : 1-14 au fost observate trei aluri de curbe de absorbție - figura 2.4. - iar dependența coeficientului molar de extincție de pH indică tot trei trepte - figura 2.3.

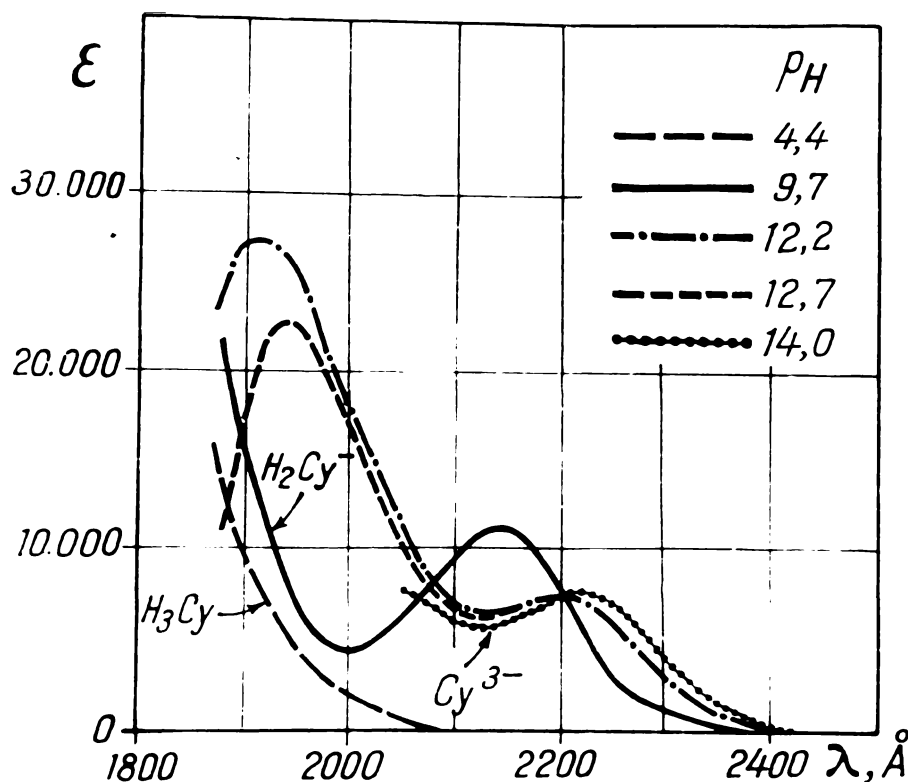


Fig.2.4. Spectrele de absorbție ale acidului cianuric la diferite pH-uri

În funcție de pH se manifestă diversele specii moleculare, avînd sarcina de la 0 la 3- (sistem de conjugare d, c, b, a, conform figurii 1.1.). Se constată că la creșterea sistemului de conjugare (de la c la b) apare o deplasare batocromă a benzii de la lungimi de undă mari. Intensitatea benzii de la lungimi de undă scurte descrește pentru $pH > 12$; această modificare este probabil legată de creșterea simetriei moleculare la trecerea de la Cy^{2-} la Cy^{3-} (de la b la a).

Originea celor două benzi ce apar în spectrul acidului cianuric ionizat nu este pe deplin lămurită. După unii autori ambele s-ar datora tranzițiilor $\tilde{n} \rightarrow \tilde{n}^*$.

Urmărind spectrele diverselor forme moleculare de melamină, amelină, amelidă și acid cianuric, se constată că alura curbelor de absorbție este influențată esențial de structura electronică a inelului triazinic și nu de substituent sau sarcina electrică /142/.

Esterii acidului cianuric, normali și izo, au fost foarte mult studiați atât în domeniul IR cât și în UV - tabelul 2.4. Ei au servit drept model pentru a decide structura unor derivați, pentru studiul echilibrului tautomer sau pentru a preciza originea benzilor spectrale.

3. METODE TEORETICE DE CALCUL UTILIZATE ÎN STUDIUL

1,3,5-TRIAZINELOR

Studiul teoretic al acestei clase de compuși s-a făcut în cadrul calculelor privind heterocicli cu azot. Prima lucrare referitoare la derivații triazinici aparține lui Pauling și Sturdivant /181/, care au folosit metoda orbitalelor moleculare (MO). Această metodă este utilizată și în continuare, cu excepția lucrărilor lui Maccoll /182/ și Halvarson-Hirt /125/, care aparțin metodei legăturilor de valență /VB/.

Interpretarea proprietăților fizice și chimice a compusului de bază prin metoda MO s-a făcut atât prin varian-
cât
ta Hückel /183-187/ și prin variante evaluate /58,78,80,186-
239
188/. Asupra celor din urmă nu ne vom opri.

Metoda HMO fiind mai puțin pretențioasă ne-a fost accesibilă pentru calcule proprii și de aceea a stat în atenția noastră. Vom prezenta doar câteva rezultate obținu-

te prin intermediul acestei variante.

Nucleul triazinic este un sistem format din 6 electroni \tilde{U} . Atomului de azot și legăturii C - N i se asociază parametri coulombian și de rezonanță adecvați. În calcule, acești parametri au fost adoptați de la alți heterocicli cu azot. S-au făcut și încercări de a-i deduce din date experimentale /189-191/, sau au fost calculați prin metode perfecționate /192/.

Rezultatele calculului întreprins de Paolini /184/ pentru 1,3,5-triazină sînt redată în tabelul 3.1.

TABELUL 3.1.

Nivelele de energie și orbitalele moleculare ale
1,3,5-triazinei

Nivele energetice $x = \frac{\alpha - \epsilon}{\beta}$	Orbitalele moleculare
- 2,7223	$\psi_6 = 0,4375(\psi_1 + \psi_3 + \psi_5) + 0,3767(\psi_2 + \psi_4 + \psi_6)$
- 1,7440	$\psi_5 = 0,3275(2\psi_1 - \psi_3 - \psi_5) - 0,2437(2\psi_4 - \psi_2 - \psi_6)$
- 1,7440	$\psi_4 = 0,4241(\psi_2 - \psi_6) + 0,5673(\psi_3 - \psi_5)$
+ 0,3440	$\psi_3 = 0,5673(\psi_2 - \psi_6) - 0,4221(\psi_3 - \psi_5)$
+ 0,3440	$\psi_2 = 0,2437(2\psi_1 - \psi_3 - \psi_5) + 0,3275(2\psi_4 - \psi_2 - \psi_6)$
+ 1,3223	$\psi_1 = 0,3767(\psi_1 + \psi_3 + \psi_5) - 0,4375(\psi_2 + \psi_4 + \psi_6)$

ψ_i - orbitale atomice

Diagrama moleculară a stării fundamentale este reflectată de datele tabelului 3.2. Ea indică în cazul atomilor de azot afinitate pentru ioni pozitivi iar pentru cei de carbon posibilitatea de angajare în reacții nucleofile.

TABELUL 3.2.

Parametrii privind distribuția electronilor în molecula 1,3,5-triazină

P a r a m e t r u l	Valori după :		
	/184/	/185/ +	/185/ ++
Densitatea de sarcină q_C	0,759	0,822	0,821
q_N	1,241	1,178	1,179
Ordinul de legătură P_{NC}	0,649	0,657	0,658

+ - fără suprapunere ; ++ - cu suprapunere

Aceste rezultate sînt în acord cu proprietățile substanței (hidrolizează ușor, nu se poate bromura, formează complecși ca $AgNO_3$, $HgCl_2$, etc.). Se poate prevedea de asemenea că derivații triazinici, obținuți prin înlocuirea atomilor de hidrogen cu grupări ce posedă electroni neparticipanți ($-OH$, $-NH_2$, etc.), sînt mai stabili decît compusul de bază, fapt confirmat de realitate.

Introducînd în calcul suprapunerea, se constată că diagrama moleculară - tabelul 3.2. - și energia tranziției spectrale nu este modificată mult (valoarea densității electronice de frontieră este însă afectată).

Dintre derivații triazinici cei mai studiați din punct de vedere teoretic amintim : melamina /39, 184, 193-195/, acidul cianuric /39, 195, 196/ și esterii săi /28, 45, 50, 197/.

Utilizînd metoda HMO, Paolini /184/ recurge la un calcul perturbational în cazul amino-1,3,5-triazinelor. Re-dăm în tabelul 3.3. cîteva din rezultatele obținute.

TABELUL 3.3.

Parametrii energetici și de distribuție electronică
pentru amino-1,3,5-triazine :

Compusul :	Energia de re- zonanță	Energia tranzi- ției	q_C		p_{NC} (ciclu)	
			+	++	+	++
1,3,5-triazină	1,96 β	2,088 β	0,759	-	0,649	-
2-amino-	3,04 β	2,024 β	0,784	1,254	0,600- 0,433	0,622
2,4-diamino-	4,13 β	2,122 β	0,786	1,067	0,608	0,505- 0,510
2,4,6-triamino-	5,20 β	2,381 β	-	0,943- 1,003	-	0,519- 0,546

+ - atom de carbon fără substituent

++ - atom de carbon legat de gruparea NH_2

Faptul că stabilitatea moleculei crește cu numărul grupărilor este indicat de : creșterea energiei de rezonanță și micșorarea sarcinii pozitive a atomului de carbon, datorită migrării spre nucleu a electronilor neparticipanți ai azotului din gruparea amino.

Deplasarea hipsocromă - (tabelul 2.4b), ce se observă la creșterea numărului de grupări amino, a putut fi corelată cu reducerea ordinului de legătură p_{NC} , care reflectă diminuarea conjugării aromatice.

Metodele teoretice de calcul au servit și la prevederea poziției de protonare /24/, la interpretarea spectrului /140, 198/, la studiul echilibrului protolitic și tautomer /21, 28,39,49,50/ al unor amino- și hidroxi-derivați triazinici. A fost studiată din punct de vedere teoretic și 2,4,6-trinitrohexahidro-1,3,5-triazina /169,199/.

PARTEA II.

CERCETARI FIZICO-CHIMICE ASUPRA UNOR DERIVATI

TRIAZINICI

S-a arătat în partea I-a, că A. Ostrogovich și colaboratorii săi au obținut și caracterizat o serie de triazine noi. Ne-am îndreptat atenția asupra citorva substanțe mai interesante din acest grup, cu scopul de a îmbogăți datele privitoare la structura și comportarea lor fizico-chimică.

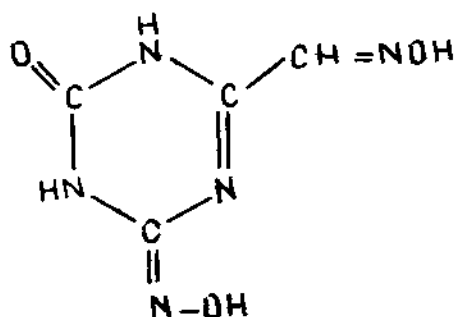
4. STUDIUL BAZICITATII

Derivații triazinici sînt adeseori substanțe amfotere, a căror caracterizare cantitativă necesită cunoașterea constantelor acido-bazice respective. Am căutat deci să determinăm aceste constante la compuşii care fac obiectul studiului nostru.

Prima substanță luată în studiu a fost 2-oxo-4-hidroxi-4H, 3H-s-triazinil-6-formaldoxima, pe care o vom numi scurt „dioximă” (VIII).

Ea a fost preparată de A. Ostrogovich și I. Cădariu /203/ care au semnalat și caracterul amfoter al acestei substanțe.

Avînd în vedere că acest derivat este greu solubil,



VIII

am ales inițial metoda spectrofotometrică pentru determinarea constantelor de aciditate, considerând că ea va conduce la rezultate mai precise/200/.

Datele obținute au fost incomplete așa cum se va vedea mai târziu și de aceea am făcut uz și de măsurători potențimetrice.

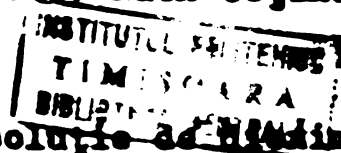
4.1. Studiu potențimetric/201/

Pentru a realiza titrarea potențimetrică s-a alcătuit o pilă avînd ca electrod de referință electrodul de calomel saturat, iar ca electrod indicator electrodul de hidrogen. Forța electromotoare s-a măsurat cu un potențiomtru Q.L.K.-Metra.

Soluția de dioxină utilizată la titrare avea concentrația $1,8436 \cdot 10^{-5} M$ și a fost preparată prin solvirea substanței solide (cîntărită la microbalanță) în apă bidistilată liberă de dioxid de carbon.

Această soluție a fost titrată cu $HClO_4$ 0,10295 M și apoi cu o soluție de NaOH 0,1057 M. Ambele soluții s-au preparat prin diluare cu apă bidistilată, liberă de CO_2 , a acidului $HClO_4$ p.a. 70% respectiv a unei soluții saturate de NaOH obținută din substanță p.a.

S-au folosit la titrare 10 ml soluție de dioxină, iar soluțiile titrante au fost adăugate cu microbiuretă (legată de

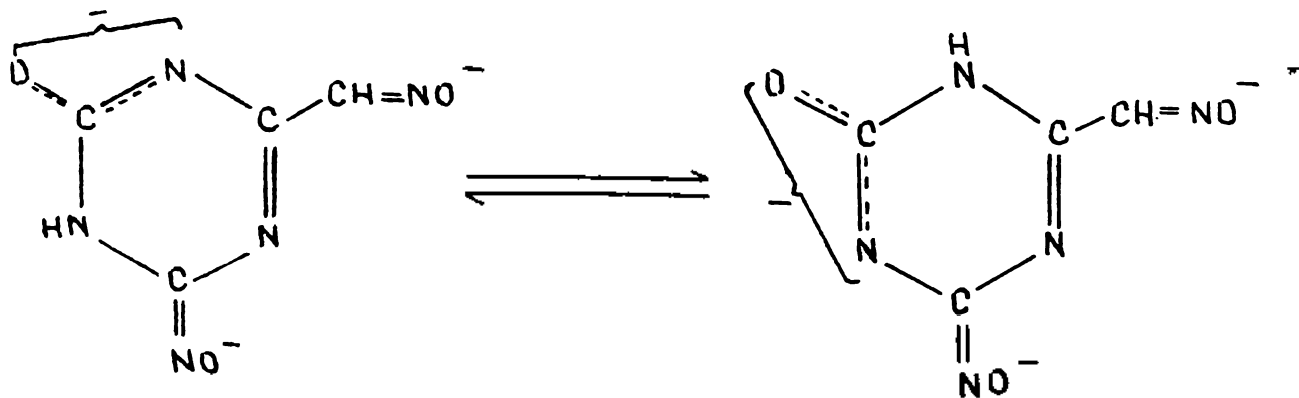


un tub cu calce sodată spre a opri accesul bioxidului de carbon). Temperatura de lucru a fost 24-24,5°C.

Efectuind o titrare cu electrod de sticlă am obținut o curbă de titrare cu alură identică celei cu electrod de hidrogen, deci substanța nu suferă modificări în prezență de H₂. S-a verificat acest lucru și direct, barbotând H₂ în soluție timp de o oră; f.e.m. a rămas aceeași. Am preferat să interpretez rezultatele obținute cu electrodul de hidrogen deoarece se ating pH-uri mai mari și pentru că în cazul măsurătorilor spectrale am folosit tot acest electrod.

Din curba de titrare -fig.4.1.- se vede că dioxima protonată are patru trepte de ionizare. Ionizarea primului proton este practic completă și ca urmare prima treaptă de ionizare este distinctă. Celelalte trei trepte de ionizare se suprapun, deci constantele de ionizare succesivă diferă relativ puțin una de alta. Rezultă că în mediu alcalin, la pH < 14, pentru dioximă se pun în evidență trei atomi de hidrogen ionizabili, fapt pentru care am notat prescurtat această substanță cu DH₃.

Structura anionului trivalent este redată de una dintre structurile tautomere:



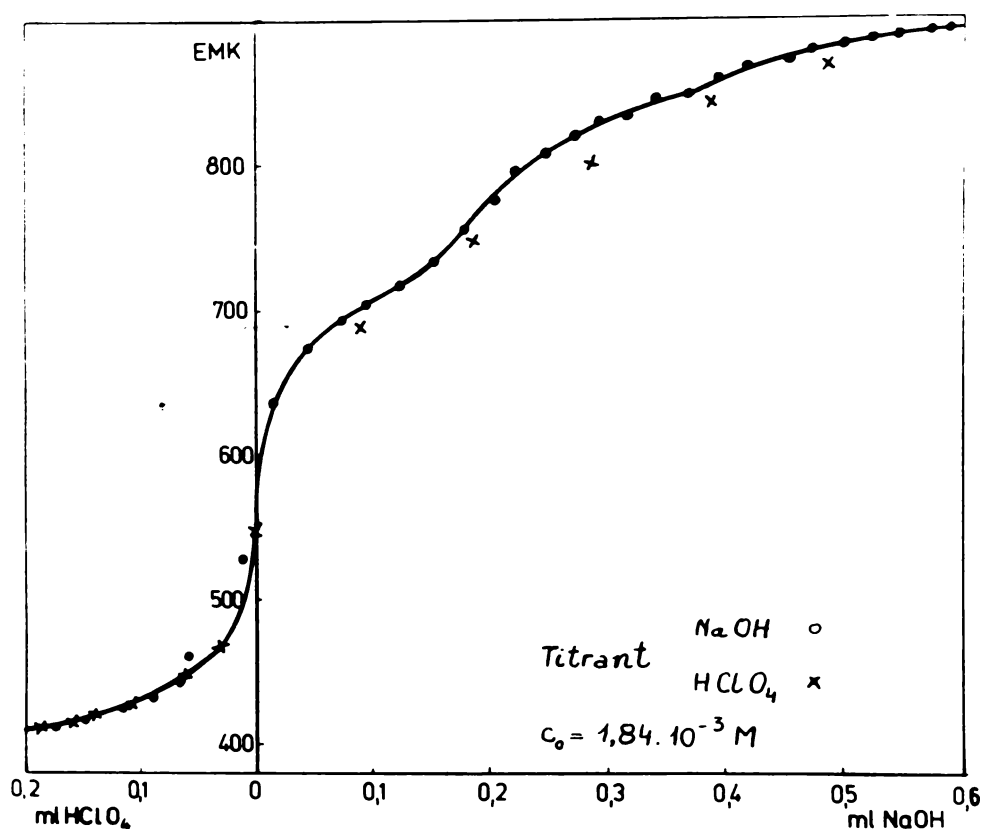


Fig. 41. Variația f.e.m. în funcție de adausul de soluție titrantă

Echilibrele posibile sînt :



Constanta termodinamică K_{a1} , caracteristică primei trepte de ionizare bine definite a fost determinată pe cale spectrală /200/.

Ecuția curbei de titrare pentru dioxime neutră, DH_3 poate fi dedusă /202/ din ecuația bilanțului de concentrații și cea de electroneutralitate. Notăm titrantul (hidroxidul) cu MOH. Deci :

$$C_0 = [DH_3] + [DH_2^-] + [DH^{2-}] + [D^{3-}] \quad (4.5)$$

$$[M^+] + [H^+] = [OH^-] + [DH_2^-] + 2[DH^{2-}] + 3[D^{3-}] \quad (4.6)$$

unde C_0 reprezintă concentrația inițială de acid, iar prin paranteze se notează concentrațiile speciilor la echilibru.

Exprimînd concentrațiile prin intermediul constantelor termodinamice de aciditate K_a și divizînd ecuația 4.6 cu 4.5 se obține relația:

$$\frac{[M^+] + [H^+] - [OH^-]}{C_0} = \frac{\frac{K_{a2}}{a_H f_2} + \frac{2K_{a2}K_{a3}}{a_H^2 f_3} + \frac{3K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{a_H^3 f_4}}{1 + \frac{K_{a2}}{a_H f_2} + \frac{K_{a2}K_{a3}}{a_H^2 f_3} + \frac{K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{a_H^3 f_4}} \quad (4.7)$$

în care f_2 , f_3 și f_4 reprezintă factorii de activitate ai speciilor uni-, bi- și trivalente iar a_H , activitatea protonilor.

Factorii de activitate au fost calculați după o relație de tip Debye-Hückel la forța ionică corespunzătoare punctului de seriechivalență. Facem această aproximație deoarece ne situăm în domeniul de concentrații mai mic de 0,01 M (6, cap.I).

Făcînd produsul mezilor și al extremilor în ecuația 4.7. și aranjînd termenii se obține ecuația curbei de titrare :

$$\left\{ 3 - \frac{[M^+] + [H^+] - [OH^-]}{C_0} \right\} \frac{K_{a2}K_{a3}K_{a4}}{a_H^3 f_4} + \left\{ 2 - \frac{[M^+] + [H^+] - [OH^-]}{C_0} \right\} \frac{K_{a2}K_{a3}}{a_H^2 f_3} +$$

$$+ \left\{ 1 - \frac{[M^+] + [H^+] - [OH^-]}{C_0} \right\} \frac{K_{a2}}{a_{H^+}^2} =$$

$$= \frac{[M^+] + [H^+] - [OH^-]}{C_0} \quad (4.8)$$

in care notăm

$$h^* = \frac{[M^+] + [H^+] - [OH^-]}{C_0} \quad (4.9)$$

$$\bar{h} = \frac{[M^+]}{C_0} \quad (4.10)$$

h^* reprezintă numărul protonilor eliberați de acidul polibazic iar \bar{h} indică numărul mediu de protoni teoretic consumați prin adăosul de bază. Cînd concentrațiile ionilor de H^+ și OH^- sînt mici în comparație cu C_0 sau $[M^+]$, $h^* = \bar{h}$.

În mod prescurtat ecuația 4.8. se mai poate scrie :

$$AK_{a2}K_{a3}K_{a4} + BK_{a2}K_{a3}a_H + CK_{a2}a_H^2 = D a_H^3 \quad (4.11)$$

unde

$$A = \left\{ (3-\bar{h})C_0 - [H^+] + [OH^-] \right\} \frac{1}{F_4} = \frac{(3-h^*)}{F_4} \quad (4.12)$$

$$B = \left\{ (2-\bar{h})C_0 - [H^+] + [OH^-] \right\} \frac{1}{F_3} = \frac{(2-h^*)}{F_3} \quad (4.13)$$

$$C = \left\{ (1-\bar{h})C_0 - [H^+] + [OH^-] \right\} \frac{1}{F_2} = \frac{(1-h^*)}{F_2} \quad (1.14)$$

$$D = \bar{h} C_0, \quad [H^+] - [OH^-] = h^* \quad (4.15)$$

Curba de titrare a dioxinei neprotonate, în coordonate $h^* = f(-\log [H^+])$, este reprezentată în figura 4.2.

Pentru acizi cu mai mult decît doi atomi de hidrogen ionizabili și pentru aceia cu trepte de ionizare supranuse ecuația 4.11 este foarte greu de rezolvat.

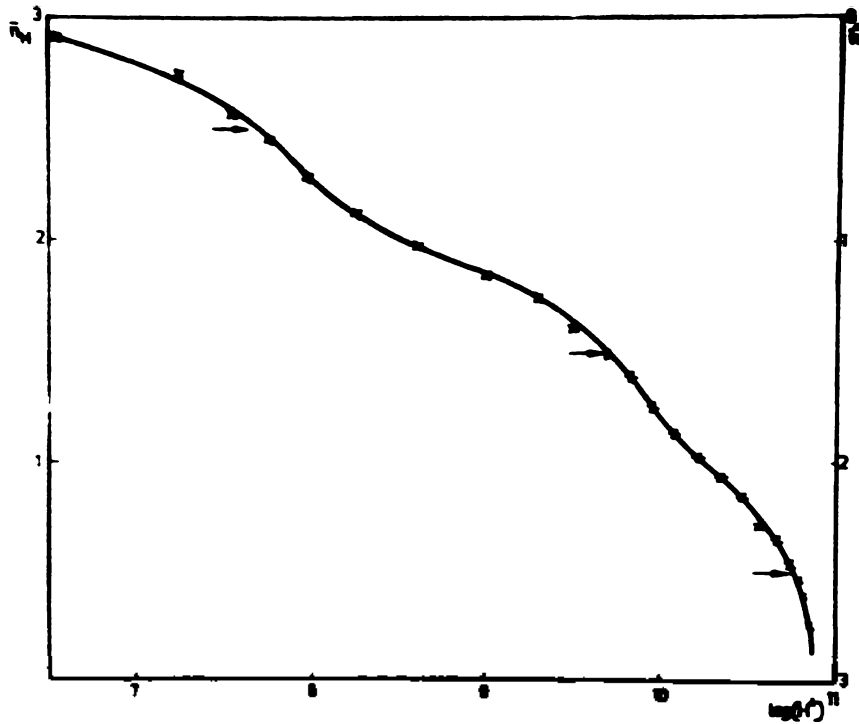


Fig.4.2. Curba de titrare a dioximei in coordonate n^* , \bar{n}_H functie de $-\log [H^+]$

Org /202, pag.227/ calculează, din curba de titrare constantele acidului piridin pentacarboxilic prin aproximații succesive. In mod analog vom proceda și noi.

In tabelul 4.1. sint trecute datele experimentale și cele calculate, referitoare la curba de titrare a dioximei.

Din porțiunea finală a curbei de titrare se determină o valoare aproximativă a constantei K_{a4} . Pentru această porțiune (determinările 21-18) activitatea ionilor de hidrogen este mică și termenii în a_H^2 și a_H^3 sint neglijabili. Deci ecuația 4.11 devine :

$$K_{a3} K_{a4} + \frac{B}{A} K_{a3} a_H \approx 0 \quad (4.16)$$

De unde

$$K_{a4} \approx -\frac{B}{A} a_H \quad (4.17)$$

TABELUL 4.1.

DATELE CURBEI DE TITRARE A DH_3

Nr. crt.	ml NaOH	E mV	\bar{h}	pH	J semi	f ₂	f ₃	f ₄	$\frac{B}{A} \cdot 10^{pH}$	$\frac{C}{A} \cdot 10^{2 \cdot pH}$	$a_H^3 \cdot \frac{D}{A}$	\bar{p}_H	$-\log [H^+]$
1.	0,016	636	0,090	6,585					$1,245 \cdot 10^{-7}$	$1,280 \cdot 10^{-14}$	$3,093 \cdot 10^{-22}$	2,910	6,557
2.	0,046	675	0,259	7,282					$2,436 \cdot 10^{-8}$	$4,520 \cdot 10^{-16}$	$7,770 \cdot 10^{-24}$	2,741	7,252
3.	0,076	692	0,427	7,570		0,939	0,779	0,569	$1,199 \cdot 10^{-8}$	$9,768 \cdot 10^{-17}$	$1,837 \cdot 10^{-24}$	2,573	7,543
4.	0,096	705	0,540	7,791		0,939	0,779	0,569	$7,014 \cdot 10^{-9}$	$2,965 \cdot 10^{-17}$	$5,310 \cdot 10^{-25}$	2,460	7,763
5.	0,126	718	0,709	8,012		0,939	0,779	0,569	$4,007 \cdot 10^{-9}$	$7,320 \cdot 10^{-18}$	$1,631 \cdot 10^{-25}$	2,291	7,984
6.	0,156	734	0,877	8,292		0,939	0,779	0,569	$1,980 \cdot 10^{-9}$	$9,210 \cdot 10^{-19}$	$3,172 \cdot 10^{-26}$	2,124	8,263
7.	0,181	756	1,018	8,646					$7,272 \cdot 10^{-10}$	$-2,040 \cdot 10^{-20}$	$2,704 \cdot 10^{-27}$	1,984	8,908
8.	0,206	778	1,159	9,039					$2,712 \cdot 10^{-10}$	$-3,435 \cdot 10^{-20}$	$2,291 \cdot 10^{-28}$	1,847	9,002
9.	0,226	795	1,271	9,331					$1,294 \cdot 10^{-10}$	$-1,618 \cdot 10^{-20}$	$3,391 \cdot 10^{-29}$	1,742	9,292
10.	0,251	808	1,412	9,548					$6,953 \cdot 10^{-11}$	$-9,715 \cdot 10^{-21}$	$8,973 \cdot 10^{-30}$	1,609	9,510
11.	0,276	819	1,552	9,735		0,939	0,706	0,458	$3,875 \cdot 10^{-11}$	$-5,924 \cdot 10^{-21}$	$2,927 \cdot 10^{-30}$	1,480	9,697
12.	0,296	828	1,665	9,880		0,939	0,706	0,458	$2,357 \cdot 10^{-11}$	$-3,910 \cdot 10^{-21}$	$1,236 \cdot 10^{-30}$	1,380	9,842
13.	0,321	835	1,806	9,998		0,939	0,706	0,458	$1,310 \cdot 10^{-11}$	$-2,970 \cdot 10^{-21}$	$6,370 \cdot 10^{-31}$	1,264	9,958
14.	0,346	843	1,946	10,13		0,939	0,706	0,458	$5,700 \cdot 10^{-12}$	$-2,094 \cdot 10^{-21}$	$3,064 \cdot 10^{-31}$	1,134	10,092

• / •

TABELUL 4.1. (continuare)

15.	0,371	851	2,087	10,27					8,260.10 ⁻¹³	-1,150.10 ⁻²¹	1,121.10 ⁻³¹	1,027	10,223
16.	0,396	859	2,227	10,40					-1,768.10 ⁻¹²	-7,491.10 ⁻²²	5,107.10 ⁻³²	0,928	10,358
17.	0,421	866	2,368	10,58					-3,295.10 ⁻¹²	-5,065.10 ⁻²²	2,494.10 ⁻³²	0,839	10,483
18.	0,456	872	2,565	10,63					-5,955.10 ⁻¹²	-4,315.10 ⁻²²	1,599.10 ⁻³²	0,717	10,583
19.	0,476	878	2,677	10,73					-5,859.10 ⁻¹²	-3,016.10 ⁻²²	8,802.10 ⁻³³	0,651	10,684
20.	0,501	882	2,818	10,80					-8,000.10 ⁻¹²	-2,855.10 ⁻²²	6,799.10 ⁻³³	0,530	10,754
21.	0,526	885	2,958	10,85					-9,220.10 ⁻¹²	-2,711.10 ⁻²²	5,676.10 ⁻³³	0,471	10,804
22.	0,546	888	3,071	10,80								0,391	10,833
23.	0,576	890	3,240	10,91								0,256	10,863
24.	0,591	892	3,324	10,95								0,221	10,903

Introducem apoi valoarea lui K_{a4} în ecuația 4.16 aplicată la porțiunea imediat următoare a curbei de titrare (determinările 17-15) și obținem o primă valoare pentru K_{a3} . Constanta K_{a3} se introduce în ecuația 4.16 scrisă pentru porțiunea finală dar cu considerarea termenului în a_H^2 și se obține o nouă valoare pentru K_{a4} .

Având valorile aproximative ale constantelor K_{a4} și K_{a3} se determină o primă valoare pentru K_{a2} (determinările 6-4). Se continuă aproximația pentru calcularea constantelor venind de la sfârșitul curbei de titrare spre început pînă ce valorile obținute converg. Am constatat că dispersia este mai mică în porțiunile \bar{h} : 0,5 - 1 pentru K_{a2} , 1,5 - 2 pentru K_{a3} și 2,5 - 3 pentru K_{a4} .

Datele obținute sînt trecute în tabelul 4.2. Menționăm că valorile cu abatere mare au fost eliminate din medie.

TABELUL 4.2.

Valorile constantelor termodinamice de aciditate a dioxinei

	K_{a2}	K_{a3}	K_{a4}
Metoda Ong	$1,9 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Metoda Bjerrum	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Valoare medie	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,1 \cdot 10^{-11}$

Efectuînd titrarea inversă (titrarea soluției de anion trivalent D^{3-} cu $HClO_4$) constatăm că punctele nu se suprapun peste cele ale titrării directe, există deci un histeresis datorat probabil transformărilor tautomere ce au loc în mediu alcalin. În consecință constantele (K_{a2} , K_{a3} , K_{a4})

vor fi afectate de o nesiguranță de aproximativ 0,2 - 0,4 unități de pK_a .

O altă cale de a prezenta curba de titrare ia ca referință forma complet deprotonată D^{3-} , este cazul metodei lui Bjerrum. Aceasta operează cu funcția de formare \bar{n}_H , care reprezintă numărul mediu al protonilor legați de anionul polibazic

$$\bar{n}_H = \frac{3C_0 - [H^+] + [OH^-] - [M^+]}{C_0} \quad (4.18)$$

Reprezentînd \bar{n}_H în funcție de $-\log [H^+]$ se obține aceeași curbă de titrare - figura 4.2. - ca și în cazul reprezentării lui h^* în funcție de $-\log [H^+]$. Există numai o deplasare a originii, căci $\bar{n}_H = 3 - h^*$.

Punctele de semiechivalență indică niște prime valori aproximative ale constantelor de aciditate, exprimate prin intermediul concentrațiilor și la forța ionică respectivă. Acestea sînt :

$$(K_2)_{\bar{n}=0,5} = 2 \cdot 10^{-8} \quad (K_3)_{\bar{n}=1,5} = 2 \cdot 10^{-10} \quad (K_4)_{\bar{n}=2,5} = 1,7 \cdot 10^{-11}$$

Introducînd aceste prime valori în expresiile aproximative /221/ ale constantelor :

$$K_2 = \left(\frac{1}{[H^+]} \right)_{\bar{n}=0,5} \frac{1}{1 + 3K_3[H^+]_{\bar{n}=0,5} + 5K_2K_3[H^+]^2_{\bar{n}=0,5}} \quad (4.19)$$

$$K_3 = \left(\frac{1}{[M^+]} \right)_{\bar{n}=1,5} \frac{1 + \frac{3}{K_2[H^+]_{\bar{n}=1,5}}}{1 + 3K_4[H^+]_{\bar{n}=1,5}} \quad (4.20)$$

$$K_4 = \left(\frac{1}{[H^+]} \right)_{\bar{n}=2,5} \left(1 + \frac{3}{K_3[H^+]} + \frac{5}{K_2 K_3 [H^+]} \right) \quad (4.21)$$

se obține o a doua serie de valori aproximative care se reintroduc în ecuațiile 4.19, 4.20 și 4.21. Se repetă calculul pînă la convergența valorilor obținute; în cazul nostru aceasta se realizează pentru

$$K_2 = 1,9 \cdot 10^{-8} \quad K_3 = 1,5 \cdot 10^{-10} \quad K_4 = 2,2 \cdot 10^{-11}$$

Constantele termodinamice de aciditate se pot calcula acum utilizînd următoarele relații :

$$K_{a2} = K_2 f_2^2 \quad K_{a3} = K_3 f_3 \quad K_{a4} = K_4 \frac{f_2 f_4}{f_3} \quad (4.22)$$

Valorile astfel obținute sînt trecute în tabelul 4.2. și considerăm că sînt în concordanță satisfăcătoare cu cele obținute prin procedeul lui Ong.

4.2. Studiul spectrofotometric /200/

Spectrul de absorbție al dioximei este influențat puternic de natura mediului - figure 4.3. Această modificare a curbelor de absorbție pentru soluții care diferă numai prin pH - figurile 4.4. și 4.5. - am atribuit-o disociației acide și deci apariției în soluție a diverselor forme anionice.

Prezența punctelor izosbestice în domeniul acid cit și în cel alcalin este de asemenea o dovadă a existenței simultane în soluție a cîte două forme colorate, în echilibru. Am considerat deci că aceste spectrale ne pot servi la determinarea constantelor de disociere acidă.

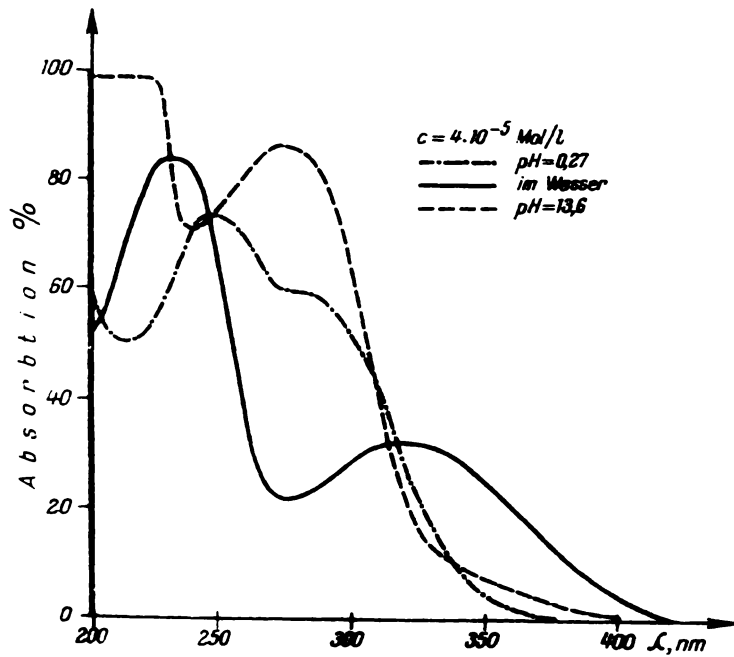


Fig.4.3. Spectrele de absorbtie UV ale dioximei în mediu acid, neutru și alcalin

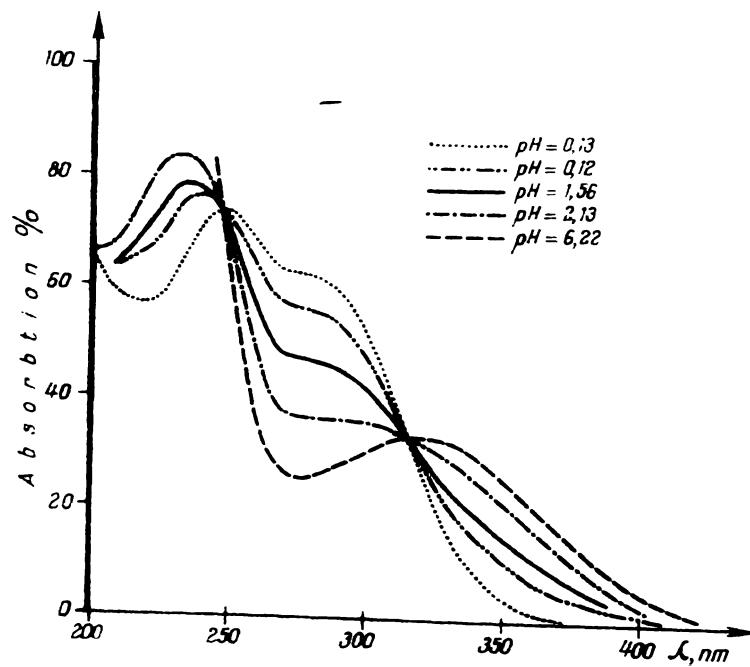


Fig.4.4. Dependența spectrului de absorbtie al dioximei (mediu acid) de pH.

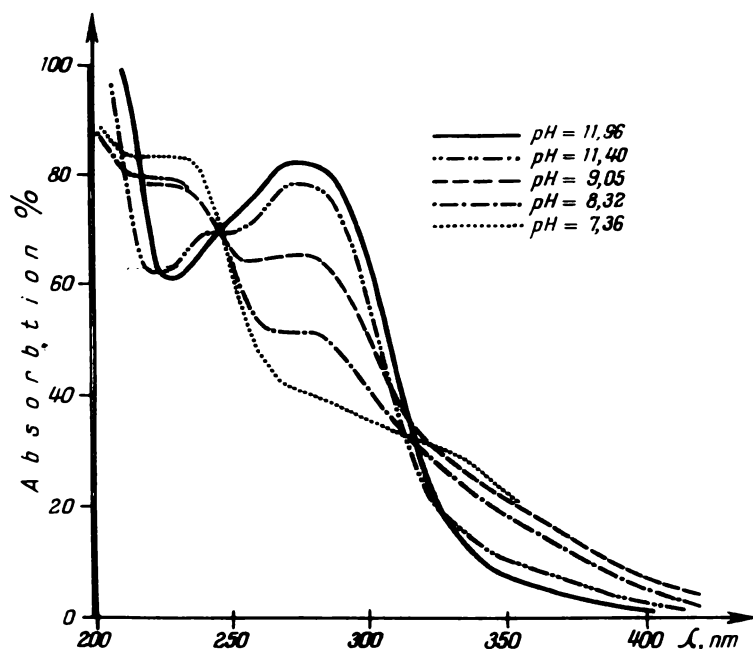


Fig.4.5. Dependența spectrului de absorbție al dioximei (mediu alcalin) de pH.

În acest scop s-a înscris la un spectrofotometru înregistrator Beckman model DB spectrul soluțiilor de dioximă de concentrație $4 \cdot 10^{-5}$ M, cuve de 1 cm, în mediu acid (pH = 0,27), neutru (în apă) și alcalin (pH = 13,6).

Măsurătorile de extincție la diferite pH-uri s-au făcut cu un spectrofotometru Zeiss VSU-1 la două lungimi de undă : 280 nm și 350 nm, la temperatura camerei ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), soluții tot $4 \cdot 10^{-5}$ M și cuve de 2,003 cm grosime. Deoarece s-a constatat că în mediu acid curbe de absorbție se modifică în timp (aproximativ după 2 ore), măsurătorile de extincție s-au făcut imediat după determinarea de pH.

S-a lucrat cu soluții de forță ionică $J = 0,3$, menținută constantă la toate pH-urile prin adaus de NaClO_4 . pH-ul s-a determinat potențiometric folosind drept electrod indicator electrodul de hidrogen.

Din figura 4.6, în care s-a reprezentat extincția în funcție de pH, se decelează trei domenii de pH, care corespund la trei forme de existență a dioximei : forma protonată, forma neutră și formele anionice.

Deoarece inițial am început studiul bazicității pe cale spectrală ne-a surprins nedecelarea a cel puțin doi anioni, cu atât mai mult cu cât A. Ostrogovich și I. Cădăriu au izolat atât o sare mono- cât și disodică /203/.

În prezent cunoscând că valorile constantelor de disociere sînt apropiate ne dăm seama că nu se puteau pune în evidență, prin paliere, etapele de disociere ale dioximei neutre. Pe de altă parte, la lungimile de undă la care s-a lucrat formele anionice absorb la fel.

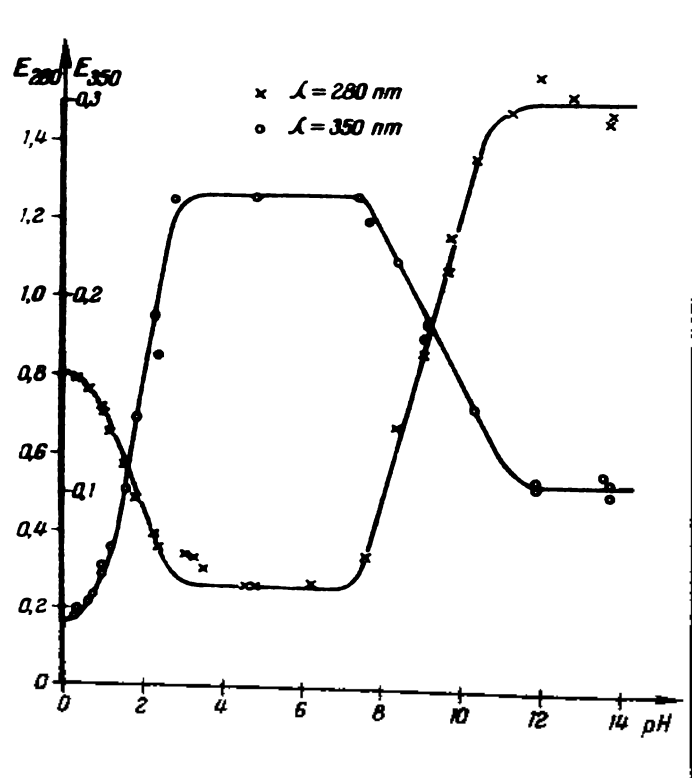


Fig.4.6. Variația extincției soluțiilor de dioximă cu pH-ul

Urmează că metoda spectrofotometrică poate fi utilizată numai pentru determinarea constantei de deprotonare, K_{a1} , asociată echilibrului redat de reacția 1.1. Ea se poate calcula cu ajutorul ecuației :

$$pK_{a1} = pH - \log \frac{[DH_3]}{[DH_4^+]} + \log f \quad (4.23)$$

În care concentrațiile le-am exprimat prin intermediul gradului de disociere α iar factorul de activitate l-am obținut dintr-o relație de tip Davies deoarece s-a lucrat la forță ionică mare. Deci :

$$\frac{[DH_3]}{[DH_4^+]} = \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (4.24)$$

iar

$$\log f = - \frac{Az^2\sqrt{J}}{1+\sqrt{J}} + 0,1 z^2J \quad (4.25)$$

Gradul de disociere poate fi determinat din măsurători de extincție. Pentru cele două lungimi de undă se folosesc relațiile :

$$\alpha = \frac{E_{DH_4^+} - E}{E_{DH_4^+} - E_{DH_3}} \quad (\lambda = 280 \text{ nm}) \quad (4.26)$$

$$\alpha = \frac{E - E_{DH_4^+}}{E_{DH_4} - E_{DH_4^+}} \quad (\lambda = 350 \text{ nm}) \quad (4.27)$$

unde E - este extincția amestecului de echilibru la un pH dat
 $E_{DH_4^+}$ - extincția speciei protonate pure considerată de noi
 ca fiind egală cu valoarea extincției la $pH = 0$, E_{DH_3} - ex-

tincția dioximei neutre, sau extincția palierului de la pH : 3-7.

Ecuția 4.25 scrisă sub forma de mai jos reprezintă ecuația unei drepte.

$$\log \frac{\alpha}{1-\alpha} = \log K_{a1} - \log f - \text{pH} \quad (4.28)$$

a cărei pantă indică numărul protonilor rezultați prin disociere, iar ordonata la origine permite calculul constantei termodinamice K_{a1} .

Datele experimentale și cele calculate, necesare pentru prezentările din figura 4.6. și 4.7. sînt trecute în tabelele 4.3 și 4.4. Considerăm că punctele pentru ambele lungimi de undă, se înscriu destul de bine pe o dreaptă. Prin metoda celor mai mici pătrate am prelucrat datele corespunzătoare intervalului de pH : 0,3-3 obținînd valoarea constantei termodinamice de aciditate și abaterea standard.

Menționăm că $\text{p}K_{a1}$ mai poate fi obținut prin simplă citire fie din graficul 4.6. fie din 4.7, deoarece la semiechivalență este satisfăcută egalitatea

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = 1 = \frac{E_{\text{DH}_4^+} + E_{\text{DH}_3^-}}{2} \quad (4.29)$$

iar ecuația 4.28 se reduce la forma

$$\text{p}K_{a1} = -\text{pH}_{\text{semiechiv.}} + \log f \quad (4.30)$$

O ecuație analogă se poate scrie și pentru treapta următoare de disociere acidă.

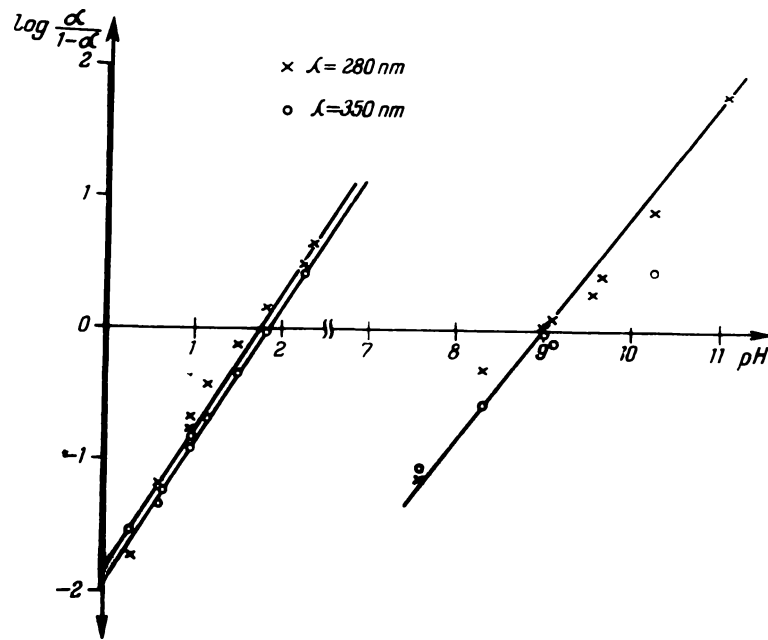


Fig. 4.7. Reprezentarea $\log \frac{d}{1-d}$ în funcție de pH

TABELUL 4.3.

Date privind curba de titrare spectrofotometrică a dioximei la lungimea de undă $\lambda = 280 \text{ nm}$

pH	E	d	$\log \frac{d}{1-d}$	pH	E
0,29	0,790	0,018	2,275	6,18	0,270
0,63	0,765	0,065	2,842	7,61	0,343
0,94	0,720	0,148	1,240	8,32	0,675
1,15	0,655	0,268	1,565	9,00	0,860
1,49	0,570	0,426	1,870	9,08	0,945
1,83	0,485	0,583	0,146	9,55	1,07
2,24	0,392	0,755	0,490	9,64	1,16
2,34	0,358	0,819	0,656	10,25	1,36
3,07	0,340	0,852	0,760	11,07	1,48
3,25	0,333	0,865	0,806	11,31	1,57
3,44	0,300	-	-	12,57	1,52
3,88	0,320	-	-	13,50	1,45
4,54	0,262	-	-	13,62	1,47
4,82	0,262	-	-	-	-

TABELUL 4.4.

Date privind curba de titrare spectrofotometrică a dioxinei la lungimea de undă $\lambda = 350 \text{ nm}$.

pH	E	α	$\log \frac{\alpha}{1-\alpha}$	pH	E
0,26	0,036	-	-	7,36	0,252
0,29	0,040	0,027	2,452	7,61	0,240
0,63	0,043	0,043	2,658	8,32	0,220
0,67	0,046	0,055	2,765	9,00	0,179
0,94	0,058	0,110	1,092	9,10	0,188
1,15	0,072	0,128	1,118	10,25	0,145
1,49	0,101	0,174	1,324	11,80	0,107
1,83	0,139	0,307	1,647	11,81	0,105
2,24	0,191	0,482	1,968	13,50	0,111
2,34	0,171	0,720	0,410	13,62	0,108
4,82	0,252	-	-	-	-

În prezentarea $E = f(\text{pH})$ - figura 4.6., pH-ul de semiechivalență este egal cu pH-ul la care extincția este semisuma extincțiilor de pelier /204/. În cazul nostru se obțin valorile : 1,7 și 9 (pentru $\lambda = 280 \text{ nm}$), ultimele conduce însă la un pK_E ce reprezintă o mărime compusă din pK_{E2} , pK_{E3} și pK_{E4} .

Din figura 4.7. se poate citi de asemenea pH-ul de semiechivalență (punctul în care este intersectată axa absciselor) care introdus în ecuația 4.30 permite calcularea constantei de aciditate.

În tabelul 4.5. sînt trecute rezultatele finale ale calculului după datele reprezentate în figura 4.7.

TABELUL 4.5.

Valoarea constantei de aciditate pentru forma protonată a dioxinei

λ_{nm}	$\log f$	Pante	Ordonate $\equiv \text{pK}_{E1}$	pH semiechiv.	pK_{E1}
280	-0,15	1,08	1,67	1,68	1,53
350		1,03	1,70	1,89	1,65

$$\text{pK}_{E1} = 1,6 \pm 0,2$$

Faptul că în domeniul de pH = 7-11 se manifestă mai multe specii ionice este cauza dispersării punctelor din reprezentarea liniară - figura 4.7. Pe de altă parte prelucrarea datelor conduce la o valoare a pantei de 0,8 în loc de 1; or această abatere nu poate fi pusă pe seama erorilor experimentale.

Deoarece pentru intervalul de pH mai sus menționat nu putem vorbi de o treaptă unică de disociere, deci de un grad de disociere bine definit am omis din tabelele 4.3. și 4.4. această mărime (deși inițial am operat cu ea - figura 4.7.).

Din studiul bazicității dioximei reiese că specia protonată este un acid puternic pe câtă vreme cea neutră este un acid polibazic slab. Valorile găsite pentru constantele de ionizare se încadrează printre cele ale compușilor heterociclici cu grupări hidroxi și aldoximice - tabelul 4.6.

TABELUL 4.6.

Constantele de aciditate ale unor derivați aromatici cu funcțiuni bazice și acide

Compușul	pK _{a1}	pK _{a2}	Solvent °C	Bibl.
2-hidroxi-piridine	0,75	11,62	H ₂ O, 20°C	5
2-formaldoxim-piridină	3,63	10,14		205, 206
2-hidroxi-pirimidina	2,24	9,17		207
2,4-dihidroxi-1,3,5-triazina		6,73 (pK _{a3}) 12,2		20,22
Fenol	-	9,77		-
Benzaldoxima	-	10,75		205

Trebuie avut însă în vedere că la creșterea numărului de atomi de azot din ciclul acidității formei protonate a heterociclului crește (așa cum s-a arătat în partea I, pag. 5) și că existența mai multor grupări acide în moleculă influențează manifestarea fiecăreia din ele.

S-a constatat că în sistemele aromatice derivații hidroxi sînt mai acizi decît aldoximele cu 1-2 unități de pK_a /205/, deși gruparea OH în oxime este legată de un atom mai electronegativ. Aceasta indică o conjugare mai puternică a electronilor neparticipanți de la oxigenul fenolic decît a celor de la oxigenul oximic.

Dacă această observație este valabilă și pentru sistemul nostru înseamnă că pK_{a2} ar caracteriza aciditatea grupării amidice, pK_{a3} s-ar putea asocia cu gruparea oximică legată direct de nucleu iar pK_{a4} cu cea formaldoximică.

Am încercat să determinăm constantele de aciditate și pentru alți compuși triazinici, solubilitatea foarte redusă a acestora a împiedecat însă obținerea unor date interpretabile cu metodele obișnuite.

Concluzii. Studiul bazicității dioximei indică pentru aceasta existența unei funcțiuni slab bazice și a trei funcțiuni acide. Acestea din urmă sînt și ele slabe fapt pentru care în curba de titrare nu se manifestă trepte de disocier perfect distincte.

- La trecerea din mediu neutru spre cel alcalin au loc transformări tautomere care aduc un histerezis în curba de titrare și o eroare în determinarea constantelor de aciditate.

- Din punct de vedere spectral se manifestă în mod individual numai cationul, molecula neutră și trianionul.

Ceilalți anioni par a absorbi la lungimi de undă apropiate.

- Pentru alți derivați, cu solubilitate foarte scăzută în apă, trebuie să căutăm metode mai particulare în vederea determinării bazicității.

5. STUDIUL SPECTRELOR IR /208/

Compușii triazinici sintetizați de A. Ostrogovich și colaboratorii /203/ sînt în majoritatea cazurilor amino și hidroxi derivați. S-a arătat că aceste substanțe se pot prezenta în mai multe forme tautomere.

Analizînd proprietățile chimice ale compușilor obținuți autorii au indicat și structurile probabile. Dintre acestea unele sînt în acord cu datele actuale din literatură, altele vor trebui revizuite.

În vederea obținerii de noi informații privind structura și proprietățile acestor compuși ne-am propus un studiu al spectrelor IR.

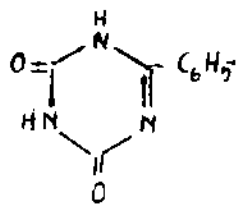
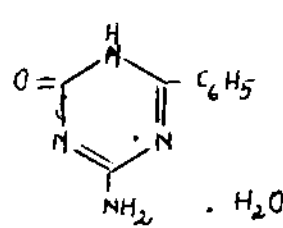
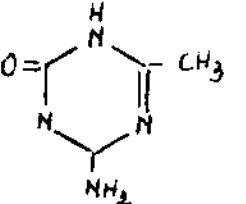
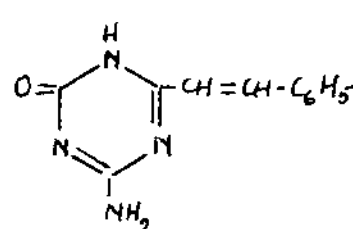
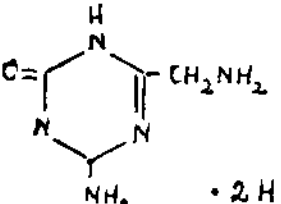
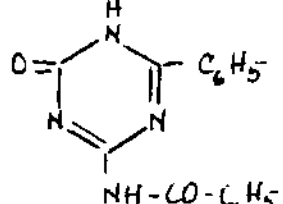
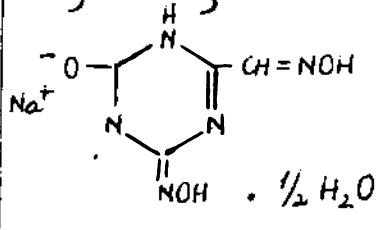
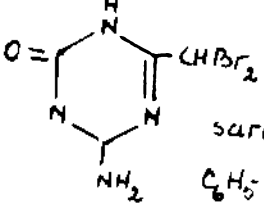
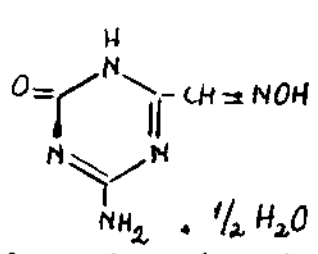
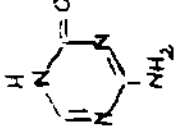
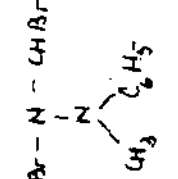
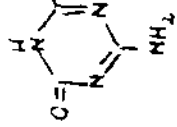
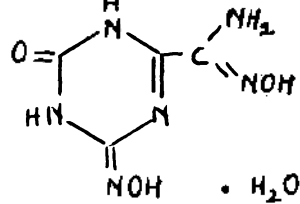
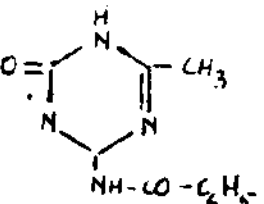
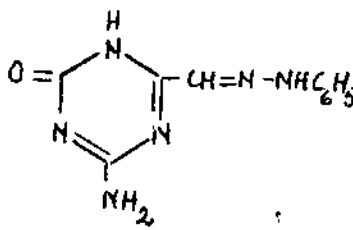
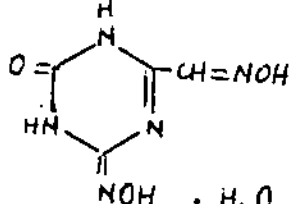
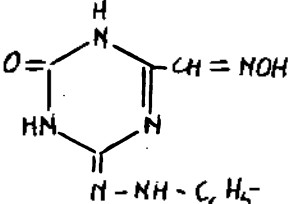
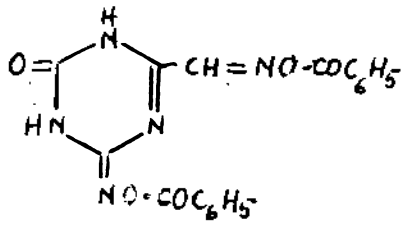
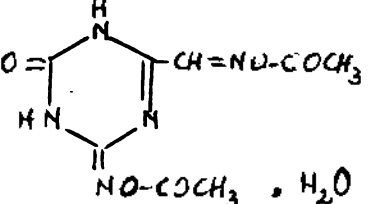
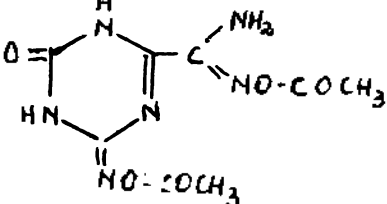
Studiile de IR ale N-heterociclicilor cu grupări hidroxil în pozițiile α și δ au condus la concluzia că în stare solidă, în soluție apoasă neutră și în unii solvenți ($\text{CHCl}_3, \text{CCl}_4$) aceștia se găsesc în formă amidică /42, 209 a/. Amino derivații analogi, în aceleași condiții, se prezintă în formă amidinică /30, 209 b/.

În cazul particular al derivaților triazinici concluziile de mai sus au fost confirmate (cap. 1.4. pag. 11).

Dispunînd de aceste informații din literatură am analizat spectrele IR a 25 derivați triazinici - tabelul 5.1. După cum se poate observa printre aceștia se găsesc și compuși cu grupări oximice. Se știe că spectrele de IR pot da unele in-

TABELUL 5.1.

Compuși triazinici a căror spectre IR au fost analizate

Nr crt	Compusul și denumirea	Nr crt	Compusul și denumirea	Nr crt	Compusul și denumirea
1*		7*		15.	DH ₃ .HCl.C ₂ H ₅ OH.1/2 H ₂ O
2*	 Acetoguanidă	8*		16.	DH ₃ .2 CH ₃ COOH
3*	 • 2 HCl	9*	 NH-LO-C ₆ H ₅	17.	 • 1/2 H ₂ O
4*	 sare cu C ₆ H ₅ -N(CH ₃) ₂ -NH ₂	10*	 • 1/2 H ₂ O Monoxima (MH ₂)	18.	DHNa ₂
5*	  	11.	MH ₂ .HCl.1/2 H ₂ O	19.	 • H ₂ O Amidoximă (ADH ₃)
6*		12*		20.	ADH ₃ .3/2 HCl
		13.	 • H ₂ O Dioxima (DH ₃)	21.	DH ₃ .C ₆ H ₅ -NHNH ₂
		14.	DH ₃ .HCl.H ₂ O	22*	 N-NH-C ₆ H ₅
				23.	
				24.	 • H ₂ O
				25.	

* Structuri propuse de noi

diceții cu privire la izomeria geometrică a acestora, aspect ce era de interes și pentru noi.

Spectrele IR au fost înregistrate cu spectrofotometre UNICAM SP 200 G sau UR-10 și UR-20, Carl-Zeiss Jena, folosind tehnica pastiliării în KBr.

Din păcate domeniile de interes (3600-2500; 1700-1500 cm^{-1}) pentru stabilirea structurii sînt comune vibrațiilor mai multor grupări. De aceea interpretarea spectrelor este îngreuiată iar concluziile nu au toate un caracter definitiv necesitînd a fi verificate și prin studiul altor proprietăți.

În capitolul de față vom discuta spectrele IR /210, 6 cap. 10/ numai pentru cîteva compuși mei reprezentativi. Spectrele celorlalți derivați nu relevă aspecte noi și am considerat că nu este indispensabil să fie prezentate.

S-a arătat în capitolul 2.1. că ciclul triezinic se manifestă în spectru prin benzi caracteristice. Ele sînt modificate de către substituenți.

Compușii studiați de noi sînt derivați cu nucleu de dihidro- sau tetrahidro- 1,3,5- triezină. În spectrul tuturor se manifestă vibrațiile nucleului - tabelele 5.2., 5.3 și 5.4. Acestea se situează între 1580-1510, 1480-1420 și 810-750 cm^{-1} , în acord cu datele din literatură (tabelul 2.1.).

Referitor la vibrațiile substituenților am socotit că nu prezintă interes analiza vibrațiilor datorate grupărilor alchilice și arilice, deci ele nu vor fi trecute în tabele.

- Derivați hidroxilici. Aceștia manifestă în spectru absorbiții caracteristice grupării amidice (legături C=O, C-N și NH), adică benzi "amidă I" (1730-1650 cm^{-1}), "amidă II" (1550-1475 cm^{-1}), "amidă III" (1250-1200 cm^{-1}) și vibrație NH - tabelul 5.2. și 5.3.

In spectrul compusului 1 (tabelul 5.1) prezenta a două benzi "amidă I" - figure 5.1 - indică un lanț -CO-NH-CO deci structură dilactamică /211/ și nu monolactamică cum s-a considerat anterior /212/.

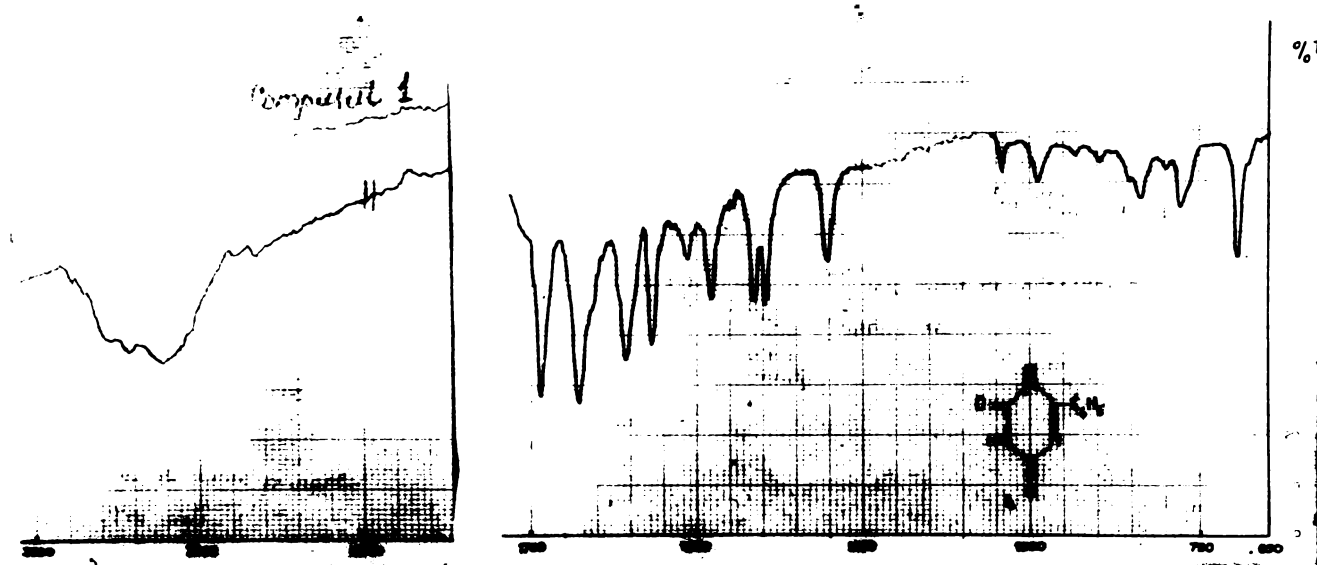
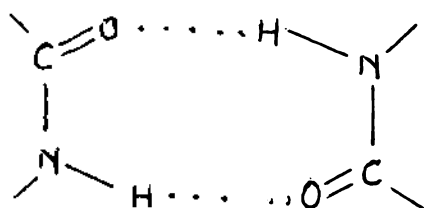


Fig.5.1. Spectrul IR al 2-fenil-4,6-dioxo-tetrahidro-1,3,5-triazinei.

Vibrațiile NH amidic sînt în acord cu datele din literatură /210/ referitoare la amidele secundare ciclice care formează asociații de tipul :



- Derivați hidroxi-amino. In spectrul acestor derivați se găsesc absorbțiile caracteristice amidelor, deci o structură lactam (structura V). Pentru cel de al doilea sis-

TABELUL 5.2.

Absorbțiile în IR (cm^{-1}) și atribuirea lor

C. O. M. P. U. S. U. L.				Atribuire
1	2	7	9	
		3540 s		ν OH (apă)
	3280 fi } 3100 fi }	3390 m } 3285 m }		ν NH ₂
3170 i } 3070 i }		3080 m	3195 i } 3060 m }	ν NH amidic
1735 fi } 1680 fi }	1720-1660 fi (largă)	1750 i ? } 1660-1600 fi }	1650 fi } 1635 fi }	ν CO, amidic
	- " -	- " -		δ NH ₂
1570 fi	1610 fi	1570 fi	1550 fi	ν ciclu
1515 fi	1490 fi	1510 i		"amidă II" sau δ CH ₃
1410 i	1460 fi 1312 m	1440 m 1310 i	1425 i 1370 fi	ν ciclu ν C-N (C-NH ₂)
1300 m	1270 m 1170 i 1090 s	1100 s	1270 i 1240 m	"amidă III" rocking NH ₂
770 s	795 m 710-670 m	790 s	795 m	γ ciclu δ NH ₂

fi = foarte intensă, i = intensă, m = moderată, s = slabă

? = atribuire nesigură

tem din moleculă capabil și el de a se prezenta în două forme tau tomere, s-a crezut că este prezent în formă iminică (compusul 2-tabelul 5.1).

Analiza spectrelor IR a acestor derivați indică în toate cazurile prezența grupării NH₂ prin benzi în domeniile 3400-3200 (ν NH₂), 1700-1600 (δ NH₂), 1340-1250 (ν C-N) și 900-650 (δ NH₂) cm^{-1} - figure 5.2. și tabelul 5.2.

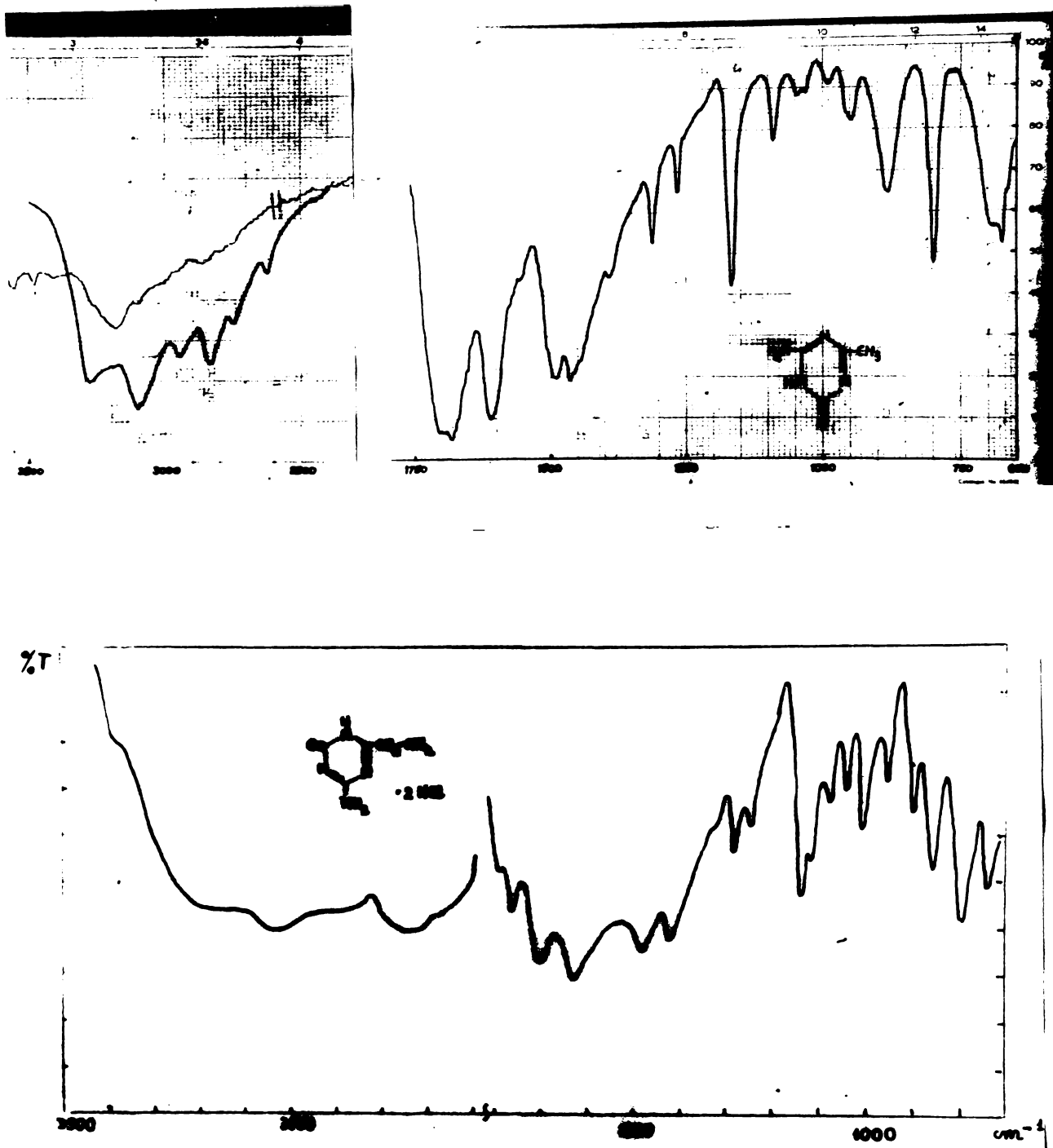


Fig.5.2. Spectrele IR ale unor hidroxi-amino derivați triazinici

Se observă că vibrațiile ν_{NH_2} se situează la frecvențe mai mici decât cele obișnuite pentru aminele primare. Această coborâre de frecvență a fost observată de Short și Thompson /213/ și la amino-pirimidine; autorii consideră că se datorește participării structurilor polare și formării legăturilor de hidrogen.

Absorbția produsă de vibrația νNH_2 scooperă deseori pe cea datorată lui νNH amidic. De aceea în amino-hidroxi derivați nu am putut constata formarea asocietelor de tip dimer, deși este posibil, ca ele să existe.

Banda vibrațiilor de deformare δNH_2 se suprapune de obicei peste banda "amidă I", în acești derivați miciți (compuși 2 și 7, tabelul 5.1), obținându-se o singură bandă largă - figura 5.2.

O dovadă în plus a faptului că amino derivații studiați se găsesc în formă amidinică este prezența a două benzi "amidă I" și două benzi "amidă III" - tabelul 5.2. - în spectrul substanței 9 (tabelul 5.1). O pereche de benzi I - III se datorește amidei ciclice iar cealaltă amidei din gruparea substituită. Aceste două perechi de benzi apar și în spectrul compusului 6.

Pentru a vedea care este poziția de protonare într-un derivat hidroxi-amino am înregistrat și spectrul unui clorhidrat (compusul 3) - figura 5.2. Cercetarea lui nu ne-a furnizat însă suficiente date structurale. Ni se pare probabil ca absorbția de la 3040 cm^{-1} să fie cauzată de vibrația νNH_3^+ iar banda largă cu maximul la 2740 cm^{-1} vibrației $\nu \text{NH}^+ /210/$.

- Monoxima și derivații ei. Dacă în locul grupării metil din compusul 2 se substituie gruparea formaldoximică obținându-se monoxima (compusul 10 - tabelul 5.1) în spectrul IR - figura 5.3. - constatăm o creștere a numărului de benzi.

Este de interes pentru noi să încercăm a obține informații în legătură cu izomeria geometrică a derivaților oximici. Vibrația de alungire νOH din piridin-2-formaldoxi-

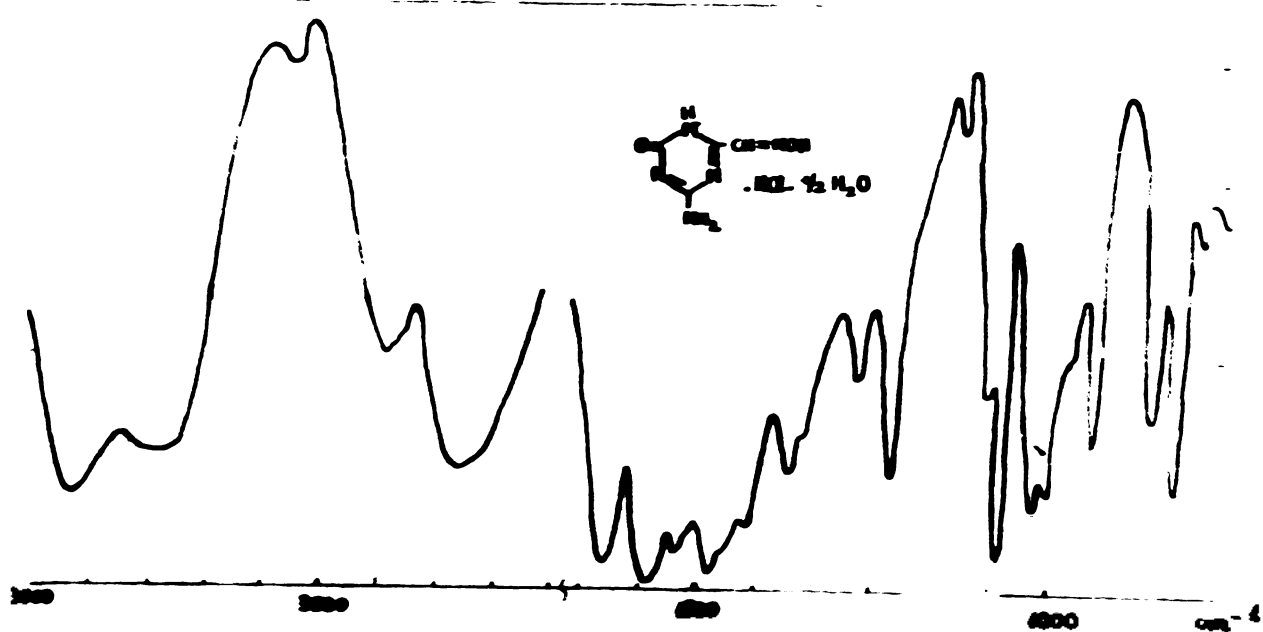
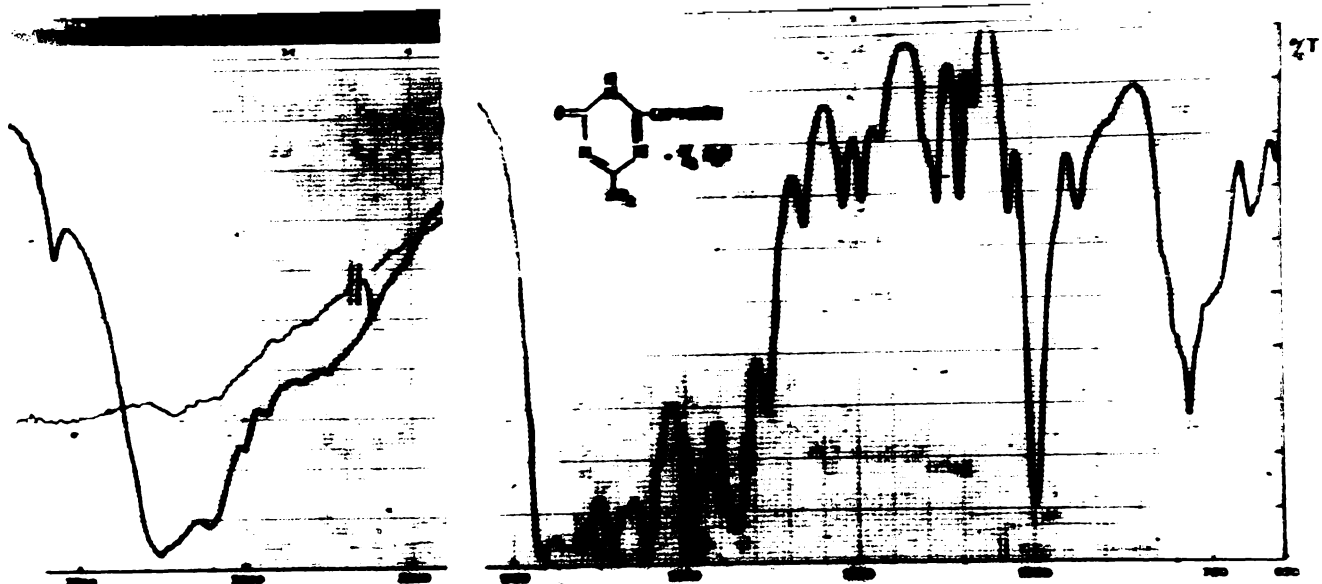


Fig.5.3. Spectrul IR al monoximei și elorhidratului ei
mă a fost corelată cu formele izomere ale acestora
/214, 215/. În spectrul formei sin, cu gruparea OH din formal-
doximă legată prin punte de hidrogen de azotul ciclului, se gă-
sesc în intervalul 2900-2500 cm^{-1} mai multe picuri. Pentru unele
oxime, în forma sin, și în domeniul vibrației N-O s-a semna-
lat o absorbție complexă cu mai multe maxime /216/.

În spectrul monoximei - figura 5.3 și tabelul 5.3 -

găsim aceste absorbții complexe, deci este probabil că ea se prezintă în forme sin.

TABELUL 5.3.

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) și atribuirea lor

Compusul			Atribuiri
10	13(B)	19	
3570 m	3550 i	3595 s } 3495 m }	ν OH (spă)
3260 fi } 3110 fi }		3320 i } 3235 i }	ν NH ₂
- " -	3270-3150 fi	3100 i	ν NH amidic
3000-2500* i	3000-2600 fi	3000-2600 m	ν OH asociat
1720 fi	1720 fi	1720 fi	"amidă I"
1660 fi		1680 fi	δ NH ₂
1610 fi	1630 fi	1650 fi	ν C=N (oxime)
1550 fi	1510 i	1570 fi	ν ciclu
1490 fi	1485 i	1470 i	"amidă II : sau (δ OH + δ CH)
1425 fi	1420 fi	1430 fi	ν ciclu
1382 i } 1325 m ? }	1360 i } 1300 i }	1375 i } 1320 i }	δ OH
1270 m			"amidă III"
120 m			
1135 m		1180 m	rocking
1100 m		1115 m	NH ₂
	1060 fi } 1020 i }	1055 fi } 1040 fi }	ν N-O (cetoximă)
1030 m } 1000 fi }	970 i } 954 fi }	980 fi }	ν N-O (aldoximă)
933 m }	910 m }	930 i }	
780 i	740 fi	785 fi	ν ciclu
820-720 i			δ NH ₂

* - maxime cu intensitate în scădere ;

Vibrația de alungire ν C = N se situează în jurul valorii 1650 cm^{-1} . Tot aici apar vibrațiile δ NH și ν C=O fapt pentru care în spectrul multor substanțe se înregistrează benzi foarte largi, deseori cu mai multe maxime. După indicațiile lui Sadler /216/ în spectrul formaldoximelor mai apare o bandă, situată la $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$, care ar fi rezultatul unui cuplaj δ OH cu δ CH. Această absorbție nu o putem identifica cu siguranță deoarece la compuşii noştri se suprapune peste banda "amidă II".

În domeniul $1400-1300 \text{ cm}^{-1}$ am constatat o absorbție datorată vibrației de deformare δ OH, iar între $1050 - 950 \text{ cm}^{-1}$ apare absorbția, cu 3 maxime, atribuită vibrației ν N-O.

Absorbțiile caracteristice grupării amidice și a celei NH_2 se manifestă ca și în compuşii discutați anterior.

De la monoximă s-a obținut și un clorhidrat (compusul 11) al cărui spectru l-am înregistrat - figura 5.3. Comparând spectrul bazei cu cel al clorhidratului constatăm absența absorbției complexe dintre $3000-2500 \text{ cm}^{-1}$ și apariția unei benzi foarte largi și proeminente la 2760 cm^{-1} pe care noi am atribuit-o vibrației ν NH^+ . Dacă admitem că protonarea se face la atomul de azot al ciclului din vecinătatea dublei legături, ca și în cazul piridin-aldoximelor /205/, apare în ciclu gruparea de cation terțiar $=\text{NH}^+$; formarea acestuia înlătură posibilitatea stabilirii legăturilor de hidrogen între N ciclului și OH-ul din gruparea formaldoximică. Ca urmare absorbția caracteristică OH-ului oximic (în legătură cheletică) dispare. Benzile ce apar între $3450-3200 \text{ cm}^{-1}$ ar putea fi atribuite vibrației OH într-o asociere de alt tip decât cel precedent. Tot în acest domeniu s-ar situa și benzile ν NH_2 , deplasate față de poziția lor din spectrul monoximei. Probabil vecinătatea

grupării cationice influențează vibrațiile ν NH_2 .

Așa cum este de așteptat, ca urmare a substituției, în spectrul derivatului fenilhidrazonic (compusul 12) absorbțiile caracteristice legăturii OH și N-O lipsesc.

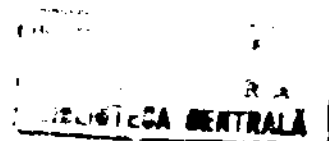
- Dioxima și derivații ei. În cazul dioximei (compusul 13) datorită prezenței a două grupări oximice crește numărul benzilor caracteristice legăturilor O-H și N-O - figura 5.4. și tabelul 5.3.

Nu am putut determina care sînt benzile produse de vibrația ν OH din amidoximă. Este foarte probabil ca și această grupare să stabilească legături de hidrogen; despre nature cărora nu putem da informații deoarece frecvența ν OH se suprapune peste cele ale grupării formaldoximice sau ν NH ciclu.

După indicațiile din literatură /216, 217/ se pare că putem atribui benzile dintre $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$ vibrațiilor ν N-O cetoximice iar cele dintre $1000 - 900 \text{ cm}^{-1}$ vibrațiilor analoge din gruparea formaldoximică.

Ni se pare interesant faptul că spectrul compusului fenilhidrazonic și dioximei (compusul 22) prezintă în domeniul ν N-O numai absorbțiile grupării formaldoximice. Ele se situează exact la aceleași valori ca și în spectrul dioximei. După cum s-a arătat mai sus în spectrul derivatului analog al monoximei (compusul 12) aceste vibrații lipseau. Rezultă deci că reacția cu fenilhidrazina se petrece la gruparea amidoximică și nu la cea aldoximică cum s-a considerat anterior /203/.

În sarea de fenilhidrazină a dioximei (compusul 21), benzile datorate vibrațiilor ν N-O, indică interacțiuni cu gruparea formaldoximică.



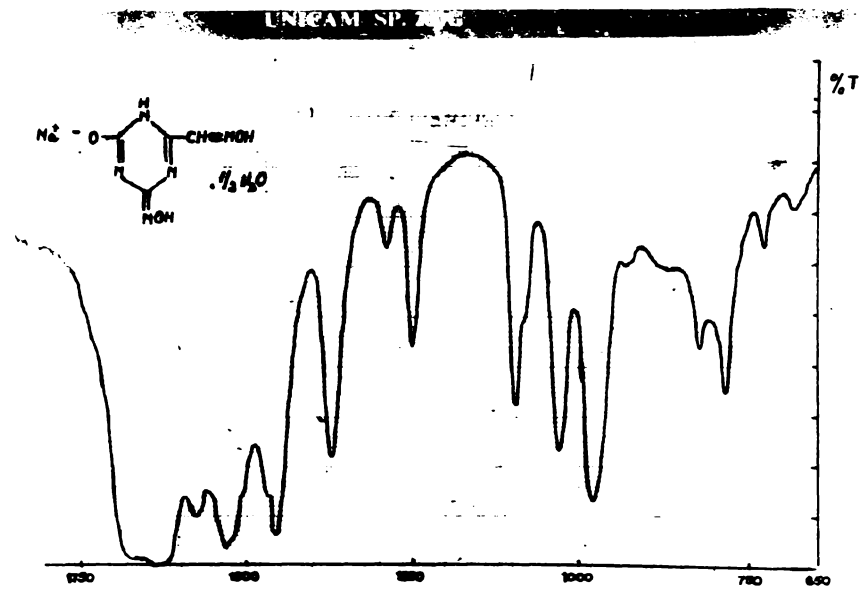
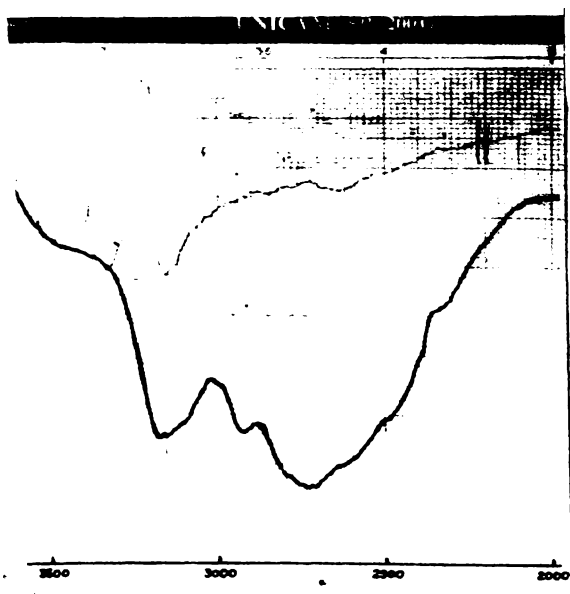
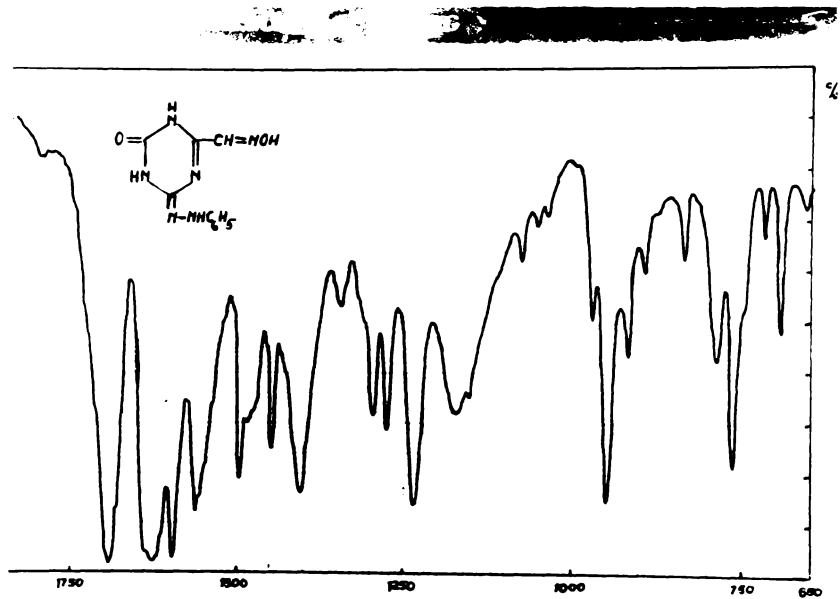
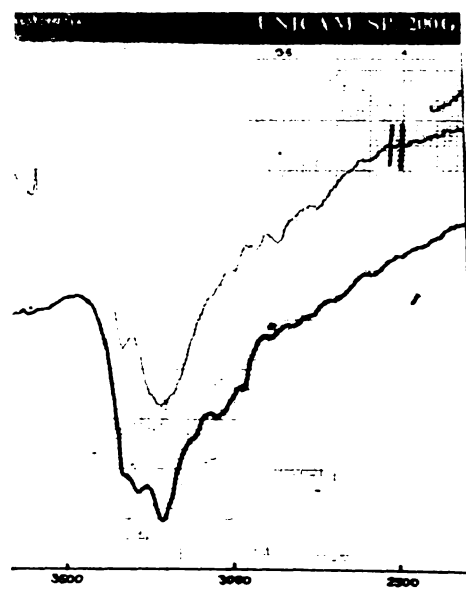
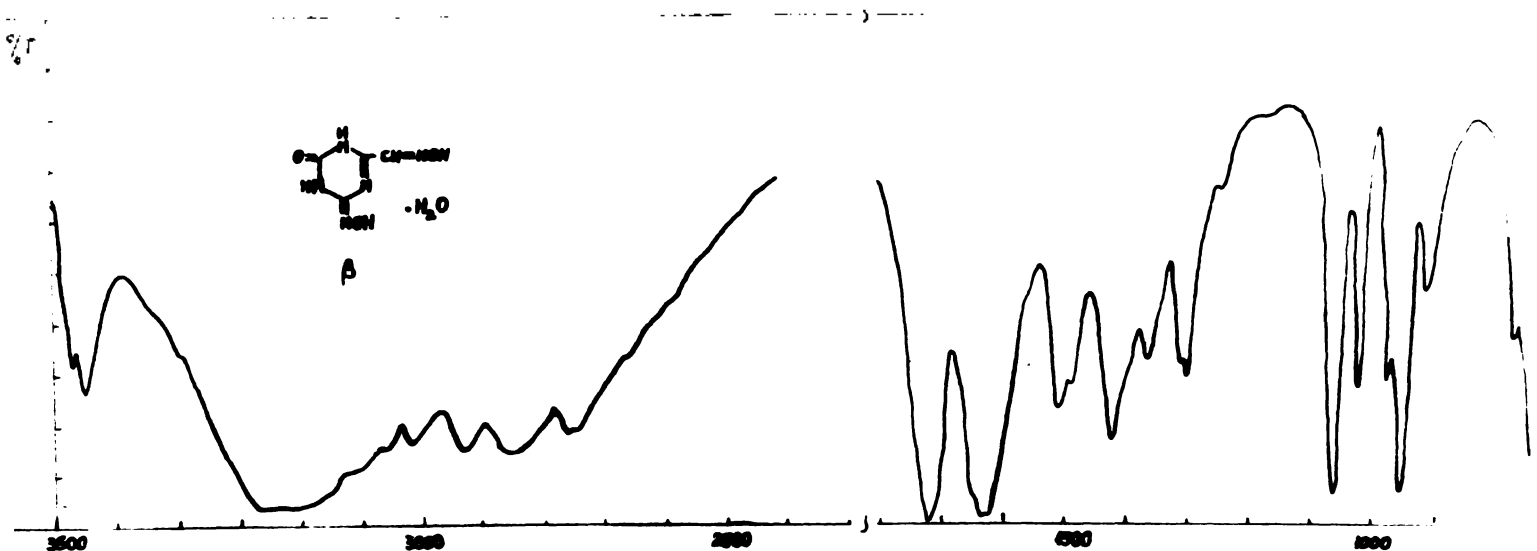


Fig.5.4. Spectrele IR ale dioximei, derivatului fenilhidrazonic și sării de sodiu a dioximei.

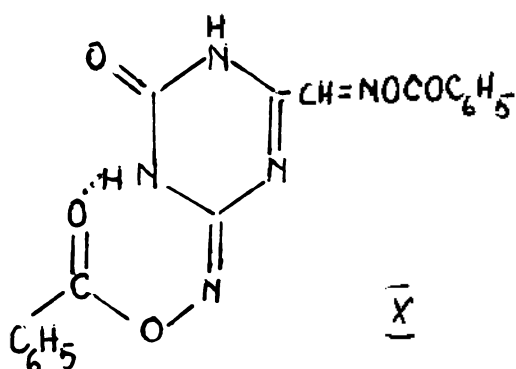
TABELUL 5.4.

Frecvențe caracteristice (cm^{-1}) și atribuirea lor

Compusul			Atribuire
14	20	17	
3355 i	3580 s ? 3490 m ? 3320 i 3260 i	3500(u) m	ν OH (apă) ν NH ₂
3240 ~ 3100 i 3000-2500 fi	3200 i 3000-2500 i	3200-3130 i 2980-2600 fi	ν NH amidic ν OH (asociat) ν NH ⁺ (cation terțiar)
2830 fi	2830 i		"amidă I"
1760 fi	1710 fi		ν C=NH ⁺
1690 fi	1680 fi		δ NH ₂
1610 fi	1655 fi		ν C=N (oxime)
1550 fi	1635 fi	1610-1690 fi	δ NH ₃ ⁺
	1600 fi } 1570 i }		ν ciclu
1510(u) i	1545 i 1510 m	1545 fi	"amidă II" sau δ OH + δ CH
	1425 i	1475 fi	ν ciclu
1385 i } 1350 i }	1380 m } 1360(u) m }	1380 i } 1300 s }	δ OH (oxime)
	1305 m		ν C-N
1275 i , 1260 i	1220 s ?		"amidă III"
		1250 m ?	ν C-O
1140 i ? 1065 fi } 1015 i }	1120 m ? 1035 m } 1010 s }	1100 i } 1040 i }	ν N-O
980 i 935 i }	980 m } 925 m }	987 fi } 937 s }	
773 fi	780 m	790 i	ν ciclu
845 fi ?		825 m ?	

u-umăr

Cu privire la derivatul dibenzoilic al dioximei (compusul 23) menționăm faptul că la 3390 cm^{-1} apare în spectru o absorbție intensă despre natura căreia deocamdată nu putem spune ceva sigur. S-ar putea ca ea să se datorească lui ν NH amidic legat prin puncte de hidrogen cu gruparea benzoilică de la amidoximă (X).



După cum s-a arătat în capitolul 4, dioxima protonată are patru funcțiuni protolitice. Cantitativ tăria acestora am determinat-o prin constantele termodinamice de aciditate. În stare solidă s-a obținut un clorhidrat, sarea mono- și disodică. Am considerat că studiul spectrelor IR ale acestora ne va putea da indicații despre structura cationului și anionilor dioximei.

Deși clorhidratul dioximei (compusul 14) nu este prea stabil (el hidrolizează) i-am înregistrat spectrul - tabelul 5.4. - urmînd să verificăm concluziile la care ne va conduce studiul absorbțiilor.

Comparînd spectrul bazei (figura 5.4.) cu cel al clorhidratului - figura 5.5. constatăm că benzile ν OH (oxime) sînt mai intense iar la 2830 apare un maxim pe care noi l-am atribuit vibrației ν NH⁺(ciclu). Ca și în cazul clorhidratului monoximei prin adăugarea protonului la atomul de azot din ciclu

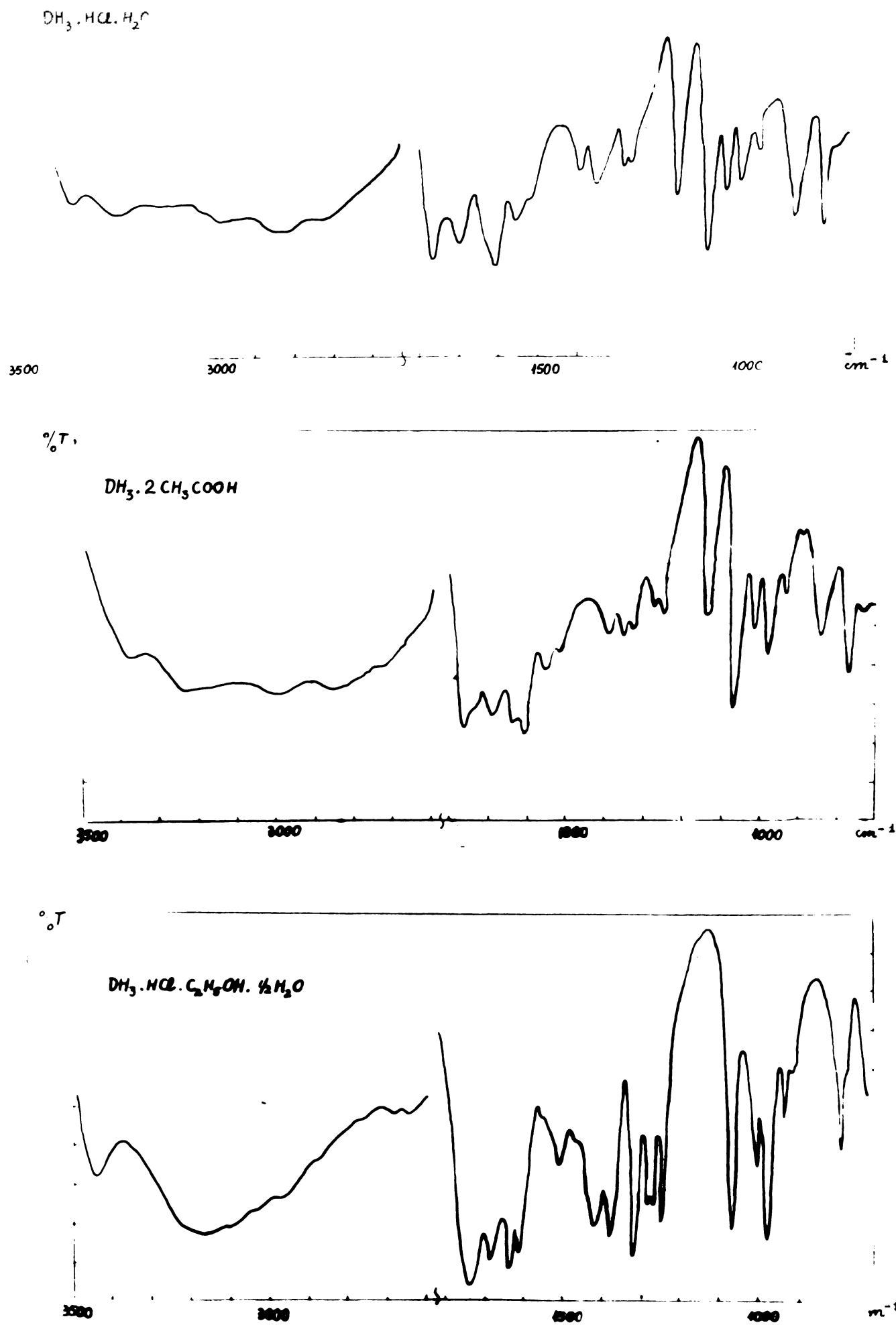


Fig. 5.5. Spectrele IR ale clorhidraților siominei

este împiedecată formarea chelatului. Acestui fapt i se datorește probabil și modificarea absorbției produsă de vibrația legăturii N-O din gruparea formaldoximică.

Este aproape sigur că și în cation, gruparea formaldoximică stabilește punți de hidrogen dar de altă natură.

Alternativa ca protonul să se fixeze la oxigen (proces urmat de deplasarea sarcinii la atomul de azot al ciclului) eșă cum se presupune că protonează 2-hidroxi-piridina /218/ ni se pare exclusă în cazul dioximei, datorită prezenței benzii de la 1770 cm^{-1} caracteristică grupării amidice. În favoarea unei structuri lactimice ar plede dubletul situat la $1270, 1260\text{ cm}^{-1}$ (care nu apare în spectrul bazei) atribuit vibrației $\nu\text{ C-O}$. Ne-a rămas nelămurită și originea absorbției de la 1140 cm^{-1} .

Am înregistrat pentru completarea informațiilor spectrul clorhidratului (din alcool) și a diacetatului (compusii 15 și 16). În ambele spectre am găsit banda "amidă I" și dubletul situat între $1300-1250\text{ cm}^{-1}$. Absorbția intensă de la 1140 cm^{-1} o regăsim numai în spectrul diacetatului - figura 5.5.

În domeniul $3000-2500\text{ cm}^{-1}$ spre deosebire de absorbția cu mai multe maxime de intensitate identică pe care o întâlnim la clorhidratul din apă și la diacetat, în spectrul clorhidratului din alcool absorbția este fără maxime proeminente și în descreștere continuă, asemănătoare celei din monoximă.

S-ar părea deci că structura clorhidratului (din apă) și a diacetatului este asemănătoare.

Am considerat necesar să verificăm datele obținute prin analiză spectrală dat de un clorhidrat stabil (compusul

20). Regăsim și aici absorbția mai pronunțată de la 2830 cm^{-1} despre care am presupus că dovedește protonarea la atomul de N din ciclu. Deoarece clorhidratul are $3/2\text{ HCl}$ se protonează și gruparea NH_2 fapt ce se evidențiază prin benzile din intervalul $1600\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{ NH}_3^+$). Menținerea absorbțiilor $\nu\text{ NH}_2$ și $\delta\text{ NH}_2$ la valori puțin modificate față de cele din bază -tabelul 5.4. - sugerează o structură dimeră pentru clorhidrat sau o fixare alternativă a protonului la moleculele din rețea. Ne-a rămas și în acest caz nelămurită apartenența benzilor de la 3580 și 3480 cm^{-1}

Studiul spectrului IR al sării monosodice a dioximei (compusul 17) conduce la concluzia că în anionul DH^- sarcina este concentrată la oxigenul amidic. Numai așa ne putem explica absența benzii $\nu\text{ C=O}$ și apariția unei benzi la 1250 cm^{-1} (inexistentă în spectrul dioximei), atribuită de noi vibrației de valență $\nu\text{ C-O}$ - figura 5.4. și tabelul 5.4. Intensificarea benzilor $\nu\text{ OH}$ oximice și deplasarea celor $\nu\text{ N-O}$ credem că se datoresc de asemenea schimbării structurii ciclului cu care grupările oximice se conjugă.

Faptul că sarea monosodică are o culoare galbenă, mai intensă decât a dioximei, ar sprijini concluzia de mai sus, deoarece această schimbare se poate explica prin extinderea cromoforului (ca urmare a ionizării apare încă o dublă legătură în ciclu).

Sarea disodică a dioximei nu s-a obținut în stare pură (se carbonatează ușor) deci datele spectrale pe care ni le oferă nu sînt sigure. Cu toate acestea reținem faptul că în spectru nu apare banda $\nu\text{ C=O}$ dar apare absorbția de la 1260 cm^{-1} datorată probabil vibrației $\nu\text{ C-O}$.

Studiul formelor cristaline. Deoarece de la mai mulți derivați oximici s-au obținut două sau trei forme cristaline, în funcție de condițiile de lucru, ne-a interesat cum se vor manifesta acestea în spectrul IR.

Dioxima se prezintă în trei forme cristaline (notate α , β , γ) enidoxima și monoxima în două (α , β).

Am constatat că spectrul β dioximei este puțin modificat față de spectrul formei α . Se pare că numai legăturile de hidrogen ce se formează sînt diferite în cazul celor două specii, de aceea se modifică absorbțiile în domeniile în care se manifestă grupările implicate în aceste legături - tabelul 5.5. și figura 5.6.

TABELUL 5.5.

Cîteva frecvențe caracteristice din spectrul α și β dioximei

DH ₃ (forme)	Frecvențe de vibrație (cm ⁻¹)			
	ν OH (H ₂ O)	ν OH(oxime)	ν ciclu γ	δ OH(oxime)
α	3350 fl	3100-2600*	1490 1410 770	1350 1290
β	3550 i	3100-2700**	1510 1420 740	1360 1300

* - Maxime cu intensitate în descreștere
 ** - Maxime cu intensitate identică

În acord cu această presupunere ar fi și faptul că formele cristaline manifestă solubilități diferite.

După cum se observă din tabelele 5.2, 5.3, 5.4 și 5.5. chiar și apa de cristalizare se poate lega probabil în diverse moduri. Legăturile mai slabe fac ca vibrația ν OH



Fig.5.6. Spectrul IR al dioximei (forma α și β) în domeniul 2500 - 3600 cm^{-1}

din apă să se manifeste în intervalul 3600-3500 cm^{-1} cele mai puternice deplasează această vibrație între 3500-3400 cm^{-1} .

G. Ostrogovich și colaboratorii săi consideră că ultima absorbție se datorește apei ce stabilește legături de hidrogen cu gruparea C=O /219/.

În cazul α și β monoximei nu constatăm nici o deosebire a spectrelor IR.

- Concluzii. Studiul spectrelor IR al unor derivați triszinici (tabelul 5.1) ne-a furnizat o serie de informații structurale. Deși unele din ele nu sînt sigure credem util să le menționăm :

- Derivații hidroxilici, se găsesc, în stare solidă, în forma lactam. Gruparea amidică stabilește diferite tipuri

de legături de hidrogen; cu grupări amidice dintr-o altă moleculă (în compuși fără apă de cristalizare) sau cu moleculele de apă (în cazul substanțelor hidratate).

- Amino-derivații se prezintă în forma amidică având gruparea NH_2 implicată în legături de hidrogen.

- Compușii având în moleculă gruparea formaldoximică se găsesc în forma sin și formează chelați, prin punți de hidrogen între azotul ciclului și gruparea OH oximică.

În cazul dioximei, probabil că cea de a doua grupare oximică (amidoximică) stabilește legături intermoleculare.

- Protonarea monoximei și dioximei se pare că are loc la atomul de azot al ciclului.

- Sărurile de sodiu a dioximei au anionii în care sarcina negativă este predominant concentrată la oxigenul amidic.

- Formele cristaline ale derivaților au structură identică, deci sînt izomeri cristalini, uneori angajați în diverse feluri de legături de hidrogen.

- Prin studiul spectrului IR am putut indica gruparea oximică (din dioximă) care reacționează pentru a da derivatul fenilhidrazonic.

6. STUDIUL SPECTRALE ÎN VIZIBIL ȘI UV /200, 201/

Ne-am oprit atenția asupra spectrelor de vizibil și UV a compușilor cu scopul de a completa sau verifica unele concluzii privitoare la structura moleculară a acestora. Pe de altă parte era de interes să cunoaștem comportarea spectrală a unora din derivați înainte de a studia pe cea a complexilor pe care îi dau cu metalele.

Datele spectrale le vom utiliza și pentru corela-

le înregistrate corespund celor trei specii moleculare : cation, moleculă neutră și trianion. Caracteristicile acestor spectre sînt trecute în tabelul 6.2.

TABELUL 6.2.

Benzile de absorbție în UV ale dioximei protonate, neutre și anion

pH	Specia moleculară	Banda I		Banda II		Banda III	
		λ_{\max} (nm)	ϵ	λ_{\max}	ϵ	λ_{\max}	ϵ
0,27	DH ₄ ⁺	-	-	245 umăr	14,6.10 ³	-	-
în H ₂ O	DH ₃	-	-	? 280	9,9.10 ³	320	4,2.10 ³
13,6	D ³⁻	< 220	f. puternică	273	21,3.10 ³	-	-

Presupunem că banda II se datorește unei tranziții $\pi \rightarrow \pi^*$, avînd în vedere criteriile de clasificare ale tranzițiilor /79/, adică intensitatea mare și menținerea poziției benzilor și în mediu acid.

Constatăm o deplasare batocromă a benzii la protonare cît și la ionizarea grupărilor acide. O deplasare similară este observată la ionizarea benzaldoximei /220/ cît și la protonarea și ionizarea piridin-2-formaldoximei /206/.

Referitor la banda III, menționăm că în spectrul soluției apoase a piridin-2- și -4-aldoximei există o bandă de intensitate foarte scăzută la ~ 360 nm. Banda a fost atribuită de Mason /205/ formei de ion dublu existentă în mică proporție în echilibru cu forma normală. În cazul nostru însă banda de la 320 nm are o intensitate destul de mare, deci probabil că este de altă natură.

Din curbele de titrare spectrofotometrice înregis-

trate la două lungimi de undă, altele decât cele corespunzătoare maximelor, am încercat să determinăm coeficienții molari de extincție pentru toate speciile moleculare (încărcate sau neutre).

Pentru cation, molecula neutră și trianion coeficienții se pot calcula din extincția valierelor curbelor $E = f(pH)$ - figura 4.6., avînd în vedere că soluțiile au concentrația $4 \cdot 10^{-5}$ M și s-a lucrat cu cuva de grosime 2,003 cm. Valorile numerice sînt trecute în tabelul 6.3.

TABELUL 6.3.

Coeficientii molari de extincție a diverselor forme de dioximă

λ , nm	DH_4^+	DH_3	D^{3-}
	ϵ_1 (l.mol ⁻¹ .cm)	ϵ	ϵ_4
280	10.000	3250	18.750
350	2.120	3150	1.340

Extincția de la $pH > 7$ se compune aditiv conform ecuației :

$$E = d \left\{ [DH_3] \epsilon + [DH_2^-] \epsilon_2 + [DH^{2-}] \epsilon_3 + [D^{3-}] \epsilon_4 \right\} \quad (6.1)$$

sau, exprimînd concentrațiile prin intermediul constantelor K_2, K_3, K_4 la forța ionică dată, cu ajutorul relațiilor (4.22), se obține :

$$\frac{E}{d} = [DH_3] \left\{ \epsilon + \frac{K_2}{[H^+]} \epsilon_2 + \frac{K_2 K_3}{[H^+]^2} \epsilon_3 + \frac{K_2 K_3 K_4}{[H^+]^3} \epsilon_4 \right\} \quad (6.2.)$$

Această ecuație divizată prin ecuația de bilanț a concentrațiilor 4.5 și rearanjată conduce la o relație liniară de forma :

$$\frac{E}{dc_0} \left\{ [H^+]^2 + K_2[H^+] + K_2K_3 + \frac{K_2K_3K_4}{[H^+]} \right\} - \varepsilon [H^+]^2 - \frac{K_2K_3K_4 \varepsilon_4}{[H^+]} = K_2 \varepsilon_2 [H^+] + K_2K_3 \varepsilon_3 \quad (6.3)$$

în care d - reprezintă grosimea cuvei iar c_0 concentrația inițială de dioximă.

Constantele de aciditate la forța ionică $J = 0,3$ sînt :

$$K_2 = 3,57 \cdot 10^{-8} \quad K_3 = 4,72 \cdot 10^{-10} \quad K_4 = 8,57 \cdot 10^{-11}$$

Cu aceste valori, cu cele ale coeficienților de extincție - tabelul 6.3. și cu extincțiile trecute în tabelul 6.4. se poate calcula membrul prim al ecuației. Vom nota cu F această funcție, care depinde liniar de $[H^+]$. Datele corespunzătoare celor două lungimi de undă sînt trecute în tabelul 6.4.

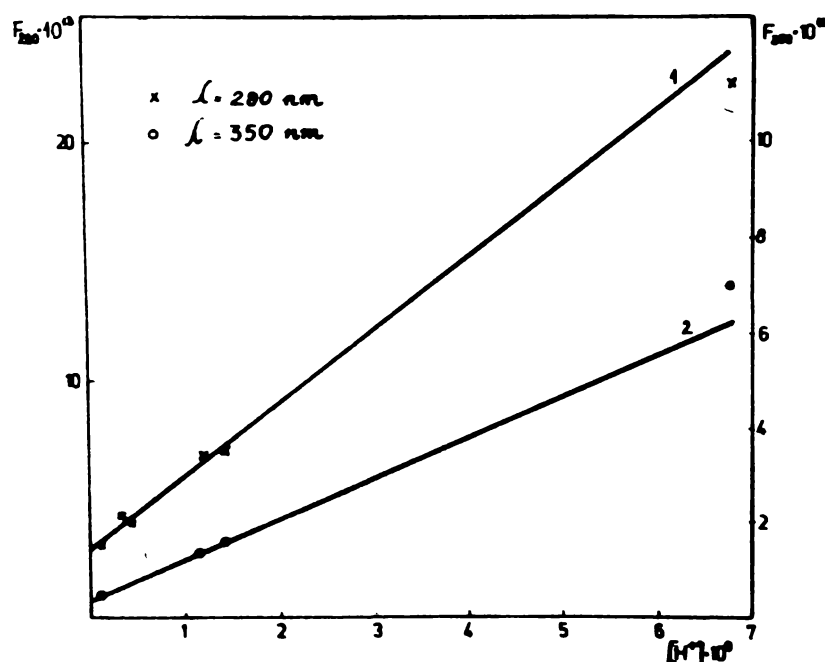


Fig. 6.1. Reprezentarea F în funcție de $[H^+]$.

TABELUL 6.4.

Datele privind calculul curbei de titrare spectrofotometrică

pH	[H ⁺]	$\lambda = 280 \text{ nm}$		$\lambda = 350 \text{ nm}$			
		$F \cdot 10^{13}$	E _{exp.}	E _{calc.}	$F \cdot 10^{13}$	E _{exp.}	E _{calc.}
8,32	$6,75 \cdot 10^9$	22,4	(0,630)	0,666	6,9	0,220	0,206
9,00	1,41.	7,2	0,860	0,847	1,6	(0,192)	0,192
9,08	1,17	6,9	0,945	0,879	-	-	-
9,10	1,12	-	-	-	1,3	0,188	0,189
9,55	$3,97 \cdot 10^{-10}$	4,0	1,07	1,08	-	-	-
9,64	3,23	4,3	1,16	1,13	-	-	-
10,25	$5,62 \cdot 10^{-11}$	3,0	1,36	1,37	0,4	0,145	0,140
(11,00)	1,41	-	-	-	-	(0,118)	0,137
11,07	1,20	2,9	1,48	1,48	-	-	-
(12,00)	$1,41 \cdot 10^{-12}$	-	(1,50)	1,50	-	(0,107)	0,110
(13,00)	$1,41 \cdot 10^{-13}$	-	(1,50)	1,50	-	(0,107)	0,110

Valorile din paranteze sînt citite de pe curba de titrare - figura 4.6.

Dreptele obținute prin reprezentarea grafică $F = f[H^+]$ - figura 6.1. - dau pentru pantele și ordonatele la origine valorile indicate în tabelul 6.5. Din acestea s-au calculat apoi cei doi coeficienți de extincție: ϵ_2 (pentru monoanion), respectiv ϵ_3 (pentru dianion).

TABELUL 6.5.

Parametrii dreptelor (fig. 6.1.) și coeficienții molar de extincție ai mono- și di-anionului dioximei

λ, nm	$K_2 K_3 \epsilon_3$	$K_2 \epsilon_2$	ϵ_2	ϵ_3
280	$2,8 \cdot 10^{-13}$	$3,1 \cdot 10^{-4}$	$8,7 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^4$
350	$0,3 \cdot 10^{-13}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^3$	$2,0 \cdot 10^3$

Comparând valorile coeficienților de extincție ale anionilor - tabelele 6.3 și 6.5 - constatăm că ele cresc sau descresc, în funcție de lungimea de undă, concomitent cu gradul de ionizare.

Deoarece în reprezentările $F = f[H^+]$ am dispus de puține puncte și pentru că unele dintre aceste puncte se abat simțitor de la linia dreaptă, ne-am propus să verificăm valorile obținute recalculând punctele curbei de titrare spectrofotometrică (adică extincția) - tabelul 6.4. Deși pe porțiunea de salt a curbei (panșa mare) există unele valori ce par a fi mult diferite de cele experimentale, considerăm că acestea sînt mulțumitor regăsite prin calcul. Existența palierului la pH-uri mai mari de 12 este de asemenea confirmată.

7. INTERPRETAREA PROPRIETATILOR UNOR DERIVATI TRIAZINICI PRIN METODA MO

Cercetările referitoare la bazicitatea și comportarea spectrală a derivaților triazinici au lăsat nelămurite o serie de probleme cum ar fi : poziția de protonare a moleculelor, stabilitatea tautomerilor și unele aspecte ale relației structură-spectru. Am considerat că vom putea primi unele informații teoretice referitoare la aceste chestiuni apelând la metoda MO (aproximația Hückel).

Ne avînd posibilitatea de a efectua calcule pentru mai mulți derivați, ne-am oprit atenția asupra a doi din cei mai studiați de autorii clujeni : acetoguanida și dioxima (compuşii 2 și 13 din tabelul 5.1).

În cazul celor două molecule numărul atomilor implicați în orbitalele moleculare este de 9, respectiv 12 - figura 7.1. și 7.2. Deoarece moleculele luate în studiu nu au decât un element de simetrie, planul lor, ecuațiile seculare sînt de ordin egal cu numărul atomilor considerați.

Parametrii Coulombian (α) și de schimb (β) asociați fiecărui atom, respectiv legături, au fost luați în general după recomandările lui Streitwieser /222/ și Häfelinger /191/. Valorile numerice sînt trecute în tabelul 7.1.

Datele obținute prin rezolvarea ecuațiilor seculare le-am utilizat pentru evaluarea stabilității relative a structurilor posibile și a calcula energiile tranzițiilor electronice, deplasările de frecvență, diagramele moleculare.

Datorez rezolvarea sistemelor de ecuații (valori proprii și vectori proprii) Catedrei de Calcul numeric a Universității "Babeș-Bolyai" din Cluj-Napoca.

TABELUL 7.1.

Valorile parametrilor utilizați în calculul HMO

Integrale Coulombiene	Integrale de schimb
$d_{\text{NH}} = d + 1,5 \beta$	$\beta_{\text{C-N(ciclu)}} = \beta$
$d_{\text{N}} = d + 0,5 \beta$	$\beta_{\text{C-C}} = 0,9 \beta$
$d_{\text{NH}^+} = d + 1,5 \beta$	$\beta_{\text{C=N}} = 1,1 \beta$
$d_{\text{N}(-)} = d + 0,5 \beta$	$\beta_{\text{N-O}} = 0,7 \beta$
$d_{\text{O}} = d + \beta$	$\beta_{\text{C=O}} = \beta$
$d_{\text{O}} = d + 2 \beta$	$\beta_{\text{C-O}} = 0,8 \beta$
$d_{\text{O}(-)} = d + \beta$	$\beta_{\text{C-X}} = 0,6 \beta$
$d_{\text{OH}^+} = d + 2 \beta$	
$d_{\text{CH}_3} = d_{\text{C}} = d + 2 \beta$	

$d = d_{\text{C}}(\text{benzen}) ;$

$\beta = \beta_{\text{CC}}(\text{benzen})$

7.1. Stabilitatea relativă a structurilor posibile și a celor limită /223/

Se știe că datele teoretice privitoare la starea fundamentală pot fi utilizate cu succes pentru a prevedea stabilitatea relativă a moleculelor ferudite.

Un indice de stabilitate este energia de rezonanță (E_R), iar din punct de vedere termodinamic drept măsură a stabilității poate servi, cu o aproximație destul de bună, energia de formare a moleculei ΔH^f . Aceasta din urmă reprezintă suma dintre energia de rezonanță și totalul energiilor de legătură :

$$\Delta H^{\ddagger} = E_R + \sum E_{leg} \quad (7.1)$$

Z. Simon și colaboratorii /224/, într-un studiu asemănător, calculează energia de rezonanță ca diferența dintre energia sistemului \tilde{D} ($\epsilon_{\tilde{D}}$) și suma energiei electronilor ($2 \epsilon_{\chi}$) sau legăturilor localizate ($\epsilon_{y=z}$):

$$E_R = \epsilon_{\tilde{D}} - \sum (2 \epsilon_{\chi} + \epsilon_{y=z}) \quad (7.2)$$

Așa am procedat și noi.

În cazul primului compus studiat, structurile luate în considerare pentru molecula neutră, cation și anion sînt indicate în figura 7.1, ele ne-au părut a fi cele mai probabile din punct de vedere teoretic.

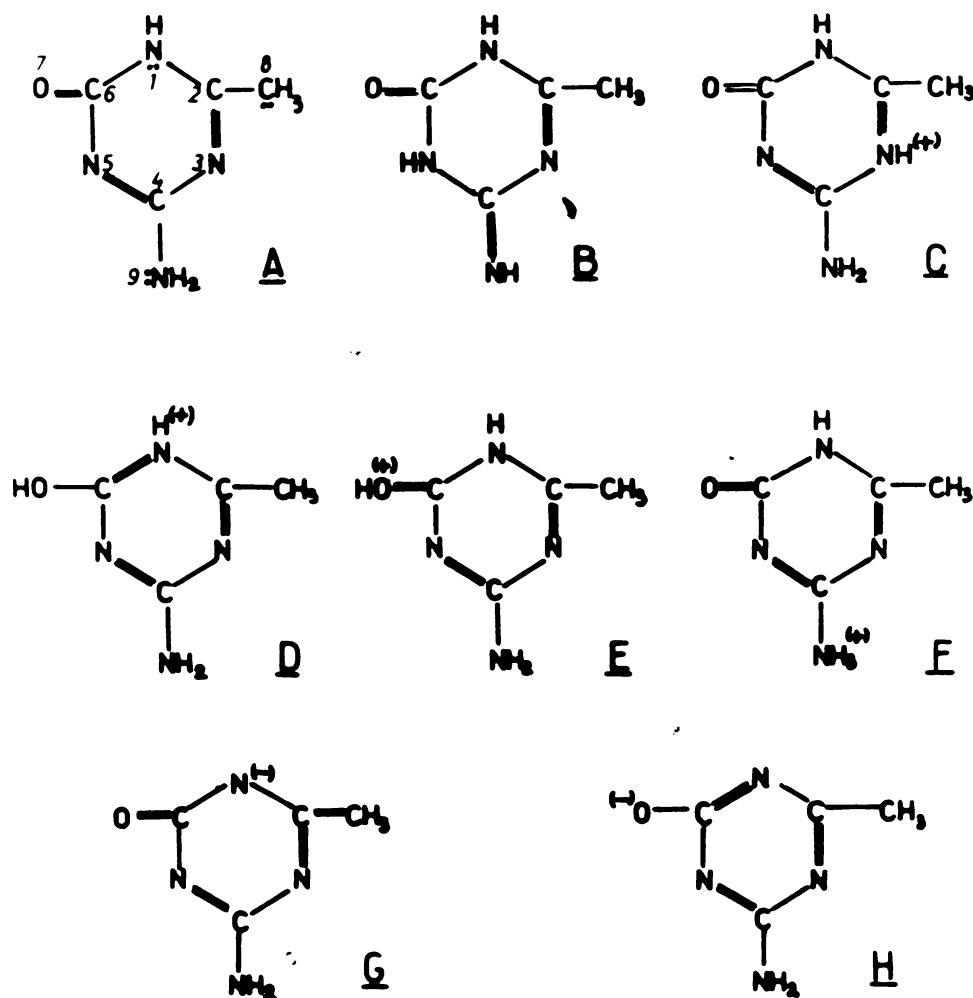


Fig.7.1. Structurile considerate pentru molecula, cationul și anionul de aceto-guanidă.

BUPT
R A

TABLEUL 7.2.

Parametrii energetici ai structurilor considerate pentru acetoguanidă

Structura	ϵ_{σ}	E_R	ϵ_{HO}	ϵ_{LB}	$-\sum E_{leg}$ Kcal/mol	$-\Delta H^{\ddagger}$ Kcal/mol
A	21,316 β	3,460 β	α +0,829 β	α -0,808 β	1429,18	1492,94
B	21,147 β	2,845 β	α +0,683 β	α -0,790 β	1436,58	1483,52
C	22,806 β	3,260 β	α +0,896 β	α -0,780 β	1529,78	1583,57
D	23,126 β	3,506 β	α +1,061 β	α -0,804 β	1503,64	1561,49
E	23,126 β	3,678 β	α +1,061 β	α -0,804 β	1529,48	1590,17
F	23,180 β	3,325 β	α +0,835 β	α -0,770 β	1522,38	1577,24
G	21,342 β	5,486 β	α +0,788 β	α -0,789 β	1335,98	1426,50
H	22,846 β	6,916 β	α +0,999 β	α -0,719 β	1302,74	1416,84

Din datele obținute prin rezolvarea ecuațiilor seculare am calculat energia de rezonanță, luând pentru β valoarea de $-16,5$ Kcal/mol /225/. În tabelul 7.2. sînt trecute valorile parametrilor necesari la aprecierea stabilității, energia celei mai înalte orbitale ocupate (ϵ_{HO}) și energia celei mai joase orbitale libere (ϵ_{LG}). Totalul energiilor de legătură l-am obținut folosind valorile date de N. Bodor și colaboratorii /226/, deoarece ele se referă la derivați heterociclici cu azot. Calculele efectuate cu valori ale energiilor de legătură luate după alte surse nu produc schimbări în ce privește ordinea de stabilitate. Menționăm, că nu am corectat valoarea energiei totale pentru contribuția legăturilor de hidrogen.

Urmărind valoarea lui ΔH^{\ddagger} , rezultă că dintre structurile luate în considerare cele mai stabile sînt A pentru molecula neutră, E pentru cation și G pentru anion.

Pentru dioximă am avut în vedere structurile din figura 7.2. iar mărimile calculate sînt trecute în tabelul 7.3. Concluzia ce se desprinde din datele obținute este că pentru cationul dioximei cea mai stabilă structură este K iar în cazul anionului trivalent structurile L, N și O au stabilitate practic identică.

Decă luăm drept criteriu de stabilitate energia de rezonanță, constatăm schimbări în ceea ce privește ordinea de stabilitate a structurilor teoretic posibile considerate pentru anion.

În ansamblu, din rezultatele calculului întreprins reiese că în cazul moleculei neutre de acetoguenidă o stabilitate mai mare are forma tautomeră amidinică A, în acord cu concluziile studiului IR și cu datele din literatură (parte I,

pag. 11).

Referitor la structurile posibile ale speciei cationice, pentru ambii derivați, datele obținute indică drept centru de protonare atomul de oxigen carbonilic (deci structuri E respectiv K pentru cationi). La această concluzie contrară intuiției chimice, conduce și diagramele moleculare a speciei neutre, după care, așa cum se va arăta mai târziu, densitatea de sarcină $\bar{\rho}$ cea mai mare este tocmai la acest atom.

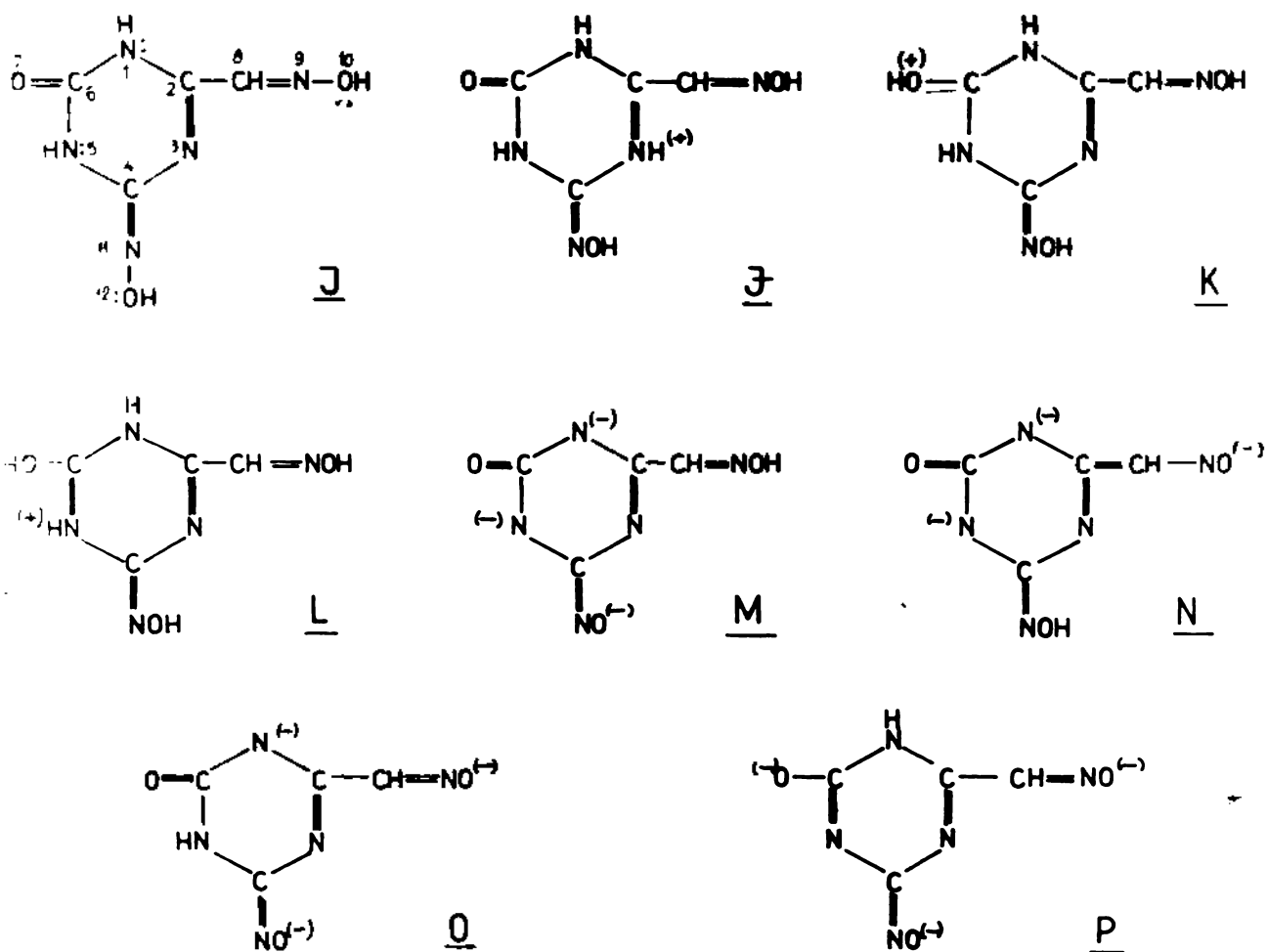


Fig. 7.2. Structurile considerate pentru dioximă (moleculă, cation, anion)

TABELUL 7.3.

Parametrii energetici ai structurilor considerate pentru dioximă

Struc- tura	ϵ_{π}	E_R	ϵ_{HO}	ϵ_{LS}	$\sum E_{leg}$ Kcal/mol	$-\Delta H^\ddagger$ Kcal/mol
I	28,446 β	3,388 β	$\alpha + 0,521 \beta$	$\alpha - 0,433 \beta$	1542,82	1598,72
J	29,942 β	3,194 β	$\alpha + 0,635 \beta$	$\alpha - 0,336 \beta$	1636,56	1689,26
K	30,229 β	3,579 β	$\alpha + 0,521 \beta$	$\alpha - 0,426 \beta$	1644,92	1703,97
L	30,057 β	3,235 β	$\alpha + 0,521 \beta$	$\alpha - 0,421 \beta$	1611,68	1665,06
M	23,352 β	4,294 β	$\alpha + 0,177 \beta$	$\alpha - 0,525 \beta$	1254,32	1325,17
N	23,415 β	4,357 β	$\alpha + 0,340 \beta$	$\alpha - 0,561 \beta$	1254,32	1326,21
O	23,038 β	4,980 β	$\alpha + 0,253 \beta$	$\alpha - 0,519 \beta$	1245,42	1327,59
P	24,590 β	5,458 β	$\alpha + 0,309 \beta$	$\alpha - 0,481 \beta$	1212,18	1302,24

1
3
1

Absorbția în IR (figurile 5.2 și 5.5) a clorhidraților celor două substanțe, a fost interpretată de noi ca ple-
dind pentru structuri de tipul C respectiv J. În cazul primu-
lui derivat diferența dintre căldurile de formare ale celor
două structuri (E și C - figura 7.1) nici nu este suficient
de semnificativă pentru stabilirea ierarhiei. Pe de altă par-
te trebuie să avem în vedere că spectrul IR a fost înregistrat
pentru substanțele solide în formă hidratată. S-a arătat că,
în acest caz, în rețea se stabilesc mai multe feluri de legă-
turi de hidrogen care afectează distribuția electronică. Or
noi, așa cum am menționat, nu am ținut seama în calcul de aceste
legături.

Reamintim apoi că, preparativ vorbind, factorii ci-
netici pot determina obținerea unei forme care nu este neapă-
rat cea mai stabilă din punct de vedere termodinamic.

Compușii studiați de noi fiind hidroxi-derivați se
pot prezenta în două forme tautomere. Cel două forme au însă
un anion comun. Deci evaluarea stabilității relative a for-
melor ipotetice alături asemenea anion trebuie privită ca indi-
când doar care dintre schemele limită ar contribui mai mult
la structura reală a anionului mezomer.

Având în vedere cele de mai sus considerăm că stu-
diul de stabilitate întreprins cu ajutorul metodei HMO nu
oferă totdeauna date sigure pentru deciderea structurii. De
aceea, în cele ce urmează, ne-am oprit asupra acelor struc-
turi care ni s-au părut că reflectă mai bine proprietățile
fizice și chimice ale substanței.

7.2. Calculul tranzițiilor electronice /227/

Ne-am propus să încercăm în ce măsură datele oferite de metoda HMO se pot corela cu cele experimentale în ceea ce privește tranzițiile spectrale.

Rezultatele obținute prin rezolvarea ecuațiilor seculare sînt trecute în tabelele 7.4 și 7.5.

Pentru fiecare specie moleculară sînt indicate, în aceste tabele, stările de energie exprimate în forma $d - \epsilon_i/\beta$ (ϵ_i = energia orbitalei moleculare) precum și coeficienții (c_i) orbitalelor atomice în expresia funcției de undă corespunzătoare fiecărei orbitale moleculare - Ψ_i .

Cu ajutorul acestor date am calculat energiile tranzițiilor electronice : $\Psi_m \rightarrow \Psi_{m+1}$, $\Psi_m \rightarrow \Psi_{m+2}$ și $\Psi_{m-1} \rightarrow \Psi_{m+1}$ unde Ψ_m reprezintă cea mai înaltă orbitală moleculară ocupată. Valorile acestor energii sînt trecute, alături de cele experimentale, în tabelele 7.6 și 7.7.

Pentru acetoguanidă maximele de absorbție prezente în spectru sînt cele indicate în tabelul 6.1. Dar așa cum am menționat anterior, aceste valori nu sînt prea sigure ci numai orientative. Pe de altă parte, deoarece substanța este foarte greu solubilă în apă, nu dispunem nici de date referitoare la specia neutră. De aceea, am avut în vedere absorbțiile 2-amino-4-hidroxi-1,3,5-triazinei care nu trebuie să difere prea mult de cele ale compusului nostru. Flament și colab. /144/ indică următoarele valori pentru maximele de absorbție a soluțiilor apoase :

TABELUL 7.4.

Orbitalele moleculare ale speciilor (neutră, cation, anion) de acetoguanidă

ψ_i	$d = \epsilon_i/\beta$	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7	C_8	C_9
STRUCTURA A										
9	1,8257	-0,2390	0,3533	-0,3729	0,5138	-0,4107	0,4414	-0,1562	-0,0554	-0,1545
8	1,0265	-0,1339	-0,3159	0,4206	-0,3262	-0,2149	0,6542	-0,3228	0,0626	0,1291
7	0,8077	-0,3340	0,6606	-0,1148	-0,5104	0,3059	0,1103	-0,0610	-0,1411	0,2211
6	-0,8294	-0,1500	0,2092	0,3879	-0,0814	-0,5769	-0,1086	0,6369	-0,1072	0,1214
5	-1,1444	-0,3459	0,1232	0,5388	0,2239	0,3472	-0,0002	-0,0015	-0,0864	-0,6297
4	-1,5253	-0,4045	-0,3090	-0,3011	0,0002	0,2916	0,2987	0,5686	0,3906	0,0099
3	-2,1224	-0,3144	0,1469	0,1942	0,1682	-0,1075	-0,3426	-0,3052	0,7199	0,2703
2	-2,2376	-0,2885	-0,1816	0,1573	0,4550	0,2439	-0,0312	-0,0252	-0,4586	0,6169
1	-2,8008	0,5704	0,3605	0,2772	0,2773	0,2864	0,3815	0,2119	0,2700	0,2132
STRUCTURA C										
9	1,7321	0,2557	0,3077	-0,2475	0,4924	-0,4530	0,5188	-0,1899	-0,0495	-0,1524
8	0,8921	0,2057	0,1088	-0,2892	0,5831	0,0128	-0,6009	-0,3176	-0,0226	-0,2438
7	0,7800	-0,2909	0,7878	-0,2216	-0,2825	0,3181	-0,1246	0,0700	-0,1700	0,1239
6	-0,8962	-0,0461	0,0936	0,1605	-0,1905	-0,6469	-0,0658	0,6340	-0,0509	0,3156
5	-1,3673	-0,5236	-0,1085	0,3135	0,0669	0,2824	0,1780	0,4846	0,1029	-0,5044
4	-1,7294	-0,1729	-0,2275	-0,5230	0,1075	0,2402	0,1878	0,2575	0,5043	0,4687

. / .

TABELUL 7.4 (continuare)

ψ_i	$\alpha - \frac{E\beta}{\beta}$	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉
3	-2,1673	-0,1985	0,2129	0,2018	-0,0782	-0,2541	-0,3454	-0,2959	0,7637	-0,1173
2	-2,3022	-0,4941	-0,1240	0,3563	0,4099	0,0763	-0,2723	-0,2091	0,2463	-0,5110
1	-2,9419	0,4668	0,3741	0,4906	0,3334	0,2590	0,2990	0,1540	0,2502	0,2312
<u>STRUCTURA H</u>										
9	1,7059	-0,2615	0,4273	-0,4258	0,5121	-0,2880	0,4112	-0,1520	-0,0692	-0,1597
8	0,9978	-0,2191	-0,1557	0,3558	-0,3772	-0,1304	0,7030	-0,3519	0,0312	0,1510
7	0,7196	-0,2648	0,6880	-0,1392	-0,5182	0,2786	-0,1002	0,0583	-0,1518	0,2335
6	-0,9991	-0,3540	0,1778	0,5956	0,1195	-0,2376	-0,0005	0,5911	-0,1066	-0,2386
5	-1,3113	0,0246	-0,1802	-0,3551	-0,1079	-0,3584	0,1755	0,5639	0,1570	0,5720
4	-1,6941	0,4476	0,2471	0,2617	0,0655	-0,4881	-0,1602	-0,2308	-0,4846	0,3373
3	-2,1330	-0,3225	0,1306	0,2477	0,2739	-0,0961	-0,3347	-0,2954	0,5889	0,4326
2	-2,3350	0,3089	0,3173	-0,0089	-0,3336	-0,3706	0,0241	0,0181	0,5682	-0,3995
1	-2,9506	0,4648	0,2775	0,2488	0,3323	0,5026	0,3968	0,2034	0,1751	0,2291

TABELUL 7.5.

Orbitalele moleculare ale speciilor (neutră, cation, anion) de dlorimă

ψ_i	$\frac{d-\epsilon}{b}$	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}
12.	1,8860	-0,2325	0,4908	-0,3989	0,4609	-0,2236	0,2962	-0,1026	-0,3271	0,1592	-0,0287	-0,2243	0,0404
11.	1,3328	0,0640	-0,3713	-0,0582	0,4779	-0,2357	0,1899	-0,0814	0,5433	-0,3545	0,0745	-0,3118	0,0655
10.	1,0716	-0,2761	-0,0189	0,2251	-0,3350	-0,1537	0,7289	-0,3519	0,0791	-0,0616	0,0140	0,2609	-0,0595
9.	0,4327	-0,1874	0,4932	-0,3530	-0,1640	0,1526	-0,1310	0,0915	0,3633	-0,5465	0,1572	0,2467	-0,710
8.	-0,5210	0,2294	-0,2265	-0,4104	0,2179	-0,2245	0,0019	-0,0039	0,0699	0,2184	-0,1033	0,6803	-0,3220
7.	-1,0348	-0,1254	0,0382	0,4106	0,1814	-0,4334	0,0202	0,5797	-0,2729	-0,2880	0,2088	0,1914	-0,1388
6.	-1,1368	-0,3879	0,0726	0,0258	-0,0562	-0,0333	0,0682	0,4988	0,4940	0,4512	-0,3659	-0,0513	0,0416
5.	-1,7726	-0,1367	0,3068	0,5055	0,3365	-0,0278	-0,3441	-0,4454	0,1945	0,0624	-0,1922	0,1080	-0,3324
4.	-2,0379	0,4903	0,3351	0,0659	-0,2336	-0,5669	-0,0713	-0,0607	0,1406	-0,0136	-0,2509	0,0226	0,4168
3.	-2,3595	-0,2215	-0,0127	0,0577	0,1201	-0,0670	-0,1776	-0,1307	0,1486	0,3291	0,6408	0,2660	0,5178
2.	-2,4191	-0,2836	-0,1894	0,0157	0,2196	0,1613	-0,0713	-0,0503	-0,2114	-0,3099	-0,5176	0,3220	0,5378
1.	-2,9413	0,4722	0,2776	0,2471	0,3256	0,5055	0,4030	0,2076	0,1081	0,0619	0,0460	0,1865	0,1387

STRUCPURA I

TABELUL 7.5. (continuare)

ψ_i	$\frac{\alpha - \xi}{\beta}$	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}
STRUCTURA J													
12.	1,7718	0,2586	-0,4921	0,2831	-0,4341	0,2408	-0,3539	0,1277	0,3669	-0,1884	0,0350	0,2229	-0,0413
11.	1,3302	0,0462	-0,3587	-0,0443	0,4842	-0,2516	0,2280	-0,0978	0,5281	-0,3451	0,0725	-0,3164	0,0665
10.	1,0329	-0,2619	-0,0211	0,1701	-0,4098	-0,1084	0,6844	-0,3367	0,1262	-0,1012	0,0233	0,3287	0,0759
9.	0,3360	-0,2147	0,5731	-0,2687	-0,0800	0,1410	-0,1788	0,1339	0,3231	-0,5676	0,1701	0,1405	-0,0421
8.	-0,6356	0,1629	-0,0943	-0,2650	0,3233	-0,3202	-0,0465	0,1277	0,0469	0,1042	-0,0535	0,7189	-0,3688
7.	-1,1358	-0,3595	0,0781	-0,0388	-0,0639	0,0305	0,0528	0,3890	0,5411	0,4948	-0,4008	-0,0585	0,0474
6.	-1,1925	-0,2008	-0,0775	0,3486	-0,0297	-0,3564	0,1392	0,7232	-0,2669	-0,2260	0,1959	-0,0251	0,0218
5.	-2,0247	0,5348	0,2136	-0,1850	-0,3107	-0,4645	0,0669	0,0653	0,0920	-0,0055	-0,1565	0,0186	0,5288
4.	-2,1429	0,0219	-0,3183	-0,6187	-0,0755	0,3995	0,3324	0,2909	-0,1016	0,0625	0,3065	0,0465	0,2280
3.	-2,3689	-0,2508	0,0217	0,1603	0,1155	-0,1451	-0,2416	-0,1765	0,1630	0,3917	0,6297	0,2350	0,4460
2.	-2,4199	-0,3068	-0,1839	0,0451	0,2254	0,1381	-0,0984	-0,0693	-0,2036	-0,2975	-0,4959	0,3293	0,5489
1.	-3,0506	0,4203	0,3129	0,4315	0,3562	0,4483	0,3389	0,1653	0,1140	0,0602	0,0401	0,1880	0,1252

TABELUL 7.5 (continuare)

	$\frac{d-\varepsilon}{\rho}$	c_1	c_2	c_3	c_4	c_5	c_6	c_7	c_8	c_9	c_{10}	c_{11}	c_{12}
STRUCTURA P													
12.	1,8894	-0,2309	0,4884	-0,3977	0,4617	-0,2230	0,2942	-0,1018	-0,3270	0,1620	-0,0393	-0,2288	0,0554
11.	1,3471	0,0656	-0,3644	-0,0598	0,4749	-0,2292	0,1776	-0,0756	0,5390	0,3619	0,1079	-0,3189	0,0951
10.	1,0773	-0,2766	-0,0174	0,2149	-0,3216	-0,1586	0,7303	-0,3516	0,0893	-0,0733	0,0247	0,2637	-0,0889
9.	0,4815	-0,1744	-0,4894	0,3490	-0,1469	0,1467	-0,1437	0,0970	0,3198	-0,5405	0,2554	0,2483	-0,1173
8.	-0,3092	-0,1812	0,2007	0,3236	-0,2625	0,2073	0,0151	-0,0218	-0,0892	-0,1893	0,1918	-0,5569	0,5642
7.	-0,7445	0,1488	-0,1025	0,2242	0,1573	-0,1951	-0,0099	0,0388	-0,4993	-0,2540	0,6959	0,0800	-0,2193
6.	-1,0504	-0,3708	0,1309	0,4186	0,0995	-0,3009	0,0358	0,7093	0,0996	-0,0119	-0,1660	-0,0119	-0,1658
5.	-1,3966	-0,1116	0,1566	0,3048	0,1167	0,2748	-0,1451	-0,3658	0,0284	-0,0921	-0,1625	-0,3788	-0,6685
4.	-1,6874	-0,2893	-0,2043	-0,2472	-0,0893	0,3242	0,1500	0,2183	0,2132	0,4942	0,5032	-0,2070	-0,2108
3.	-1,9571	-0,1307	0,2682	0,3511	0,2468	-0,1765	-0,3292	-0,3405	0,3414	0,3910	0,2830	0,2827	0,2046
2.	-2,2078	0,5420	0,3201	-0,0381	-0,3851	-0,4544	0,0635	0,0526	0,2253	0,1904	0,1103	-0,3254	-0,1886
1.	-2,9323	0,4856	0,2829	0,2475	0,2191	0,5109	0,4127	0,2136	0,1071	0,0541	0,0196	0,1611	0,0584

TABELUL 7.6.

Energile tranzițiilor electronice (pentru acetoguanidă)

Molecula	Struc-tura	Tranziția	Energia tranziției (nm)	
			Calculată	Experimentală
Acetoguanidă - neutră	A	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$	- 1,637 β = 245	(228)
		$\psi_6 \rightarrow \psi_8$	- 1,856 β = 216	
		$\psi_5 \rightarrow \psi_7$	- 1,952 β = 205	
- cation	C	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$	- 1,676 β = 239	245; (236)
		$\psi_6 \rightarrow \psi_8$	- 1,788 β = 224	
		$\psi_5 \rightarrow \psi_7$	- 2,147 β = 186	
- anion	H	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$	- 1,719 β = 233	247; (253)
		$\psi_6 \rightarrow \psi_8$	- 1,997 β = 201	
		$\psi_5 \rightarrow \psi_7$	- 2,031 β = 197	

$$\beta = - 25.000 \text{ cm}^{-1}$$

Valorile din paranteze se referă la 2-amino-4-hidroxi-1,3,5-triazină

TABELUL 7.7.

Energile tranzițiilor electronice (pentru dioxidul)

Molecula	Structura	Tranziția	Energia tranziției (nm)	
			Calculată	Experimentală
DH_3	I	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	- 0,954 β	328
		$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	- 1,467 β	213
		$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	- 1,593 β	197
DH_4^+	J	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	- 0,971 β	322
		$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	- 1,472 β	213
		$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	- 1,668 β	188
D_3^-	P	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	- 0,791 β	395
		$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	- 1,226 β	255
		$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	- 1,386 β	225

$$\beta = - 32.000 \text{ cm}^{-1}$$

pH = 1	inflexiune	236 nm
H ₂ O	- " -	228 nm
pH = 11		253 nm

Comparând energiile experimentale cu cele calculate - tabelul 7.6. - constatăm că poziția benzilor de absorbție este regăsită cu o aproximație satisfăcătoare luând pentru integrala energiei de schimb valoarea uzuală (preluată de la Jensen) $\beta_{\text{spectroscopic}} = -25.000 \text{ cm}^{-1}$. Datele calculului nu sînt însă în acord cu cele experimentale în ceea ce privește deplasarea benzilor ce însoțesc trecerea de la forma neutră la formele încărcate (cationică sau anionică).

În cazul dioxinei, pentru a obține concordanță cu datele spectrale am luat o valoare β mult mai mare decît cea obișnuită - tabelul 7.7. Deși valori mărite pentru β au mai fost semnalate și pentru alte triazine /184/, ele nu se ridicau chiar atît de mult.

Deplasarea batocromă constatată la protonarea și disocierea acidă a dioxinei este regăsită prin calculul numai în cel de al doilea caz (formarea anionului).

Sensul de deplasare a benzilor de absorbție, ca urmare a ionizării (acceptare sau eliberare de protoni), ar putea fi prevăzut, în principiu și printr-un calcul perturbativ. Variația de energie cauzată de ionizare este proporțională cu densitatea de sarcină și variația integralei coulombiene a atomului perturbat /228/.

Deci

$$\Delta(\Delta E_{k,n}) \approx \Delta d_i (C_{k,i}^2 - C_{n,i}^2) \quad (4.34)$$

Adică reprezintă modificarea integralei Coulombiene a substituentului față de cea a atomului neperturbat, e_i este coefici-

entul orbitalei atomice i , care suferă perturbarea în orbitalele moleculare (k sau n) între care se face tranziția.

Utilizând valorile vectorilor proprii din tabelele 7.4 și 7.5 am calculat, pentru procesul de protonare, mărimea $\Delta(\Delta E)$. Dacă ținem seama de faptul că $d_{NH^+} > d_N$ (tabelul 7.1) și că d este o mărime negativă, rezultă din datele tabelului 7.8 o deplasare batocromă în cazul acetoguanidei. Pentru dioximă se prevede o deplasare hipocromă. Datele experimentale confirmă doar prima dintre aceste concluzii.

TABELUL 7.8.

Variațiile de energie a tranzițiilor în procesul de protonare

Procesul	Atomul perturbat	Tranziția	$\Delta(\Delta E)$
A \rightarrow C	3	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$	- 0,1367 Δd_N
		$\psi_6 \rightarrow \psi_8$	0,0264 Δd_N
		$\psi_5 \rightarrow \psi_7$	0,2765 Δd_N
I \rightarrow J	3	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	- 0,0438 Δd_N
		$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	- 0,0439 Δd_N
		$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	- 0,1177 Δd_N

În cazul disocierii acide, același calcul se aplică pentru moleculele cu o singură funcțiune acidă. La ionizarea mai multor funcțiuni, variația de energie se obține prin însumarea contribuției aduse de toți factorii perturbatori. Rezultatele obținute în cazul procesului de ionizare acidă (molecula neutră \rightarrow anion) a acetoguanidei și a dioximei

sînt adunate în tabelul 7.9. Avînd în vedere valorile integralelor Coulombiene (tabelul 7.1) constatăm că, deoarece $d_{OH} > d_O$ în ambele cazuri protoliza are ca efect o scădere a energiei tranziției, deci o creștere a lungimii de undă. Această concluzie este în acord cu datele experimentale.

TABELUL 7.9.

Variațiile de energie a tranzițiilor în procesul de disociere acidă

Procesul	Atomii perturbati	Tranziția	$\Delta(\Delta E)$
A \rightarrow H	7	$\psi_6 \rightarrow \psi_7$	- 0,4020 Δd_0
		$\psi_6 \rightarrow \psi_8$	- 0,3014 Δd_0
		$\psi_5 \rightarrow \psi_7$	- 0,0036 Δd_0
J \rightarrow P	7	$\psi_8 \rightarrow \psi_9$	- 0,0663 Δd_0
	10	$\psi_7 \rightarrow \psi_9$	- 0,3608 Δd_0
	12	$\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$	0,0131 Δd_0

7.3. Diagrame moleculare

Din coeficienții MO s-au calculat : ordinul de legătură \tilde{D} (p_{ij} - înscris în diagrame între atomii la care se referă), densitatea de sarcină \tilde{q} (q_i - notată în paranteze alături de fiecare atom) și indicele de valență liberă (\tilde{f}_i - notat în dreptul săgeților pentru fiecare atom).

În figura 7.3. sînt redați parametrii corespunzători speciilor moleculare (neutră, cation și anion) pentru acetoguanidă.

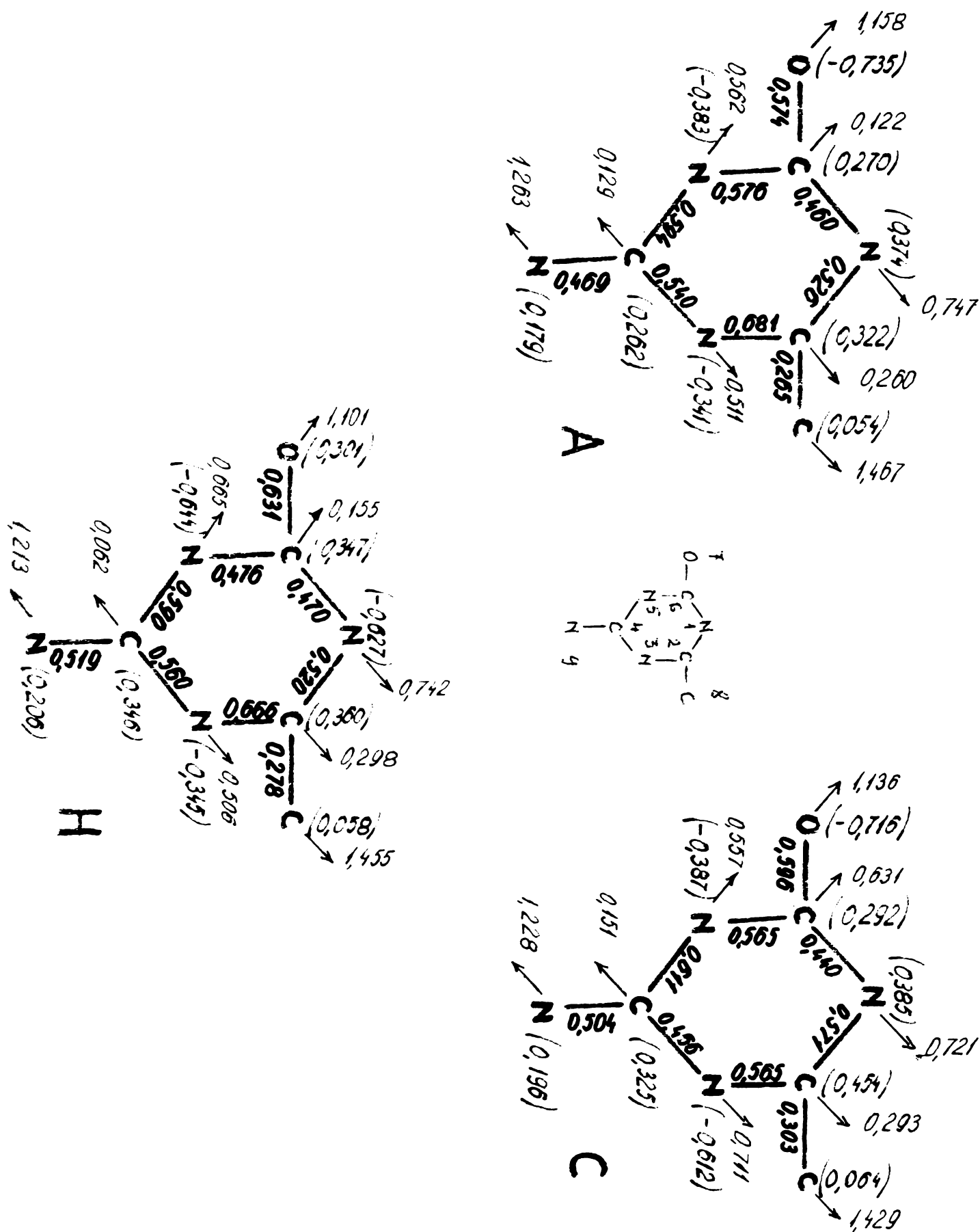


Fig. 7.3. Diagramele moleculare ale moleculei, cationului și anionului de acetoguanidă.

Diagrame moleculară a moleculei neutre (structura A) evidențiază, prin ordinele de legătură, o distribuție electronică \bar{D} relativ omogenă. Excepție face legătura dintre ciclu și gruparea metil; faptul este explicabil deoarece substituentul metil are un slab efect donator de electroni. Urmărind densitățile de sarcină, observăm că electronii neparticipanți ai atomului de azot 1 sînt puternic conjugați cu cei 4 electroni \bar{D} ai ciclului. Remarcăm de asemenea că manifestarea caracterului electronegativ mai pronunțat al atomilor de azot și oxigen (atomii 3, 5 și 7) se face simțită numai atunci cînd aceștia contribuie la conjugare cu un electron p și nu cu cei neparticipanți. Tot densitatea de sarcină ar sugera următoarea ordine pentru reacții cu agenți electrofili : atom 7, 5 și 3. În cazul concret al reacției cu acizii s-a arătat la pagina 82 că stabilitatea cationilor pledează pentru protonare la atomul de oxigen 7. Datele de IR (substanță în stare solidă) indică însă o protonare la atom de azot terțiar. Studiul de stabilitate întreprins de noi nu a avut în vedere și structura în care protonarea s-ar face la atomul 5, aceasta nu ar fi în contradicție cu spectrul IR.

Densitățile de sarcină și indicii de legătură în cationul de structură C arată, după cum este de așteptat, o deplasare a electronilor în spre centrul de protonare (atomul 3). Alte modificări semnificative nu se observă din diagrame moleculară a speciei cationice.

În cazul anionului, ordinele de legătură se mențin aproape la aceeași valoare de care o au în moleculă neutră. Excepție face p_{56} , p_{67} și p_{49} care sînt mai mari în cazul anionului. Aceasta ar însemna o întărire a legăturii C-O și o conjugare mai puternică a grupării NH_2 cu ciclul. Toate aceste

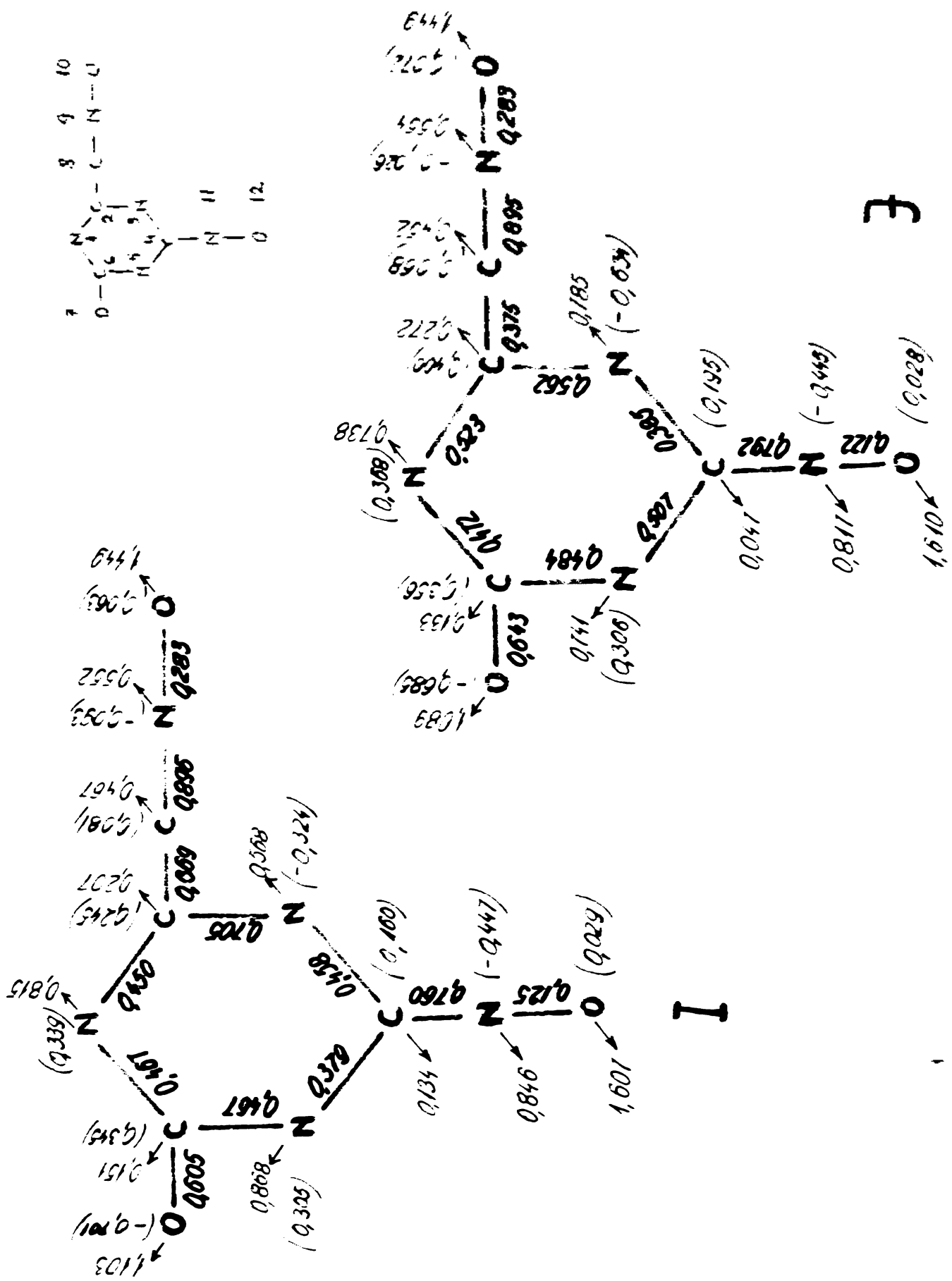


Fig. 7.4. Diagramele moleculare ale moleculei și cationului de diamină

date, împreună cu cele de la studiul stabilității (ΔH^f mai mare pentru structura limită - G) ar putea sugera o proporție mărită de structură limită amidică în anionul mezomer.

Diagrama moleculară a dioximei este ilustrată în figura 7.4.

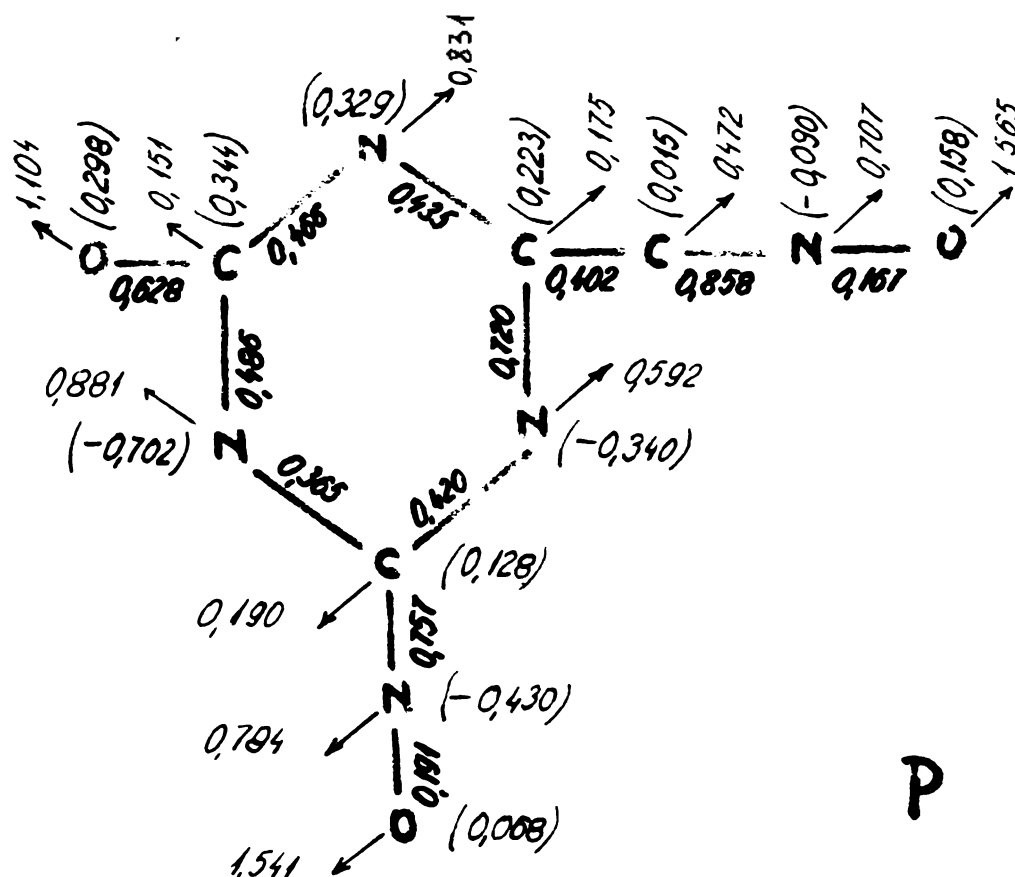


Fig. 7.5. Diagrama moleculară a anionului de dioximă

Constatăm că pentru moleculă (specia I) ordinele de legătură și densitatea de sarcină \tilde{q} relevă o conjugare destul de slabă a grupărilor oximice cu ciclul. Ca urmare electronii neparticipanți ai oxigenilor oximici sînt relativ localizați. În ciclu, distribuția electronilor \tilde{q} între cei 6

atomi este destul de neomogenă. Observăm de asemenea că densitatea de sarcină $\bar{\rho}$ are valoarea negativă cea mai mare tot la atomul de oxigen carbonilic (atomul 7), urmată de cea a atomilor de azot 11 și 3. Datele diagramei indică o conjugare mai pronunțată a grupării cetoximice cu ciclul triazinic. Acest fapt s-ar putea corela într-o oarecare măsură cu ordinea de ionizare a funcțiilor acide (pag. 50).

În cation - structura J - față de molecula neutră se constată o modificare a indicilor de legătură în sensul egalizării lor. Crește mult densitatea de sarcină la atomul de azot protonat (atomul 3).

Pentru anionul trivalent al dioximei, datele obținute - figura 7.5 - indică o structură foarte apropiată de cea a moleculei neutre. Singura deosebire pregnantă este la sarcinile atomilor de oxigen 7 și azot 5 care sînt numeric aproape egale, dar inversate ca poziție. Analog anionului acetoguanidei, contribuția formei oxo la anionul mezoimer pare a fi mai mare.

Am calculat diagrama moleculară pentru cei doi compuși (speciile neutre), studiați cu metoda HMO și în stările excitate. Rezultatele sînt date în figurile 7.6 și 7.7.

Comparînd valorile parametrilor pentru stările excitate cu cele din starea fundamentală constatăm următoarele :

Pentru acetoguanidă cele trei tranziții sînt legate de un transfer de sarcină între gruparea carbonilică și ciclul ($\psi_6 \rightarrow \psi_7$ și $\psi_6 \rightarrow \psi_8$) respectiv gruparea NH_2 și ciclul triazinic ($\psi_5 \rightarrow \psi_6$).

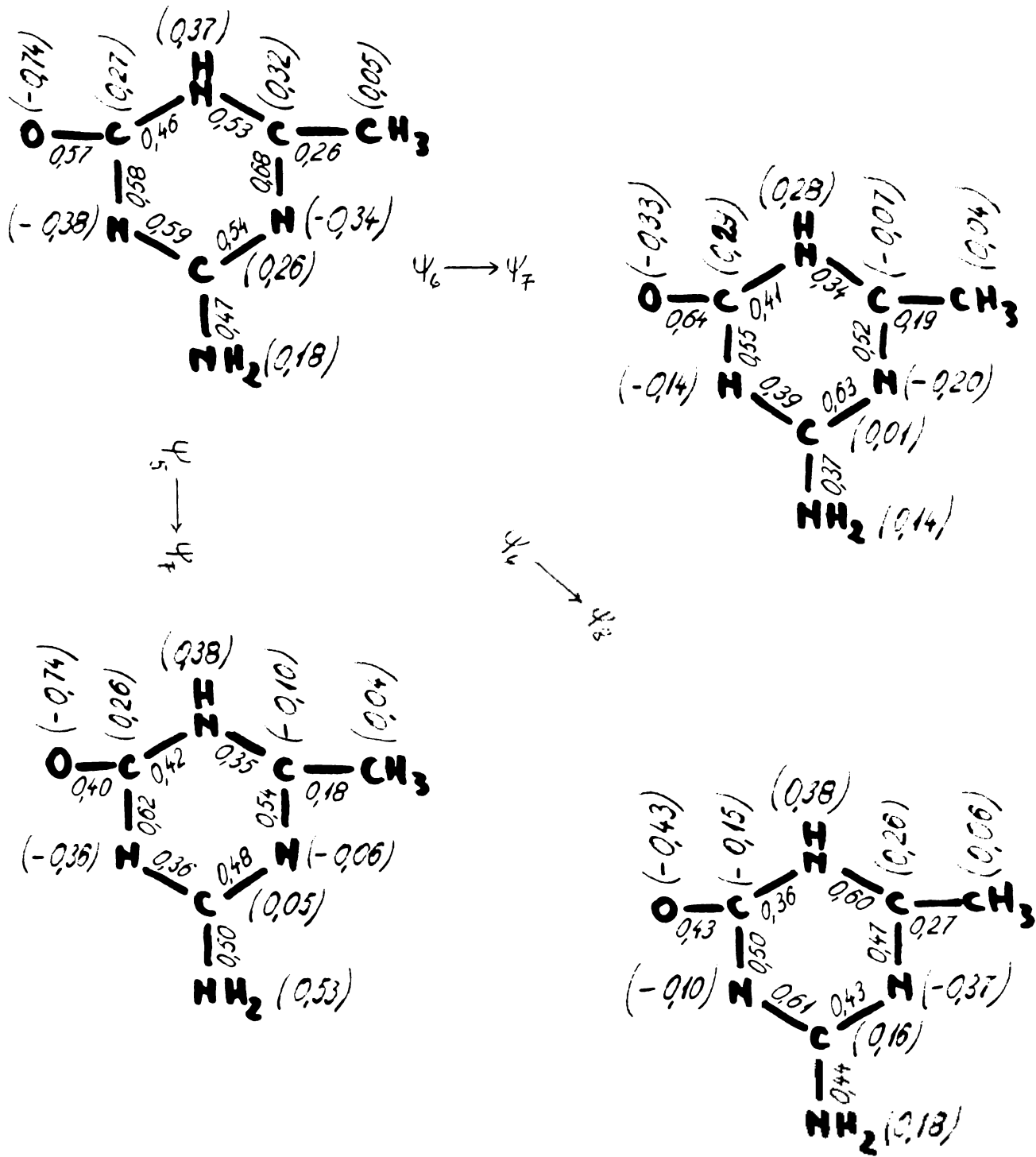


Fig. 7.6. Diagramele moleculare ale acetoguanidei în starea fundamentală și în stările excitate

În cazul dioximei - figura 7.7. - se evidențiază o deplasare a electronilor de la nucleu spre gruparea formaldoximică în tranziția $\psi_8 \rightarrow \psi_9$, de la gruparea C = O spre cea formaldoximică în tranziția $\psi_7 \rightarrow \psi_9$ și de la gruparea nitroximică spre cea carbonilică în tranziția $\psi_8 \rightarrow \psi_{10}$.

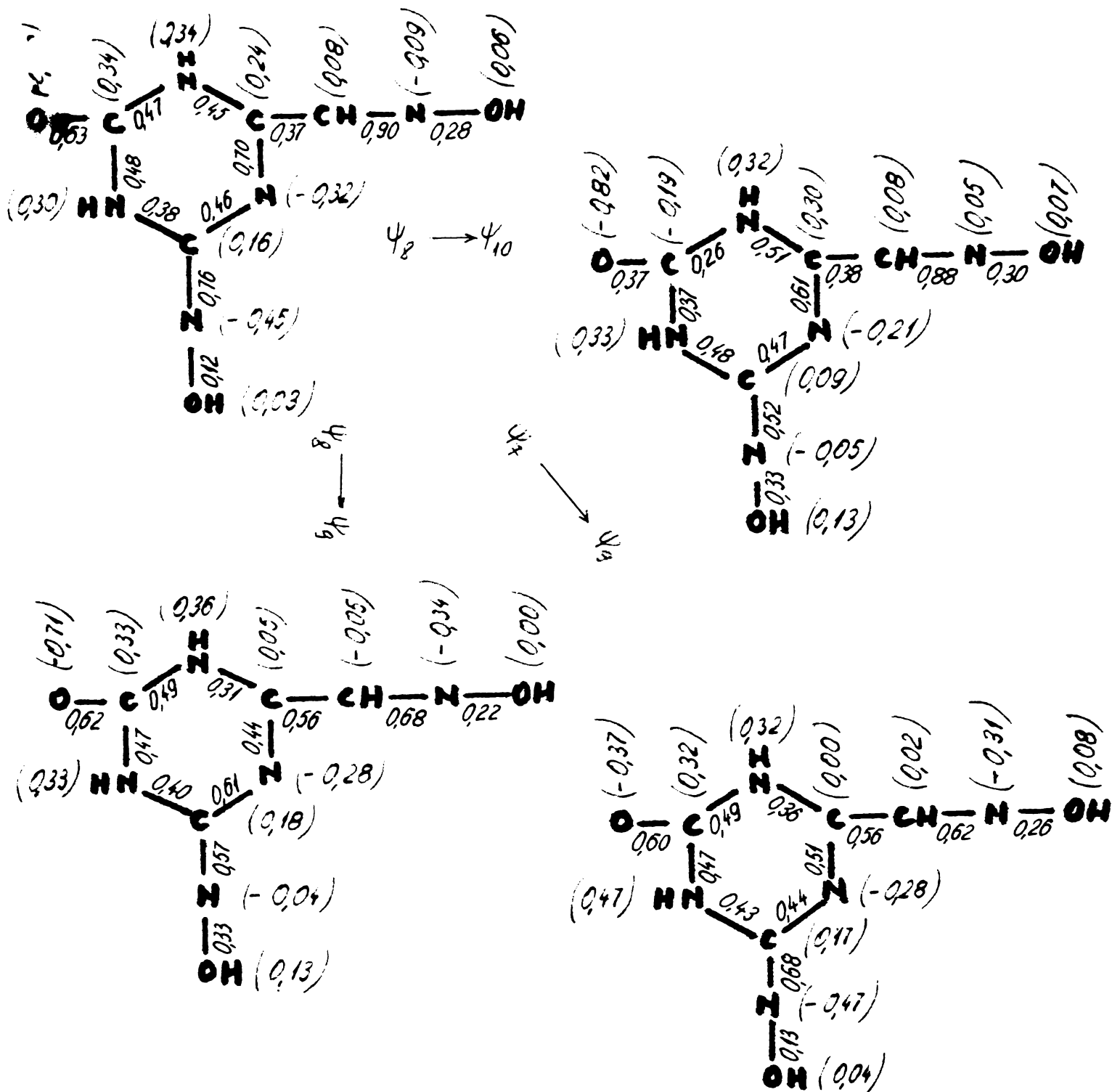


Fig. 7.7. Diagramele moleculare ale diorimei în stare fundamentală și în stări excitate.

Concluzii. Calculele înreprinse cu ajutorul metodei simple HMO pentru doi compuși triazinici ne-au furnizat date cu privire la stabilitatea relativă a unor structuri posibile și natura tranzițiilor electronice.

- Luând drept parametru de stabilitate entalpia de formare a compuşilor, pentru derivatul avînd ca substituent gruparea amino se indică o stabilitate mai mare a tautomerului amidinic, în acord cu alte date experimentale.

- Cationii celor doi derivați s-ar forma, după indicațiile calculului, prin protonarea oxigenului carbonilic. Aceste structuri ni se par a nu reflecta însă proprietățile derivaților, de aceea la calculul tranzițiilor electronice ne-am oprit atenția asupra altor structuri, considerate de noi a fi mai adecvate.

Pentru anioni se evidențiază, prin căldura de formare și ordinul de legătură, o contribuție mărită de structură limită amidică în anionul mezomer.

- Comparând pozițiile benzilor de absorbție din spectrul electronic cu valorile calculate, rezultă în cazul dioximei o valoare $\beta = - 32.000 \text{ cm}^{-1}$.

Menționăm că din punct de vedere spectral se obține o concordanță satisfăcătoare cu experiența pentru toate structurile avute în vedere. Deci nu am putut obține pe această cale date concludente care să indice structurile mai probabile.

- Pentru a prevedea sensul de deplasare a benzilor din spectru, ca urmare a disocierii acido-bazice, am aplicat un calcul perturbational. În cazul protonării (formarea sării acide) derivaților studiați, schimbarea poziției benzilor este prevăzută corect de calcul numai pentru acetoguanidă. Deplasarea batocromă constatată la ionizarea acidă (formarea sărurilor bazice) este regăsită teoretic pentru amii derivați.

- Diagrama moleculară a speciilor neutre și ionizate poate fi corelată cu informațiile privind ordinea de disociere a funcțiunilor acide și cu datele privind stabilitatea formelor tautomere. La excitarea moleculelor, se pune în evidență un transfer de sarcină între diversele grupări și ciclu.

Din cele de mai sus reiese că informațiile obținute

prin aplicarea metodei HMO la unii derivați triezinici sînt numai parțiale. Aceasta deoarece nu ne-am putut permite să examinăm un număr suficient de mare de structuri posibile, care să ne îndreptățescă să generalizăm concluziile. Pe de altă parte trebuie să avem în vedere caracterul limitat al acestei metode. De aceea este necesar ca în viitor să cuprindem în studiu mai multe specii înrudite și să apelăm eventual la metode teoretice îmbunătățite.

PARTEA III.

8. COMPLECSI METALICI CU LIGANZI TRIAZINICI

A. Ostrogovich și colaboratorii săi au indicat o serie de reacții de recunoaștere a unor substanțe triazinice. Autorii au făcut presupuneri în ce privește structura pentru o serie de săruri complexe ale triazinelor cu Fe(II), Cu(II), Fe(III), Pt (IV) / 3 /.

Ne-am oprit atenția asupra complecșilor dintre Fe(III) și derivații cu grupări amidoximice deoarece aceștia sînt foarte intens colorați, ceea ce i-ar putea face buni și de aplicații analitice.

8.1. Studiul spectrofotometric a complexului dintre Fe(III) și dioximă /229/

Dioxima dă o intensă colorație albastră cu ionul Fe(III) /203/. Incercări preliminare au arătat că intensitatea colorației depinde de concentrațiile reactanților și de cea a ionilor H^+ . Colorația se intensifică cu scăderea pH-ului pînă la o valoare de aproximativ 3 pentru ca apoi să slăbească. Aceasta indică retrogradarea formării complexului la pH ridicat datorită hidrolizei Fe(III) iar la pH mic datorită disociației acide reduse a dioximei.

Ne-am propus să stabilim raportul de combinare,

constanta de stabilitate și coeficientul molar de extincție. Pentru aceasta s-a utilizat metoda variațiilor continue a lui Job.

- Parte experimentală. S-a preparat o soluție inițială de dioxină (aproape saturată) de $1,348 \cdot 10^{-3}$ moli/l prin dizolvarea substanței cîntărite la microbalanță în apă bidistilată.

Soluția de Fe(III) a fost preparată pornind de la Fe(OH)₃, obținut prin precipitarea FeCl₃ p.a. cu NH₄OH p.a. și spălare cantitativă. Hidroxidul a fost dizolvat în exces de HClO₄ p.a. Conținutul în fier al soluției a fost stabilit iodometric, iar cel în ClO₄⁻ total a fost stabilit alcalimetric prin precipitarea Fe(III) cu exces de NaOH și retitrare cu HCl, după filtrarea și spălarea precipitatului. Prin diluare cu apă bidistilată s-a adus soluția la o concentrație de $1,788 \cdot 10^{-2}$ mol/l în Fe(III) și $2 \cdot 10^{-2}$ moli/l în HClO₄ liber.

Ambele soluții au fost diluate la concentrațiile de $7 \cdot 10^{-4}$ și $3,5 \cdot 10^{-4}$ moli/l substanță activă. Forța ionică a soluțiilor a fost stabilită la valoarea 0,02 prin adaus de HClO₄ și NaOH astfel ca să se realizeze concentrațiile de : $4 \cdot 10^{-3}$, $8 \cdot 10^{-3}$, $12 \cdot 10^{-3}$, și $16 \cdot 10^{-3}$ mol/l în ioni de H⁺.

Curba de absorbție a complexului s-a trasat cu un spectrofotometru înregistrator Beckman constatîndu-se un maxim de absorbție la lungimea de undă de 570 nm - figura 8.1.

Măsurătorile de extincție s-au făcut cu un spectrofotometru Zeiss VSU-1 la lungimea de undă de 570 nm,

temperatura de $20 \pm 0,5^{\circ}$ C, cuva de 2,003 cm grosime fiind introdusă într-un dispozitiv de termostatare prin care s-a circulat apă de la un termostat universal Wobser.

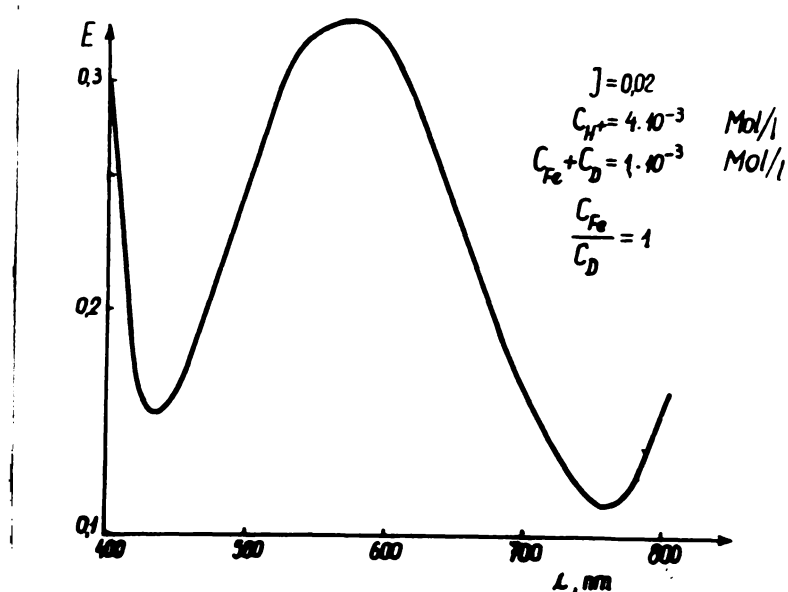


Fig. 8.1. Spectrul de absorbție a complexului dintre Fe(III) și dioximă .

Soluțiile de dioximă și Fe(III) pentru concentrațiile amintite s-au amestecat în proporții făcînd să varieze raportul $\varphi = A/A+B = C_D/C_D+C_{Fe}$, între limitele 0 și 1, unde A este concentrația analitică a dioximei iar B cea a Fe(III). Amestecarea soluțiilor s-a făcut în afara cuvei iar extincția s-a determinat după un timp de 1-1,5 minute, ea a fost urmărită apoi din minut în minut pentru fiecare probă întrucît s-a constatat că scade cu timpul. Valoarea obținută prin extrapolare la timpul zero s-a utilizat pentru alcătuirea curbelor Job, reprezentate în figura 8.2.

- Interpretarea rezultatelor. Determinările făcute la diverse concentrații ale ionilor H^+ indică, după cum se vede din figura 8.2. un raport de combinare Fe : Dioximă egal cu 1:1.

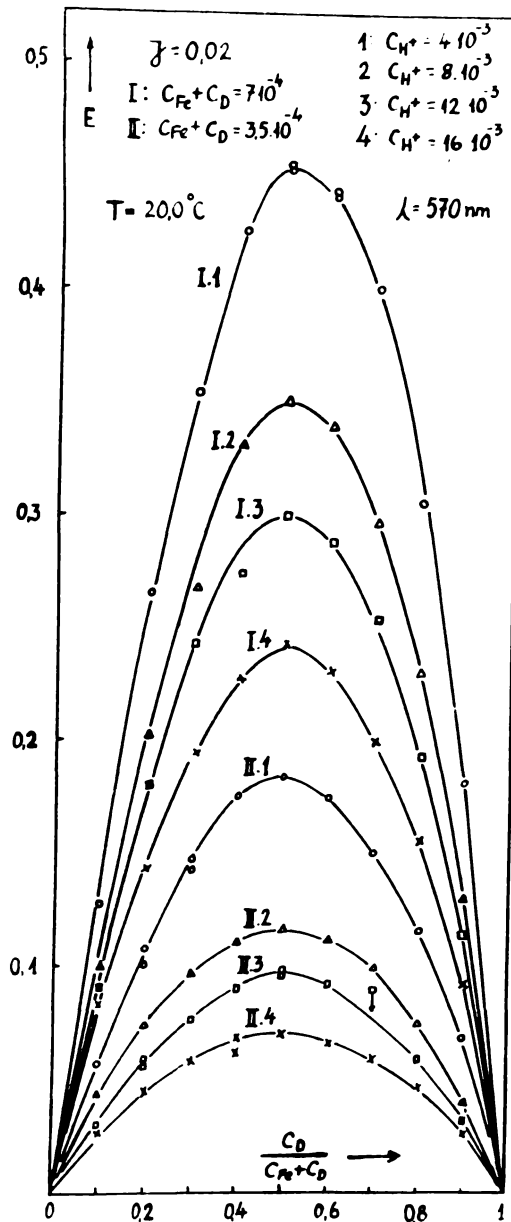


Fig. 8.2. Curba Job pentru complexul dintre Fe(III) și dioximă.

Ușoara asimetrie a curbelor Job s-ar putea datora prezenței acidului percloric, adăugat pentru a împiedeca hidroliza Fe(III). În aceste condiții baza leagă protonii trecând în forma DH_4^+ și astfel concentrația de substanță complexantă scade. În asemenea cazuri s-a arătat de către Asmus /230/ că și pentru complexii 1:1 curba Job

nu este simetrică. Spre deosebire de curbele complexilor cu raport de combinare diferit de 1:1, acestea nu prezintă însă punct de inflexiune pe ramura stângă.

Considerăm raportul de combinare găsit ca fiind corect și datorită faptului că am stabilit o concentrație a ionilor H^+ destul de mare, care practic nu este modificată de protonii rezultați din reacția de complexare. Putem deci considera că am lucrat la $pH = \text{const.}$ sau în care poziția maximului este determinată exclusiv de stoechiometria complexului chiar și în cazul existenței unor reacții concurente cu cea de formare a acestuia.

S-a calculat constanta de stabilitate a complexului la cele patru concentrații ale ionilor de H^+ din perechi de curbe Job cu concentrații totale $(A_I + B_I) = 7 \cdot 10^{-4}$ și $(A_{II} + B_{II}) = 3.5 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Dacă ne imaginăm formarea complexului printr-o simplă adiție



constantă de formare va fi dată de relația

$$K = \frac{[x]}{[Fe^{3+}][DH_3]} \quad (8.2)$$

unde x = concentrația de echilibru a complexului.

Luând în considerare hidroliza Fe^{3+}



și disocierea dioximei redată prin echilibrele 4.1 - 4.4, din bilanțul de concentrații

$$\begin{aligned}
 A &= [\text{DH}_4^+] + [\text{DH}_3] + [\text{DH}_2^-] + [\text{DH}^{2-}] + [\text{D}^{3-}] + x = \\
 &= [\text{DH}_3] \left[\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 K_3}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^3} + x \right] \quad (8.3)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B &= [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{OH})^{2+}] + x = \\
 &= [\text{Fe}^{3+}] \left(\frac{K_h + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \right) + x \quad (8.4)
 \end{aligned}$$

găsim concentrațiile de echilibru ale reactanților :

$$[\text{Fe}^{3+}] = (B-x) \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_h + [\text{H}^+]} \right) \quad (8.5)$$

$$[\text{DH}_3] = (A-x) \frac{1}{\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \frac{K_2 K_3}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^3}} \quad (8.6)$$

Introducînd aceste valori în relația 8.2 găsim pentru constanta de formare următoarea expresie

$$\begin{aligned}
 K &= \frac{x}{(A-x)(B-x)} \cdot \left(\frac{K_h + [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]} \right) \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} + \right. \\
 &\quad \left. + \frac{K_2 K_3}{[\text{H}^+]^2} + \frac{K_2 K_3 K_4}{[\text{H}^+]^3} \right) \quad (8.7)
 \end{aligned}$$

unde K_h este constanta de hidroliză a Fe(III), $K_1 \dots K_4$ constantele de disociere a dioximei, cu semnificația indicată la pagina 41, $h = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{H}^+}}$ concentrația analitică a ionilor H^+ . Concentrația complexului o vom determina din măsurători de extincție cu ajutorul legii lui Lambert-Beer.

Datele din literatură /231/ pentru forța ionică

$J = 0,01$ au fost folosite pentru determinarea corecțiilor de temperatură ($\Delta H^{\circ} = 11.366 \text{ cal/mol}$, $\Delta S^{\circ} = 26,67 \text{ cal/prod.mol}$) în vederea calculării constantei de hidroliză la temperatura de lucru. S-a obținut valoarea $K_h = 2,24 \cdot 10^{-3}$, nu s-a făcut însă corecția pentru forța ionică care influențează puțin mărimea constantei în intervalul $J = 0,01 \dots 0,02$.

S-a calculat constantele de aciditate pentru forța ionică $J = 0,02$ utilizând relațiile 4.22. Nu s-a putut aduce însă corecția de temperatură. Valorile obținute în aceste condiții sînt $K_1 = 2,5 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 1,8 \cdot 10^{-8}$, $K_3 = 1,3 \cdot 10^{-10}$ iar $K_4 = 0,8 \cdot 10^{-11}$. Avînd în vedere mărimea constantelor și concentrațiile ionilor de H^+ la care s-a lucrat am constatat că expresia 8.7 se reduce practic la :

$$K = \frac{x}{(A-x)(B-x)} \left[\frac{K_h + h}{h} \left(\frac{h}{K_1} + 1 \right) \right] = k \left[\frac{K_h + h}{h} \left(\frac{h}{K_1} + 1 \right) \right] \quad (8.8)$$

Raportul $k = \frac{x}{(A-x)(B-x)}$ a fost calculat după două procedee :

1) S-au calculat concentrațiile A și B pentru perechea de curbe Job de concentrație a ionilor de H^+ identică la aceeași extincție ($E_I = E_{II} = E$). În aceste condiții /236/ expresia constantei K se poate scrie astfel :

$$K = \frac{x}{(A_I - x)(B_I - x)} \left[\frac{K_h + h}{h} \left(\frac{h}{K_1} + 1 \right) \right] = \frac{x}{(A_{II} - x)(B_{II} - x)} \left[\frac{K_h + h}{h} \left(\frac{h}{K_1} + 1 \right) \right] \quad (8.9)$$

în care x poate fi exprimat în funcție de extincția E, coefici-

entul molar ε și grosimea cuvei d :

$$x = \frac{E}{\varepsilon d} \quad (8.10)$$

Din relațiile 8.9 și 8.10 rezultă expresia coeficientului de extincție :

$$\varepsilon = \frac{E [(A_I + B_I) - (A_{II} + B_{II})]}{d(A_I B_I - A_{II} B_{II})} \quad (8.11)$$

unde indicii I și II se referă, așa cum s-a mai arătat, la cele două concentrații totale de reactanți.

Cu ajutorul relațiilor 8.11 și 8.10 se calculează apoi constanta K . Datele citite de pe curba Job și cele calculate în modul indicat sînt trecute în tabelul 8.1.

2) S-au calculat concentrațiile A și B pentru perechea de curbe Job de concentrație identică a ionilor H^+ și pentru rapoarte egale ale concentrației reactanților ($A_I/B_I = A_{II}/B_{II} = A/B$). În acest caz din relația 8.9 scrisă pentru cele două curbe și simplificată în forma

$$\frac{x_I}{(A_I - x_I)(B_I - x_I)} = \frac{x_{II}}{(A_{II} - x_{II})(B_{II} - x_{II})}$$

și relația 8.10, obținem pentru coeficientul de extincție următoarea expresie :

$$= \frac{p + \sqrt{p^2 - 4qr}}{2q} \quad (8.12)$$

unde

$$p = dE_I E_{II} (A_I - A_{II} + B_I - B_{II})$$

$$q = d^2 (A_I B_I E_{II} - A_{II} B_{II} E_I)$$

$$r = E_I E_{II} (E_I - E_{II})$$

TABELUL 8.1.

Mărimi experimentale și calculate din curbele Job

$h \cdot 10^3$	E	$A_I \cdot 10^5$	$B_I \cdot 10^4$	$A_{II} \cdot 10^5$	$B_{II} \cdot 10^4$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$x \cdot 10^5$	$\bar{k} \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-3}$
Procedeu I (E = constant)									
4	0,08	4,3	6,6	5,2	3,0	1,08	3,7	8,16	14,76
	0,12	6,3	6,4	8,0	2,7	1,14	5,3		
	0,16	8,0	6,2	12,0	2,3	1,25	6,4		
8	0,06	4,0	6,6	5,2	3,0	0,98	3,1	4,50	7,66
	0,08	5,4	6,5	7,8	2,7	1,02	3,9		
	0,10	6,8	6,3	11,2	2,4	1,07	4,6		
12	0,05	3,3	6,7	5,9	2,9	1,86	1,3	1,16	2,02
	0,07	4,7	6,5	9,3	2,6	1,81	1,9		
	0,09	6,1	6,4	14,0	2,1	1,65	2,7		
16	0,04	3,1	6,7	6,3	2,9	2,35	1,0	0,71	1,33
	0,05	4,0	6,6	8,6	2,6	2,38	1,2		
	0,06	4,9	6,5	11,4	2,4	2,09	1,6		

TABELUL 8.2.

Meritmii experimentale și cele teoretice din curbele job.

$h \cdot 10^3$	A/B	E_I	E_{II}	$A_I \cdot 10^4$	$B_I \cdot 10^4$	$A_{II} \cdot 10^4$	$B_{II} \cdot 10^4$	$C \cdot 10^{-3}$	$X_I \cdot 10^4$	$X_{II} \cdot 10^5$	$K \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^{-3}$
Procedeu 2 (A/B = constant)												
4	1/4	0,260	0,106	1,4	5,6	0,70	2,80	1,23	1,1	4,3	8,10	14,65
	3/7	0,356	0,146	2,1	4,9	1,05	2,45	1,14	1,6	6,4		
	2/3	0,430	0,174	2,8	4,2	1,40	2,10	1,13	1,9	7,7		
●	1/4	0,200	0,074	1,4	5,6	0,70	2,80	1,16	0,9	3,2	2,53	4,31
	3/7	0,279	0,096	2,1	4,9	1,05	2,45	1,41	1,0	3,4		
	2/3	0,331	0,111	2,8	4,2	1,40	2,10	1,54	1,1	3,6		
12	1/4	0,178	0,057	1,4	5,6	0,70	2,80	1,61	0,55	1,76	1,11	1,94
	3/7	0,242	0,076	2,1	4,9	1,05	2,45	2,04	0,59	1,86		
	2/3	0,284	0,090	2,8	4,2	1,40	2,10	1,67	0,85	2,69		
16	1/4	0,147	0,044	1,4	5,6	0,70	2,80	1,83	0,40	1,20	0,73	1,36
	3/7	0,191	0,057	2,1	4,9	1,05	2,45	1,78	0,53	1,60		
	2/3	0,226	0,066	2,8	4,2	1,40	2,10	2,07	0,54	1,59		

In tabelul 8.2 sînt redate valorile experimentale și cele calculate pentru ϵ , x și k . Eroarea care afectează raportul k s-a determinat utilizînd metoda propagării erorilor. Pentru aceasta s-a ținut cont de erorile de pipetare precum și de cele ale volumului baloanelor cotate (erorile de volum ale pipetelor și baloanelor s-au determinat prin cîntărire cu apă bidistilată la balanța analitică). Ca eroare de determinare a extincției s-a luat valoarea indicată pentru aparat. După cum se vede din tabelul 8.3 cele două căi de calcul sînt afectate de erori asemănătoare.

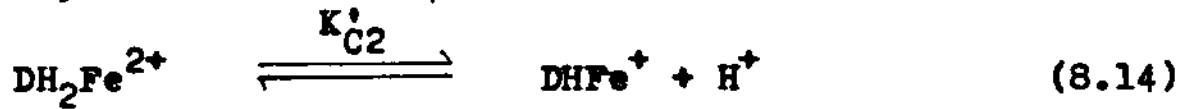
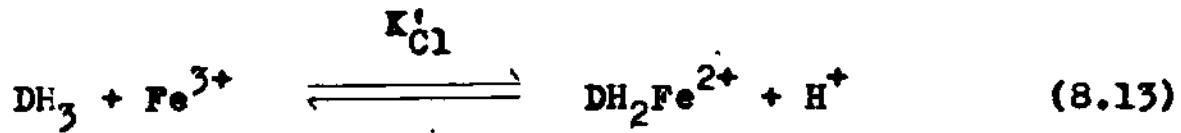
TABELUL 8.3.

Erorile care afectează raportul k

J = 0,02		h = 0,004 M	
E	$k \cdot 10^{-3}$	A/B	$k \cdot 10^{-3}$
Procedeul 1		Procedeul 2	
0,08	$9,0 \pm 3,8$	1/4	$6,7 \pm 2,6$
0,12	$8,7 \pm 3,2$	3/7	$8,5 \pm 3,5$
0,16	$6,8 \pm 2,0$	2/3	$9,1 \pm 2,9$

Urmărind tabelele 8.1 și 8.2 constatăm că odată cu creșterea acidității se modifică valoarea coeficientului molar de extincție ϵ și a constantei K . Dependența lui ϵ de concentrația ionilor de H^+ arată că nu este vorba de o simplă adiție, cum am presupus la început. Apoi este posibil ca în reacția de complexare să apară mai mulți complecși colorați. Aceștia s-ar forma prin reacția $Fe(III)$ cu diverși anioni ai dioximei întocmai ca și în reacția dintre $Fe(III)$ și Tiron /232/.

Am presupus atunci următoarea schemă de desfășurare a procesului :



in care caz se vede că

$$K_h^2 = \frac{([\text{DH}_2\text{Fe}^{2+}] + [\text{DHFe}^+]) h^2}{[\text{DH}_3] [\text{Fe}^{3+}]} = K'_{C1} h + K_C \quad (8.16)$$

Intr-adevăr $K h^2$ depinde liniar de h - tabelul

8.4. Prelucrînd datele după metoda celor mai mici pătrate, după ce am eliminat două valori puternic abătute am găsit :

TABELUL 8.4.

Variația produsului $K h^2$ în funcție de h

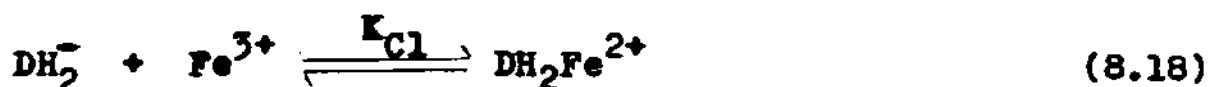
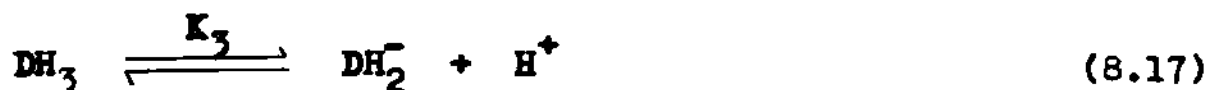
Procedeu 1			Procedeu 2	
$h \cdot 10^3$	$K \cdot 10^{-3}$	$K h^2 \cdot 10^2$	$K \cdot 10^{-3}$	$K h^2 \cdot 10^2$
4	14,76	23,62	14,65	23,45
8	7,66	49,04	4,31	27,57
12	2,02	29,17	1,94	27,91
16	1,33	33,98	1,36	34,94

$$K_C = 0,191 \pm 0,009$$

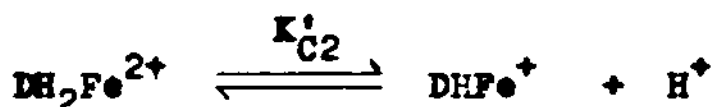
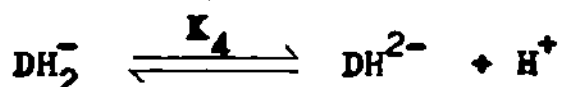
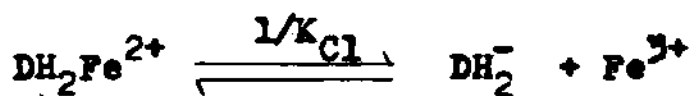
$$K'_{C1} = 9,49 \pm 0,08$$

$$K'_{C2} = 0,020$$

Pentru a calcula adevăratele constante de formare ale celor doi complecși am ținut seama de echilibrele :



și



de unde rezultă : $K_3 \cdot K_{C1} = K'_{C1} \quad (8.20)$

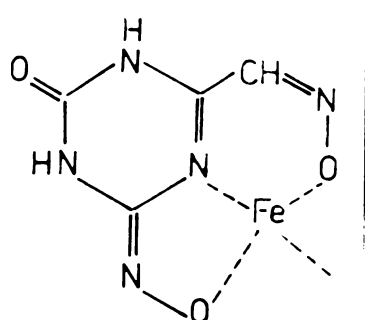
$$\frac{K_4 \cdot K_{C2}}{K_{C1}} = K'_{C2} \quad (8.21)$$

Constantele de aciditate K_3 și K_4 se referă la funcțiile acide care se deprotonează ca urmare a complexării. Se știe că ionizarea acestora este influențată de procesul formării complexului, se pot utiliza însă ca prime valori chiar constantele de aciditate propriu zise. Ar trebui deci să cunoaștem structura complexului pentru a ști la ce grupări se referă cele două constante. Pentru aceasta am avut în vedere date anterioare. /~~Pos~~/ și actuale : 1) Colorația cu Fe(III) sedatoarește grupării >hidoximice, deoarece persistă și după reducerea grupării aldohimice sau transformarea în nitril 2) Formarea primului complex al dioximei este însoțită de eliberarea unui proton iar a celui secund de doi protoni; de aceea colorația

este influențată defavorabil de creșterea acidității.

Dacă admitem că structura moleculei ligandului nu se schimbă prin complexare ar fi posibilă, pentru cel de al doilea complex, structura XI. Al patrulea punct de coordinare

XI



ar putea fi ocupat eventual de o moleculă de apă sau de o grupare de la altă moleculă (structură dimeră).

Faptul că gruparea amidoxică este răspunzătoare de apariția culorii albastre

în reacția dioximei (sau a unor derivați ai ei) cu Fe(III) explică de ce fenilhidrazona dioximei (Tabelul 5.1. compusul 22) nu dă reacția de culoare cu FeCl₃ /203/. Așa cum indică spectrele de IR (pag. 61/ prin reacția cu fenilhidrazina gruparea amidoxică din dioximă nu mai rămâne disponibilă.

Acceptând structura de mai sus pentru complex, am utilizat constantele de aciditate K₃ și K₄ pe care le-am considerat legate de gruparea oximică respectiv aldoxică (pag. 50).

Dacă ținem seama de mărimea celor două constante (pag. 111) și folosim relațiile 8.20 și 8.21 se obțin următoarele valori pentru constantele de formare ale celor doi complecși : $K_{C1} = 7,3 \cdot 10^{10}$ $K_{C2} = 1,8 \cdot 10^{20}$. Aceste valori mari, comparabile ca ordin de mărime cu a complexului dintre Fe(III) și Tiron /232/, vin în sprijinul structurii XI care reprezintă complecși de tip chelatic.

În continuare ne-am propus să calculăm coeficienții molari de extincție (ϵ_{C1} și ϵ_{C2}) ai celor doi complecși.

Folosind proprietatea de aditivitate a extincției :

$$\frac{E}{d} = \varepsilon_{C1} \cdot x_1 + \varepsilon_{C2} \cdot x_2 \quad (8.22)$$

și ținând seama că $x_1 + x_2 = x$ iar $K'_{C2} = x_2 h / x_1$ obținem o altă formă a relației 8.22 :

$$\frac{E}{d} = (x_1 + x_2) \frac{\varepsilon_{C1} h + \varepsilon_{C2} K'_{C2}}{h + K'_{C2}} \quad (8.23)$$

Comparând relațiile 8.23 cu 8.10 găsim că

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_{C1} \cdot h + \varepsilon_{C2} \cdot K'_{C2}}{h + K'_{C2}} \quad (8.24)$$

Această relație redă dependența lui ε de concentrația ionilor de hidrogen. Funcția $\varepsilon (h + K'_{C2})$ trebuie să depinăcă liniar de h , fapt verificat de datele noastre - tabelul 8.5.

TABELUL 8.5.

Datele privind variația coeficientului ε cu concentrația ionilor de hidrogen

$h \cdot 10^3$	Procedeeul 1		Procedeeul 2	
	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$(h + K'_{C2})$	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$	$(h + K'_{C2})$
4	1,15	27,60	1,17	28,08
8	1,02	28,56	1,37	38,36
12	1,77	56,64	1,77	56,64
16	2,27	81,72	1,89	68,04

Prelucrând datele după metoda celor mai mici pătrate și eliminând două valori abătute, am găsit pentru cei doi coeficienți molari de extincție valorile :

$$\varepsilon_{C1} = 3471 \quad \varepsilon_{C2} = 675 \quad \text{l.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

In tabelele 8.6 și 8.7 sînt trecute valorile extincției calculate cu ajutorul acestor coeficienți; putem considera că există o concordanță satisfăcătoare cu datele experimentale

TABELUL 8.6

Date privind calculul curbelor Job (ramura stîngă)

h.10 ³	Procedeu 1				
	E _I = E _{II}				
	x.10 ⁴	x ₁ .10 ⁴	x ₂ .10 ⁴	E _{calc}	E _{exp}
4	0,368	0,061	0,307	0,084	0,080
	0,527	0,088	0,439	0,120	0,120
	0,636	0,106	0,530	0,145	0,160
8	0,306	0,037	0,219	0,090	0,060
	0,390	0,111	0,279	0,115	0,080
	0,455	0,132	0,333	0,137	0,100
12	0,134	0,050	0,084	0,046	0,050
	0,193	0,072	0,121	0,067	0,070
	0,272	0,102	0,170	0,094	0,090
16	0,097	0,043	0,054	0,037	0,040
	0,120	0,053	0,067	0,046	0,050
	0,164	0,073	0,091	0,063	0,060

Am încercat să verificăm datele obținute și prin calcularea pantei curbelor Job la capătul stîng al acestora /230/. Ținînd seama de aditivitatea extincției găsim pentru panta inițială (δ) următoarea relație :

$$\delta = \left(\frac{dE}{d\varphi} \right)_{\varphi=0} = \left(\frac{dE_1}{d\varphi} \right)_{\varphi=0} + \left(\frac{dE_2}{d\varphi} \right)_{\varphi=0} \quad (8.25)$$

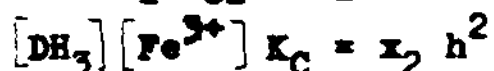
unde φ are semnificația arătată la pagina 107, iar E_1

Table 2

b.103	1/2	July 1974		Exp.	II.104	III.104	IV.104	V.104	VI.104	VII.104	VIII.104	IX.104	X.104
		1.104	2.104										
4	1/4	1.055	0.176	0.241	0.430	0.071	0.359	0.098	0.106				
	3/7	1.055	0.253	0.325	0.633	0.106	0.532	0.146	0.146				
	2/3	1.054	0.316	0.433	0.767	0.123	0.639	0.173	0.174				
8	1/4	0.660	0.246	0.254	0.200	0.091	0.227	0.094	0.074				
	3/7	0.287	0.332	0.291	0.279	0.097	0.243	0.100	0.096				
	2/3	1.073	0.306	0.317	0.331	0.103	0.257	0.106	0.111				
12	1/4	0.350	0.06	0.107	0.176	0.06	0.110	0.061	0.027				
	3/7	0.393	0.222	0.104	0.136	0.076	0.216	0.064	0.076				
	2/3	0.349	0.213	0.093	0.269	0.101	0.163	0.093	0.090				
16	1/4	0.401	0.173	0.124	0.120	0.093	0.007	0.046	0.044				
	3/7	0.234	0.237	0.105	0.159	0.071	0.008	0.061	0.007				
	2/3	0.343	0.241	0.103	0.159	0.071	0.006	0.061	0.006				

și B_2 sînt extincțiile datorate primului, respectiv celui de al doilea complex.

Putem scrie următorul sistem de ecuații pentru echilibrele implicate în formarea complexelor :



$$[Fe^{3+}] \frac{K_h + h}{h} = (A + B)(1 - \varphi) - (x_1 + x_2) \quad (8.26)$$

$$[DH_4^+] + [DH_3] + [DH_2^-] + [DH^{2-}] + [D^{3-}] = (A+B)\varphi - (x_1 + x_2) \quad (8.27)$$

$$[DH_4^+] + h \simeq h \simeq \text{constant} \quad (8.28)$$

Cu ajutorul lor și prin eliminarea termenilor cu valori practic neglijabile (a se vedea relațiile 8.7 și 8.8) am găsit următoarele ecuații de dependență a concentrațiilor celor doi complecși (x_1 respectiv x_2) de φ :

$$\begin{aligned} & [(A + B)(1 - \varphi) - x_1] [(A + B)\varphi - x_1] = \\ & = \frac{K_h + h}{h} \frac{x_1}{K'_{C1}} \left[\frac{h^2}{K_1} + h \right] + \frac{x_1 K'_{C2}}{h} \left[(A + B) - 2x_1 - \frac{x_1 K'_{C2}}{h} \right] \end{aligned} \quad (8.29)$$

$$\begin{aligned} & [(A + B)(1 - \varphi) - x_2] [(A + B)\varphi - x_2] = \quad (8.30) \\ & = (K_h + h) \frac{x_2}{K_C} \left[\frac{h^2}{K_1} + h \right] + \frac{x_2 h}{K'_{C2}} \left[(A + B) - x_2 - 2 \frac{x_2 h}{K'_{C2}} \right] \end{aligned}$$

Derivind aceste expresii in raport cu φ și punind condiția $\varphi = 0, x_1 = 0$ respectiv $\varphi = 0, x_2 = 0$, se obține :

$$\left(\frac{dx_1}{d\varphi}\right)_{0,0} = \left(\frac{dE_1}{d\varphi}\right) \frac{1}{\varepsilon_{C1} \cdot d} = \frac{(A+B)^2}{(A+B) \left(1 + \frac{K'_{C2}}{h}\right) + \frac{K_h + h}{hK'_{C1}} \left(\frac{h^2}{K_1} + h\right)} \quad (8.31)$$

$$\left(\frac{dx_2}{d\varphi}\right)_{0,0} = \left(\frac{dE_2}{d\varphi}\right) \frac{1}{\varepsilon_{C2} \cdot d} = \frac{(A+B)^2}{(A+B) \left(1 + \frac{h}{K'_{C2}}\right) + \frac{K_h + h}{K_C} \left(\frac{h^2}{K_1} + h\right)} \quad (8.32)$$

de unde se calculează contribuțiile la panta curbei $dE_1/d\varphi$ și $dE_2/d\varphi$.

In tabelul 8.8 sînt date valorile experimentale și cele calculate (cu relațiile 8.31, 8.32 și 8.25 a pantei curbelor Job. Si in acest caz putem considera ca satisfăcătoare concordanța dintre date.

TABELUL 8.8.

Valorile experimentale și calculate ale pantei curbelor Job

h.10 ³	A _I +B _I =7.10 ⁻⁴ M				A _{II} +B _{II} =3,5.10 ⁻⁴ M			
	dE ₁ /dφ	dE ₂ /dφ	d _{calc}	d _{exp.}	dE ₁ /dφ	dE ₂ /dφ	d _{calc.}	d _{exp.}
4	0,686	0,668	1,35	1,42	0,298	0,290	0,59	0,57
8	0,877	0,428	1,30	1,10	0,320	0,157	0,48	0,44
12	0,835	0,271	1,10	0,97	0,271	0,088	0,36	0,30
16	0,721	0,176	0,90	0,85	0,216	0,053	0,27	0,27

8.2. Studiul altor complecși de Fe(III) cu derivați ai dioxinei

S-a arătat că reacția de culoare cu Fe(III) a dau toți derivații având gruparea amidoximică. Era deci interesant să urmărim cum se modifică tendința de complexare cu schimbările din molecula ligandului.

Ne-am oprit atenția asupra „amidoximei” - tabelul 5.1, compusul 9 - în care două funcțiuni dau reacția de culoare cu Cl_3Fe (grupările amidoximice).

S-a arătat că în funcție de proporția în care se amestecă reactanții culoarea soluției variază între borde și violet-albastru. Explicația dată era formarea unor complecși în care sînt implicate ambele grupări oximice, atunci cînd Fe(III) este în exces, sau numai gruparea amidoximică atunci cînd ligandul este în exces /203/.

În vederea obținerii de indicații referitoare la existența probabilă a acestor complecși am înregistrat în condițiile indicate la pagina 106 , spectrele soluțiilor de „amidoximă” și Fe(III) amestecate în diferite proporții. Alura spectrului este aceeași ca și la dioximă; maximul de absorbție, pentru complexul 1:1, se situează la 550 nm.

Avînd în vedere că, analog dioxinei, complexul trebuie să fie foarte stabil am aplicat metoda lui Yoe și Jones /233/ pentru găsirea raportului de combinare. În figura 8.3 este redată variația extincției în funcție de raportul numărului de moli a reactanților. Prin extrapolarea porțiunilor liniare se găsește un raport Fe: „amidoximă” = 1:1.

Pentru a calcula constanta de stabilitate am folo-

sit tot metoda variațiilor continue a lui Job,

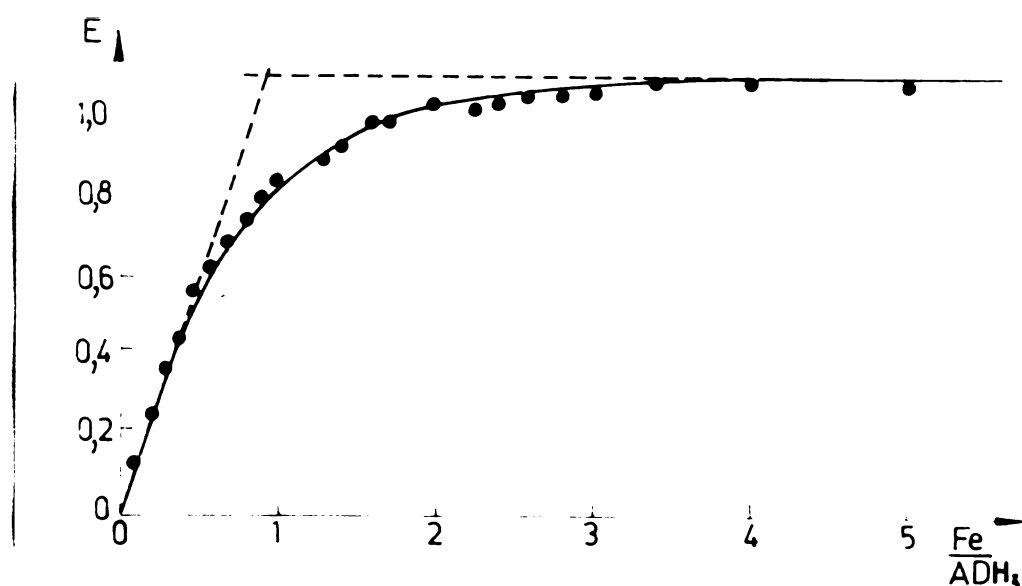


Fig.8.3. Variația extincției cu raportul Fe/ADH₃
(J = 0,02, h = 0,004 M)

S-a lucrat exact în aceleași condiții ca și în cazul complexului dintre Fe(III) și dioximă pentru a putea face comparație între date. Curbele Job trasate sînt redată în figura 8.4, ele indică același raport de combinare ca și metoda precedentă.

Din perechi de curbe s-a determinat, după procedeul anterior descris valorile k pentru complexul dintre Fe(III) și amidoximă - tabelul 8.9 -. Deoarece nu se cunosc constantele de aciditate ale ligandului nu se pot determina constantele de formare și coeficienții molari de extincție.

Comparînd valorile k și ϵ din tabelul 8.9 cu cele din tabelele 8.1 și 8.2, vedem că aciditatea nu influențează în aceeași măsură (k) și în același fel (ϵ) formarea complexului de amidoximă. Pe de altă parte observăm că în condiții identice

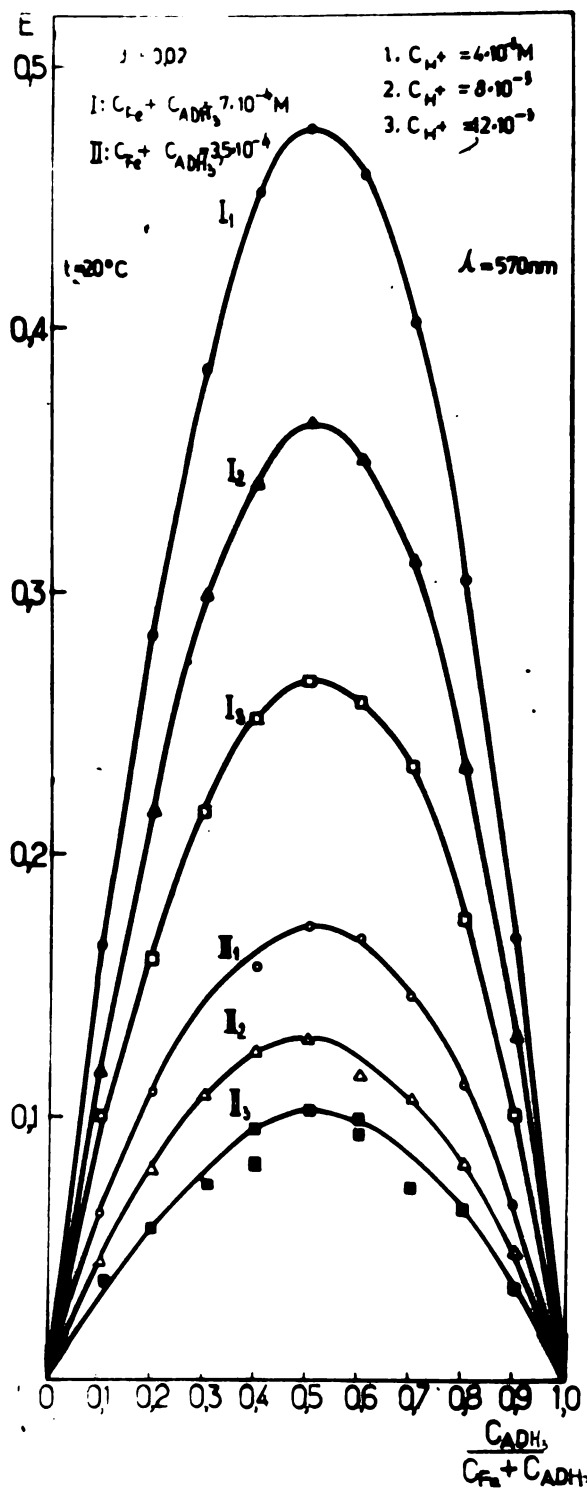


Fig. 8.4. Curba Job pentru complexul dintre Fe(III) și amidoximă

TABLELUL 8.9.

Mărimi calculate din curbele Job pentru complexul dintre Fe(III) și amidoximă

Procedeu 1 ($E = \text{const}$)			Procedeu 2 ($A/B = \text{const}$)		
h	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$k \cdot 10^{-3}$	h	$\epsilon \cdot 10^{-3}$	$k \cdot 10^{-3}$
0,004	1,70	2,9	0,004	1,52	4,1
0,008	1,17	4,0	0,008	1,24	3,6
0,012	1,10	3,8	0,012	0,94	2,8

extincția soluțiilor de complex cu „amidoximă” este mai mare decât a celor de complex cu dioximă (a se vedea figurile 8.4 și 8.2). Datele de care dispunem însă în prezent nu sînt suficiente pentru explicarea constatărilor mai sus menționate. Vom avea în vedere pe viitor completarea acestui studiu.

Credem că modificările de comportament se datoresc prezenței în moleculă a ^{două} grupări amidoximice. Aceasta ar putea justifica și o stabilitate mărită pentru complexul cu „amidoximă”. Pe de altă parte pozițiile maximelor de absorbție destul de apropiate în cazul celor doi complecși (570 și 550 nm) denotă similitudinea cromoforului din aceștia. Scindarea nivelelor d ale ionului central în câmpul de liganzi ar indica o tărie mai mare pentru „amidoximă” față de dioximă.

Concluzii. Dioxima și derivații ei avînd în moleculă gruparea ^{amid}oximică formează cu ionul Fe(III) complecși colorați. În cazul a doi dintre aceștia s-a determinat raportul de combinare 1:1.

- Studiul întreprins scoate în evidență faptul că în reacția dintre metal și ligand se formează doi complecși. Obținerea acestora este însoțită de eliberarea a cîte un proton, de aceea creșterea acidității influențează negativ reacția de culoare.

- Constantele de stabilitate, determinate pentru complexul cu dioxima, sînt foarte mari indicînd structură de chelat.

- Substituirea atomului de hidrogen din gruparea formaldoximică cu NH₂ modifică comportarea ligandului; în aceste condiții există două grupări ce dau reacția de culoare cu Cl₃Fe. Lipsa datelor privitoare la aciditatea grupărilor ne-a împiedicat să obținem constanta de formare a acestui complex. Informa-

țiile de care dispunem sugerează că „amidoxima” este un ligand
ceva mai puternic decât dioxima.

CONCLUZII GENERALE

In lucrarea de față este prezentat un studiu fizico-chimic al citorva compuși triazinici de interes mai deosebit, dintre cei obținuți de școala clujeană a lui A. Ostrogovich și colaboratorilor săi. Din rezultatele acestui studiu se desprind concluziile enunțate mai jos.

1. S-au urmărit proprietățile acido-bazice ale acestor compuși, cu caracter amfoter. Metodele obișnuite de cercetare sînt greu de aplicat, datorită solubilității lor reduse în apă. Ne-am oprit asupra dioximei (compusul 13 - tabelul 5.1) ceva mai solubilă. Desigur, în viitor ne vor preocupa metode adecvate de lucru și în condițiile unei solubilități reduse.

2. Dioxima este o substanță cu o funcție bazică slabă și trei funcții acide. Tăria acestora a fost determinată folosind metoda spectrală sau potențiometrică. Din punct de vedere spectral se manifestă ca specii distincte doar cationul DH_4^+ , molecula neutră DH_3 și anionul trivalent D^{3-} , astfel că pe această cale s-a putut determina doar constanta de bazicitate ($pK_{a1} = 1,6 \pm 0,2$).

3. Constantele de aciditate au fost determinate potențiometric. Funcțiile acide sînt de asemenea relativ slabe, iar ultimele două de tărie apropiată, motiv pentru care treptele respective de disociere se suprapun în curba de titrare. La trecerea inversă, din mediu alcalin în mediu acid, datorită transformărilor tautomere, se constată un histerezis în curba de titrare. Ca urmare valorile pK_a ($pK_{a2} = 7,7$, $pK_{a3} = 9,9$, $pK_{a4} = 10,9$) sînt afectate de o oarecare nesiguranță. Pe baza datelor de care dispunem, ordinea de tărie a celor trei funcții

acide ar fi : gruparea amidă > amidoximă > aldoximă.

4. Informații cu privire la structura formelor tautomere predominante ale acestor compuși s-au obținut prin intermediul spectroscopiei. Astfel s-au determinat spectrele IR a 25 derivați triazinici. Din ele reiese că (în stare solidă) hidroxi-derivații se prezintă în formă amidică. Aceasta pare să stabilească legături de hidrogen externe, fie cu o altă moleculă, formând dimeri fie cu molecula de apă, în cazul substanțelor hidratate.

Amino derivații posedă însă realmente gruparea NH_2 , care stabilește și ea punți de hidrogen.

5. În soluție apoasă neutră toți compușii studiați prezintă un spectru electronic cu două benzi de absorbție. A fost cercetată mai amănunțit iarăși dioxima. Banda de la frecvențe mai mari a putut fi atribuită unei tranziții $\tilde{\pi} \rightarrow \tilde{\pi}^*$. Rămâne să încercăm a clarifica natura celei de a doua benzi.

Spectrul dioximei se schimbă în funcție de pH. Am constatat o deplasare batocromă a primei benzi atât la protonare, cât și la ionizarea grupărilor acide.

6. Cu privire la speciile ionice, spectrul IR al clorhidraților de monoximă și dioximă (compușii 11 și 14, tabelul 5.1) indică drept poziție de protonare atomul de azot al ciclului, vecin dublei legături.

Absența vibrației $\text{D}=\text{O}$ din spectrul IR al sării monosodice arată că anionul DH_2^- are sarcina negativă concentrată la atomul de oxigen.

7. S-au obținut spectrele UV ale cationului și anionului D^{3-} prin alegerea corespunzătoare a domeniului

de pH. Ambele specii manifestă două maxime de absorbție, coeficienții molari de extincție fiind de ordinul $10^4 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}$.

Anionii DH_2^- și DH^{2-} absorb la lungimi de undă apropiate de cele ale anionului trivalent D^{3-} . Am reușit să determinăm, la două lungimi de undă, altele decât cele corespunzătoare maximelor, coeficienții molari de extincție pentru toate trei speciile anionice. După lungimea de undă, coeficienții ϵ cresc sau descreșc concomitent cu gradul de ionizare.

8. Din spectroscopia de IR mai rezultă că derivații care posedă gruparea formaldoximică se găsesc în forme sin. Gruparea stabilește o legătură chelatică de hidrogen cu atomul de azot al ciclului.

Cît despre diferitele varietăți polimorfe, α și β , obținute de la unii compuși (dioxima, monoxima), ele au structuri identice, deci sînt simpli izomeri cristelografici.

9. Este interesent că în reacția dintre dioximă și fenilhidrezină este angajată gruparea amidoximică și nu cea aldoximică, cum au presupus inițial A. Ostrogovich și I. Căderiu. Concluzia este de altfel confirmată de faptul că derivatul fenilhidrezonic (compusul 22 - tabelul 5.1) nu dă reacția de culoare cu Fe(III) , legată de prezența în moleculă a grupării amidoximice.

10. Pentru a da o bază teoretică rezultatelor noastre, am încercat o tratare cu procedeele chimiei cuantice, aproximația HMO. Am aplicat această metodă deocamdată la doi compuși triazinici : acetoguanida (compusul 2 - tabelul 5.1) și dioxime. S-au scris ecuațiile seculare, de gradul 9, respectiv 12, care au fost rezolvate prin intermediul Catedrei de Calcul numeric a Universității "Babeș-Bolyai" din Cluj. Rezultatele se concretizează în calcularea spectrului electronic și diagramele

moleculare obișnuite, purtătoare de sarcini efective, ordine de legătură și indice de valență liberă. Ele au fost coroborate cu datele experimentale. Pentru parametri α și β s-au utilizat valorile curente adoptate în literatură în cazul heterociclurilor cu azot.

11. Drept criteriu de stabilitate a diverselor structuri posibile s-a luat energia de formare teoretică. Pentru moleculele de acetoguanidă forma tautomeră mai stabilă este cea amino-oxo, în acord cu datele spectrului IR.

În cazul speciilor ionice, criteriul amintit ar indica o stabilitate mai mare pentru structura având protonat oxigenul grupării carbonilice, pe când spectrul IR, ca și simpla intuiție chimică, indică mai curând protonarea la azotul ciclului. Această neconcordanță poate fi pusă pe seama metodei simple HMO. Trebuie să menționăm însă că, atunci când se apelează la metode mai perfecționate, criteriul stabilității trebuie aplicat cu prudență, căci datele energetice nu sînt suficient de sigure; și chiar de ar fi, existența reală a unei anumite structuri nu este dictată totdeauna de factori pur termodinamici.

12. Diagramele moleculare pentru starea fundamentală au permis să se interpreteze tranzițiile electronice, conducînd, în cazul dioximei, la o valoare $\beta = -32.000 \text{ cm}^{-1}$. De asemenea ele permit prevederi cu privire la felul interacțiunilor ciclu-grupare funcțională.

În ansamblu se poate spune că metoda HMO explică de multe ori, dar nu totdeauna, comportarea substanțelor noastre. Pentru a obține o concordanță mai bună ar fi fost necesar să se suprindă în calcul mai multe structuri posibile (ceea ce n-au avut posibilitatea pînă în prezent) și îndeosebi să se re-

curgă la metode mai perfecționate.

13. Studiul întreprins de noi ne-a condus la o revizuire a formulelor de structură date de autorii clujeni pentru unii din derivații triazinici pe care i-au obținut. În toate tabelele am atribuit acestor derivați formule conforme cu rezultatele studiului nostru.

14. S-a studiat, pe cale spectrală, reacția de culoare dintre Fe(III) și dioximă, precum și alți derivați cu grupare amidoximică, stabilindu-se raportul de combinare (1:1), constantele de formare și alte indicații structurale. ^{De fapt} dioxima formează doi complecși, fiecare cu eliberarea câte unui proton. Valorile mari ale constantelor de formare ($K_{C1} = 7,3 \cdot 10^{10}$ și $K_{C2} = 1,8 \cdot 10^{20}$) sugerează că acești complecși sînt de tip chelatic. Punctele de coordinare sînt probabil ocupate de grupările oximice, un atom de azot al ciclului și eventual o moleculă de apă. Nu este exclusă o structură dimeră.

Coeficienții molari de extincție, la maximum de absorbție ($\lambda = 570$ nm), au valorile $\epsilon_{C1} = 3471$ și respectiv 675 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

15. „Amidoxima” (compusul 19 - tabelul 5.1) formează cu Fe(III) tot un complex (1:1) similar, care absoarbe aproape exact în același domeniu spectral. Constante de stabilitate respectivă nu s-a putut determina deoarece nu cunoaștem constantele de aciditate ale ligandului. Completarea acestei lacune va constitui o preocupare de viitor.

De esență ne propunem să interpretăm acești complecși prin teoria câmpului de ligand.

ANEXA

Energii de legătură /226/

E_{NH} (în piról)	= 93,2 Kcal/mol
E_{NH} (-NH)	=100,6
E_{OH}	=102,1
$E_{\text{C-O}}$	= 82,51
$E_{\text{C=O}}$	=163,76
$E_{\text{H-O}}$	= 44,0 *
$E_{\text{C-C}}$	= 83,1 *
E_{CH}	=102,37
$E_{\text{C-N}}$	= 71,37
$E_{\text{C=N}}$	=119,38

* Altă sursă

BIBLIOGRAFIE

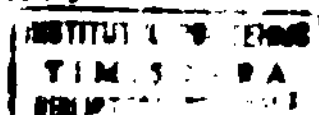
1. C.Grundman și colab., J.Amer.Chem.Soc., 76, 632, 6646 (1954).
2. E.M.Smolin și colab., "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" New York, 1959.
3. A.Ostrogovich și colab.: J.Liebig's Ann.Chem., 283, 318 (1895); Gazz. chim. Ital., 27(I), 1, 222 (1897); 27(II), 1, 416 (1897); Bull.Soc. Sci. București, 14, 49, 288, 317 (1905); Gazz. chim. Ital., 39(I), 540 (1909); Rend. Acca. Lincei, 20(5), 182, 249 (1911); Gazz. chim. Ital., 41(II), 1, (1911); Bull.Soc. Sci. București, 20, 634 (1912); 21, 27 (1912); Chem. Ztg., 78, 738 (1912); Gazz. chim. Ital., 44(II), 562 (1914); 59(III), 181, 198 (1929); Rend. Acca. Lincei, 6 (11), 1, 1012, 1108 (1930); 6 (12), 162 (1930); Gazz. chim. Ital., 60, 648, (1930); 62, 317 (1932); 64, 792, 800, 824 (1934); 65, 229, 349, 357, 367, 566 (1935); 66, 48, 653, 662, 672 (1936); 67, 664 (1937); 68, 688 (1938); 71, 505, 515, 524 (1941); 73, 149, 156, 160 (1943); Bull. Soc. Sci. Cluj, 9, 497, 511 (1944); Stud. Univ. Babeș Bolyai, Chem., 1963, 19.
4. A. Albert și colab., J.Chem.Soc., 1948, 2240.
5. A. Albert și colab., J.Chem.Soc., 1956, 1294.
6. A.R.Katritzky, "Physical Methods in Heterocyclic Chemistry", New York, London, 1963.
7. E.N. Boitsov și colab., Optika i Spektroskopiya, 9, 51 (1960).
8. R.C. Hirt și colab., J.Chem. and Eng. Data, 6, 610 (1961).
9. J.R. Dudley, J.Amer.Chem.Soc., 73, 3007 (1951).
10. T.M. Klotz și colab., J.Amer.Chem.Soc., 69, 801 (1947).
11. R.C. Hirt și colab., Spectrochim. Acta, 12, 127 (1958).
12. J.K. Dixon și colab., J.Amer.Chem.Soc., 69, 599 (1947).
13. T. Fashiro și colab., Kobunshi Kagaku, 26(296), 853 (1969).
14. J.B. Weber, Spectrochim. Acta, 23A(2), 458 (1967).
15. R.C. Hirt și colab., Spectrochim. Acta, 11, 962 (1959).
16. R.P. Welcher și colab., J.Amer.Chem.Soc., 81, 5663 (1959).
17. K.M. Sancier și colab., Spectrochim. Acta, 20 (3), 397 (1964).
18. M. Safta, Stud. Cercet. Chim., 17(2), 107 (1969).
19. C.F. De Busscher și colab., Chim. Anal. (Paris), 54(2), 69 (1972).
20. A. Piskala și colab., Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 2519 (1972).
21. J. Jonáš și colab., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 716 (1962).
22. J. Jonáš și colab., Coll. Czech. Chem. Comm., 27, 2754 (1962).
23. Yu. I. Mishkin și colab., Zhur. priklad. Spektrosk., 16(4), 738 (1972).
24. G. Morimoto, Nippon Kagaku Zasshi, 87, 790 (1966).
25. G. Morimoto, Rev. Phys. Chem. Jap., 37(1), 54 (1968).
26. I. Fukushima și colab., Bull. Chem. Soc. Jap., 44(3), 794 (1971).

27. A.I.Finkelshtein, Optika i Spektroskopiya, 12, 204 (1962).
28. L.Paoloni și colab., Quantum Aspects Heterocycl. Compounds Chem. Biochem., Proc. Int. Symp., 2-nd 1969 (pub. 1970), 324.
29. M.I. Kabacnik, Doklady Akad. Nauk SSSR, 83, 407 (1952).
30. S.J. Angyal și colab., J. Chem. Soc., 1952, 1461.
31. B.A. Korolev și colab., Zhur. obshchei Kim., 43(7), 1556 (1973).
32. G. Oehme și colab., Z. Chem., 13(8), 298 (1973).
33. B. Bann și colab., Chem. Rev., 58, 131 (1958).
34. E.N. Boitsov și colab., Optika i Spektroskopiya, 7, 482 (1959).
35. O.G. Strukov și colab., Zhur. strukt. Khim., 6 (2), 218 (1965).
36. F.C. Nachod și colab., J. Amer. Chem. Soc., 70, 2818 (1948).
37. N.I. Malkina și colab., Zhur. fiz. Khim., 32, 981 (1958).
38. A.I. Finkelshtein și colab., Zhur. fiz. Khim., 29, 1937 (1955).
39. Ts. N. Roginskaya și colab., Zhur. fiz. Khim., 45, 1609 (1971).
40. A. Hantzsch, Z. anorg. Chem., 209, 213 (1932).
41. E. Agallidis și colab., Ber. dtsh. chem. Ges., 71 B, 1391 (1938).
42. Yu. N. Sheinker și colab., Zhur. fiz. Khim., 30, 79 (1956).
43. Yu. N. Sheinker și colab., Zhur. fiz. Khim., 33, 1819 (1959).
44. M. Cignitti și colab., Spectrochim. Acta, 20(2), 211 (1964).
45. M. Cignitti și colab., Rend. Ist. Sup. Sanita, 23, 1037 (1960).
46. L. Paoloni și colab., Ann. Chim. (Ital.), 54(10), 897 (1964).
47. G.A. Longham și colab., Appl. Spectroscopy, 18(5), 129 (1964).
48. L. Paoloni și colab., Gazz. chim. Ital., 97(5), 635 (1967).
49. M. Cignitti și colab., Gazz. chim. Ital., 96(4), 413 (1966).
50. L. Paoloni și colab., J. Heterocycl. Chem., 5 (4), 533 (1968).
51. J. Sundquist, Valtion Tek. Tutkimuslaitos, 166, 22 (1971).
52. J.Y.T. Chen, J. Ass. Offic. Anal. Chem., 50 (3), 595 (1967).
53. R. Newman și colab., J. Amer. Chem. Soc., 74, 3545 (1952).
54. R.V. Efremova și colab., Zhur. priklad. Spektrosk., 16(6), 995 (1972).
55. P.V. Tibanov și colab., Khim. Geterotsikl. Soedin., 1, 124 (1972).
56. J.W. Sidman, Chem. Rev., 58, 689 (1958).
57. C.N.R. Rao, "Ultra-Violet and Visible Spectroscopy Chemical Applications", London, 1961. Trad. în l. rusă, Moscova, 1964.
58. S.F. Mason, J. Chem. Soc., 1959, 1240, 1247.
59. J.S. Brinen, Univ. Microfilms (Ann. Arbor, Mich.) Order No 61-6773, 86; Dissertation Abstr., 22, 2207 (1962).
60. L. Goodman, J. Mol. Spectros., 6, 109 (1961).
61. J.E. Lancaster și colab., Spectrochim. Acta, 17, 155 (1961).
62. A.I. Finkelshtein și colab., Uspekhi Khim., 31, 1496 (1962).
63. H.F. Shurvell, J. Chim. phys., 62 (9), 1027 (1965).
64. J.C. Lorquet, Bull. Soc. roy. Sci. Liege, 29, 298 (1960).

65. J.E. Griffiths și colab., *Canad.J.Chem.*, 42(3), 690 (1964).
66. W.Sawodny și colab., *J.Chem.Phys.*, 45 (8), 3155 (1966).
67. J.Goubeau și colab., *J.Phys.Chem.*, 58, 1078 (1954).
68. R.F.Stamm și colab., *J.Chem.Phys.*, 22, 1280 (1954).
69. A.R.Katritzky, *Quart.Rev.*, 13, 353 (1959).
70. V.I.Berezin, *Optika i Spektroskopiya*, 16 (2), 240 (1964);
Tr.Molodykh Uchenykh, Saratovsk.Univ., Vyp.Fiz., 1965, 86.
71. V.I.Berezin, *Spektrosk.*, *Tr.Sib.Soveshch.*, 4 th 1965, 73.
72. H.H.Seydewitz și colab., *J.Chem.Phys.*, 58(8), 3486 (1973).
73. J.E.Lancaster, *Canad.J.Phys.*, 34, 1016 (1956)
74. S.Califano, *Spectrochim.Acta* 16, 900 (1960).
75. H.Schroeder, *J.Amer.Chem.Soc.*, 81, 5658 (1959).
76. W.A.Heckle și colab., *Spectrochim.Acta*, 17, 600 (1961).
77. J.E.Lancaster și colab., *J.Chem.Phys.*, 22, 1149 (1954).
78. R.C.Hirt și colab., *J.Chem.Phys.*, 22, 1147 (1954).
79. M.Kasha, *Discuss.Faraday Soc.*, 9, 14 (1950).
80. J.S.Brinen și colab., *J.Chem.Phys.*, 35, 1219 (1962).
81. Y.Udagawa și colab., *J.Mol.Spectrosc.*, 39(3), 400 (1971).
82. J.S.Brinen și colab., *Spectrochim.Acta*, 18, 863 (1962).
G.Favini și colab., *Rend.Ist.Lombardo Sci.Lettere A*, 99, 381 (1965).
83. G.Fischer și colab., *J.Chem.Phys.*, 56, 5934 (1972).
84. R.M.Hochstrasser și colab., *J.Chem.Phys.*, 55, 5291 (1971).
85. J.P.Paris și colab., *J.Chem.Phys.*, 34, 1851, (1961).
86. R.M.Hochstrasser, *Mol.Phys.*, 24(3), 597 (1972).
87. D.A.Wiersma, *Chem.Phys.Lett.*, 16(3), 517 (1972).
88. R.M.Hochstrasser, *Chem.Phys.Lett.*, 17 (1), 1 (1972).
89. E.R.Bernstein și colab., *J.Chem.Phys.*, 58, 2197 (1973).
90. T.J.Aartsma și colab., *Chem.Phys.*, 1 (3), 211 (1973).
91. E.R.Bernstein și colab., *Chem.Phys.*, 2 (3), 321 (1973).
92. R.M.Hochstrasser și colab., *Chem.Phys.Lett.*, 21(1), 15 (1973).
93. M.N.Pisanias și colab., *J.Chem.Phys.*, 58, 2110 (1973).
94. R.M.Hochstrasser și colab., *J.Chem.Phys.*, 56, 637 (1972).
95. R.Gleiter și colab., *Helv.Chim.Acta*, 55(21), 255 (1972).
96. C.R.Brundle și colab., *J.Amer.Chem.Soc.*, 94, 1466 (1972).
97. C.Fridh și colab., *Int.J.Mass Spectrom.Ion Phys.*, 8(2), 85 (1972).
98. T.Tashiro și colab., *Makromol.Chem.*, 175(1), 67 (1974).
99. H.H.Pox, *J.Org.Chem.*, 23, 468 (1958).
100. L.L.Zaitseva și colab., *Zhur.obshchei Khim.*, 32, 3409 (1962);
33, 199 (1963).
101. J.W.Dawson și colab., *Spectrochim.Acta*, 23, 1211 (1967).
102. F.L.Cairns și colab., *J.Amer.Chem.Soc.*, 74, 5633 (1952).

103. J.B.Gallivan și colab., *J.Mol.Spectrosc.*, 26 (1), 24 (1968).
104. S.D.Ross și colab., *J.Amer.Chem.Soc.*, 72, 3302 (1950).
105. R.D.Spencer și colab., *Anal.Chem.*, 35, 1633 (1963).
106. R.D.Spencer, *Spectrochim.Acta*, 21, 1543 (1965).
107. H.F.Shurvell și colab., *Spectrochim.Acta*, 23, 1313 (1967).
108. P.B.Russell și colab., *J.Amer.Chem.Soc.*, 74, 5403 (1952).
109. M.Karnas și colab., *Chem.Prum.*, 20(8), 378 (1970).
110. D.M.Thomas și colab., *J.Phys.Chem.Solids*, 34(8), 1441 (1973).
111. R.Kayama și colab., *Nippon Kagaku Zasshi*, 34 552 (1974).
112. A.Roosens, *Bull.Soc.chim.belges*, 59, 377 (1950).
113. W.M.Padgett și colab., *J.Amer.Chem.Soc.*, 80, 803 (1958).
114. H.K.Reinschnessel și colab., *J.Amer.Chem.Soc.*, 82, 3756(1960).
115. D.M.Thomas și colab., *J.Chem.Phys.*, 53, 3698 (1970).
116. T.S.Hermann, *Appl.Spectroscopy*, 20 (3), 159 (1966).
117. W.Sawodny și colab., *Spectrochim.Acta*, 23, 1327 (1967).
118. R.A.Shaw și colab., *J.Chem.Soc.*, B 1967(2), 123.
119. K.Kawai și colab., *Spectrochim.Acta*, 24, 1013 (1968).
120. H.Rath și colab., *Melliand Textilber.*, 42, 789 (1961).
121. E.S.Levin și colab., *Zhur.priklad.Spektrosk., Akad.Nauk, Belorussk. SSSR*, 4 (4), 330 (1966).
122. W.N.Hartley și colab., *J.Chem.Soc.*, 79, 848 (1901).
123. G.W.Costa și colab., *J.Chem.Phys.*, 18, 434 (1950).
124. H.Koopman, *Rec.Trav.chim.*, 80, 158 (1961).
125. F.Halvarson și colab., *J.Chem.Phys.*, 19, 711 (1951).
126. J.Reichel și colab., *Rev.Roumaine Chim.*, 11, 139 (1966).
127. V.I.Mur, *Zhur.obshchei Khim.*, 29, 2267 (1959).
128. P.Fontana și colab., *Ann.Chim.(Ital.)*, 49, 316 (1959).
129. V.I.Mur și colab., *Zhur.obshchei Khim.*, 30, 1981 (1960).
130. L.H.Surzhikova și colab., *Khim.Sredstva Zaskh.Rast.*, 1, 210 (1970).
131. D.W.Grisley, *J.Org.Chem.*, 23, 1802 (1958).
132. F.Seel și colab., *Chem.Ber.*, 92, 344 (1959).
133. D.A.Long și colab., *Trans.Faraday Soc.*, 58, 2316 (1962).
134. J.R.Durig și colab., *Acta Phys.Pol.*, 35 (6), 667 (1969).
135. F.S.Hermann, *Spectrochim.Acta*, 21, 663 (1965).
136. A.I.Finkelshtein, *Optika i Spektroskopiya*, 5, 265 (1958).
137. R.Kitwaki, *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 175 (1960).
138. C.R.Crymble și colab., *J.Chem.Soc.*, 99, 1266 (1911).
139. R.C.Hirt și colab., *J.Chem.Phys.*, 21, 1181 (1953).
140. G.Morimoto, *Nippon Kagaku Zasshi*, 87, 785 (1966).
141. A.I.Finkelshtein și colab., *Fiz.Probl.Spektroskopiya, Akad. Nauk SSSR, Materialy-13-go Soveshch., Leningrad 1960*, 1, 257(1962).

142. E.N.Boitsov și colab.,Optika i Spektroskopiya,13,274 (1962).
143. F.Kurzer și colab.,J.Chem.Soc.,1954, 4152.
144. I.Flsment și colab.,Bull.Soc.chim.belges,73, 585 (1964).
145. A.I.Finkelshtein și colab.,Fiz.Sbornik L'vov.Univ.,3,385 (1957).
146. E.J.Modest, J.Org.Chem.,21, 1 (1956).
147. F.C.Schaefer și colab.,J.Amer.Chem.Soc.,81, 1466 (1959).
148. E.F.J.Duynstee și colab.,Rec.Trav.chim.,81, 241 (1962).
149. G.A.Longham și colab.,J.Spectry.,18(5), 129 (1964).
150. G.Morimoto,Nippon Kagaku Zasshi,87, 797 (1966).
151. V.D.Vorotyntseva și colab.,Zhur.priklad.Spektrosk.,17(2),286 (1972)
152. A.Burger și colab.,J.Amer.Chem.Soc.,75,4579 (1953).
153. C.G.Overberger și colab.,J.Amer.Chem.Soc.,76,1855 (1954).
154. W.Logemann și colab.,Chem.Ber.,87, 1175 (1954).
155. M.Furukawa și colab.,Chem.Pharm.Bull.(Tokyo),9, 914 (1961).
156. T.M.Ward și colab.,Spectrochim.Acta,25, 1167 (1969).
157. W.M.Padgett și colab.,J.Chem.Phys.,26, 959 (1957).
158. N.Ts.Roginskaya și colab.,Zhur.priklad.Spektroskopiya,14(4),654(1971)
159. M.Ito,Bull.Chem.Soc.Japan,26, 339 (1953).
160. R.C.Petterson și colab.,J.Org.Chem.,25, 1595 (1960).
161. V.Brendi și colab.,Ricerca sci.,39 (7-9), 607 (1969).
162. V.D.Vorotyntseva și colab.,Zhur.priklad.Spektrosk.,17(4),661(1972).
163. H.Brandenburger și colab.,Helv.Chim.Acta,37, 2207 (1954).
164. W.J.Jones și colab.,Trans.Paraday Soc.,55, 203 (1959).
165. S.C.Hartman și colab.,J.Amer.Chem.Soc.,77, 1051 (1955).
166. E.E.Smismann și colab.,J.Org.Chem.,22, 824 (1957).
167. M.L.Tosato și colab.,J.Chem.Soc.,C,Org.,1966 (10), 909.
168. C.W.Hoerr și colab.,J.Amer.Chem.Soc.,78, 4667 (1956).
169. A.Filhol și colab.,J.Phys.Chem.,75, 2056 (1971).
170. M.P.Marzocchi și colab.,Spectrochim.Acta,21, 155 (1965).
171. A.Chentin și colab.,J.Chim.phys.,53, 106 (1956).
172. A.I.Finkelshtein,Optika i Spektroskopiya,6, 33 (1959).
173. V.V.Khorosheva și colab., Zhur.fiz.Khim.,36, 1055 (1962).
174. A.Yabe și colab.,Kogyo Kagaku Zasshi,60, 604 (1957).
175. J.Reichel și colab.,Studii și Cercetări Sti.,Chim.Baza Cercetări
Sti.,Timișoara,7, 99 (1960); Rev.Roumaine Chim.,9, 229 (1964).
176. Y.Kamashita, Yuki Gosei Kagaku Kyokai Shi,29(5), 519 (1971).
177. C.Trinquecoste și colab.,J.Chim.phys.Physicochim.Biol.,68(10),1535;
68(11-12),1573 (1971); 69(1), 104 (1972).
178. G.B.Shtreis și colab., Bum.Prom.,1, 26 (1972).
179. A.Sucharda-Sobczyk și colab.,Chem.Stasow.,17(3), 359 (1973).



180. H. Moehrle și colab., *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)*, 307, 51 (1974).
181. L. Pauling și colab., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 23, 615 (1937).
182. A. Maccoll, *J. Chem. Soc.*, 1946, 670.
183. A. Pullman, *Rev. Sci.*, 86, 219 (1948).
184. L. Paoloni, *Gazz. chim. Ital.*, 84, 729, 735 (1954).
185. D. W. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 51, 449 (1955).
186. S. Kwiatkowski și colab., *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, 13(7), 487 (1965).
187. T. B. Cobb și colab., *J. Chem. Phys.*, 50, 4262 (1969).
188. I. R. Pariser și colab., *J. Chem. Phys.*, 21, 767 (1953); H. Kon, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 28, 275 (1955); H. F. Hamerka și colab., *J. Chem. Phys.*, 24, 1262 (1956); T. E. Peacock, *Nature*, 179, 684 (1957); S. Carra și colab., *Atti accad. nazl. Lincei, Rend., classe sci. fis., mat. e nat.*, 23, 428 (1957); 24, 722 (1958); K. Nishimoto și colab., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 12, 335 (1957); N. Mataga și colab., *Z. phys. Chem. (Frankfurt)*, 13, 140 (1957); L. Goodman și colab., *J. Chem. Phys.*, 30, 1131 (1959); J. S. Brinen și colab., *J. Chem. Phys.*, 31, 482 (1959); T. E. Peacock, *J. Chem. Soc.*, 1960, 1946; W. Woznicki și colab., *Bull. Acad. polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys.* 12(10), 655 (1964); K. Nishimoto și colab., *Theor. Chim. Acta*, 4, 155 (1966); T. Kunii și colab., *Theor. Chim. Acta*, 11, 97 (1968); G. Favini, *Corsi Semin. Chim.*, 14, 54 (1968); T. Tokuhiko și colab., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 5005 (1969); M. Sundbom, *Quantum Aspects Heterocycl. Compounds Chem. Biochem. Proc. Int. Symp.*, 2 nd 1969 (Pub. 1970), 56; G. D. Zeiss și colab., *J. Chem. Soc. A*, 1971(11), 1727; M. Sundbom, *Acta Chem. Scand.*, 25(2), 487 (1971); R. R. Carbo și colab., *An. Fis.*, 68(1-3), 21 (1972); J. Spanget-Larsen, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenomena*, 2(1), 33 (1973).
189. S. Basu, *Proc. Nat. Inst. Sci., India*, 21A, 177 (1955).
190. A. I. Finkelshtein, *Optika i Spektroskopiya*, 20, 408 (1966).
191. G. Hafelinger, *Chem. Ber.*, 103(9), 2902, 2922, 2941, 103(11), 3370 (1970).
192. R. D. Brown și colab., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 397 (1957).
193. T. H. Goodwin și colab., *J. Chem. Soc.*, 1956, 3595.
194. M. J. S. Dewar și colab., *Trans. Faraday Soc.*, 53, 261 (1957).
195. J. Shinagawa și colab., *Igaku No Ayumi*, 72(13), 633 (1971).
196. J. W. McIver și colab., *Chem. Phys. Lett.*, 11(1), 82 (1971).
197. K. Fukui și colab., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 851 (1961).
198. A. I. Finkelshtein și colab., *Tr. Komis. po Spektroskopii, Akad. Nauk SSSR*, 3(1), 355 (1964).
199. K. M. Orloff și colab., *J. Phys. Chem.*, 74, 2189 (1970).
200. I. Cădariu, E. Gavrilă, G. Niac, *Z. phys. Chem. (Leipzig)*, 242, 391 (1969).
201. E. Gavrilă, I. Cădariu, *Rev. Roumaine Chim.*, 19, 1899 (1974).
202. "The International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical

- Physics" Topic 15, vol 4 (Ed. E.A. Guggenheim și colab.).
E.J. King, "Acid-Base Equilibria", Pergamon Press, Oxford,
1965, p. 227.
203. I. Cădăriu, Teză de doctorat, Cluj, 1938.
204. D.E. Metzler și colab., J. Amer. Chem. Soc., 77, 2431 (1955).
205. S.F. Mason, J. Chem. Soc., 1960, 22.
206. R.W. Green și colab., J. Phys. Chem., 65, 2211 (1961).
207. M.P.V. Boarland și colab., J. Chem. Soc., 1952, 3716.
208. I. Cădăriu, E. Gavrilă, Stud. Univ. Babeș-Bolyai, Chem., 21,
34, 68 (1976).
209. a. S.F. Mason, J. Chem. Soc., 1957, 4874.
b. C.L. Angyal, și colab., J. Chem. Soc., 1952, 2911.
210. M. Avram și colab., "Spectroscopia în infraroșu. Aplicații în Chimia organică" Ed. Tehnică, București, 1966.
K. Nakanishi, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day, Inc.,
San Francisco, 1962. Trad. în l. rusă, Moscova, 1965.
211. A.W. McLellan și colab., J. Chem. Soc. (A), 1967, 137.
212. A. Ostrogovich, Gazz. chim. Ital., 65, 229 (1935).
213. L.N. Short și colab., J. Chem. Soc., 1952, 168.
214. D. Hadzi și colab., Spectrochim. Acta, 23, 35 (1967).
215. R.J. Mesley și colab., Spectrochim. Acta, 26, 1753 (1970).
216. P.W. Sadler, J. Chem. Soc., 1961, 2162.
217. D. Hadzi, J. Chem. Soc., 1956, 2725.
218. G.B. Barlin și colab., J. Chem. Soc. (B), 1971, 1425.
219. G. Ostrogovich și colab., Studii și Cercetări Sti., Chim. Baza Cercetă
tări Sti., Timișoara, 10, 71 (1963).
220. L. Fey și colab., Rev. Roumaine Chim., 14(3), 319 (1969).
221. C. Luca și colab., "Determinarea constantelor analitice" Ed. Did. și
Ped., București, 1971, p. 46.
222. A. Streitwieser, jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists"
John Wiley, New-York, 1961.
223. I. Cădăriu, E. Gavrilă, Conferința Republicană de Chimie fizică,
2-5 septembrie 1974.
224. Z. Simon și colab., Rev. Roumaine Chim., 13(2), 147 (1968).
225. L. Salem, "The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems",
W.A. Benjamin, Inc., New-York, Amsterdam, 1966, p. 109.
226. M.J.S. Dewar și colab., J. Amer. Chem. Soc., 91, 789, 796 (1969);
92, 2929 (1970).
227. I. Cădăriu, E. Gavrilă, I. Zsako, Sesiunea de comunicări a cadrelor
didactice, Univ. Babeș-Bolyai Cluj, 25 mai 1973.

228. S.F.Mason, J.Chem.Soc., 1959, 1253.
229. E.Gavrilă, G.Niac, I.Cădăriu, Z.phys.Chem.(Frankfurt), 251, 383 (1972).
230. E.Asmus, Z.anal.Chem., 183, 321, 401 (1961).
231. L.G.Sillen și colab., "Stability Constants of Metal-ion Complexes" ,London, 1964, p. 53-54.
232. G.Schwarzenbach și colab., Helv.Chim.Acta , 34, 528 (1951).
233. J.H.Yoe și colab., Ind.Eng.Chem.Anal.Ed., 16, 111 (1944) din F.J.C.Rossotti și colab., "The Determination of Stability Constants" McGraw-Hill Book Company, Inc. New-York, 1961, p.52.
234. B.Ya.Shtenberg și colab., Opt.Spektrosk., 36(5), 901 (1974).
235. J.E.Bertie și colab., J.Chem.Phys., 61(5), 1666 (1974).
236. S.E.Turner și colab., J.Amer.Chem.Soc., 71, 912 (1949).
237. R.Bacaloglu și colab., Rev.Roumaine Chim., 16, 1447 (1971).
238. M.Safta și colab., Rev.Roumaine Chim., 17, 2055 (1972).
239. V.A.Bolotin și colab., Liet.Fiz.Rinkings, 14, 561 (1974).
M.Witanowski și colab., J.Magn.Reson., 16, 69 (1974).
240. M.Safta și colab., Rev.Roumaine Chim., 19, 1735 (1974).

OBS. La citarea articolelor sau monografiilor este dat numai numele primului autor din cauză că, regulamentul în vigoare limitează spațiul ce nu se referă la partea strict originală a tezei.