

TIOKARBAMID ÉS TIOSZEMIKARBAZID SZÁRMAZÉKOK
SZERKEZETVIZSGÁLATA

Vinkler Péter

1973.

TARTALOMJEGYZÉK

BEVEZETÉS	1. oldal
I. fejezet	
A TIOAMIDOK ÉS ROKONVEGYÜLETEIK INFRAVÖRÖS ABSZORPCIÓS SZINKÉPEINEK VIZSGÁLATA	
Irodalmi áttekintés	3. -"-
A tioszemikarbazidok szinképéről	7. -"-
A tioszemikarbazid szinképsávjainak részletes elemzése	15. -"-
A deuterotioszemikarbazid szinképéről	26. -"-
II. fejezet	
TIOKARBAMID ÉS SZÁRMAZÉKAI, TIOSZEMIKARBAZID ÉS SZÁRMAZÉKAI p-TOLUOLSZULFENIL-KLORIDDAL ADOTT REAKCIÓTERMÉKEINEK SZERKEZETE	
Az S-tio-izotiokarbamidok előállításáról	31. -"-
A tion-tiol tautomériáról	33. -"-
A reakciótermékek szerkezete	
Tiokarbamidok	37. -"-
Tioszemikarbazidok	42. -"-
A p-toluolszulfenil-csoport kénatomon történő kapcsolódásának ekai	47. -"-
III. fejezet	
TIOKARBAMID ÉS TIOSZEMIKARBAZID HIDROKLORIDOK SZERKEZETVIZSGÁLATA	
A protonálódásról általában	52. -"-
A belépő proton kapcsolódásának helye	55. -"-

Tiokarbamid és származékai sósavas sóinak szerkeze	
Tiokarbamid-monohidroklorid	59. oldal
N-fenil-tiokarbamid-monohidroklorid	61. -"-
N,N'-difenil-tiokarbamid-monohidrobromid	64. -"-
Tioszemikarbazid és származékai sósavas sóinak szerkeze	
Tioszemikarbazid-monohidroklorid	66. -"-
4-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid	68. -"-
1-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid	70. -"-
S-metil-tioszemikarbazid-monohidroklorid	72. -"-
IV. fejezet	
OLDÓSZERHATÁSOK VIZSGÁLATA	
A lehető legkisebb szerkezeti változás-sáaveltolódás elve	75. -"-
A KBM-, a B- és a BHW-elmélet	76. -"-
Az oldott anyag valamely infravörös elnyelési sávjának hullámszámát befolyásoló tényezők	81. -"-
Az NH-deformációs frekvenciák oldószerfüggéséről	84. -"-
A relativ-eltolódási függvény vizsgálata	89. -"-
Az elektrondonor-erősség és a relativ-sáaveltolódás közti összefüggés	91. -"-
Néhány következmény	92. -"-
Megállapítások az asszociátumokról	94. -"-
Az NH ₂ -csoport vegyértékfrekvenciái és az (NH ₂ ...oldószer)-asszociáció közötti összefüggés	96. -"-

A ν CS-sáv hozzárendelése oldószeres vizsgálá- tok alapján	101. oldal
A B-, C-,D-sávok oldószerfüggéséről	107. -"-
Néhány összefoglaló megjegyzés a tioamidok, tiokarbamidok és tioszemikarbazidok infravö- rös szinképsávjainak oldószerfüggéséről	110. -"-
Az infravörös szinképek felvételi technikájá- ról	111. -"-
A disszertációban szereplő anyagok előállitá- sáról	112. -"-
ÖSSZEFOGLALÁS	113. -"-
IRODALOMJEGYZÉK	115. -"-

BEVEZETÉS

A Szegedi Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi-Vegytani Intézetében már évek óta foglalkoznak szulfenil-kloridok reakcióival. Előállították a p-toluolszulfenil-klorid tiokarbamidokkal és származékaival, valamint tioszemikarbazidokkal és származékaival adott reakciótermékeit is. Ezeknek az új típusú anyagoknak a szerkezetét csupán preparatív kémiai módszereket igénybevéve nem lehetett felderíteni, ezért fordultak hozzám, hogy a vegyületek infravörös szinképanalizise alapján a szerkezetmeghatározást végezzem el. A probléma megoldásához azonban először a tiokarbamidok és tioszemikarbazidok szinképsávjait kellett hozzárendelni; ehhez kevésnek bizonyult az alapmolekulák, sóik és a deuterált származékok spektrumának vizsgálata, s ezért kezdtem el az oldószer-effektusok tanulmányozását is. Az egyes részterületeken folytatott kutatások az illető témákban hasznosítható speciális eredményeken kívül az általános cél - a reakciótermékek felépítésének meghatározása - eléréséhez szolgáltatottak hasznos adatokat. Munkámban igyekeztem a kísérletileg talált eredményekből csupán annyi és olyan következtetést levonni, amennyi és amilyen az általam végzett vizsgálatok alapján megengedhető.

Doktori értekezésem elkészítésében nagy segítséget kaptam a Szegedi Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi-Vegytani

Intézetének tanszékvezetőjétől és munkatársaitól, akiknek megköszönöm a rendelkezésemre bocsájtott anyagokat és a szerkesztéssel kapcsolatos problémákról folytatott hasznos eszmecsereket. Köszönetet mondok az MTA Központi Kémiai Kutató Intézet igazgatóságának és személy szerint Dr. Ötvös László tudományos igazgatóhelyettesnek, hogy dolgozatom elkészítésének feltételeit biztosította. Megköszönöm Dr. Holly Sándor tudományos csoportvezetőnek, hogy mind kísérleti munkámat, mind disszertációm összeállítását állandó érdeklődéssel figyelte, tanácsaival, megjegyzéseivel segítette. A technikai segítségért Szabó Irént, Jakab Lászlónét és Schmidt Gábort illeti köszönet.

I. fejezet

A TIOAMIDOK ÉS ROKONVEGYÜLETEIK INFRAVÖRÖS ABSZORPCIÓS SZINKÉPEINEK VIZSGÁLATA

Irodalmi áttekintés

A tioamidok és a tiokarbamidok szinképeinek elemzésénél az egyik legnehezebb feladat a szén-kén vegyértékrezgési sáv megtalálása. Ez az elnyelés nem tekinthető karakterisztikus kötési frekvenciának; sokkal kevésbé tanulmányozott és a molekulát ért külső és belső változásokra sem hullámszámban, sem pedig intenzitásban nem reagál olyan jellemző módon, mint a karbonilcsoport ν_{CO} -elnyelése.

Tioketonoknál a ν_{CS} -sávot a jelentős tömegnövekedésnek megfelelően a ketoncsoport 1700 cm^{-1} körül jelentkező elnyelésénél $400\text{--}500$ hullámszámmal kisebb értéknél várhatnánk. Ennek ellenére a különféle vegyületek szinképének $1450\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ közötti tartományában lévő sávok közül tulajdonítottak az irodalomban egy - vegyületenként változó intenzitású és alakú - sávot a ν_{CS} -rezgésnek, többnyire azon megfontolás alapján, hogy melyik elnyelés hiányzik a megfelelő oxoanalógból. Az 1963-ig publikált különféle hozzárendelési elképzeléseket Colthup és munkatársainak [1] könyve foglalja össze, az 1969-ig megjelenteket pedig Andrieu és Mollier [2]

cikke tartalmazza. Ez utóbbi szerzők IR- és Raman-mérések alapján, alifás tioketonokat vizsgálva - az anyagok deutérált származékainak szinképét is felvéve - megállapították, hogy a $(C-\overset{S}{\underset{|}{C}}-C)$ -rendszeret tartalmazó vegyületek ν_{CS} -sávja az $1270-1240\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban jelentkező intenzív elnyelés.

Nem ilyen egyszerű a ν_{CS} -sáv megtalálása, ha a tioketoncsoporttal szomszédos atomok közül az egyik, vagy mindkettő nem szén, hanem például nitrogén. Olyannyira, hogy Jensen [3] szerint a tioamidokban "(C=S)-stretching vibration is not present". E megállapítás azon alapult, hogy a tio- és szelenoamidok spektruma 4000 cm^{-1} -től 800 cm^{-1} -ig csaknem teljesen azonos. Nem $\nu(C=S)$ -, hanem $\nu(C-S)$ -sávot kell keresni ezek szerint, amely $600-800$ hullámszám közt jelentkezhet. A tioamidok és rokonvegyületeik az egyes szerzők szerinti leglényegesebb csoportfrekvenciáit, a fejlődést is tükrözve, foglalja össze az 1. táblázat. Néhány korai sávhozrendeléstől (tiokarbamid, ν_{CS} : 1413 cm^{-1} [4]; szubsztituált tiokarbamidok, ν_{CS} : $1330-1130$ [5]; tioszemikarbazidok, ν_{CS} : $1390-1330\text{ cm}^{-1}$ [6]) eltekintve a különböző szerzők meggyeztek abban, hogy a tioamidok és rokonvegyületeik szinképeiben a (C=S)-csoportnak nincs karakterisztikus kötési frekvenciája, hanem az egész (N-C=S), illetve $(\overset{N}{\underset{N}{>}}C=S)$ -egységnek vannak jellegzetes csoportfrekvenciái, és az a sáv, amelynek létrehozásában a C=S)-vegyértékrezgés az egyéb komponensekhez képest a legnagyobb részvételi arányu, maximálisan

1. táblázat

Tioamidok és rokonvegyületeik jellegzetes csoportfrekvenciái

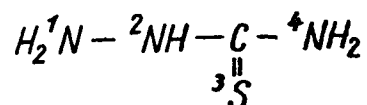
Szerző	Rao és Venkataraghavan [7,8]	Collard-Charon és Renson [9,10,11]
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	N-C=S I 1570-1395 ν _{CN} ; ν _a NCN	Amid II 1560-1500 ν _{CN} ; δ _{NH}
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	N-C=S II 1420-1260 ν _s NCN; ν _{CN} ; δ _{NH}	Amid III 1300-1220 ν _{CN}
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	N-C=S III 1140- 940 ν _{CS} ; δ _{NH} ; ν _{CN}	1110- 965 ν _{CS}
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	—	—
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	N-C=S IV 850- 680 ν _{CS} ; δ _{NH}	—

1. táblázat
(folytatása)

Szerző	Jensen és Nielsen [12]	Hallam és Jones [13]	Aitken, Duncan és McQuillen [14]
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	B 1600-1400 ν_a NCS	B 1600-1400 ν_a NCS; ν CN	ν_{16} 1476 ν_a NCN; β_s NH ₂
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	C 1400-1200 ν_s NCN; δ NH	C 1400-1200 ν CN; δ NH	ν_4 1418 ν_s NCN; β_a NH ₂ ; ν CS
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	D 1200-1000 ν_s NCS; δ NH	D 1200-1000 ν_s NCS; δ NH \approx ν CS	ν_5 1098 β_a NH ₂ ; ν_s NCN
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	F 700 δ NH	F 750- 600 δ NH	ν_6 736 ν CS; ν_s NCN; δ NCN
Sáv Tartomány/cm ⁻¹ Hozzárendelés	G 800- 600 ν CS	G 800- 600 δ NCS	ν_7 468 δ NCN; ν CS

1200 cm^{-1} -nél lehet. Ezekután az egyes hibridsávok helyének és a rezgéskomponenseknek a megállapítása, valamint egy $\nu(\text{C}=\text{S})$ -nek nevezhető sáv megkeresése volt a vizsgálatok célja. Rao és Venkataraghavan [7, 8] sok vegyületet megvizsgált és mindegyikben megtalálta az 1. táblázatban feltüntetett tartományokban lévő sávokat. Collard-Charon és Renson [9, 10, 11] az oxo-, tio- és szelenaanalógokat hasonlította össze 1700- és 900 cm^{-1} között. Jensen és Nielsen [12] nagyszámu vegyület 1700- és 400 cm^{-1} közötti szinképsávjait analizálta a szelenovegyületek, a deuterált származékok, az S-alkilezett anyagok és a fémkomplexek szinképeinek tanulmányozása alapján. Hallam és Jones [13] tio- és szelenovegyületek spektrumát vette fel. Az 1. táblázatban Aitken és munkatársainak [14] a tiokarbamid normál koordináta analízis alapján számolt frekvenciái és az erő-állandóknak a normál koordinátákhoz való százalékos hozzájárulásából kapott fő rezgéskomponensek láthatók. A 2. táblázat a disszertációban használt rezgésszimbólumok és vegyületnév-rövidítések magyarázatát adja meg.

A tioszemikarbazidok szinképéről



Tioszemikarbazid

2.táblázat

A disszertációban használt rezgésszimbólumok és a táblázatokban szereplő vegyületnév-rövidítések magyarázata

Kötéstípus	A rezgés neve	Jelölés	Példa
XY	vegyértékrezgés	ν_{XY}	ν_{SH}
	síkdeformációs rezgés	β_{XY}	$\beta_{=NH}$
	síkra merőleges deformációs rezgés	γ_{XY}	$\gamma_{=CH}$
XY ₂ (nem lineáris)	aszimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_a^{XY_2}$	$\nu_a^{NH_2}$
	szimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_s^{XY_2}$	$\nu_s^{NH_2}$
	szimmetrikus síkdeformációs rezgés (ollózó=scissoring)	$\beta_s^{XY_2}$	$\beta_s^{NH_2}$
	aszimmetrikus síkdeformációs rezgés (kaszáló=rocking)	$\beta_a^{XY_2}$	$\beta_a^{NH_2}$
	szimmetrikus merőleges deformációs rezgés (bólogató=wagging)	$\gamma_s^{XY_2}$	$\gamma_s^{NH_2}$
	aszimmetrikus merőleges deformációs rezgés (torziós=twisting)	$\gamma_a^{XY_2}$	$\gamma_a^{NH_2}$

2.táblázat
(folytatása)

Kötéstípus	A rezgés neve	Jelölés	Példa
XY ₂ (lineáris)	aszimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_a^{XY_2}$	ν_a^{NCN}
	szimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_s^{XY_2}$	ν_s^{NCS}
	deformációs rezgés	δ^{XY_2}	δ^{NCN}
XY ₃	aszimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_a^{XY_3}$	$\nu_a^{+NH_3}$
	szimmetrikus vegyértékrezgés	$\nu_s^{XY_3}$	$\nu_s^{+NH_3}$
	aszimmetrikus deformációs rezgés	$\delta_a^{XY_3}$	$\delta_a^{+NH_3}$
	szimmetrikus deformációs rezgés	$\delta_s^{XY_3}$	$\delta_s^{+NH_3}$
	aszimmetrikus deformációs rezgés (rocking=sepregető)	$\delta_r^{XY_3}$	$\delta_r^{+NH_3}$
	deformációs rezgés általában	δ	δ_{NH}

2. táblázat
(folytatása)

A vegyület neve	Jelölés
tioecetsavamid	TAA
tiokarbamid	TK
N-fenil-tiokarbamid	NfTK
N,N'-difenil-tiokarbamid	N,N'fTK
tioszemikarbazid	TSzK
1-fenil-tioszemikarbazid	1fTSzK
4-fenil-tioszemikarbazid	4fTSzK
S-metil-tioszemikarbazid	SMeTSzK
S-(p-toliltio)-izotiokarbamid- -monohidroklorid	Si-TK
N-fenil-S-(p-toliltio)-izotio- karbamid-monohidroklorid	Si-NfTK
N,N'-difenil-S-(p-toliltio)-izo- tiokarbamid-monohidroklorid	Si-N,N'fTK
S-(p-toliltio)-izotioszemikar- bazid-monohidroklorid	Si-TSzK
1-fenil-S-(p-toliltio)-izotio- szemikarbazid-monohidroklorid	Si-1fTSzK

Csupán néhány dolgozat jelent meg eddig a tioszemikarbazidok infravörös szinképvizsgálatáról. Rao és munkatársai [6] 4-szubsztituált vegyületeket vizsgáltak. Collard-Charon és Renson [10] tio- és szelenoszemikarbazidokkal foglalkozott. Mivel azonban az említett szerzők sem a deuterált vegyületek spektrumát nem vizsgálták, sem pedig számításokat nem végeztek, asszignációik néhány kivételtől eltekintve helytelenek. Mashima [15] a tioszemikarbazid, az l-formil- és l-acetil-tioszemikarbazid szinképsávjainak az egyes rezgésmódokhoz való rendelését végezte el a deuterált vegyületekkel való összehasonlítás alapján. Wiles és Suprunchuk [16] tioszemikarbazidok ν_{NH_2} -, ν_{NH} - és $\beta_{\text{S}}\text{NH}_2$ -sávjait asszignálta. Volka és Holzbecher [19] elkészítette a tioszemikarbazid normál koordináta analízisét; az általuk végzett számítások azonban annyira közelítő jellegűek voltak, hogy a nyert frekvenciaadatok nem használhatók fel a sávhozrendelésben.

Jensen és Nielsen [12] a tioamidok és a tiokarbamidok sávjainak részletes elemzését adja. Tioszemikarbazidokra nézve csak néhány megállapítást tesznek, ígérve, hogy egy későbbi dolgozatban ezzel a vegyületcsaláddal is bővebben foglalkoznak majd, azonban eddig csupán egy, a tioszemikarbazid származékok előállításával foglalkozó tanulmányt [17] közöltek.

Jensen és Nielsen [12] szerint minden tioamid és tiokarbamid szinképében van négy sáv, amelyek a $(-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \text{N} \end{smallmatrix})$ -csoport-

ra jellemző, erősen csatolt rezgésektől származó hibridsávok, a többi elnyelés közül helyük, alakjuk, deuterálásra, S-al-kilezésre, fémkomplexbe-vitelre történő megváltozásuk alapján kiválaszthatók, szerkezetkutatásnál diagnosztikai értékek (lásd 1.táblázat). Ezeket az elnyeléseket "B, C, D, G" elnevezéssel látták el. Két további sáv ("A, E") csak a primer aminocsoportot tartalmazó vegyületek szinképében van, egy pedig ("F") csak a terciér nitrogénnel rendelkező anyagoknak nincsen.

Mivel az említett sávok a tioszemikarbamidok szinképében is megtalálhatók, megtartottam a Jensen és Nielsen [12]-féle sávelnevezéseket, bár néhány esetben a betűk mögötti tartalom a jelen disszertációban más, ami világosan kitűnik az eddigi kutatásokat és a saját eredményeket összefoglaló 3.táblázatból.

3. táblázat

A tioszemikarbazid szinképsávjainak az egyes rezgésmódokhoz való rendelése

D.M.Wiles és T.Suprunchuk [16],		E.Lieber, C.N.R.Rao és munkatársaik [6],	
A sáv helye/cm ⁻¹	Sávtypus	A sáv helye/cm ⁻¹	Sávtypus
3370	$\nu_a^{4\text{NH}_2}$		
3260	-		
3170	$\nu_{\text{NH}}; \nu_s^{4\text{NH}_2}$		
1645	$\beta_s^{1\text{NH}_2}$	1642	$\beta_s^{\text{NH}_2}$
1620	$\beta_s^{4\text{NH}_2}$	1619	$\beta_s^{\text{NH}_2}$
		1524	ν_a^{NCS}
		1362	ν_{CS}
		1280	$\gamma_s^{\text{NH}_2}$
		1155	-
		996	$\beta_a^{\text{NH}_2}$
		800	$\gamma_a^{\text{NH}_2}$

3. táblázat
(folytatása)

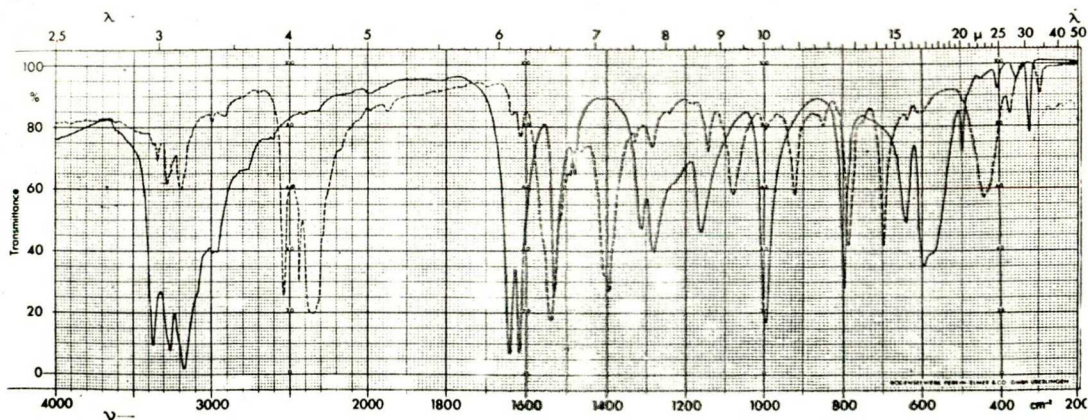
M. Mashima [15],		a disszertáció eredményei alapján.	
A sáv helye/cm ⁻¹	Sáv típus	A sáv helye [†] /cm ⁻¹	Sáv típus
3370	$\nu_a \text{NH}_2$	3375	$\nu_a^4 \text{NH}_2$
3270	νNH_2	3270	$\nu_s^4 \text{NH}_2$
3190 } 2980 }	$\nu_s \text{NH}_2$ νNH	3180 3100	$\nu_a^1 \text{NH}_2$ νNH $\nu_s^1 \text{NH}_2$
1648 } 1626 }	$\beta_s \text{NH}_2$	1648 1622	A $\beta_s^1 \text{NH}_2$ A $\beta_s^4 \text{NH}_2$
1536 } 1491 } 1391 }	Amid II; νCN	1537 } 1498 }	B $\nu_a^2 \text{NC}^4 \text{N}; \delta \text{NH}$
1322 } 1287 }	Amid III	1319 } 1288 }	C $\nu_s^2 \text{NC}^4 \text{N};$ $\gamma_s \text{NH}_2$
1164	$\beta_a \text{NH}_2$	1168	D $\gamma_s \text{NH}_2; \beta_a \text{NH}_2$
1001	$\delta^1 \text{NH}_2$	998	E $\beta_a \text{NH}_2; \gamma_s \text{NH}_2$
803	νCS	800	F νCS
		652 } 605 }	G $\gamma_a \text{NH}_2$

[†] A hullámszámok a KBr-al, illetve KJ-al készített pasztillákról felvett szinképek kalibrált adatai.

A tioszemikarbazid szinképsávjainak részletes elemzése

A-sáv

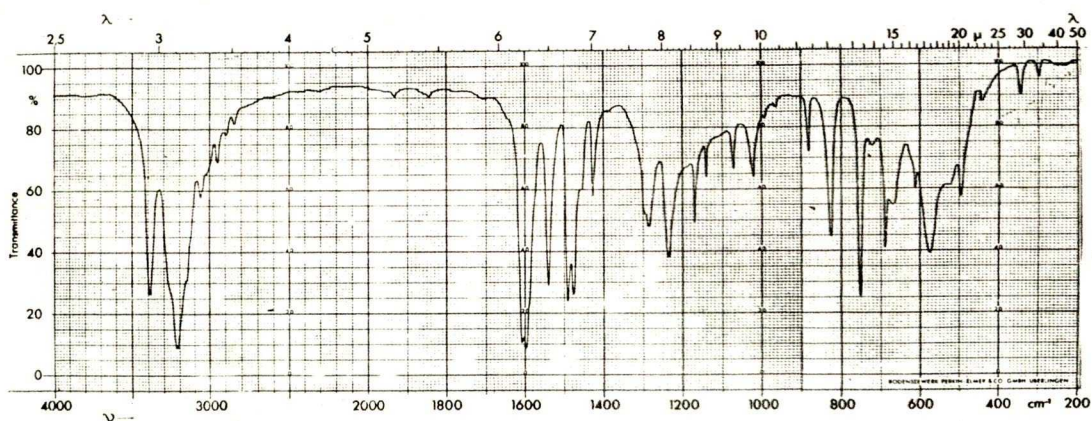
Minden primer aminocsoportot tartalmazó tioamid, tio-karbamid és tioszemikarbazid szinképének 1650-1600 cm^{-1} -es tartományban van egy erős elnyelés; ez az A-sáv, amely csaknem "tisztá" $\beta_s\text{NH}_2$ -elnyelés. A tioszemikarbazidnak (1.ábra) - lévén két NH_2 -csoportja - két A-sávja van. Ezek közül Collard-Charon és Renson [10], de Jensen és Nielsen [12] is, a nagyobb hullámszámot (1648 cm^{-1}) tulajdonítja a $^4\text{NH}_2$ -csoportnak. Campbell és Grzeskowiak [18] mindkét elnyelést ($\beta_s\text{NH}_2$ +Amid II)-sávként tárgyalja. Volka és Holzbecher [19] a normál koordináta analizissel számított $1656,4 \text{ cm}^{-1}$ -es sávot $\nu(\text{C-N})$ -rezgéshez rendelte. Mashima [15] a két elnyelést $\beta_s\text{NH}_2$ -sávokként értelmezte.



A tioszemikarbazid és deuterált származékának szinképe

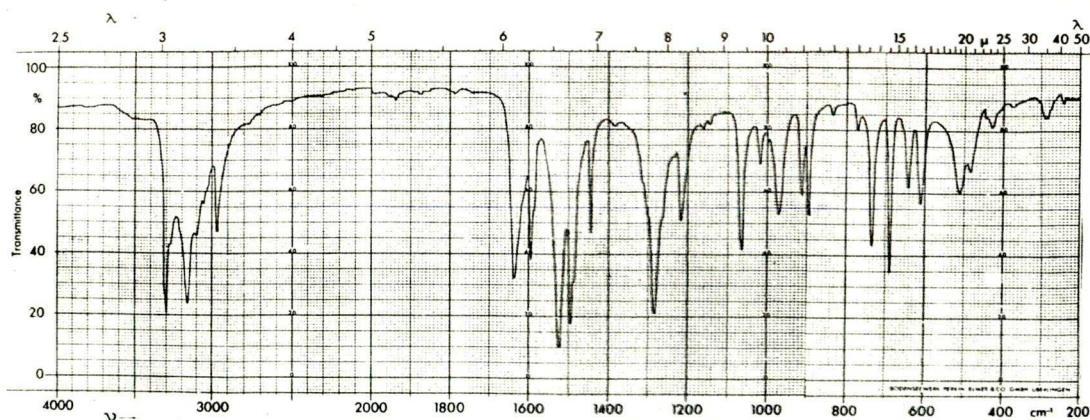
1.ábra

Az 1. ábrán látható - szaggatott vonallal kihuzva - a deuterált tioszemikarbazid szinképe is. A két A-sáv eltűnt a spektrumból - ez bizonyítja, hogy NH-rezgésekhez rendelhetők. Az l-fenil-tioszemikarbazid szinképében (2. ábra) az 1617- és 1606 cm^{-1} -nél látható sávpár - a felhasadás esetleg a fenilcsoport vázvegyérték - és az aminocsoport síkdeformációs rezgésének csatolódásából ered - tartozik a $\beta_s^4 \text{NH}_2$ -rezgéshez.



Az l-fenil-tioszemikarbazid szinképe

2. ábra



A 4-fenil-tioszemikarbazid szinképe

3. ábra

A 4-fenil-tioszemikarbamid (3. ábra) 1644 cm^{-1} -es elnyelése $\beta_s^1\text{NH}_2$ -sáv. Ebből következik, hogy az alapvegyületben az 1648 cm^{-1} -es sáv $\beta_s^1\text{NH}_2$ -rezgés, az 1622 cm^{-1} -nél lévő pedig $\beta_s^4\text{NH}_2$ -rezgés eredménye. Hasonló következtetésre jutott Wiles és Suprunchuk [16] is. Az A-sávok $\beta_s\text{NH}_2$ -rezgésként való értelmezését az oldószerhatással kapcsolatos vizsgálataink is megerősítik (lásd IV. fejezet).

B-sáv

A tioamidok és rokonvegyületeik szinképében az 1600 - 1400 cm^{-1} között látható, többnyire széles, változó intenzitású sávot "B"-vel jelölték [12]. Az elnyelés eredetét illetően az említett Jensen, Nielsen dolgozatban [12] két egymásnak ellentmondó állítás szerepel:

1. "We consider the B bands in the spectra of thio- and selenoureas to originate chiefly from the antisymmetric N-C-N stretching motion..."

2. "The changes of the spectrum of thiourea on S-protonation, S-methylation and complex formation lend support to the view that the B band has its origin mainly in the $\nu_a\text{N-C=S}$ vibration."

A bevezetőben Collard-Charonnal és Rensonnal [9, 10, 11] szemben, akik a tioamidok, tiokarbamidok és a tioszemikarbamidok 1600 - 1200 cm^{-1} közötti két elnyelését Amid II-, illetve Amid III-sávként értelmezték kifejtik, hogy az (N-C=X)-csoport (X = O, S, Se) aszimmetrikus vegyértékrezgése

amidoknál ν_{CO} -rezgésnek felel meg, amely Amid I-sávként jelentkezik, tio- és szelenoamidoknál viszont ugyanez a rezgés főként $\nu(C-N)$ -karakterű, és így nem Amid II - amely ($\delta_{NH_2} \nu_{CN}$) - hanem, ha ragaszkodunk az "Amid" elnevezésekhez - Amid III. Megállapításaikból és a többi szerző (3. táblázat) vizsgálataiból kiderül, hogy a B-sáv valamilyen δ_{NH_2} - vagy $\beta_s NH_2$ -rezgéssel csatolt $\nu(C-N)$ -rezgés eredménye.

Tioszemikarbazidoknál a B-sávot, illetve az ennek megfelelő helyen lévő elnyelést Lieber és munkatársai [6] az (N-C=S)-csoporthoz rendelték.

Az (N-C=S)-csoporthoz való rendelés nem fogadható el, hiszen a tiokarbamid szinképében 1473 cm^{-1} -nél látható ez a sáv, a szelenokarbamidéban pedig 1488 cm^{-1} -nél [12]. A többi tiokarbamid származéknál és a tioszemikarbazidoknál is [10] a szelén analóg sávja csupán néhány hullámszámnyit tolódik el, de hol nagyobb, hol kisebb értékek felé. Ha a B-sáv kialakításában az (N-C=S)-lánc venne részt, szelén helyettesítés hatására, a tömegnövekedésnek megfelelően, a sávnak a kisebb hullámszámok felé kellene vándorolnia.

Mashima [15] a tioszemikarbazid 1536 - és 1491 cm^{-1} -nél látható sávjait Amid II- és ν_{CN} -sávokként magyarázta.

A tioszemikarbazid 1537 cm^{-1} - és 1489 cm^{-1} -nél lévő sávjai helyett a deuterovegyület szinképében 1547 cm^{-1} -nél jelentkezik egy több oldalsávval rendelkező elnyelés. Ez a tény arra mutat, hogy a B-sávok létrehozásában elsősorban

(C-N)-vegyértékrezgések vesznek részt.

Sem az egyes származékok szinképsávjainak összehasonlítása, sem az oldószerreffektus vizsgálata nem ad lehetőséget arra, hogy a sávok eredetét pontosabban meghatározzuk. (Értve ezalatt (C-⁴N)-, (C-²N)-, (²N-C-⁴N)-, (¹N-²N-C)-molekularészhez való rendelésüket.) Ennek ellenére megoldható a probléma, ha figyelembe vesszük a Duncan és munkatársainak [14] dolgozatában lévő eredményeket, valamint a röntgendiffrakciós adatok alapján számolt kötéstávolságokat [20].

"Egy molekula rezgéseinek leírásában talán a legértékesebb módszer - írják Duncan és munkatársai [14] - ha a potenciális energiának az egyes normál koordináták közötti eloszlását számítjuk ki. Ez megadja az egyes erőállandóknak a normál koordinátákhoz való százalékos hozzájárulását."

Szerintük tiokarbamidnál a B-sávnak megfelelő ν_{16} -frekvencia (1.táblázat) 61,7 %-ban $\nu_a \text{NCN-}$, 21,8 %-ban $\beta_s \text{NH}_2-$, 9 %-ban $\gamma_a \text{SCN}_2-$ és 7,5 %-ban $\gamma_a \text{NH}_2$ -rezgés eredménye.

4.táblázat

A tioszemikarbazid kötéstávolságai röntgendiffrakciós adatok alapján

Atomcsoport	Kötéstávolság/Å
C-S	1,707
C- ⁴ N	1,316
C- ² N	1,326
² N- ³ N	1,411

A 4. táblázat az Andreetti és munkatársai [20] által kapott értékeket tartalmazza. A (C-N) -"egyes kötés"- hossza: 1,47 Å, (C=N)-"kettős kötés"-re pedig 1,28 Å-t adnak meg általában [20]. Ezeket az értékeket a 4. táblázatban találtakkal összehasonlítva látható, hogy a tioszemikarbamidban inkább kettős kötés jellegű szén-nitrogén kötések vannak, a (C-⁴N) és (C-²N) távolság pedig mindössze 0,01 Å-el különbözik.

Igy, mivel a tiokarbamid B-sávja legnagyobb részben a ν_a NCN-rezgéstől ered, és a tioszemikarbamid két egyenlő hosszúságú (C-N)-kötése - a tiokarbamidhoz hasonlóan - nagy százalékban kettős kötés jellegű, megállapítható, hogy a tioszemikarbamid 1537 cm⁻¹- és 1489 cm⁻¹-nél látható B-sávjait létrehozó rezgés fő komponense az (²N-C-⁴N)-csoport aszimmetrikus vegyértékrezgése, amely elsősorban ν NH-rezgésekkel csatolódik.

C-sáv

1400-1200 hullámszám között a tioamidok és a tiokarbamidok szinképében egy általában közepes erősségű sáv található [12], amelyet többnyire (C-N)-, illetve (N-C-N)-csoport vegyértékrezgésének tulajdonítanak. A tioszemikarbamid származékok spektrumában is észlelhető elnyelés az említett tartományban.

Ez a sáv azonban, ha szabad így fogalmazni, még inkább hibridsáv, mint a B, hiszen a deuterotioszemikarbamid C'-

-sávjai 1412- és 1400 cm^{-1} -nél vannak, szemben a hidrogénvegyület 1300 cm^{-1} -nél lévő dublettjével (3. és 6. táblázat). Ez a nagy hullámszámkülönbség és az oldószeres vizsgálatok is (lásd IV. fejezet) arra mutatnak, hogy a sávot előidéző rezgés összetevői, a (C-N)-vegyértékrezgésen kívül, NH-deformációs rezgések. Az elnyelés helye és intenzitása vegyületről-vegyületre más, különböző oldószerekben mért hullámszáma nem mutat semmiféle szabályos paraméterfüggést, ezeket a jelenségeket a rezgéskomponensek arányának anyagonkénti változása magyarázhatja.

A C-sávot tioszemikarbazidoknál $\nu_s^2\text{NC}^4\text{N}$ -, δ_{NH} - és $\nu_s^1\text{NH}_2$ -rezgések eredményének tekinthetjük.

D-sáv

Az 1. és a 3. táblázat mutatja, hogy a tiobázisok színképében az 1200-1000 cm^{-1} között lévő sávot illetően erősen megoszlanak a vélemények. Könnyebb eldönteni, hogy mihez nem rendelhető, mintsem azt, hogy minek tulajdonítható ez az elnyelés.

Rao [7, 8], de Hallam és Jones [13] is ebben a tartományban véli megtalálni azt a sávot, amely a fő rezgéskomponensként ν_{CS} -t tartalmazó rezgés eredménye.

A tioszemikarbazid és a tiokarbamidok D-sávjai szelencsere hatására alig néhány hullámszámmal tolódnak el [10, 12], így nem rendelhetők sem a tioketoncsoporthoz, sem az (N-C-S)-láncához. Deutériumcsere eredményeképp a tioszemikarbazid

1168 cm^{-1} -nél lévő elnyelése eltolódik, feltehetően 925 cm^{-1} -re (6.táblázat). Ennek alapján a sáv az NH_2 -csoportok deformációs frekvenciáiként értelmezhető (3.táblázat).

E-sáv

Hozzárendelése nem okoz annyi nehézséget, mint a C- vagy a D-sávé; egyértelműen primer aminocsoportokhoz tartozik. Ezt az igazolja, hogy deuterálás hatására a tioszemikarbazidok 1000 cm^{-1} körüli sávja eltolódik; azoknak az anyagoknak a spektrumában pedig, amelyekben nincs NH_2 -csoport, E-sáv nem látható (pl. 1-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid 18.ábra). Az E-sáv mind 1-, mind 4-szubsztituált tioszemikarbazidok szinképében megtalálható (5.táblázat), így Mashimával [15] ellentétben - aki csupán 1-helyettesített vegyületeket vizsgált és a tioszemikarbazid 1001 cm^{-1} -nél lévő sávját $\delta^1\text{NH}_2$ -rezgésnek értelmezte (3.táblázat) - arra a következtetésre jutottam, hogy az E-sáv kialakításában a tioszemikarbazidnál mind az $^1\text{NH}_2$ -, mind a $^4\text{NH}_2$ -csoport deformációs rezgései részt vesznek. Bár a sáv az 1-szubsztituált származékok szinképében gyengébb (pl. 1-fenil-tioszemikarbazid (2.ábra)), jellegzetes alakja miatt egyéb elnyelésektől megkülönböztethető.

Hogy a D- és E-sáv közül melyik lehet a $\beta_a\text{NH}_2$ -, melyik pedig a $\gamma_s\text{NH}_2$ -sáv, csupán a különbözőképpen helyettesített származékok és a deuterált vegyületek szinképeinek vizsgálata alapján nem dönthető el, ezért szerepel a táblázatban mind a kaszáló, mind a bólogató rezgésmódhoz való rendelés.

5. táblázat

Tioszemikarbazid és származékainak jellemző infravörös szin-
képsávjai

Sávtypus	A sáv helye/cm ⁻¹		
	TSzK	1fTSzK	4fTSzK
$\nu_a^4 \text{NH}_2$	3375	3395	
$\nu_s^4 \text{NH}_2$	3270	3280/v	
ν_{NH}		3230	3280/v
$\nu_a^1 \text{NH}_2$	3180		3310
ν_{NH}	3100/v	3160/v	3110/v
$\nu_s^1 \text{NH}_2$			3170
A	1648 1622	(1617) ⁺ (1606)	1644
B	1537 1489	(1500) ⁺ (1484)	1534
C	1319 1288	1293	1290
D	1168	(1242)	(1082)
E	998	1027	975
F	800	828	776
G	652 605	680 582	650 615 518

v: váll

+: A felhasadást esetleg az aromás vázvegyértékrezgésekkel való csatolódás okozza.

F- és G-sáv

A tioamidok és a tiokarbamidok szinképében 900- és 500 cm^{-1} között általában két vagy három jellemző sáv van (1. 3. 5. táblázat). Jensen és Nielsen [12] két sávot tart karakterisztikusnak, amelyek közül szerintük az F = $\nu_{\text{a}} \text{NH}_2$, illetve ν_{NH} 700 cm^{-1} körül, a G = ν_{CS} 800-600 hullámszám közt található. Ezek szerint a ν_{CS} -sáv a ν_{NH} -sávnál hol nagyobb, hol kisebb hullámszámu lenne. Ezzel szemben, kivétel nélkül minden tiokarbamid származék szinképében a nagyobb hullámszámu sávot jelölik F-el. Így például a tiokarbamid 629 cm^{-1} -es elnyelését tartják G-sávnak és a 727 cm^{-1} -nél lévőt pedig F-nek, vagyis $\nu_{\text{a}} \text{NH}_2$ -sávnak [12].

Hallam és Jones [13] a G-sávot az (N-C-S)-lánc deformációs rezgéséhez rendeli. Duncan [14] a tiokarbamid 736 cm^{-1} -es sávját tartja annak a sávnak, amely a potenciális energia eloszlásából adódóan leginkább ν_{CS} -nek nevezhető (1. táblázat).

A tioszemikarbazid szinképében 800-, 652- és 605 cm^{-1} -nél van három sáv. Ezek közül a két kisebb hullámszámu szélesebb, deuterálás hatására mintegy 200 cm^{-1} -el eltolódik, így kétségtelenül $\nu_{\text{a}} \text{NH}_2$ -sáv.

Mivel Mashima [15] csupán 700 cm^{-1} -ig vette fel anyagának szinképét, az említett két sávval nem foglalkozhatott, viszont a 800 cm^{-1} -nél látható elnyelést a tioketocsoport vegyértékrezgési sávjaként értelmezte, helyesen. A hozzárendelést azzal indokolja, hogy Suzuki [22, 23] normál

koordináta analízis segítségével különböző tioamidok ν_{CS} -sávjára 800 cm^{-1} körüli értéket számolt. Ezt a csupán indirekt bizonyítékot szeretné alátámasztani a deuterált tioszemikarbazidok spektrumának tanulmányozásával. Megállapítja, hogy ezeknél a vegyületeknél az eredeti ν_{CS} -sáv a ν_{CS} - és β_{aND_2} -rezgések csatolódása folytán felhasad, tehát a deuterovegyületek szinképében a $950\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ -es tartományban látható sávok közül kettő a $(\nu_{CS} + \beta_{aND_2})$ csatolt rezgésekhez rendelhető. Ily módon a deuterotioszemikarbazid szinképének 925-- és 703 cm^{-1} -nél lévő sávpárja lenne az említett csatolt rezgés eredménye.

Oldószeres vizsgálatok segítségével sikerült a Mashima [15] által csupán analógia alapján hozzárendelt 800 cm^{-1} -es sávról bebizonyítani, hogy tényleg ν_{CS} -elnyelés. Hasonló módon - az egyes oldószerek frekvenciabefolyásoló hatásának megfigyelésével - lehetett az 1-fenil-tioszemikarbazid 828 cm^{-1} -es, valamint a 4-fenil-tioszemikarbazid 776 cm^{-1} -es sávját ν_{CS} -sávként értelmezni. Részletesebben erről az Oldószerhatások vizsgálata-című fejezetben lesz szó.

A G-sávok különben nemcsak deuterálásra és oldószerekre való érzékenységük, hanem alakjuk alapján is jól megkülönböztethetők az F-elnyelésektől. Mind a tioszemikarbazid, mind az 1- és a 4-fenil-tioszemikarbazid szinképében (1. 2. 3. ábra) a 650 cm^{-1} és 600 cm^{-1} körül jelentkező középerős, széles sávok rendelhetők az NH-deformációs rezgésekhez.

Az itt leírtak és a 3., valamint az 5. táblázat adatai

alapján megállapítható, hogy a tioszemikarbazidok szinképében mindig az F-sáv - amelyet a tioketoncsoport vegyértékrezgési sávjaként kell értelmeznünk - a nagyobb hullámszámu, szemben a G-sávval, vagyis a $\nu_a \text{NH}_2$ -elnyeléssel.

A deuterotioszemikarbazid szinképéről

A deuterovegyületek szinképeinek vizsgálata sokat segít a sávhozzárendelésben, bár maguknak a deuterált anyagoknak a szinképsávjait sem könnyű analizálni.

Hashimoto és Arakawa [21] S-alkil-tiourónium sókat vizsgált. Megállapították, hogy a deuterált anyagok szinképében a sókra jellemző két sáv az eredeti 1675-1635-, 1455-1420 cm^{-1} -es intervallumok helyett 1590-1565- és 1400-1390 cm^{-1} között található.

A deuterált tioszemikarbazid származékok szinképét a kiindulási anyagok sávjaival összevetve (l. 16. 17. ábra) látható, hogy ennél a vegyületcsaládnál is hasonló a helyzet. Minden általunk vizsgált deuterált tioszemikarbazidnak 1600- és 1350 hullámszám között van két intenzív sávja. A tioszemikarbazid két A-, két B- és két C-sávja helyett például, a deuterovegyületben két sáv (B', C'; 6. táblázat) látható (l. ábra szaggatott vonal), az egyik 1547 cm^{-1} -, a másik 1400 cm^{-1} -nél. (Ez utóbbin 1412 cm^{-1} -nél egy váll található.) A B- és C-sáv nyilvánvaló NH-részesedésére utal, hogy helyettük új elnyelések jelennek meg a spektrumban. A B'-sáv (1547 cm^{-1}) valószínűleg: $\nu_a {}^2\text{NC}^4\text{N}$; a C'-elnyelés

(1412-1400 cm^{-1}) kialakításában pedig a $\nu_s^2\text{NC}^4\text{N}$ -mellett $\sigma^1\text{ND}$ - és βND_2 -rezgések is részt vehetnek. (Ez a hozzárendelés a tiokarbamid analóg sávjainak viselkedése alapján [14] lehetséges.)

Meg kell jegyezni azonban, hogy vegyületről-vegyületre más a helyzet, olyannyira, hogy például a tioszemikarbazid-monohidroklorid deuterált vegyületének spektrumában (16. ábra szaggatott vonal) az 1200 cm^{-1} körül lévő sávok biztonsággal $\sigma^1\text{ND}_3$ - és $\beta_s^4\text{ND}_2$ -rezgésekhez rendelhetők, így a B' (1485 cm^{-1})- és C' (1348-1332 cm^{-1}) elnyelések, amelyek csupán néhány tíz cm^{-1} -el találhatók "lejjebb", mint a B és C - nyilvánvalóan $\nu^2\text{NC}^4\text{N}$ -sávok.

A deuterált tioszemikarbazid szinképsávjainak Mashima [15]-által, valamint a saját vizsgálatok segítségével nyert hozzárendeléseit a 6. táblázat foglalja össze.

Véleményem szerint a tioszemikarbazidok deuterált vegyületeinek szinképvizsgálataánál - néhány sáv kivételével - nem lehet a hidrogén-bázis sávjainak a deutérium helyettesítés okozta eltolódásáról beszélni. Ezeknek az anyagoknak a legtöbb elnyelése ugyanis igen sok komponensből álló rezgés eredményeképpen jön létre; a nehéz atomok bevitelével pedig az eredeti csatolódások teljesen megváltoznak - új rezgéskép alakul ki, új sávokkal. A közel "szabályszerű eltolódást" mutató sávok, például a tioszemikarbazidnál az NH-vegyértékrezgési frekvenciák és néhány NH-deformációs elnyelés (1648-, 1168-, 998 cm^{-1}). Így a deuterotioszemi-

6. táblázat

A deuterotioszemikarbamid szinképsávjainak az egyes rezgés-
módokhoz való rendelése

M. Mashima [15],		A disszertáció eredményei alapján.		
A sáv helye/cm ⁻¹	Sáv típus	A sáv helye/cm ⁻¹	Sáv típus	
2560	$\nu_a^{ND_2}$	2543	$\nu_a^{4ND_2}$	
2470	ν_{ND_2}	2447	$\nu_s^{4ND_2}$	
2400 } 2330 }	$\nu_s^{ND_2}$ ν_{ND}	2360 2320	$\nu_a^{1ND_2}$ ν_{ND} $\nu_s^{1ND_2}$	
1550 } 1418 } 1407 }	Amid II'; ν_{CN}	1547	B'	$\nu_a^{2NC^4N}$
		1412 } 1400 }	C'	$\nu_s^{2NC^4N}; \beta_s^{ND_2}$
1150	$\beta_s^{ND_2}$	1146	1A_D	$\beta_s^{1ND_2}$
1086	Amid III'	1084	4A_D	$\beta_s^{4ND_2}$
928	$(\nu_{CS} + \beta_a^{ND_2})$	925		$\gamma_s^{ND_2}; \beta_a^{ND_2}$
792	δ^{1ND_2}	790	F'	ν_{CS}
700	$(\nu_{CS} + \beta_a^{ND_2})$	703		$\beta_a^{ND_2}; \gamma_s^{ND_2}$
		451		$\gamma_a^{ND_2}$

karbazid 1146- és 1084 cm^{-1} -es elnyeléseinek $\beta_s\text{ND}_2$ -sávokként ($^1\text{A}_D$, $^4\text{A}_D$) való magyarázata (6. táblázat) ésszerűnek és indokoltnak tűnik, hiszen a frekvenciahányadosok (1648/1146 = 1,43; 1622/1084 = 1,49) közel $\sqrt{2}$ -vel (a tömegnövekedésnek megfelelő frekvenciacsökkenési faktor közelítő értékével) egyenlőek. Hasonló módon indokoltabb a 703 cm^{-1} -nél lévő sávot $\gamma_s\text{ND}_2$ - vagy $\beta_a\text{ND}_2$ - elnyelésként értelmezni - hiszen 998/703 = 1,41 - mintsem azt állítani [15], hogy a tioszemikarbazid 998 cm^{-1} -nél lévő $\beta_a\text{NH}_2$ -sávja a deutero-vegyület szinképében 790 cm^{-1} -re tolódik, mivel így a frekvenciaarány csupán 998/790 = 1,26-nak adódna. A 925 cm^{-1} -nél lévő elnyelést sajnos nem sikerült egyértelműen le származtatni a hidrogénvegyület egyik sávjából sem, de a sáv feltehetően $\beta_a\text{ND}_2$ -rezgés eredménye.

A deuterotioszemikarbazid szinképében (1. ábra) a 790 cm^{-1} -nél látható sávot ezek után - Mashimával [15] ellentétben - a tioketoncsoport-hoz rendeltem. A deuterálás hatására bekövetkező, csupán 10 cm^{-1} -nyi eltolódás is azt az oldószerhatás vizsgálatokból adódó ténytet igazolja, hogy a tioszemikarbazidban a νCS -rezgés nem NH-deformációs rezgésekkel, hanem (C-N)-, (C-C)- és (C-H)-rezgésekkel csatolódik.

Az eddigiekben leírt elemzés korántsem oldotta meg a tioszemikarbazid sávhozzárendelésének összes problémáját,

de a felhasznált módszerekkel továbblépni már nem lehet.

Talán nem is az a leglényegesebb, hogy egy bonyolult szerkezetű molekula szinképsávjait egészen pontosan az egyes rezgésmódokhoz rendeljük, hiszen legtöbbször, mint a tioszemikarbazid esetében is, több rezgéskomponensből kialakuló hibridsávokról van szó. Adott esetben ennél fontosabb lehet annak ismerete, hogyan változnak a sávok deuteralás és egyéb izotópcseré, sóképzés, fázisváltozás hatására.

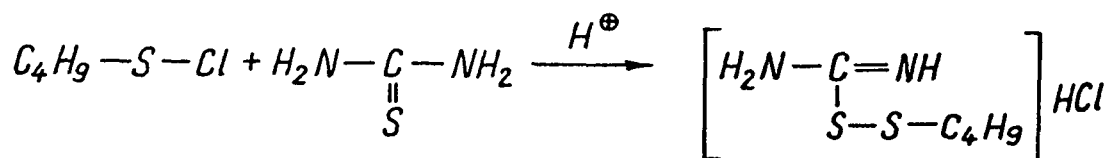
Az I.fejezetben leirt vizsgálatok célja nem a tioszemikarbazid spektrumának teljes analizise volt, hanem csupán a szerkezetvizsgálati problémák megoldásához feltétlenül szükséges spektrum-szerkezet összefüggések felderítése. Ebből a szempontból a legfontosabb eredménynek a B-, az F- és a G-sáv eredetének tisztázását tartom.

II. fejezet

TIOKARBAMID ÉS SZÁRMAZÉKAI, TIOSZEMIKARBAZID ÉS SZÁRMAZÉKAI p-TOLUOLSZULFENIL-KLORIDDAL ADOTT REAKCIÓTERMÉKEINEK SZER- KEZETE

Az S-tio-izotiokarbamidok előállításáról

Kopilova és Freidlina [24] 1964-ben tiokarbamidnak n-butánszulfenil-kloriddal való reakcióját vizsgálta. Nekik sikerült először a reakció termékeként nyert "S-(alkil-tio)-izotiokarbamid"-tipusu vegyületeket (1.képlet) előállítaniuk:



S-(butil-tio)-izotio-
karbamid-monohidroklorid

1.képlet

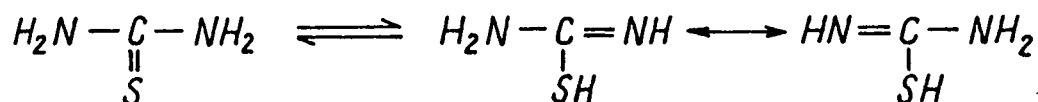
Az anyagokat pikrát-formában izolálták, szerkezetvizsgálatot nem végeztek, csupán az elemanalízis eredményeire támaszkodtak. Field és Buckman [25] 1968-ban benzolszulfenil-kloridot használva megismételte a reakciót. A nyert "imido-karbamoildiszulfidot" p-toluol-szulfonátként izolálták, a-

melyet azután difenil-diszulfiddá sikerült hidrolizálniuk. Ennek a ténynek és termogravimetriás méréseiknek alapján döntöttek a diszulfid-szerkezet mellett.

Sirakawa és munkatársai [26] alkil- vagy ariltiol és tiokarbamid elegyét hidrogén-peroxid sósavas-etanolos oldattal kezelték, ily módon állítva elő a szóban forgó vegyület-típus képviselőit. W. Walter [27] különböző tioamidokat metánszulfenil-kloriddal reagáltatva "iminometildiszulfidokat" nyert.

A SzOTE Gyógyszerészi-Vegyteni Intézetében megpróbálták a Kopilova és Freidlina [24] által felfedezett diszulfid-típusu vegyületeket fenil-tiokarbamidokból és tioszemikarbazidokból előállítani [28].

Mivel a tiokarbamid etil-(klór-formiát)-tal vagy trifenil-klór-metánnal reagálva nitrogénnel helyettesített származékot ad [29], felmerült a gyanu, hogy esetleg N-szubsztituált vegyületek is keletkezhetnek a szulfenilezési reakcióban. Ez a feltételezés egyébként ellentétes azzal az irodalomban (pl.: [29]) általánosan elfogadott nézettel, amely szerint a tiokarbamid, oldatban legalább is, nagyrészt tiolformában van jelen (2.képlet), aminek az elfogadása a diszulfidképződéssel járó reakciót magától értetődővé tenné, mivel így valószínű, hogy a kénatomról történik a protonleszakadás.



2.képlet

A tion-tiol tautomériáról

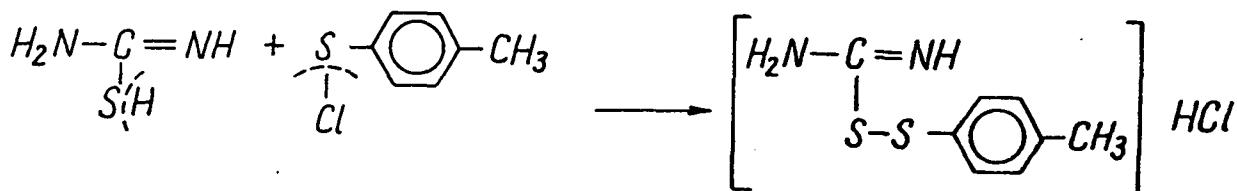
A tiokarbamid tiolformájának feltételése egyrészt a protonhelyettesítéssel járó reakciók lefutásának magyarázatából, másrészt néhány tioamid szinképsávjainak rossz asszignációjából [12, 30, 31] adódott.

Tiopikolinsav-, tionikotinsav- és tiobenzoésavamid infravörös spektrumának vizsgálata alapján W.Walter [32] azt a következtetést vonta le, hogy tioamidokban csak akkor alakulhat ki tiolcsoport, ha a protont egy külső protonáló ágens szolgáltatja. A szerző [32] méréseit széntetrakloridban és vizes deutériumoxidban végezte. Ugyancsak széntetrakloridban, valamint kloroformban oldott tiokarbamid származékok IR- és NMR-spektrumainak vizsgálata alapján Isaksson és Sandström [33] arra a következtetésre jutott, hogy tiolforma, ha egyáltalán van, kevesebb, mint 10% lehet. Széndiszulfid és széntetraklorid volt Collard-Charon és Renson [34] oldószere, akik szerint az N-n-butil-N'-dimetil-tiokarbamid kivételével az egyéb általuk vizsgált különféle tiokarbamidok a 2650 cm^{-1} -nél látható igen gyenge sávok alapján néhány százaléknyi tiolt tartalmaznak.

Angelescu és Cornea [35] vizes, savas közegben tiokarbamidok és tioszemikarbazidok izoformáját ($-\overset{\overset{N^-}{\parallel}}{C}-SH$) mutatta ki annak alapján, hogy a vegyületek a metilén-kék indikátort elszintelenítették, mivel szerintük ez úgy lehetséges, hogy az indikátor protont vesz fel, amely csak a tiolforma hidrogénjétől származhat.

A KBr-pasztillában felvett N- és N,N'-szubsztituált tiokarbamidok szinképekének analízise egyértelműen kizárja SH-csoport jelenlétét [36, 37].

A tiolforma létét illető ellenérvek dacára a tiokarbamid és a p-toluolszulfenil-klorid közötti reakciót először a következő egyenlettel (3.képlet) irtuk le:



S-(p-tolil-tio)-izotio-
karbamid-monohidroklorid

3.képlet

A tiolforma "a priori" feltételezése magától értetődővé tette az S-szubsztitúciót is egészen addig, míg a 4-fenil-tioszemikarbazid reakciótermékéről ki nem derült, hogy szulfénamid típusu vegyület. Ekkor kezdtünk próbálkozni a tiokarbamidok és tioszemikarbazidok feltételezett tiolformájának kimutatásával. Mivel a szóban forgó reakciók

vizmentes dioxánban futottak le, először az anyagok dioxános, acetonos oldatáról készítettünk felvételt. Ezek után - bár a vegyületek rossz oldékonysága miatt igen sok nehézséggel - a következő oldószereket használtuk még: kloroform, benzol, alkohol, N,N'-dimetil-formamid, triklór-ecetsav, dimetil-szulfoxid, piridin, diklór-metán, acetonitril. Ha az oldószerek valamelyikében tioenolizáció történne, a spektrumban a következő változások lennének várhatóak:

1. ν SH-sáv és
2. ν (C=N)-sáv megjelenése,
3. az NH-vegyértékrezgési és deformációs sávok jelentős megváltozása.

A fenti három kritériumból egy sem teljesült, így arra a következtetésre jutottunk, hogy tiolcsoport még erősen protonáló oldószerben sem keletkezik.

Az egyes származékok szilárd- és oldatfázisban felvett szinképe természetesen sok különbséget mutat, elsősorban a hidrogénhid hatások megváltozása miatt, de a KBr-pasztillában felvett spektrumnak - ami a tionforma szinképe - mindegyik, a szerkezetre jellemző, elnyelése oldatban is megvan. Erről az Oldószerhatások vizsgálata-című fejezetben foglaltak tájékoztatnak részletesebben.

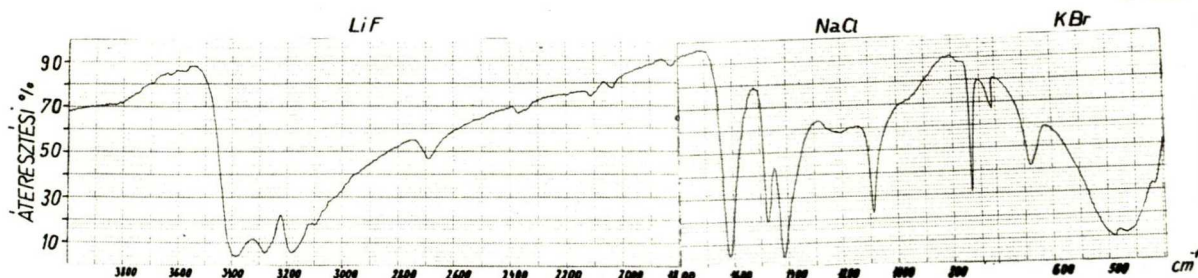
Meg kell említeni azonban, hogy néhány százaléknyi tiolforma kialakulását, ennek igen kis intenzitású sávjai miatt, infravörös felvételek alapján kimutatni lehetetlen.

Mindenesetre az a tény, hogy egyik oldószerben sem találtunk a tiolformára jellemző sávokat elég alapot ad arra, hogy kételkedjünk a tiokarbamidok és tioszemikarbazidok "autoprotónált" pszeudoformájának létezésében.

A reakciótermékek szerkezete

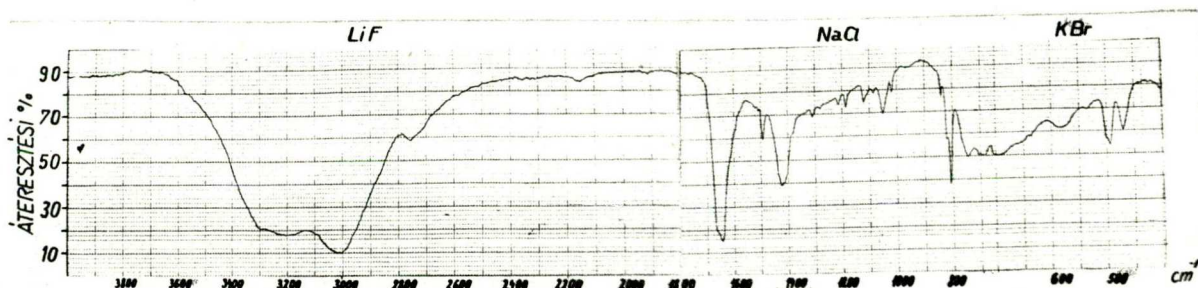
Tiokarbamidok

A tiolforma létezésének kétségbe vonása után már nem volt magától értetődő a diszulfid típusú termékek feltételése, azonban a kiindulási tiobázisok szinképeinek (tiokarbamid: 4. ábra, N-fenil-tiokarbamid: 6. ábra, N,N'-difenil-tiokarbamid: 8. ábra) a reakciótermékek (Si-TK, Si-NfTK, Si-N,N'fTK) spektrumaival (5, 7, 9. ábra) való összehasonlítása azt mutatta, hogy az A-, B- és C-sávok a termékek szinképében minden esetben nagyobb hullám-számuak, mint a kiindulási anyagokéban (7. táblázat).



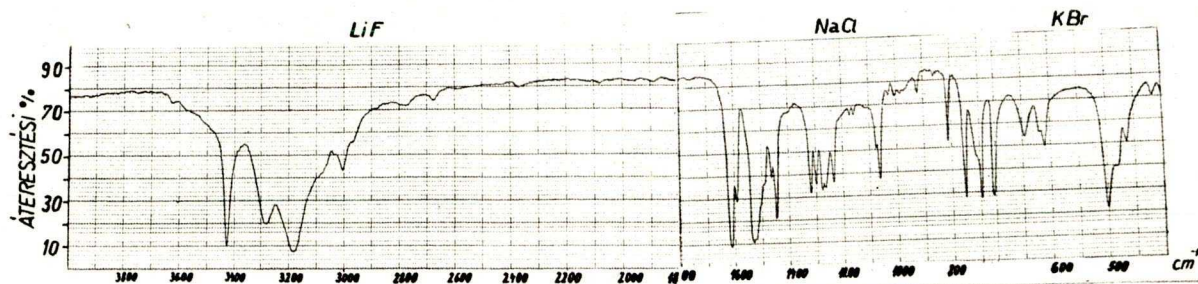
A tiokarbamid szinképe

4. ábra



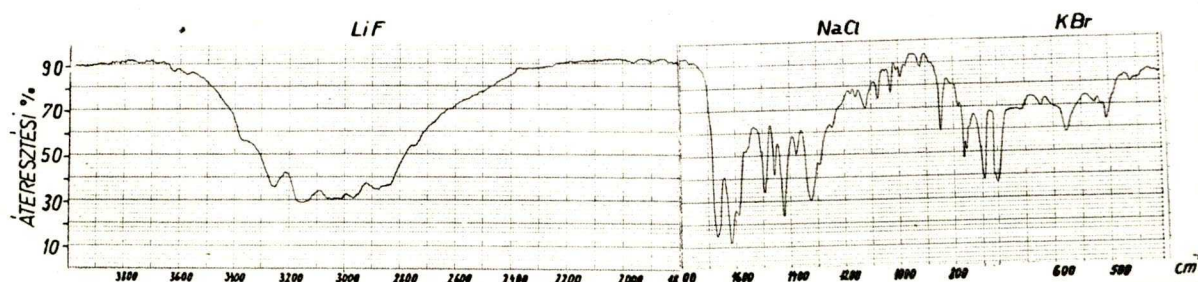
A tiokarbamid reakciótermékének (Si-TK) szinképe

5. ábra



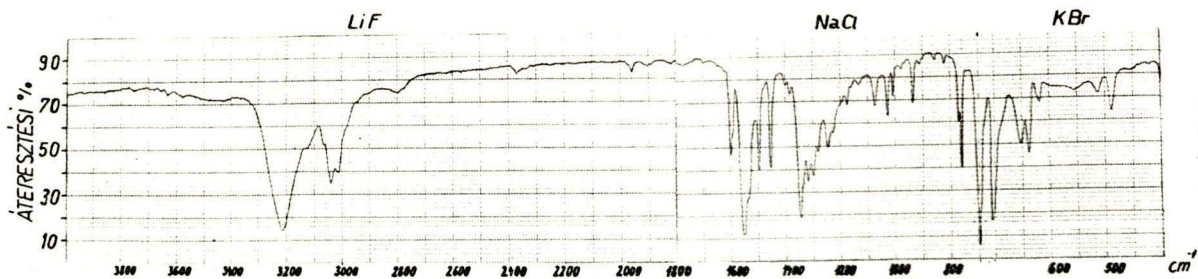
Az N-fenil-tiokarbamid szinképe

6. ábra



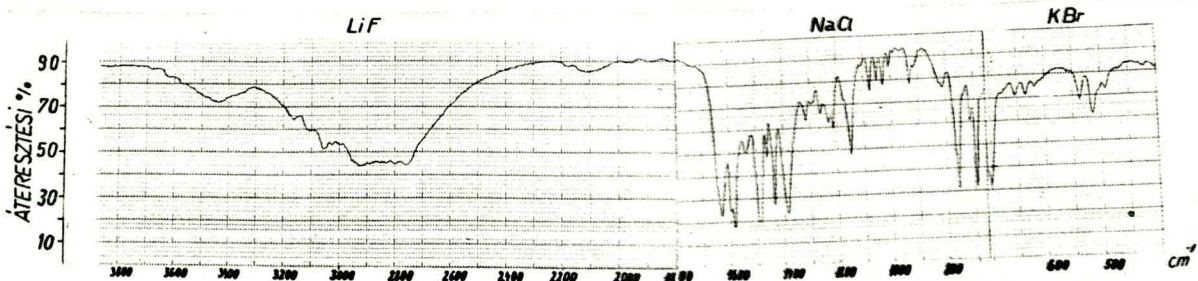
Az N-fenil-tiokarbamid (Si-NfTK) reakciótermékének szinképe

7. ábra



Az N,N'-difenil-tiokarbamid szinképe

8. ábra



Az N,N'-difenil-tiokarbamid reakciótermékének (Si-N,N'fTK) szinképe

9. ábra

7. táblázat

A vizsgált tiokarbamidok és reakciótermékek szinképsávjai
az 1700-1400 hullámszámtartományban

Sávtípus	A sáv helye/cm ⁻¹					
	TK	Si-TK	NfTK	Si-NfTK	N,N'fTK	Si-N,N'fTK
A	1619	1670 (1647)	1614			
$\beta = \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$				1670		
B	1480	(1647)	1537 (1524)		1556 (1532)	1632
$\nu_{\text{C}=\text{N}}$				1619		
C	1420	1425	1265 1278		1348	1392
$\gamma_{\text{S}} = \overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$				1326		
ν_{CC}		1592	1592 1468 1450	1590 1497 1460	1601 1500 1456	1600 1585 1438

Jensen és Nielsen [12] már többször idézett dolgozatában sok S-szubsztituált vegyület spektrumának adatai is szerepelnek. A szerzők megállapítják, hogy ha S-szubsztitúció történik, mind az A-, mind a B-sáv a kiindulási anyag elnyeléseéhez képest nagyobb hullámszámú lesz. Az eltolódás

oka az, hogy mindkét sáv kialakításában (C-N)-vegyérték-rezgések is részt vesznek, és mivel a kénen történő helyettesítés a szén-nitrogén kötés kettős kötés jelleget növeli, a ν_{CN} -sávok és azok, amelyekben nagy a ν_{CN} -rezgés részvétele a nagyobb hullámszámok felé vándorolnak.

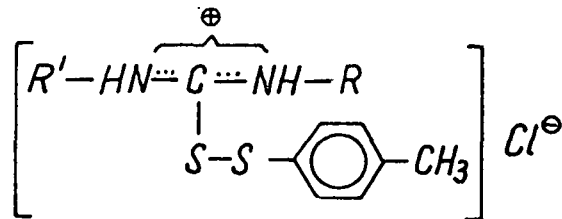
Igy tehát, mivel mindhárom tiokarbamid reakciótermékének szinképében az A-, B-, sőt a C-sáv is - Duncan [14] eredményeinek figyelembe vételével az egyes sávokat létrehozó rezgés fő komponensei rendre: $A = \beta_{\text{S}}\text{NH}_2$, $B = \nu_{\text{a}}\text{NCN}$, $C = \nu_{\text{S}}\text{NCN}$ - nagyobb hullámszámú a kiindulási vegyületek megfelelő sávjaihoz képest, megállapítható, hogy diszulfid típusú vegyületek keletkeztek a reakcióban.

A p-toluolszulfenil-csoport beépülését a para-szubsztitúcióra jellemző ν_{CH} -sávok (800 cm^{-1} körül) jelzik (5, 7, 9. ábra). Az S-szubsztitúció bizonyítéka az is, hogy a bázisok szinképében (4, 6, 8. ábra) lévő ν_{CS} -sávok (tiokarbamid: 723 cm^{-1} , N-fenil-tiokarbamid: 809 cm^{-1} , N,N'-difenil-tiokarbamid: 758 cm^{-1}) a termékek spektrumából (5, 7, 9. ábra) hiányoznak.

A reakció termékei sósavas sóként nyerhetők. Többféle protonált forma keletkezésének lehetősége áll fenn, de az NH-vegyértékrezgési sávok tartományában lévő egybefüggő igen széles sávrendszer ($3400\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$) jelenléte alapján (5, 7, 9. ábra) valószínűnek tűnik, hogy a hidrogénatomok ugyan lokalizáltak, de a pozitív töltés delokalizált,

az egész (N-C-N)-láncra kiterjed. Acetamidinium- és guanidinium-kloridoknál - ahol a töltésdelokalizáció nyilvánvaló - hasonló a helyzet; az anyagok KBr-tablettában felvett szinképeiben 3400-2500 cm^{-1} között van az igen erős, kevésbé tagolt NH-vegyértékrezgési sáv [38, 39].

Az eddigi megfontolások alapján a reakciótermékek szerkezete (4.képlet) a következő:

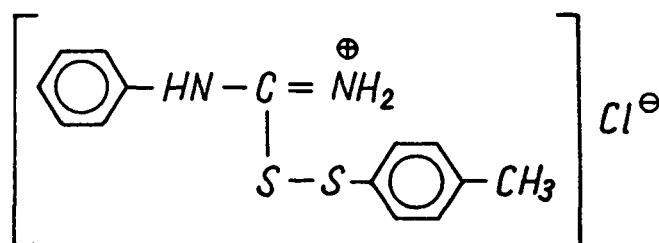


4.képlet

1. A tiokarbamid reakcióterméke (Si-TK): $\text{R}'=\text{R}=\text{H}$
S-(p-toliltio)-izotokarbamid-monohidroklorid
2. Az N-fenil-tiokarbamid reakcióterméke (Si-NfTK):
 $\text{R}' = -\text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}=\text{H}$
N-fenil-S-(p-toliltio)-izotokarbamid-monohidroklorid
3. Az N,N'-difenil-tiokarbamid reakcióterméke
(Si-N,N'fTK): $\text{R}'=\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$
N,N'-difenil-S-(p-toliltio)-izotokarbamid-monohidroklorid

Az aszimmetrikus felépítésű N-fenil-tiokarbamidból nyert anyag (Si-NfTK) feltehetően bizonyos mértékig mégis lokalizált töltést tartalmaz, ugyanis a bázis szinképében

(6.ábra) 3180 cm^{-1} -nél látható sáv - amelyet ν_{NH} -ként értelmezhetünk - a termék spektrumában (7.ábra) is megtalálható. Hiányzik viszont a 3428 - és a 3280 cm^{-1} -nél lévő két ν_{NH_2} -sáv; helyettük a 3000 - 2800 cm^{-1} tartományban látható széles sávrendszer jelentkezik. Ez utóbbi elnyelés az 1670 cm^{-1} -nél feltűnő NH_2 -deformációs sávval együtt egy $(=\overset{+}{\text{NH}}_2)$ -csoport jelenlétére mutat (7.táblázat); ezért valószínű, hogy az 5.képleten látható protonált szerkezet jött létre:

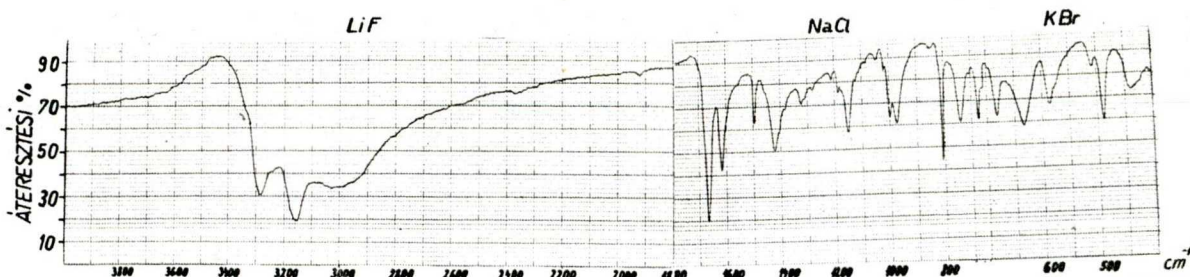


N-fenil-S-(p-toliltio)-izotiokarbamid-monohidroklorid

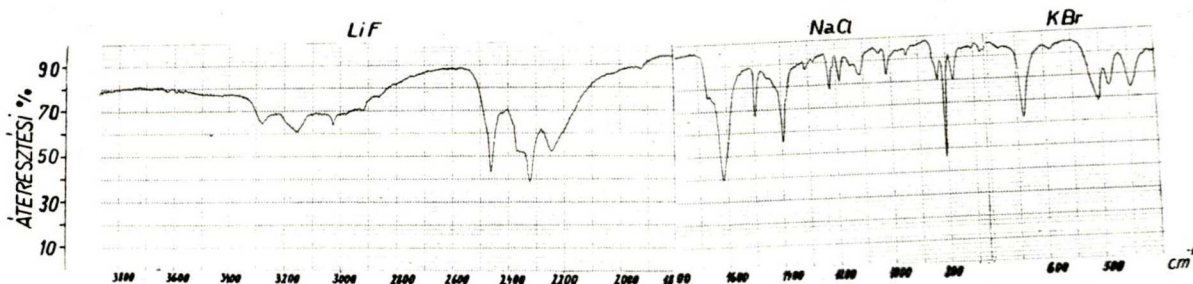
5.képlet

Tioszemikarbazid

A tioszemikarbazid reakciótermékének (Si-TSzK) spektruma (10.ábra) 1700 - 1600 cm^{-1} között két erős sávot mutat. A deuterovegyület (Si-TSzKD) szinképéből (11.ábra) kitűnik, hogy a nagyobb hullámszámu 1670 cm^{-1} -nél lévő elnyelés NH -deformációs rezgés eredménye, míg az 1620 cm^{-1} -es sáv deuterálásra érzéketlen - ezért $(\text{C}=\text{N})$ -csoporthoz rendelhető.



A tioszemikarbazid reakciótermékének (Si-TSzK) szinképe
10. ábra

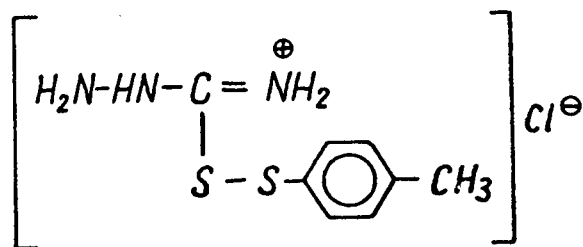


A tioszemikarbazid deuterált reakciótermékének (Si-TSzKD)
szinképe
11. ábra

További támpontot ad a szerkezet megállapításához az a tény, hogy a 10. ábrán látható szinképből hiányzik a bázis $\nu_a^4 \text{NH}_2$ -sávja (1. ábra: 3375 cm^{-1}). A $3100\text{-}2900 \text{ cm}^{-1}$ közötti széles elnyelés ugyan nem lehetne egy $\nu^+(\text{=NH}_2)$ -sáv iskolapéldája, de tekintve, hogy a $\nu_a \text{NH}_2 : 3285 \text{ cm}^{-1}$ -, $\nu_s \text{NH}_2 : 3155 \text{ cm}^{-1}$ - és a $\beta_s \text{NH}_2 : 1670 \text{ cm}^{-1}$ -nél lévő sávok hidrazin aminocsoport jelenlétére mutatnak [16] és NH_3^+ -csoport pedig nincsen a molekulában (hiányoznak az igen jellegzetes $\delta^+ \text{NH}_3$ -sávok 1550 - és 1400 cm^{-1} körül) - el kell fogadnunk, hogy a reakciótermékben $(\text{=NH}_2)^+$ -csoport van.

Ez a megállapítás már önmagában is az S-szubsztituált szerkezetet bizonyítja, de a diszulfid típusu termék kialakulására további bizonyítékok vannak. Magának a p-toluolszulfenil-csoportnak a bekötődését a 10. ábra $\nu_{\text{C-C}}$ és $\nu_{\text{C-H}}$ -sávjai - 1500-, illetve 810 cm^{-1} -nél - igazolják. A kénatomon történő kapcsolódásra utal a tioszemikarbazid 800 cm^{-1} -nél látható (1. ábra) $\nu_{\text{C-S}}$ -sávjának eltűnése is. A termékben kialakuló (C-S-S)-lánc vegyértékrezgése valószínűleg a deuterálásra csupán néhány hullámszámnyi eltolódással reagáló 635 cm^{-1} -es sávot eredményezi. A nitrogénatomokon való p-toluolszulfenil kapcsolódást és az ezáltal létrejöheto másféle protonált formák feltételezését az NH-sávokra már megadott értékelés kizárja.

A fentiek alapján elmondható, hogy a tioszemikarbazid p-toluolszulfenil-kloriddal adott reakcióterméke (Si-TSzk) diszulfid típusu vegyület: S-(p-toliltio)-izotioszemikarbazid-monohidroklorid (6. képlet).

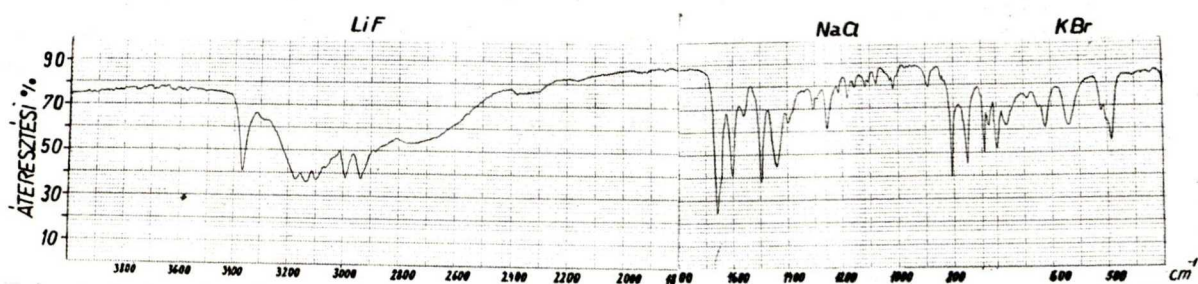


S-(p-toliltio)-izotioszemikarbazid-monohidroklorid

6. képlet

1-fenil-tioszemikarbazid

A vegyület reakciótermékének (Si-1fTSzK) szinképe a 12. ábra.



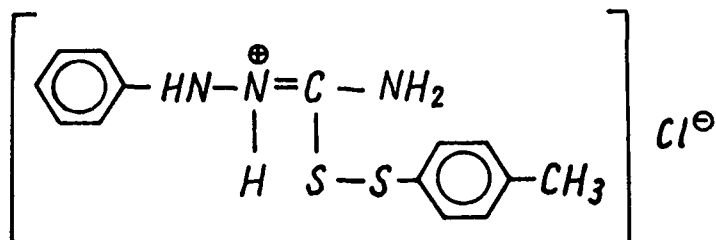
Az 1-fenil-tioszemikarbazid reakciótermékének (Si-1fTSzK) szinképe
12. ábra

A spektrum 806 cm^{-1} -nél lévő para-szubsztitúcióra jellemző ν_{CH} -sávja igazolja a p-toluolszulfenil-csoport beépülését, amely nem kapcsolódhat a ^4N -atomhoz, mert a 3368 cm^{-1} -nél látható elnyelés a molekula tioamid-részének NH_2 -csoportjához tartozik. A hozzárendelést az indokolja, hogy ez a sáv csak az 1-szubsztituált vegyületek szinképében található meg, a 4-helyettesített vegyületek $\nu_{\text{a}}^1\text{NH}_2$ -sávja 3300 cm^{-1} körül van (pl.: 3. ábra). Ezt a megállapítást támogatják Wiles és Suprunchuk [16] több különbözőképpen helyettesített tioszemikarbazid vizsgálata alapján levont következtetései is. Az $^4\text{NH}_2$ -csoport jelenlétére utal az 1660 cm^{-1} -nél látható sáv is, amely a $\beta_{\text{s}}^4\text{NH}_2$ -rezgéshez rendelhető. Ennek az elnyelésnek a kisebb hullámszámok felé eső oldalán egy váll található, amely minden bizonnyal

(C=N)-csoporthoz tartozik. Figyelemre méltó még az 1440 cm^{-1} -nél feltűnő széles elnyelés (βNH), valamint az a megfigyelés is, amely szerint a kiindulási anyag νCS -sávja (828 cm^{-1}) hiányzik a termék szinképéből (12.ábra).

Ennyi adatból a molekula már összerakható lenne, bár mivel a deuterált anyag szinképe nem állt rendelkezésünkre, az 1640 cm^{-1} -nél lévő váll (C=N)-csoporthoz való rendelése bizonytalan. Segít azonban az, hogy az anyag hidroklorid, ezért az NH^+ -sávokat elemezve tisztázható a szerkezet. Mivel a $^4\text{NH}_2$ -csoport jelenléte bizonyított - ehhez tehát nem kapcsolódhat a beépülő p-toluolszulfenilkation - három további lehetősége van: kapcsolódhat ^1N -hez, ^2N -höz és a kénatomhoz. Ha a két nitrogénatom közül választaná valamelyiket, akkor - mivel a termék hidroklorid - a szabadon maradt tioamid-rész protonálódna vagy SH^+ , vagy NH_3^+ -csoport kialakulásával. Mivel egyik csoport jellemző elnyelései sincsenek meg a szinképben, csupán a kénatomra történhet a beépülés még hozzá úgy, hogy $(\text{C}=\text{NH}^+)$ -csoport alakul ki, amelynek νNH^+ -sávja a $3000\text{--}2300\text{ cm}^{-1}$ közti tartományban látható.

A felsorolt bizonyítékok alapján az l-fenil-tioszemikarbazid reakcióterméke (Si-lfTSzK): l-fenil-S-(p-toliltio)-izotioszemikarbazid-monohidroklorid (7.képlet):



1-fenil-S-(p-toliltio)-izotioszemikarbazid-monohidroklorid

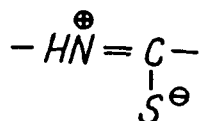
7.képlet

A p-toluolszulfenil-csoport kénatomon történő kapcsolódásának

okai

Az I.fejezetben a tiokarbamidok és a tioszemikarbazidok szinképeinek elemzésekor minden esetben egy a 850-700 hullámszámtartományban lévő elnyelést rendeltünk a szén-kén vegyértékrezgéshez. Felmerülhet a kérdés, hogyan lehet egy "kettős kötésű" atompár vegyértékrezgési sávja ilyen kis hullámszámu? Ugy gondolom, a kérdés feltevése helytelen, mert ebben az esetben nem arról van szó, hogy egy kettős kötésű vibrátor elnyelése valamilyen speciális okból (pl.: enolizáció) kisebb hullámszámok felé tolódik, hanem arról, hogy a tiokarbamidokban a szén-kén kötés inkább egyes kötés semmint kettős. Ezt a megállapítást a többi spektroszkópai módszer is megerősíti.

Hosoya és munkatársai [40] már 1960-ban NMR-mérések alapján a tiokarbamid és a tioacetamid "belső rezonanciájáról" irnak, amely a 8.képleten látható ikerionos szerkezet kialakulását eredményezi



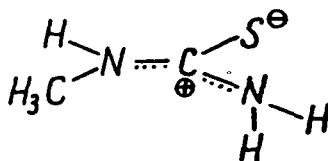
8.képlet

Lang [41] a tiokarbamidot és ennek jóddal alkotott komplexét vizsgálta ultraibolya spektroszkópia segítségével. Megállapította, hogy a kénatom a donor, és ez a tény az alapállapotban meglévő "rezonanciakomponensekkel" (9. képlet) magyarázható:



9.képlet

A Cavallaro [42], valamint a Mautner és Kumler [43] által kapott nagy dipolusmomentum értékek is (pl.: N,N'-difenil-tiokarbamid: $\mu = 5,05$ D; tioszemikarbazid: 5,36 D) az ionos szerkezet mellett szólnak. Más - tiokarbamidok vizsgálatával foglalkozó - NMR- és IR-mérések is [44, 45, 46] az (N-C-N)-lánc körüli rotációgátlást és a belsőionos szerkezet kialakulását (10.képlet) támasztják alá:

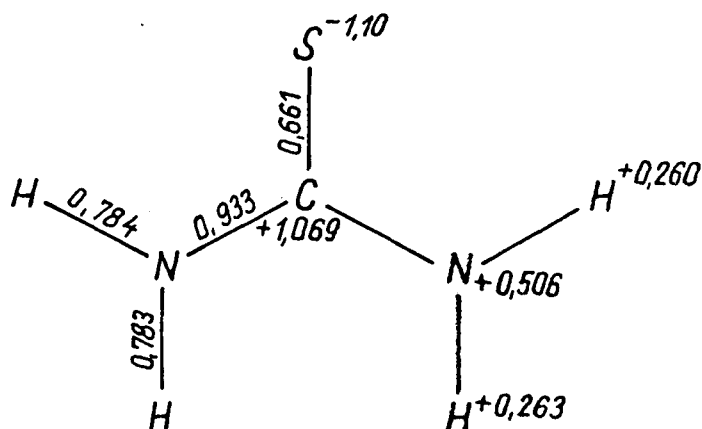


10.képlet

A tiokarbamid szén-kén kötésének röntgendiffrakciós mérésekből nyert [47] kötéstávolsága: 1,71 Å. Ez az érték a (C-S) egyes kötés (1,81 Å), illetve a (C=S) kettős kötés (1,61 Å) hosszára számítottak [48] közé esik; a (C-N) kötéshosszakra kapott érték (1,33 Å) pedig a kötések megnövekedett kettős kötés karakterét mutatja, hiszen a (C-N) egyes kötés hossza 1,47 Å, a (C=N) kettős kötés távolsága pedig 1,28 Å volna [20]. A tioszemikarbazidnál is hasonló a helyzet. A (C-S) távolságra kapott 1,707 Å ionos szerkezet kialakulását valószínűsíti [48, 49].

A kísérleti eredményeket számítások támasztják alá. Figuera és Menendez [50] az extended Hückel-módszerrel dolgozva - a Mullikan-képleteket felhasználva - a következő eredményeket kapta:

Átfedési sűrűség- és töltés-értékek a tiokarbamid molekulában

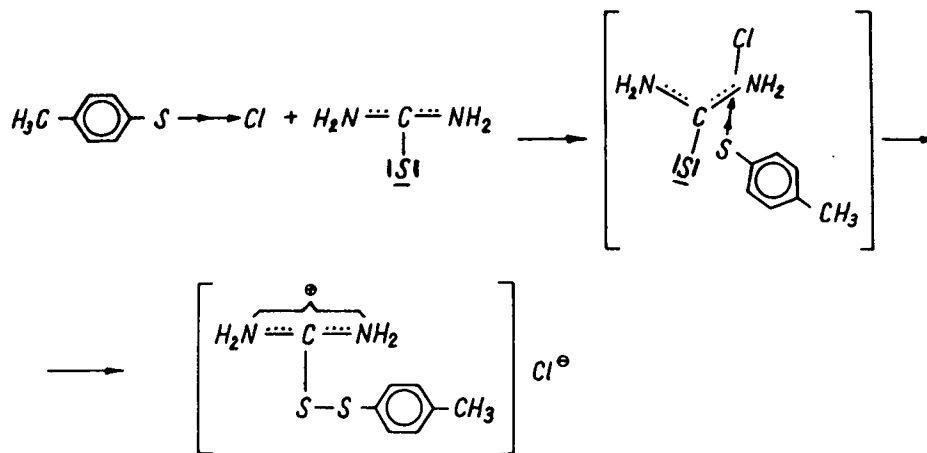


A (C-S)-kötésre számított átfedési sűrűség (0,661) és a kénatomon lévő "net charge" (-1,10) azt jelenti, hogy a szén-kén kötést ábrázolandó inkább jogos az egyes kötéssel felírt képlet, ha már jobban nem tudjuk a kötéserősséget egyszerű módon szimbolizálni.

Érdekes még a karbamidra kapott értékeket is (C-O: 0,692; O:-1,412) megnézni, amelyekből kiderül, hogy a kötéserősség mértékének tekintett átfedési sűrűség érték a szén-oxigén kötésre nagyobb, mint a szén-kén kötésre. Az eredmények azt mutatják, hogy a karbamid szén-oxigén kötésének is erősen csökkent a kettős kötés jellege. Ezek a tények összhangban állnak a szerves-kémiai tapasztalattal.

Összefoglalva elmondhatjuk, hogy mind az infravörös, az ultraibolya és a protonrezonancia spektroszkópiai mérések, mind a röntgendiffrakciós adatok és az elméleti megfontolások is a tiokarbamid típusu molekulák bizonyos mértékű belső ionizációjára mutatnak, amelynek elfogadása egyszerű magyarázatát adja annak a ténynek, hogy a tiokarbamid molekulába épülő elektrofil csoportok általában a kénatomon kötődnek.

Ilymódon a p-toluolszulfenil-klorid is - lévén, hogy a szulfenil-kloridok erősen polarizáltak ($R-\overset{+}{S}\overset{-}{\rightarrow}Cl$) [51] - p-toluolszulfenil-kationt ad, amely a tiokarbamid nukleofil kénatomjára addicionálódik (11.képlet).



S-(p-toliltio)-izotiokarbamid-monohidroklorid

11.képlet

III. fejezet

TIOKARBAMID ÉS TIOSZEMIKARBAZID HIDROKLORIDOK SZERKEZET- VIZSGÁLATA

A protonálódásról általában

A protonált szerves vegyületek savkatalizálta reakciók közttermékeként játszanak fontos szerepet. A folyamatok mechanizmusának felderítéséhez nagy segítséget nyújt az átmeneti termékek szerkezetének ismerete. Különösen jelentős lehet a proton hovátartozásának és az anyag protonált formái konfigurációs viszonyainak ismerete biológiailag aktív vegyületek esetében.

A "protonálás" a vegyületek hidrogénionnal való addíciós reakcióját jelenti. Ennek eredményeképp az anyagok pozitív töltésű ionjai keletkeznek. A protonált vegyületek vizsgálatakor megoldandó fő feladatok:

1. a proton bekötési helyének,
2. az elektroneloszlásnak,
3. a létrejövő konformernek, vagy konformereknek felderítése.

Hogy egyáltalán miért lehetséges vegyületeket protonálni, arra nézve kevés információt kaphatunk az irodalomból. Jansen és Ros [52] a kétatomos (A-B) molekulák (BF, CO, N₂)

protonálásakor létrejövő elektronszerkezet-változást tanulmányozta az LCAO-MO-SCF-módszer segítségével. Megállapították, hogy ha a proton a kisebb rendszámú atom szabad elektronpárjához kötődik, akkor az elektronpár stabilizációjával az (A-B) átfedési sűrűséghez való negatív hozzájárulása megszűnik, ami az (A-B) σ -kötés erősödését jelenti. Másrészt a π -elektroneloszlás szimmetrikusabbá válik, így az azonos irányu σ - és π -hatás eredményeképp a protonált molekulában az (A-B)-kötés erősebb lesz. A protonált vegyületekre számított összenergia értékek minden esetben alacsonyabbak, mint a bázisokra kapottak.

Nagyobb molekulák és protonált formáiknak összenergiáját nehéz kiszámolni. A közelítő eljárások csupán valószínűsítik, de nem igazolják a kísérleti eredményeket. Hadži és munkatársai [53] karbamid, tiokarbamid és kétféle protonált származékuk összenergiáit (E_t), valamint elektronátmeneti-energiáit számolták ki az SCF-módszert Pariser-Parr-Pople megközelítésben használva. A karbamidra kapott $E_t = -84,31$ eV, a protonált formára: $E_{tp} = -87,459$ eV; tiokarbamidra: $E_t = -80,115$ eV, a protonált vegyületre: $E_{tp} = -69,609$ eV. Az előbbi értékek az oxigén-, illetve a kénatomon protonált formákra vonatkoznak. A nitrogénen protonálódott anyagokra számolt adatok a következők: $E_{tp} = -25,432$ eV, illetve $E_{tp} = -21,382$ eV. "Mind az energiakülönbségek, mind az UV-sáveltoldások arra mutatnak, hogy a proton megkötődése oxigénen vagy kénen sokkal valószínűbb, mint nitrogénen" - vonják le

a végső következtetést.

Teljesen új utat jelölt ki Bonaccorsi [54], aki szerint a reaktivitási, de különösen a protonálódási problémák megközelítése a molekula körüli térben a molekula által létrehozott elektrosztatikus potenciál tanulmányozásának segítségével lehetséges. A molekula és a közelítő proton kölcsönhatási potenciáljának izoenergetikai térképét kell megrajzolni. Az *ab initio* SCF-módszerrel számított elektronsűrűség-eloszlás a molekula nukleofil része körül határozott potenciálhullámok, jól definiált vonzó és taszító terek jelenlétét mutatja. A formamidra végzett számítások eredményeinek vizsgálatából kitűnik, hogy az oxigénatomhoz egy negatív töltésű "folyosó" vezet, amelyen át a proton mintegy "becsuszik" a molekulába.

Sok dolgozat foglalkozik a protonált molekulák fizikai-kémiai vizsgálatával. A protonaddíció tanulmányozására krioszkópos-, konduktometriás- és spektroszkópiás módszerek használhatók. Csupán ez utóbbiak szolgáltatnak finomabb szerkezeti következtetések megtételére alkalmas adatokat.

NMR-spektroszkópiai méréseket a sav protonnak az oldószermolekula atomjaival való kicserélődését megakadályozandó, csupán igen alacsony hőmérsékleten (-80°C) és extrém erős savas közegben ($\text{FSO}_3\text{H-SbF}_5$) lehet végezni. (A fluor-szulfonsav-antimon-pentafluorid elegy igen sok anyagot megprotonál, ezért is nevezik mágikus savnak.) Korlátai ellenére mégis ez a módszer adta a protonált rendszerekre vo-

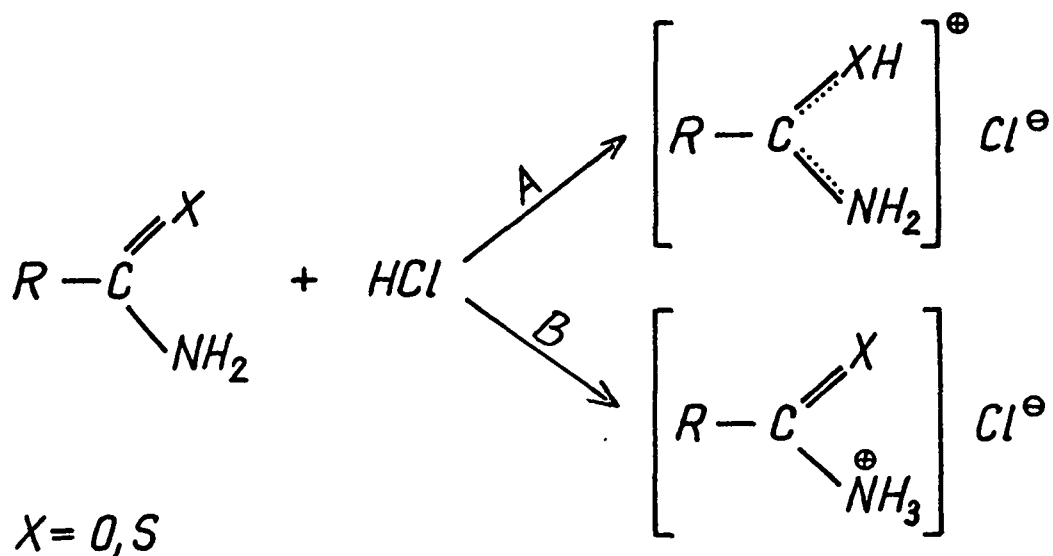
natkozó legértékesebb adatokat, a legkülönbözőbb vegyületcsoportok (aminosavak, ketoximok, éterek, alkoholok stb.) mono-, di- vagy éppen triprotonált alakjainak szerkezetfel-derítésével. Az Oláh és munkatársai [55] által készített részletes összefoglaló munka - "Protoned heteroaliphatic compounds" - is elsősorban NMR-eredményekre támaszkodik.

Kiértékelhető infravörös szinképeket vizes, erős savas közegben lévő anyagokról igen nehéz készíteni. Csupán nagyon tömény oldatokról néhány szűk hullámszámtartományban nyerhető megfelelő spektrum. Eredményesen használható viszont az infravörös szinképanalízis sztatikus rendszerek vizsgálatánál, azaz kipreparálható szilárd vagy folyékony protonált vegyületek elemzésénél.

A belépő proton kapcsolódásának helye

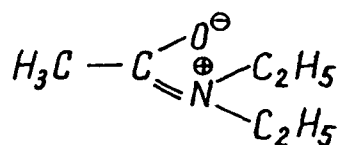
Amidok, karbamidok és tioanalógjaik két, illetőleg három bázikus centrummal rendelkeznek. Ennek megfelelően protonálódáskor vagy oxigén-, illetve kén-, vagy nitrogénatomhoz kapcsolódik a proton, így oxónium-, szulfónium- (12.képlet: A), illetve ammónium- (12.képlet: B) só keletkezik.

Bár Werner [56] a karbamid fémkomplexeinek vizsgálata alapján a karbamidkationt már 1902-ben oxóniumszerkezettel írta le, Gutowski [57] pedig 1956-ban NMR-mérések alapján az N,N-dietil-acetamid (C-N)-kötése körüli rotációgátlásra



12.képlet

12 ± 3 kcal/mol-t számolt, ami nagyfokú töltéslokalizációt és így a 13.képletben látható szerkezetet helyezte előtérbe,



13.képlet

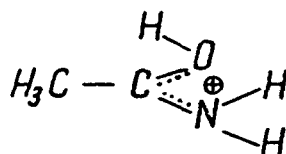
több szerző [58, 59, 60] mégis nitrogén protonálódást tételezett fel amidok, karbamidok és a tiovegyületek sóinak infravörös szinképvizsgálatából adódó következő indokok alapján:

1. a sók szinképében új NH-sávok jelennek meg,
2. nincsenek OH (vagy SH)-csoportra jellemző elnyelések,
3. a $\nu(\text{C}=\text{O})$ -sáv nagyobb frekvenciák felé tolódik el.

Janssen [61], valamint Kutzelnigg és Mecke [62] rendre megcáfolva az említett érveket, bebizonyította, hogy amidokban, tioamidokban és tiokarbamidokban protonálódáskor hidroxil-, illetve tiolcsoport jön létre. A korábbi munkákban NH-rezgéseknek tulajdonított elnyelések ($2200-2000\text{ cm}^{-1}$ körül) a kloridionnal erős hidrogénhidat adó OH-, illetve SH-csoportok vegyértékrezgési sávjai, a $\nu(\text{C}=\text{O})$ -sávként értelmezett elnyelés pedig $\beta_s\text{NH}_2$ -vagy νCN -rezgés eredménye.

Az NMR-spektrumok vizsgálata néhány korai közleményt [63] kivéve szintén oxigén-, illetve kénatom protonálódásának kimutatásához vezetett. Birchall és Gillespie [64] kutatásai szerint a karbamid és a tiokarbamid -80°C hőmérsékleten kénsavas oldatban a bázisok protonrezonancia spektrumához képest új sávokat mutat: $\text{C}=\overset{+}{\text{O}}\text{-H}$ (10 ppm-nél), illetve $\overset{+}{\text{C}}=\text{S}-\text{H}$ (5,5 ppm-nél) protonoknak megfelelően.

Az újabb NMR-vizsgálatok szerint [65] már nem csupán a proton kapcsolódási helyének, hanem a protonált formák konfigurációjának megállapítása is lehetséges. Az ecetsavamid ($\text{FSO}_3\text{H}-\text{SbF}_5-\text{SO}_2$)-oldatban -80°C hőmérsékleten "külső helyzetű" hidroxil-protont tartalmaz (14.képlet).



14.képlet

Nemcsak az infravörös és a protonrezonancia spektroszkópia hozott döntő érveket az oxigén-, illetve a kénatom protonálódására, hanem az ultraibolya szinképelemzés is. Benderly és Rosenheck [66] korrigálva sok korábbi hibát megállapítja, hogy az N-metil-acetamid és az N,N-dimetil-acetamid mind hig, mind tömény kénsavban az $n-\pi^*$ és a $\pi-\pi^*$ átmenetnek megfelelő sávok eltolódása alapján "döntő mértékben" O-protonált.

Az eddigiek szerint az amidok és a tioamidok oxigén-, illetve kénatomjukon protonálódnak, de akadnak kivételek is. Néhány esetben a nitrogénatom relatív bázicitásának megnövekedése vagy pedig sztérikus okok miatt az amidcsoport nitrogénjére addicionálódik a proton. Lockerente és munkatársai [67] 2,4-szubsztituált formanilideket vizsgáltak. A vegyületek metanolos, acetonos oldatához növekvő mennyiségben kénsavat, klór-szulfonsavat tettek és felvették a protonrezonancia spektrumot. A megfigyelt kémiai eltolódások (δ_{NH} , $\delta_{\text{CO-H}}$) - ahogyan írják - "új drámai bizonyítékot" adtak arra nézve, hogy a 2,4-dinitro-formanilid, mintegy 40-50%-nyi savat tartalmazó oldatban, kimutatható mennyiségű N-protonált formával rendelkezik. A 2,2-dimetil-kinuklidon-6 sósavas sójának szinképében pedig az 1799 cm^{-1} -nél lévő $\nu(\text{C=O})$ -sáv nagy frekvenciáját a karbonilcsoporttal szomszédos nitrogénatom protonálódásával kialakult pozitív töltés elektronszívó hatása indokolja [61].

A tiokarbamid és fenil-származékai sósavas sóinak szerkezete

Tiokarbamid-monohidroklorid

Ennek az anyagnak a szinképvizsgálatával több szerző [58, 59, 60] is foglalkozott nitrogénatom protonálódását állapítván meg. Kutzelnigg és Mecke [62] azonban a vegyület infravörös szinképeinek elemzése alapján bebizonyította, hogy a protonbekötődés a kénatomon történik. Megemlítendő, hogy nekik sikerült először tiszta anyagot előállítaniuk. A korábbi szinképek a tiokarbamid mellett mintegy 50%-ban jelenlévő sót tartalmazó anyagról készültek; ezeknek alapján igen nehéz is lenne a hidroklorid szerkezetét helyesen felírni.

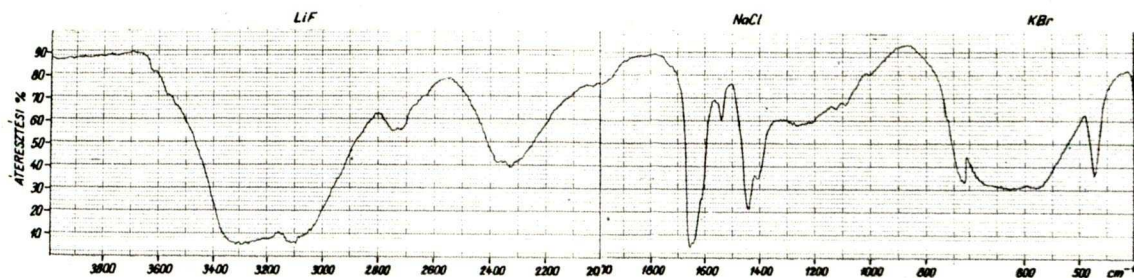
A 8.táblázat tartalmazza néhány tiokarbamid és sóik szinképsávjainak asszignációját. A táblázatban a Jensen és Nielsen [12] által megadott jelöléseket használtam kivéve az N-fenil-tiokarbamid-monohidroklorid sávjait, a lokalizált kettős kötés kialakulása miatt. A 8.táblázatban lévő vegyületnév-rövidítések magyarázata a 2.táblázatban látható.

A tiokarbamid-monohidroklorid szinképében (13.ábra) a 2350 cm^{-1} -nél lévő széles sávot rendelik az említett kutatók [12] az SH-vegyértékrezgéshez.

8. táblázat

Tiokarbamid és származékai sósavas sóinak jellemző infra-
vörös szinképsávjai

Sávtypus	A sáv helye/cm ⁻¹					
	TK	TK-HCl	NfTK	NfTK-HCl	N,N'fTK	N,N'fTK-HCl
ν_{NH_2}	3380 3280 3180	3300 (3200) 3100	3428 3280			
ν_{NH}			3180	3270	3215	
$\nu_{\equiv\text{NH}}$						2900 2800
$\nu_{=\text{NH}_2}^+$				3080 2950 2820		
ν_{SH}		2350		2300		2200
$\beta_{\text{S}}^{\ddagger\text{NH}_2}$				1643		
$\nu_{\text{C=N}}$				1608		
A	1619	1656 (1640)	1614			
B	1480	1540	1537 1524		1556 (1532)	(1580) 1545
C	1420	1442	1265 1278		1348	
D	1086		1078 1059			
F	723		809		758	
G	632					
γ_{NH} γ_{aNH_2}	470	630	500	650	640 635	



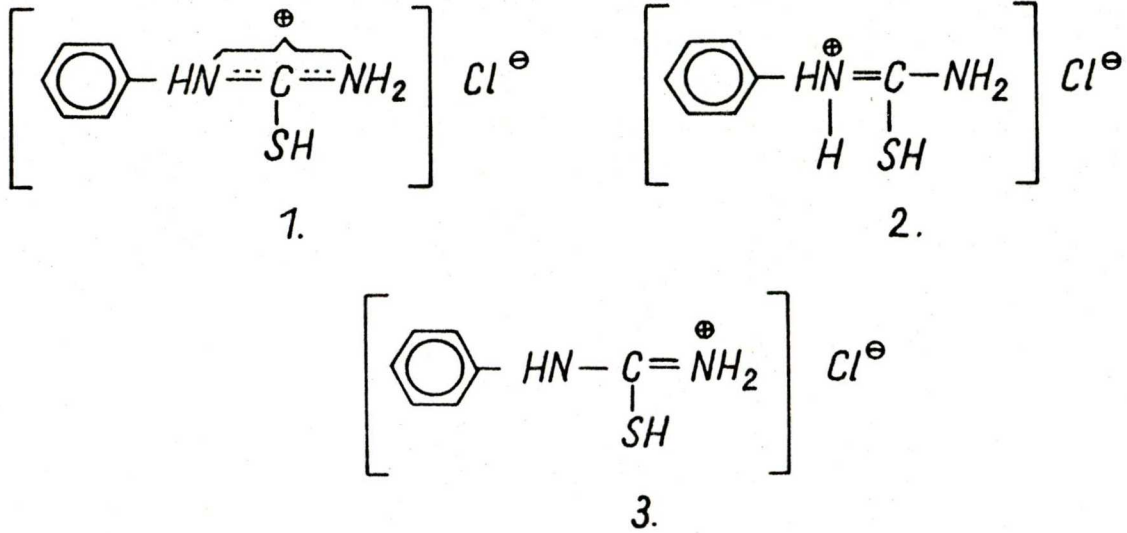
A tiokarbamid-monohidroklorid szinképe

13. ábra

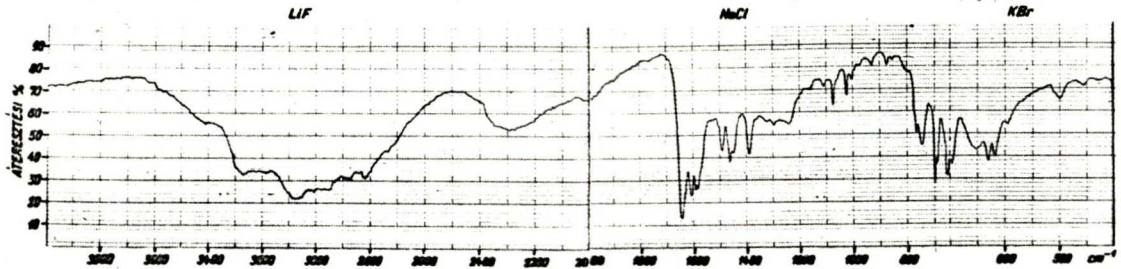
N-fenil-tiokarbamid-monohidroklorid

A tiokarbamid-monohidroklorid szerkezetének ismeretében nem tűnt nehéznek az N-fenil-tiokarbamid sójának vizsgálata, amellyel eddig, tudomásom szerint, nem foglalkoztak az irodalomban. Az anyag szinképében (14. ábra) 2300 cm^{-1} -nél széles elnyelés látható, amely a kénatom protonálódásával kialakult tiolcsoport νSH -sávja. A tiolcsoport létrejöttét igazolja az is, hogy a bázis νCS -sávja (809 cm^{-1}) eltűnt a szinképből (8. táblázat). Ez a hozzárendelés eldöntötte a sósav proton bekötődési helyének kérdését, de nem adott választ arra nézve, vajon lokalizálódik-e a molekula pozitív töltése, és ha igen, akkor melyik nitrogén lesz a töltés hordozója; vagyis a 15. képletben látható három lehetséges szerkezet közül melyik a helyes.

A vegyület spektrumának (14. ábra) vizsgálatakor rögtön észrevehető, hogy hiányzik a bázis szinképében (6. ábra) meg-



15.képlet

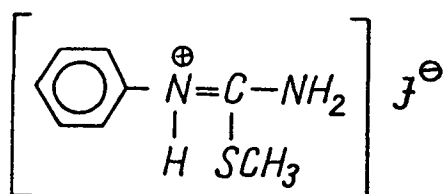


Az N-fenil-tiokarbamid-monohidroklorid szinképe

14.ábra

lévő $\nu_{\text{a}}\text{NH}_2$ -sáv (3428 cm^{-1}), az A (1614 cm^{-1})- és B (1537 -, 1524 cm^{-1})-elnyelések helyett pedig két új sáv jelentkezik 1643 - és 1608 cm^{-1} -nél; 3000 cm^{-1} körül több maximummal rendelkező széles sávrendszer alakul ki, amely $(=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)$ -csoport vegyértékrezgési sávjaiként értelmezhető. Ennek $\beta_{\text{s}}(\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2)$ -elnyelése az 1643 cm^{-1} -nél lévő sáv, az 1608 cm^{-1} -

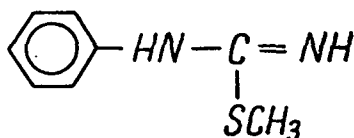
-es frekvencia pedig a (C=N)-csoporthoz tartozik. Ezekből a hozzárendelésekből kiderül, hogy a pozitív töltés nitrogénatomon lokalizálódik és a 14. ábrán látható spektrumnak a 15. képlet 3. szerkezete felel meg. Ez a szerkezet a Tóth és munkatársainak [68] dolgozatában leírt N-fenil-S-metil-izotiokarbamid-monohidrojodidra megadott szerkezettel (16. képlet), nem áll összhangban.



N-fenil-S-metil-izotiokarbamid-monohidrojodid

16.képlet

A szerzők [68] ezt a formát (16.képlet) javasolják, annak ellenére, hogy szerintük magának a bázisnak a szerkezete szilárd fázisban a másik "tautomernek" felel meg (17.képlet).



N-fenil-S-metil-izotiokarbamid

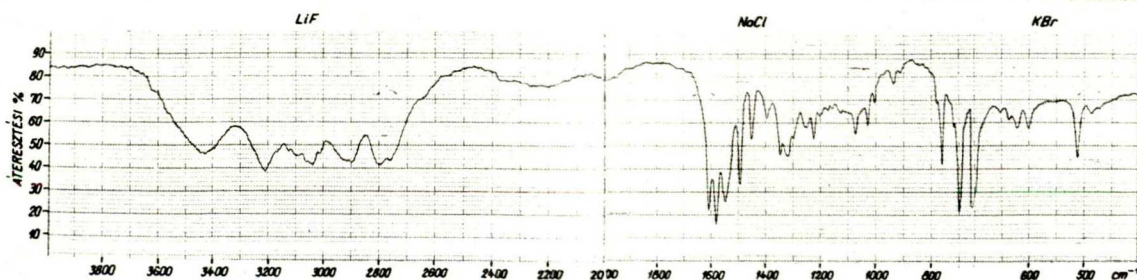
17.képlet

Összefoglalásként megállapíthatjuk, hogy az N-fenil-tiokarbamid a kénatomon protonálódik, szilárd sósavas só-

jában lokalizált kettős kötés és lokalizált pozitív töltés van (15.képlet, 3.).

N,N'-difenil-tiokarbamid-monohidrobromid

Az N,N'-difenil-tiokarbamid a két fenil-szubsztituens bázicitást csökkentő hatása miatt a hagyományos módszert alkalmazva (a vegyület éteres oldatába száraz sósavgázt vezetve) nem képez sót, de ha hidrogénbromiddal telített jégcetben oldjuk - az N,N'-difenil-tiokarbamid-monohidrobromid éterrel kicsapható. Az így kapott anyag szinképe a 15.ábra; ezt a bázis spektrumával (8.ábra) összevetve (8.táblázat) megállapíthatjuk, hogy a hidrobromid képződés nem teljes (vagy esetleg az anyag a felvételre való előkészítés közben részben leadta a hidrogénbromidot), mivel a bázis intenzívebb sávjai (pl.: 3215 cm^{-1} , 1348 cm^{-1}) jól láthatók.



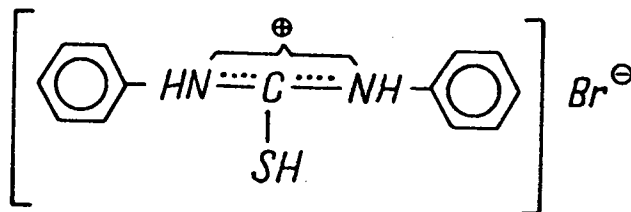
Az N,N'-difenil-tiokarbamid-monohidrobromid szinképe

15.ábra

A korábban tárgyalt tiokarbamid és N-fenil-tiokarbamid protonálódásának alapján várható, hogy az N,N-difenil-tio-

karbamid-monohidrobromidban is tiolcsoport van. Ezt a feltételezést valószínűsíti a szinkép (15.ábra) 2200 cm^{-1} körüli gyenge, igen széles elnyelése, amely - tekintve, hogy a bázis-só mennyiségek aránya mintegy 2:3 - elfogadható νSH -sávként. Bár a spektrum $2900\text{- és }2800\text{ cm}^{-1}$ -nél lévő elnyelései ($=\overset{+}{\text{NH}}_2$)-csoport kialakulását - és ezzel együttjáróan a molekula aszimmetrikus felépítését - tennék feltételezhetővé, βNH_2^+ -sáv hiánya kizárja ezt a lehetőséget. A $2900\text{- és }2800\text{ cm}^{-1}$ körüli maximumokkal rendelkező sávrendszer tehát az ($-\text{N}=\text{C}=\text{N}-$)-csoport két nitrogénjéhez kapcsolódó hidrogének NH-vegyértékrezgéseitől ered, amelyeknek alacsony frekvenciáját a bromidionnal kialakuló erős hidrogénhidak hullámszámcsökkentő hatása indokolja. Az 1545 cm^{-1} -es sáv (feltehetően: B) kialakításában bizonyára részt vesznek a βNH -rezgések is. A B-sáv hozzárendelése egyébként a fenilcsoportok νCC -elnyelései miatt nem egyértelmű, annyi azonban biztonsággal megállapítható, hogy az $1610 - 1490\text{ cm}^{-1}$ tartományban lévő négy sávot νCC -, νNCN - és βNH -rezgések hozzák létre.

A fentiek alapján az N,N'-difenil-tiokarbamid-monohidrobromid szerkezete a 18.képlettel jellemezhető:



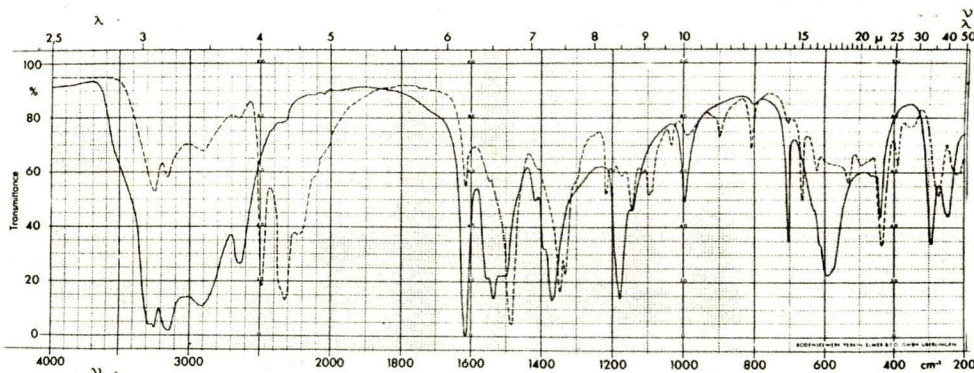
18.képlet

Tioszemikarbazid és származékai sósavas sóinak
szerkezete

Az előzőekben láthattuk, hogy a tiokarbamid és származékai kénatomjukon protonálódnak. A következőkben a tioszemikarbazidnak és néhány vegyületének hidrokloridját vizsgáljuk meg. Ezeknél az anyagoknál a sósav belépő protonjának a bekötődést illetően négy lehetősége van.

Tioszemikarbazid-monohidroklorid

A tioszemikarbazid nem a kénatomon protonálódik.

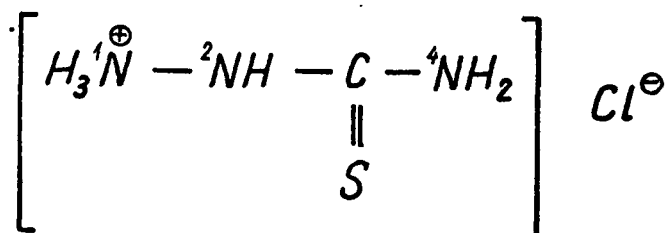


A tioszemikarbazid-monohidroklorid és deuterált származéká-
nak szinképe

16. ábra

Infravörös szinképének (16. ábra) tanúsága szerint a moleku-
lában NH_3^+ -csoport van. A spektrumban (16. ábra) jól megfi-
gyelhetők mind a $\nu_{\text{NH}_3^+}$ (2900-, 2650 cm^{-1})-, mind a $\delta_{\text{NH}_3^+}$
(1520-, 1390 cm^{-1})-sávok. Ezekután már csak azt kell el-

dönteniük, vajon melyik aminocsoporthoz kapcsolódott a sósav protonja. A két lehetőség ($-^1\text{NH}_3^+$, $-^4\text{NH}_3^+$) közül az 1620 cm^{-1} -nél lévő sáv alapján lehet választani. Ez az elnyelés az első fejezetben megadott indokok miatt a tioamid-rész aminocsoportjához rendelhető (3.táblázat). Ennek alapján megállapíthatjuk, hogy a tioszemikarbazid-monohidroklorid a hidrazinlanc aminocsoportján protonált (19.képlet).



Tioszemikarbazid-monohidroklorid

19.képlet

Az NH_3^+ - és NH_2 -sávok hozzárendelését a deuterált vegyület szinképe igazolja (16.ábra: szaggatott vonal). A jellemző szinképsávokat a 9.táblázat foglalja össze.

Az eredmény nem meglepő, hiszen a szemikarbazid sósavas sója is NH_3^+ -csoportot tartalmaz, amint azt Mashima [15] infravörös szinképanalizissel bebizonyította; Braibanti és munkatársai [69] pedig potenciometrikus mérések alapján állapították meg, hogy a tioszemikarbazid az ^1N -atomon protonálódik.

9. táblázat

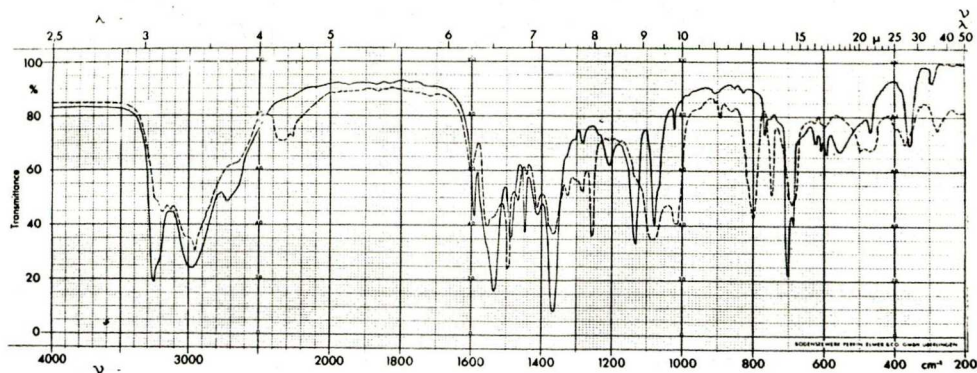
Tioszemikarbazid és származékai sósavas sóinak néhány jellemző infravörös szinképsávja

Sávtypus	A sáv helye/cm ⁻¹		Sávtypus	A sáv helye/cm ⁻¹	
	TSzK-HCl	4fTSzK-HCl		1fTSzK-HCl	SMeTSzK-HCl
$\nu^{1+}_{\text{NH}_3}$	2900	3000	$\nu=^{4+}_{\text{NH}_2}$	2970	2980
	2650	2700		2880	2920
				2820	2810
			ν_{SH}	2425	
A	1620		$\beta_s^{1+}_{\text{NH}_2}$		1657
$\delta_a^{1+}_{\text{NH}_3}$	1520	1540	$\beta_s=^{4+}_{\text{NH}_2}$	1645	(1650)
$\delta_s^{1+}_{\text{NH}_3}$	1390	1375			
B	1540	1560	$\nu_{\text{C=N}}$	1601	1608
F	706	705			

4-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid

A 4-fenil-tioszemikarbazidban az alapvegyületnél kevesebb a valószínűsége a kénatom protonálódásának, mert a 4-fenilcsoport csökkenti a kénatom bázicitását. A vegyület szinképe (17.ábra) a tioszemikarbazid-monohidrokloridéhoz (16.ábra) hasonló: 3000-, 2700-, 1540-, 1375 cm⁻¹-nél lát-

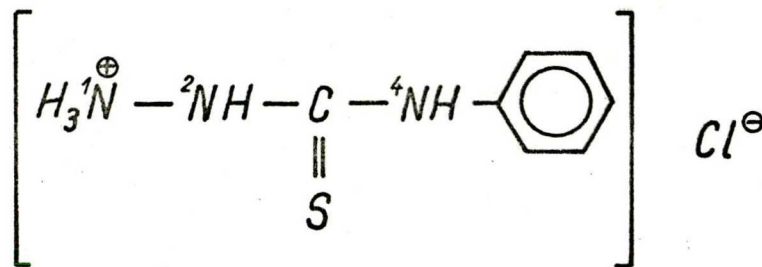
hatók az NH_3^+ -csoport jellegzetes elnyelései.



A 4-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid és kis részben deuterált származékának szinképe

17.ábra

Mivel itt a ^4N -atom blokkolt, csak $^1\text{NH}_3^+$ -ről lehet szó (20.képlet). A jellemző sávok a 9.táblázatban találhatóak.



4-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid

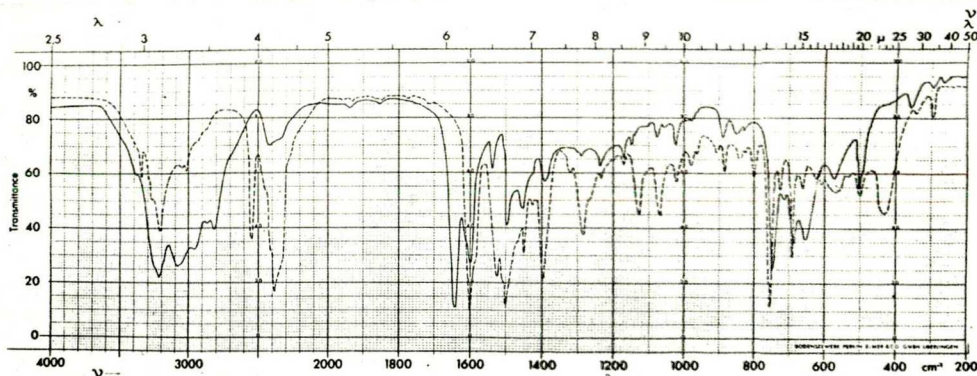
20.képlet

Több 4-szubsztituált származék (etil-, p-bróm-fenil-, p-tolil-) sósavas sóját készítettük el. Mindegyik vegyületben $(-\text{NH}-\text{NH}_3^+)$ -csoport alakult ki.

l-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid

Érdekesnek tűnt megvizsgálni, vajon változik-e a proton bekötődésének helye az ^1N -atom blokkolásával.

Az l-fenil-tioszemikarbazid hidrokloridjának spektrumában (18.-ábra) a 2425 cm^{-1} -nél látható elnyelés tiolcsoport vegyértékrezgési sávjaként értelmezhető. Ennek megfelelően a bázis 828 cm^{-1} -es νCS -sávja (2.ábra) hiányzik a szinképből. A kénatomra történő protonaddíció avval magyarázható, hogy a fenilcsoport bázicitást csökkentő hatása miatt az ^1N -atom protonakceptorként már nem jöhet számításba, a molekula tioamid-részében pedig a kénatomon történő hidrogénion bekötődés a kedvezményezett. A tiolcsoport kialakulásával kétféle kötési izomer létrejötte lehetséges. Választani közülük néhány további szinképsáv hozzárendelésével lehet.



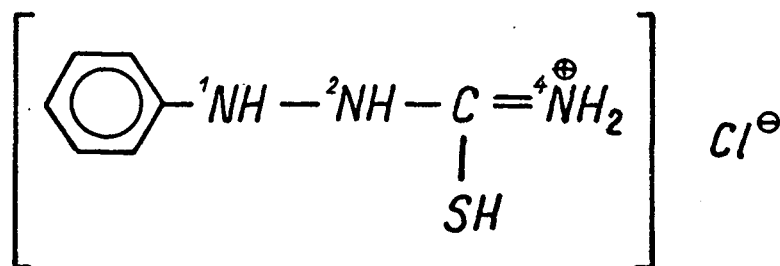
Az l-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid és deuterált származékának szinképe

18.ábra

Az 1700-1600 cm^{-1} közötti tartományban két erős elnyelés van (18.ábra); közülük a nagyobb hullámszámu (1645 cm^{-1} -nél) deuterálásra eltűnik (18.ábra, szaggatott vonal). Figyelembe véve hogy NH_2 -csoport nincs a molekulában - a $\nu_a^4 \text{NH}_2$ -sáv 3400 cm^{-1} -nél lenne (5.táblázat) - a 3000-2700 cm^{-1} közötti több maximummal rendelkező széles elnyelés pedig ($=\overset{+}{\text{NH}_2}$)-csoport jelenlétére mutat - az 1645 cm^{-1} -nél látható sávot $\beta_s(\overset{+}{\text{NH}_2})$ -elnyelésként kell értelmeznünk. Az 1601 cm^{-1} -es frekvencia a deuterált anyag szinképében is megvan, így (C=N)-csoport vegyértékrezgéséhez tartozik.

A vegyület néhány jellemző elnyelésének asszignációját a 9.táblázat tartalmazza.

A szinképsávok vizsgálata alapján az 1-fenil-tioszemikarbamid-monohidroklorid (21.képlet) szerkezete a következő:



1-fenil-tioszemikarbamid-monohidroklorid

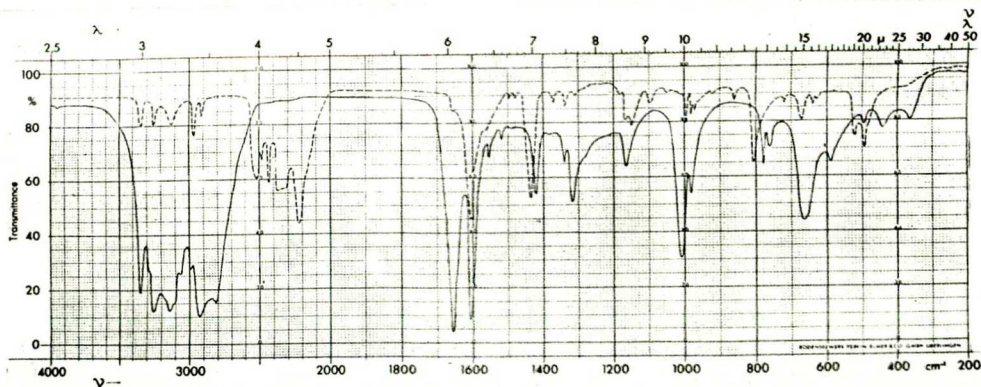
21.képlet

Megjegyzendő, hogy ez az anyag sem - az N,N'-difenil-tiokarbamid-monohidrokloridhoz hasonlóan - állítható elő alkoholos oldatába éteres sósavgázt vezetve. A bázist só-

savban kell feloldani melegítés nélkül, majd néhány órán keresztül sósavgázt vezetve a folyadékba, a feles sósavat vákumon elpárolgattatva nyerhető a hidroklorid.

S-metil-tioszemikarbazid-monohidroklorid

A tioszemikarbazidok protonálódásának vizsgálata során felmerült a kérdés, vajon megváltozik-e a tioszemikarbazidmolekula protont kötő helye akkor, ha a kénatomot blokkoljuk. Modellanyagként az S-metil-tioszemikarbazid szolgált, amelyről sikerült kimutatnunk, hogy ^4N -atomján protonálódik. Azért állítható, hogy a négyes nitrogénatom a protonakceptor, mert a vegyület hidrokloridjának szinképe (19.ábra) az $^1\text{NH}_2$ -csoport jellegzetes elnyeléseit - ν_{aNH_2} : 3350 cm^{-1} , ν_{sNH_2} : 3250 cm^{-1} és β_{sNH_2} : 1657 cm^{-1} - mutatja, így ebben az anyagban a belépő proton nem kapcsolódhat a hidrazin-rész aminocsoportjához. Az elnyelések NH-rezgésekhez való tartozását egyébként a deuterált vegyület szinképe (19.ábra, szaggatott vonal) bizonyítja.



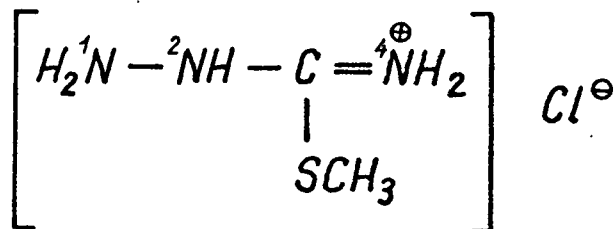
Az S-metil-tioszemikarbazid-monohidroklorid és deuterált származékának szinképe

19.ábra

Az 1608 cm^{-1} -nél lévő sávot, mivel a deuterált anyag spektrumában is megtalálható, (C=N)-kötés vegyértékrezgéséhez rendelhetjük. A 3000-2700 hullámszámtartományban látható több maximummal bíró elnyelés ($=\overset{+}{\text{NH}}_2$)-csoporthoz tartozik, ennek $\beta_s(\overset{+}{\text{NH}}_2)$ -sávja az 1657 cm^{-1} -nél lévő intenzív $\beta_s^1\text{NH}_2$ -sávba olvad (valószínűleg az 1650 cm^{-1} -nél feltűnő vállat okozza). Ezt a feltevést igazolják a deuterált vegyület szinképsávjai: az 1175 - és 1150 cm^{-1} -nél megfigyelhető dublett a kétféle sikdeformációs rezgés ($\beta_s^1\text{ND}_2$, $\beta_s^4\text{ND}_2$) eredménye.

Az (S-metil)-csoport jelenlétét szintén a deutero-vegyület szinképe bizonyítja: 2981 - és 2916 cm^{-1} -nél láthatók a νCH_3 -sávok.

Az eddigi elemzés szerint tehát a következő csoportok vannak a molekulában: $-\text{NH}_2$; $\text{C}=\text{N}$; $=\overset{+}{\text{NH}}_2$; $-\text{SCH}_3$. Ennyi adatból a vegyület szerkezete (22.képlet) egyértelműen felépíthető.



S-metil-tioszemikarbazid-monohidroklorid

22.képlet

Talán meglepőnek tűnik a lokalizált kettős kötés feltételezése, hiszen a legtöbb közleményben, monográfiában az S-szubsztituált tioamidok, tiokarbamidok sóit "másfeles"

(N=C=S) kötésekkel írják le, vagy minden indoklás nélkül egyik kötési izomerjüket tüntetik fel. Kétségtelen, hogy sok esetben a pozitív töltés nem lokalizálódik (például a szimmetrikusan diszubsztituált tiokarbamid sókban), de az előzőkben elemezett N-fenil-tiokarbamid-monohidrokloridban és az S-metil-tioszemikarbazid-monohidrokloridban lokalizált kettős kötést és nitrogénen lokalizált pozitív töltést sikerült kimutatni.

Az S-szubsztituált vegyületeknél nem lehet a Jensen és Nielsen [12] szerint (N-C-S)-, vagy (N-C-N)-lánc aszimmetrikus vegyértékrezgéstől származó "B"-sávról beszélni, hiszen az ezt a sávot létrehozó rezgések mindig NH-deformációs rezgésekkel csatolódnak, ennél fogva deuterálás hatására, a csatolódás megszűnésével, a ν_{NCS} - és ν_{NCN} -frekvenciák nagyon eltolódnak. Ezzel szemben például az S-metil-tioszemikarbazid-monohidroklorid 1608 cm^{-1} -nél lévő sávja deutériumcsere hatására nem vándorol, így ν_{NCN} nem lehet, csak (C=N)-kötés vegyértékrezgéséhez rendelhető. Hasonló a helyzet az l-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid 1601 cm^{-1} -es vagy az S-(p-toliltio)-izotioszemikarbazid-monohidroklorid 1620 cm^{-1} -es sávjának esetében is.

IV. fejezet

OLDÓSZERHATÁSOK VIZSGÁLATA

A lehető legkisebb szerkezeti változás - sáveltolódás elve

A tárgyalt vegyületek teljes szinképanalizisét csupán a hidrokloridok, a szubsztituált származékok és a deuterált anyagok spektrumának az alapmolekulák szinképsávjaival való összevetése nem tette, nem is tette lehetővé. Sajnos, mivel a tioszemikarbazid a tiokarbamidnál kettővel több atomot tartalmaz és szimmetriája csupán egyetlen síkra korlátozódik, normál koordináta analízissel az asszignációban jól felhasználható adatokat nem nyerhetünk [19]. Valamilyen más módszert kellett keresni amelynek segítségével, ha nem is valamennyi, de a számunkra lényegesebb sávok (pl. VCS) hozzárendelését meg lehet oldani. Erre lehetőséget nyújt a vegyületek szerkezetének lehető legkisebb változtatásával létrejövő sáveltolódások vizsgálata. Lehetne például az ennél a vegyületcsaládnál csekély szerkezetváltozást előidéző halogén- vagy fémsókomplexek szinképsávjainak analiziséből a tiobázis komponens elnyeléseit létrehozó vibrátorokra következtetni. Még több hasznos információt adna a különböző helyeken nitrogén és kén izotópokkal jelölt molekula infravörös szinképvizsgálata, vagy a kérdéses a-

anyagok különböző oldószerekkel készült oldatainak spektrum-
analizise. Az előbb felsoroltak közül az infravörös frek-
venciák oldószer-függésének tanulmányozását választottam,
mivel ez a módszer látszott a legegyszerűbbnek.

A KBM-, a B- és a BHW- elmélet

Kirkwood [71, 72], majd Bauer és Magat [73] vizsgálá-
latai szerint egy anyag valamely infravörös sávja oldószer-
ben mért frekvenciájának a gázhalmazállapotban mérthez vi-
szonyított eltolódása az oldószer dielektromos állandójá-
val arányos, ahogyan azt a 23.képlet mutatja.

$$\frac{\nu_0 - \nu_s}{\nu_0} = C \frac{\xi - 1}{2\xi + 1}$$

23.képlet

- ν_0 : frekvencia gázfázisban mérve
- ν_s : oldószerben mért frekvencia
- C : az oldott anyagra jellemző állandó
- ξ : az oldószer dielektromos állandója

Apoláros oldószerekben az OH- és az NH- vegyértékrezgési
sávok eltolódását kielégítően írja le a fenti egyenlet.

Buckingham [74, 75, 76] kvantummechanikai módszerek segít-
ségével a következő összefüggést (24.képlet) kapta poláros
oldószer sáveltoló hatásának kiszámítására:

$$\frac{\nu_0 - \nu_s}{\nu_0} = C_1 + \frac{C_2(n^2-1)}{2n^2+1} + C_3 \frac{\xi - 1}{2\xi + 1}$$

24.képlet

- n : az oldószer törésmutatója
- C_1, C_2, C_3 : az oldott anyagra jellemző állandók

Sajnos az egyenletekből számolt és a különböző oldószerekben mért frekvenciaadatok sok vegyület esetében nagyon eltérőek. Az eltérés Bellamy, Hallam és Williams [77 - 82] szerint specifikus, lokalizált oldószer-oldott anyag kölcsönhatásokra vezethető vissza. Erre a megállapításra a következők alapján jutottak: pirrol ν_{NH} -sávjának hullámszámait gázfázisban (ν_0), illetve különböző oldószerekben (ν_s) mérve a $\frac{\nu_0 - \nu_s}{\nu_0} = \frac{\Delta\nu}{\nu}$ értékeket a koordinátarendszer egyik tengelyére felvéve, a másik tengelyre pedig valamely egyéb molekula ν_{XH} -sávjának helyzetéből számolt $\Delta\nu/\nu$ adatait ábrázolva és a nyert pontokat összekötve egyenest kaptak.

Hasonló módon, acetont választva például viszonyítási alapul, ν_{CO} -frekvenciák relativ oldószerfüggése is meghatározható. Arra a tényre alapozva, mely szerint a $\Delta\nu/\nu$ -párok adta pontok egy egyenesre esnek, az említett szerzők a következőket állítják:

1. a gyenge dipoláris kölcsönhatások a jól ismert hidrogénhid-kölcsönhatásokkal analóg, attól meg nem különböztethető változásokat okoznak a spektrumban,
2. nincs alapvető különbség a gyenge dipoláris és az erős hidrogénhid-kölcsönhatások között.
3. Az első és a második pont állításaiból adódik, hogy a kétféle hatás leírására egységes egyenlet szolgál.

Cutmore és Hallam [83] az amidcsoport ν_{NH} - és Amid I-sávjának oldószer okozta eltolódásait vizsgálva az egyes vegyületekre kapott egyenesek különböző meredekségéből (S)

von le következtetéseket. Feltételezik, hogy összefüggés van az S-érték és az anyag ionizációs potenciálja között.

A meredekséget induktív- és térhatások is befolyásolják. Primer és szekunder amidok meredekségének meghatározása módot nyújt konjugált savaik pK_a -értékének kiszámítására a 25.képlet szerint [84].

$$S = C_1 pK_a + C_2$$

25.képlet

primer amidoknál: $C_1 = 0,386$

$$C_2 = 2,365$$

szekunder amidoknál: $C_1 = 0,286$

$$C_2 = 1,394$$

1965-ben jelent meg Horák és Pliva [85] első közleménye az oldószer-oldott anyag kölcsönhatásokról. Ők a nempoláros oldószerekben lévő ütközési komplexek szerkezetét és spektrális viselkedését teljesen különbözőnek tartják, a donor-akceptor jellegű, poláros oldószerekben létrejövő, komplexekétől. A már idézett cikkben [85] és két későbbi közleményükben [86, 87] megszabják a KBM- és a Buckingham-teória érvényességének feltételeit; a B-, illetve KBM-egyenlet (24. és 23.képlet) csak akkor használható, ha az oldószer és az oldott anyag monofunkciós és köztük fizikai kölcsönhatások vannak.

Eltérően Hallam és munkatársainak [77 - 84] vizsgálá-

lataitól, akik tulajdonképpen mindig különböző rendszereket (egy bizonyos anyag különböző oldószerekben) hasonlítottak össze, a cseh kutatók [85 - 87] egy adott rendszer egy paraméterét változtatva figyelték meg a szinképsávok eltolódását. Apoláros oldószerben (pl. széntetrakloridban) oldották anyagukat (pl. fenolt) ν_{OH} : 3611 cm^{-1} ; majd az oldathoz növekvő mennyiségben poláros oldószert (pl. acetonitrilt) adagoltak. Két OH-vegyértékrezgési sávot kaptak, amelyek közül a nagyobb hullámszámnál (3611 cm^{-1}) lévő helye nem változott, a másik viszont a koncentráció növelésével 3460 cm^{-1} -ről fokozatosan 3409 cm^{-1} -re vándorolt. Ezt az 51 cm^{-1} -nyi sáveltolódást kettős szolvát-burok kialakulásával magyarázták. Az acetonitril a fenollal donor-akceptor komplexet ad, amelyet kis acetonitril koncentráció esetében az apoláros komponens szolvatál, de növekvő acetonitril mennyiséggel a második szolvát-burok egyre több poláros molekulát tartalmaz - ez a sáveltolódás oka. Erre a rendszerre (apoláros közegben oldott anyag + változó mennyiségű poláros oldószer) a KBM-teória közelítőleg, a Buckingham-féle elmélet pedig igen jó egyezéssel érvényes. Horák és munkatársainak további munkája [88] eredményeképpen megállapítható, hogy a komplexben kötött hidroxilcsoport vegyértékrezgési sávjának félszélessége is függvénye a törésmutatónak és a dielektromos állandónak.

David és Hallam [89] 1966-ban, figyelembe véve Horák és munkatársainak [85 - 87] eredményeit, a KBM-, illetve a

Buckingham-elmélet érvényességét olyan rendszerben próbálta igazolni, amelyre azok alkalmazhatók. Azt találták, hogy háromatomos molekuláknál (CS_2 , COS , SO_2) az oldószer törésmutatója döntően befolyásolja a sáveltolódásokat. A specifikus oldószer-öldött anyag kölcsönhatásokat a csupán dielektromos állandó, törésmutató függéstől a következőképpen tudták megkülönböztetni. A nempoláros oldószerben oldott anyaghoz növekvő mennyiségben adagolták az oldatban lévő molekulákkal feltételezhetően kölcsönhatásba lépő vegyületet, és ennek növekvő koncentrációjának függvényében ábrázolták a vizsgálandó anyag valamely vegyértékrezgési sávjának eltolódását. Specifikus kölcsönhatások esetén a relatív-sáveltolódási függvény képe nem egyenes, hanem egy fél parabola alak volt.

Az oldott anyag valamely infravörös elnyelési sávjának
hullámszámát befolyásoló tényezők

Az előzőkben áttekintett elméletek - egymásnak látszólag ellentmondóan - az oldószerre mint közegre jellemző dielektromos állandó, törésmutató függést, vagy az oldószerre mint reakciópartnerre jellemző helyi kölcsönhatásokat tartják a sáveltolódások fő meghatározóinak. Pedig nincs ellentmondás, hiszen az oldószer-oldott anyag kölcsönhatások sokféle egyidőben ható (diszperziós, orientációs, indukciós, hidrogénhid kötési) erő eredőjeként időben állandó vagy változó szerkezeteket hozhatnak létre. Egy bizonyos rendszerben azonban az egyik vagy a másik hatás döntően megszabhatja a kölcsönhatás milyenségét, s így a többi erő elhanyagolhatóan csekély mértékben járul hozzá a például infravörös szinképsáveltolódás által reprezentált oldószer-effektushoz. Ezek szerint a Buckingham-féle teória, és a BHW-elképzelés két határesetet tárgyal.

Szintén határeset lehet XH-csoportokat tartalmazó vegyületek különböző oldószerekben való viselkedése, hiszen ezeknél a vegyületeknél a hidrogénhid hatások játszik a főszerepet a legtöbb esetben. S hogy milyen nehéz még egy ilyen - első közelítésben egyféle erőhatásra épülő - modellnek a vizsgálata is az mindjárt szembetűnik, ha számbaveszünk például a tioamidok és rokonvegyületeik egyik legegyszerűbbjének, a tioacetamidnak lehetséges asszociátumait.

A molekulákban az NH_2 -csoport protondonor és akceptor is lehet, a kénatom protonakceptorként szerepel. Ha az anyagot egy többfunkciós oldószerben (alkohol, dioxán, dimetilformamid) oldjuk fel - igen sokféle hidrogénhidas szerkezet keletkezhet. Minden oldószerben más és más asszociátumok jöhetnek létre, amelyek felépítésben, a kötőerők nagyságában és a kötések geometriájában a legváltozatosabbak lehetnek. A korrekt eljárás az volna tehát, ha minden oldatot önálló rendszernek tekintenénk és meghatároznánk a szerkezetét. Ehelyett, mivel ez hosszadalmas és nem is mindig valósítható meg, megpróbáltak valami olyan egységes, objektív mérőszámsort vagy ezek kombinációját [90] találni, amelyből minden oldószerhez egy rá jellemző értéket lehet rendelni. Ez a mérőszám azonban valamely jelenség (ultraibolya, infravörös fényelnyelés, anyagok reagálása, vezetőképessége) különböző oldószerekben való észlelésének kvantitatív adataiból adódik. Nyilvánvaló, hogy egyiket sem tehetjük meg az egyedüli jellemzőnek, a többit meghatározónak. Az egyes jelenségek oldószerfüggése valamilyen módon összefügg, de a függvény ma még meglehetősen "szakadásos" [70]. Természetesen az oldószer-oldott anyag rendszert annál jobban tudjuk jellemezni, ha minél több valamilyen mérőszámmal (dielektromos állandó, törésmutató, IR-, UV-sáveltolódás, reakciósebesség stb.) jellemzett jelenségét tanulmányozzuk. Biztató kísérlet erre vonatkozólag Katritzky és munkatársainak [90] az egyes kölcsönhatásokra való "érzé-

kenységet" számítógépes analízis segítségével meghatározó munkája. Bár az egyes jelenségek korrelációjának vizsgálata nagyon fontos eredményeket adó módszer, mégsem tanulmányoztam sem a KBM-, sem a Buckingham- vagy a Horák-elmélet érvényességét a tioamidok infravörös sávjai oldószerhatásra történő eltolódásának vizsgálatánál, hiszen ezeket az eredményeket a sávhozzárendelésben szerettem volna felhasználni, és ennek elősegítésére ma még a dielektromos állandó, törésmutató vagy egyéb mérőszám - sáveltolódás függés, nincs eléggé kidolgozva [70]. Ezért próbáltam meg inkább a BHW-ábrázolást.

Az NH-deformációs frekvenciák oldószerfüggéséről

Nagyon sok dolgozatban olvashatunk a vegyértékrezgési sávok oldószerfüggéséről, de a deformációs frekvenciák eltolódásairól alig találunk valamit a következő általános megállapításon kívül: polárosabb, bázikusabb közegben a β_{NH_2} , $\int \text{OH}$ stb. sávok nagyobb hullámszámok felé tolódnak. Érthető, hogy ezeket a sávokat ritkábban vizsgálták, mivel 1600 hullámszámtól lefelé kevés oldószerrel található olyan "ablak" - az IR-fényt jól átteresztő hullámszámtartomány - amely a deformációs sávoknak a vegyértékrezgési elnyelésekhez viszonyított sokkal kisebb elcsuszását ($0-50 \text{ cm}^{-1}$: $0-200 \text{ cm}^{-1}$) jól észlelhetővé tenné.

A vegyértékrezgési és a deformációs frekvenciák között - számukat tekintve - a következő fontos különbség figyelhető meg: a vegyértékrezgési sávok száma - a különböző oldószer:oldott anyag asszociátumoknak (1:1, 1:2) megfelelően [91 - 94] - a nempoláros oldószerben mérthez képest erős protonakceptor jellegű oldószerekben megnövekszik; így például a tioacetamidnak kloroformban két ν_{NH_2} -sávja van, míg acetonban három (12. táblázat). A deformációs frekvenciák száma azonban mindegyik oldószerben megegyezik, mindegyikből (pl. $\beta_{\text{S}} \text{NH}_2$, $\int_{\text{S}} \text{NH}_2$) - egy funkciós csoport esetében - egy van csupán.

A $\beta_{\text{S}} \text{NH}_2$ -sávok oldószerfüggésének vizsgálatához a tioamidok használhatók fel a legjobban. Alifás vagy aromás aminok és amidok $\beta_{\text{S}} \text{NH}_2$ -elnyelése ugyanis változó erősségű,

sokszor alig látható széles sáv, és ez nagyon megnehezíti az asszignációt. Ezzel szemben a tioamidok $\beta_s\text{NH}_2$ -sávja rendszerint intenzív, és az amidoknál meglévő νCO -elnyelés sem zavarja a kiértékelést. A 10. táblázatban láthatók a vizsgált tiobázisok különböző oldószerekben mért $\beta_s\text{NH}_2$ (A)-sávjainak hullámszámai.

A BHW-összefüggéshez vonatkoztatási alapul a tioacetamidot használtam, amelynek $\beta_s\text{NH}_2$ -rezgése más rezgésekkel nem csatolódik [23].

A 20. ábrán a tioszemikarbazid, az 1-fenil-tioszemikarbazid és a 4-fenil-tioszemikarbazid $\beta_s\text{NH}_2$ -sávjainak relativ eltolódásai (26. képlet) láthatók a tioacetamid megfelelő értékeinek függvényében.

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu_s - \nu_{\text{CHCl}_3}}{\nu_{\text{CHCl}_3}}$$

26. képlet

ν_s : a $\beta_s\text{NH}_2$ (A)-sáv hullámszáma egy adott oldószerben

ν_{CHCl_3} : ugyanaz kloroformban.

A 11. táblázat foglalja össze az egyes $\Delta\nu/\nu$ értékeket. A TSzK 1 az $^1\text{NH}_2$ -csoportra, a TSzK 2 pedig a $^4\text{NH}_2$ -csoportra vonatkozó adatokat jelenti. Az eredeti BHW-elképzeléstől annyiban tér el a 20. ábra, hogy nem a gőzfázisban, hanem a kloroformban mért frekvenciát használja

10. táblázat

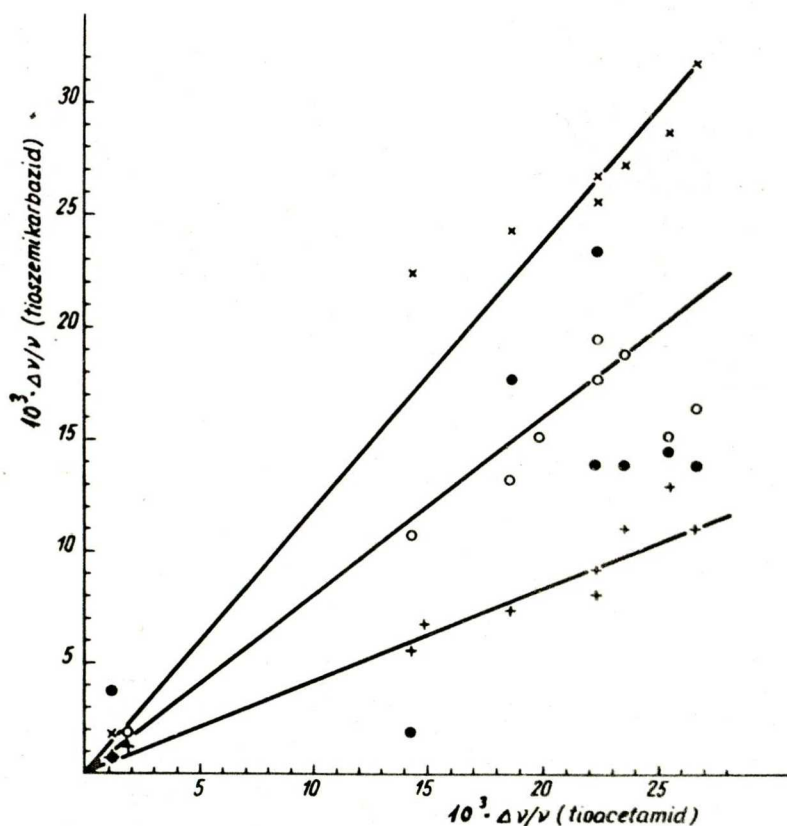
A vizsgált tiobázisok A-sávjainak oldószerfüggése

Közeg	Δv_D	TAA	TK	NfTK	TSzK	1fTSzK	4fTSzK
KBr		1650	1619	1614	1648 1622	1617 1606	1644
Benzol	0	1608		1599		1585	(1626)
Diklór- -metán	-12	1613			1604 1574	1581	1625
Kloroform	-17	1611	1609	1596	1601 1580	1582	1624
Dioxán	77	1641	1611	1629	1640 1608	1603	1636
Éter	78	1643				1606	
Piridin	168	1647			1644 1617	1613	1639
Aceton	64	1647	1613	(1623)	1642 1601	1609	1637
Etanol		1654	1631	1631	1652 1601	1608	1642
Nitro- -benzol	21	1635					1635
Aceto- -nitril	49	1634			1637 1587	1609 1589	1633
Dimetil- -formamid	107	1649	1611	(1642)	1645 1601	1611	(1642)
Dimetil- -szulfoxid	141	1652	1626	1660	1647 1603	1606	1645

Δv_D : elektrondonor erősség

vonatkoztatási alapul.

Az egyes pontokon át egyenes húzható, s ez a tény arra mutat, hogy a BHW-összefüggés a deformációs frekvenciák vizsgálatánál is alkalmazható.



A tioszemikarbazidok $\beta_s \text{NH}_2$ -sávjainak relativ-eltolódási függvényei
20. ábra

Az egyes $\Delta\nu/\nu$ pontok jelentése:

- x : tioszemikarbazid- $^1\text{NH}_2$
- : tioszemikarbazid- $^4\text{NH}_2$
- o : 1-fenil-tioszemikarbazid- $^4\text{NH}_2$
- + : 4-fenil-tioszemikarbazid- $^1\text{NH}_2$

11. táblázat

Néhány tiobázis β_s NH₂-sávjának $10^3 \cdot \Delta V/V$ értékei

Közeg	TAA	TSzK 1	TSzK 4	1fTSzK	4fTSzK
Benzol	1,86			1,8	1,2
Diklór- -metán	1,2	1,8	3,8	0,63	0,61
Kloroform	0	0	0	0	0
Dioxán	18,6	24,3	17,7	13,2	7,3
Éter	19,8			15,1	
Piridin	22,3	26,8	23,4	19,5	9,2
Aceton	22,3	25,6	13,9	17,7	8
Etanol	26,6	31,8	13,9	16,4	11
Nitro- -benzol	14,8				6,7
Aceto- -nitril	14,3	22,4	1,89	10,7	5,5
Dimetil- -formamid	23,5	27,3	13,9	18,9	11
Dimetil- -szulfoxid	25,4	28,7	14,5	15,1	12,9

A relativ-eltolódási függvény vizsgálata

A bevezetőben már említés történt arról, hogy Hallam és munkatársai [89] milyen következtetéseket vontak le a BHW-ábrázolás egyeneseinek meredekségéből. Az oldatok szerkezetének bonyolultsága azonban - ami az infravörös spektrumban is tükröződik - nem teszi lehetővé ezeknek a paramétereknek más paraméterekkel való direkt korrelációját. A relativ-sáveltolódási függvények mégis sok egyéb érdekes információt adhatnak, ha figyelembe vesszük, hogy ezek a függvények egy egyszerűbb molekula (a tioacetamid) valamely rezgési sávjának "oldószerérzékenységet" viszonyítják egy bonyolultabb molekula (pl. tioszemikarbazid) ugyanazon vibrátorhoz ($-NH_2$) tartozó sávjának hasonló adataihoz. A függvény képe a következő feltételek teljesülése esetén lesz egyenes:

1. mindkét molekula vizsgált sávjait jól rendeltük hozzá,
2. a sávokat adó rezgések "jó kötési frekvenciák" vagy hasonlóan csatoltak,
3. a két anyag oldatainak szerkezete (elsősorban: a hidrogénhidas asszociátumok) hasonló.

A harmadik feltétel jelenti a legnagyobb bizonytalansági tényezőt, hiszen a helyes hozzárendelés ν_{NH_2} - vagy ν_{CO} -sávok esetében könnyen megoldható és jó közelítéssel elfogadható az is, hogy ezeknek a sávoknak a kialakításában más rezgések nem vesznek részt, de az oldatok szerkezeté-

nek hasonlóságát más független mérésekkel kellene igazolni.

Három esetben (tioszemikarbazid ($^1\text{NH}_2$), 1-fenil-tioszemikarbazid, 4-fenil-tioszemikarbazid) a relativ-eltolódási függvényt ábrázolva türhetően egyenest kaptunk; ez arra mutat, hogy az említett feltételek nagyjából teljesülnek. A tioszemikarbazid $^4\text{NH}_2$ -csoportjánál viszont a szétszórt pontok azt jelentik, hogy vagy a második, vagy a harmadik pontban foglaltak nem érvényesülnek.

1963-ban Hallam [81] még azt írta, hogy meghiusultak a korai remények, amelyek szerint az oldószeres vizsgálatok a hibridsávok komponenseinek analizisét tették volna lehetővé. Egy 1969-ben megjelent közleményben [95] azonban arra a következtetésre jut, hogy az N-metil-acetamid vibrátorainak csatolódási viszonyai az oldószerekkel való kölcsönhatások következtében megváltoznak, mert a relativ-sáveltolódási függvény pontjain nem fektethető egyenes. A csatolódások megváltozásának oka az, hogy a frekvencia-egybeesést az erős akceptorok hatására létrejövő hidrogénhidkötések megszüntethetik, mivel különbözőképpen hatnak a csatolt vibrátorokra.

A relativ-sáveltolódási függvény képe egyedül a tioszemikarbazid $^4\text{NH}_2$ -csoportjánál nem egyenes, ami vagy a β_s $^4\text{NH}_2$ -rezgésnek a többi vegyület hasonló rezgésétől eltérő csatolódásával, vagy a viszonyítási alapul használt tioacetamid aminocsoportjának asszociációs viszonyaitól

való különbözőséggel magyarázható. Mivel a csatolódások itt nemigen játszhatnak szerepet tekintve, hogy a $\beta_s \text{NH}_2^-$ -rezgés mind az 1-, mind a 4-fenil-tioszemikarbazid esetében a deuterált szinkép és az oldószeres vizsgálatok alapján is "jó frekvenciának" tekinthető, bizonyosan az asszociációs viszonyok másmilyensége az eltérés oka. Bizonyos mértékig támogatja ezt a magyarázatot az a röntgendiffrakciós adatokból nyert eredmény [49], amely szerint a szilárd halmazállapotú tioszemikarbazid $^4\text{NH}_2^-$ -csoportjának egyik hidrogénje az ^1N -atom kötetlen elektronpárjával kölcsönhatásba lépve belső hidrogénhidas szerkezetet alakít ki.

A 20. ábrán látható három egyenes különböző meredekségű. Megállapítható, hogy adott vegyületnél az egyenes meredeksége és az illető sáv oldószerre való érzékenysége közt összefüggés van. Minél érzékenyebb egy csoport az oldószerváltozásra, vagyis minél nagyobbak a sáveltolódások, annál nagyobb a relativ-sáveltolódások ábrázolásakor kapott egyenes meredeksége.

Az elektrondonor-erősség és a relativ-sáveltolódás közti összefüggés

Kagiya és munkatársai [96] a különböző vegyületek elektrondonor-, illetve akceptor-erősségét (ΔV_D ; ΔV_A) a deuterometanol ν_{OD} -sávjának benzolban és az illető közegben mért hullámszámai különbségével határozták meg (27. képlet).

$$\Delta V_D = V_{OD}(\text{benzol}) - V_{OD}(\text{vegyület})$$

27.képlet

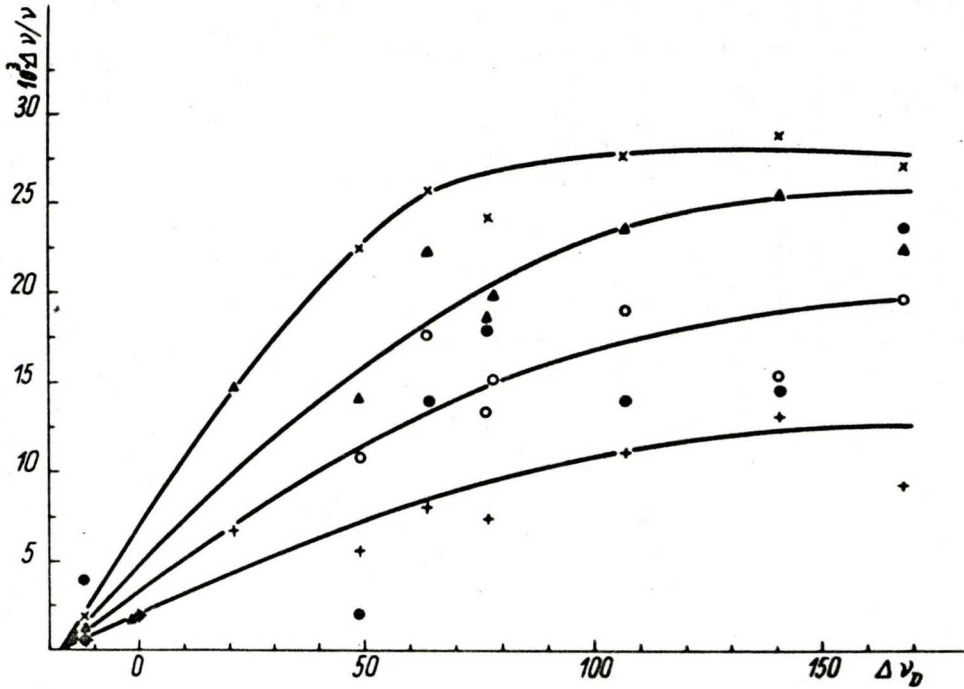
Az így nyert ΔV_D - és ΔV_A -értékek a vegyületek pK_A^- , illetve pK_B -adataival lineárisan változnak. Az általunk használt oldószerek ΔV_D -értékeit a 10.táblázat tartalmazza.

Az oldószerek elektrondonor-erősségének függvényében ábrázolva a $\beta_s \text{NH}_2$ -sávok relativ eltolódásait minden esetben - tűrhető közelítéssel - telítési görbe kapható (21.ábra). Az összefüggés azt mutatja, hogy az oldatban lévő anyag NH_2 -sávjainak helyzetét elsősorban az oldószer proton-akceptor képessége (hidrogénhid képzésre való hajlama) szabja meg.

Néhány következmény

A BHW-egyenesek meredeksége és a $(\Delta V_D - \Delta V/\nu)$ -függvény közötti összefüggés a következő: minél nagyobb a meredekség, annál nagyobb értéknél éri el a görbe a telítési szakaszt, vagyis: minél inkább érzékeny a sáv az oldószerre - minél nagyobb az átlageltolódás - annál meredekebb a görbe.

Természetesen első közelítésben igaz az az általános megállapítás is, amely szerint: minél erősebb hidrogénhidakat képez az illető vegyület, annál nagyobb frekvenciájú



Az elektrondonor-erősség és a relativ-sáveltolódás közötti összefüggés

21.ábra

Az egyes pontok jelentése:

- x : tioszemikarbamid-¹NH₂
- : tioszemikarbamid-⁴NH₂
- o : 1-fenil-tioszemikarbamid-⁴NH₂
- + : 4-fenil-tioszemikarbamid-¹NH₂
- ▲ : tioacetamid

lesz a $\beta_{\text{S}}\text{NH}_2$ -sáv. Ennek megfelelően: minél nagyobb a BHW-egyenes meredeksége és minél nagyobb a $(\Delta v_{\text{D}} - \Delta v/v)$ -függvény telítési értéke, annál erősebb hidrogénhidakat képez az illető funkciós csoport.

Megállapítások az asszociátumokról

Az egyes oldószerekben lévő különböző asszociátumok szerkezetét nem vizsgáltam, de a 12.táblázat alapján, amely a tanulmányozott tiobázisok NH-vegyértékrezgési sávjainak a különböző oldószerekben mért hullámszámait tartalmazza, levonható néhány következtetés. Sajnos a táblázatban sok az üres négyszög, de az anyagok rossz oldékony-sága miatt több tartományban és oldószer esetén nem lehetett az összes ν_{NH} -sávot észlelni.

Dyall [91 - 94] anilin és származékainak széntetra-kloridos oldatához növekvő mennyiségben poláros oldószert (acetonitrilt, dioxánt stb.) tett, és a ν_{NH} -sávok hullámszámát mérte. Megállapította, hogy 1:0, 1:1, illetve 1:2 összetételű komplexek (oldott anyag:oldószer) keletkeznek. Kis poláros oldószer koncentráció esetén egy új $\nu_{\text{S}}\text{NH}_2$ -sáv jelenik meg a szinképbén, valamint a $\nu_{\text{a}}\text{NH}_2$ - és a $\nu_{\text{s}}\text{NH}_2$ -sáv az apoláros közegben mért elnyelésekhez képest csekély mértékben kisebb hullámszámok felé tolódik. Ezeknek a jelenségeknek az alapján a szerző [91 - 94] azt állítja - más mérésekkel összhangban - hogy az ilyen változásokat mutató oldatban 1:0 és 1:1 összetételű aggregátumok

12. táblázat

A vizsgált tiobázisok V NH-sávjainak oldószerfüggése

Közeg	TAA	TK	NfTK	N,N'fTK	TSzK	1fTSzK	4fTSzK
KBr	3300 3080	3380 3280 3180	3428 3280 3180	3215	3375 3270 3180 3100/v	3395 3280/v 3230 3160/v	3280/v 3310 3170 3110/v
Benzol	3483 3368		3410 3390	3410 3380		3410 3290 3220	3380 3300 3160
Diklór- -metán	3490 3378					(3510) 3370	3390 3300 3200/v
Kloroform	3495 3380	3520 3405 3170	3510 3413 3390	3408 3378		3370 3280/v 3160	3395 3300 (3200)
Dioxán	3383 3328 3220	3445 3335 3215	3430 3320 3218	3270		3300 3160	3340/v 3290 3230/v
Éter	3380 3330 3210						
Aceton	3400 3330 3230	3455 3350 3220	3420 3340 3220	3310 3080			3360/v 3300
Nitro- -benzol	3470 3360 (3220)						
Aceto- -nitril	3400 3335 3230				3350 3150	3330 (3200) (3180)	3360 3300
Dimetil- -formamid	3330 3200	3400 3310 3200			3430 3320 3230		
Dimetil- -szulfoxid		3317 3180			3420 3290 3210		

v : váll

jönnek létre. Nagyobb koncentrációknál, illetve poláros közegben vagy az előző sáveltolódások észlelhetők kissé fokozott mértékben, vagy 1:2 arányu aggregátumok alakulnak ki (esetleg az 1:1 mellett), amit a $\nu_a \text{NH}_2$ -sáv tetemes (40 cm^{-1} -nél nagyobb) eltolódása mutat; a $\nu_s \text{NH}_2$ -sáv helyzetét ennek az asszociációnak a kialakulása alig befolyásolja.

A Dyall-féle eredményeket figyelembe véve megállapítható, hogy dioxánban, acetonitrilben és acetonban 1:1 és 1:2; dimetil-formamidban és dimetil-szulfoxidban 1:2 összetételű aggregátumok keletkeznek.

Az N,N'-difenil-tiokarbamid oldatszinképeiben két νNH -sáv van; ezek intenzitásaránya oldószerfüggő. A két sáv, két komformer változó mennyiségével magyarázható [97, 98].

Az NH_2 -csoport vegyértékfrekvenciái és az ($\text{NH}_2 \dots \text{oldószer}$)-
-asszociáció közötti összefüggés

Az egyes oldatok szinképében két, illetve három NH-vegyértékrezgési sáv van (12. táblázat). Ha a spektrumban csak két sáv látható - vagy a harmadik igen gyenge elnyelés csupán (éter, nitro-benzol, diklór-metán) - akkor ezek az elnyelések az NH_2 -csoport aszimmetrikus és szimmetrikus vegyértékrezgési sávjai. Ha három elnyelés van, abban az esetben a legkisebb frekvencia (ν_3) minden oldószerrel 3220 cm^{-1} körül található.

A ν_3 az oldószerrel a legerősebb kölcsönhatásban lévő NH_2 -csoportok vegyértékrezgéseinek eredménye. A két nagyobb hullámszámu sáv (ν_1 , ν_2) az oldószerrel alkotott - az előbbinél gyengébb - hidrogénhidak csatolódást perturbáló hatása miatt többé-kevésbé "lecsatolt" (decoupled) NH_2 -vibrációk következtében jön létre. Érdekes összefüggésekhez juthatunk az oldószerrel való kölcsönhatásokat illetően, ha elemezzük a 13. táblázatban látható adatokat, ahol a kloroformban és az egyes oldószerekben mért ν_1 és ν_2 sávok hullámszámainak különbsége ($\Delta\nu_{1\text{NH}_2}$, $\Delta\nu_{2\text{NH}_2}$), valamint az ugyanazon oldószerben mért két magasabb frekvenciájú elnyelés (ν_1 , ν_2) hullámszámainak különbségei ($\nu_{1\text{NH}_2} - \nu_{2\text{NH}_2}$) láthatók a tioacetamid esetében.

Azoknál az oldószerknél, ahol az oldott anyag-oldószer kölcsönhatás feltételezhetően viszonylag gyenge (benzol, nitro-benzol, diklór-metán) - a $\Delta\nu$ -értékek kicsik és közel azonosak. Acetonitril, aceton, dioxán és éter esetében a $\Delta\nu_{1\text{NH}_2}$ nagyobb, mint a $\Delta\nu_{2\text{NH}_2}$; dimetil-formamidnál pedig a két érték igen nagy, de csaknem azonos.

Ebből a tényből egy lényeges tanulság szűrhető le, ha figyelembe vesszük, hogy a két $\Delta\nu$ -érték csak akkor lehet azonos, ha az NH_2 -csoport két N-H vegyértékirányu rezgése teljes mértékben csatolódik.

Azoknál az oldatoknál (acetonitril, aceton, dioxán, éter), ahol a két $\Delta\nu$ -érték különbsége: $\Delta\nu_1 - \Delta\nu_2$: 45-65 cm^{-1} , a csatolódás már nem teljes, ez pedig azért van,

13. táblázat

A tioacetamid Δv_{1NH_2} - és Δv_{2NH_2} - értékei (cm^{-1}), valamint a mérési körülmények

Oldószer	Δv_{1NH_2}	Δv_{2NH_2}	$v_{1NH_2} - v_{2NH_2}$	Koncentráció/Mól/l	Rétegvastagság/cm
Kloroform	0	0	115	0,8	0,04
Diklórmetán	5	2	112	0,4	0,04
Benzol	12	12	115	0,8	0,04
Nitrobenzol	25	20	110	0,06	0,27
Acetonitril	95	45	65	0,06	0,27
Aceton	95	50	70	0,06	0,27
Dioxán	112	52	55	0,06	0,27
Éter	115	50	50	0,06	0,27
Dimetilformamid	165	180	130	0,03	0,27

mert a vegyület primer aminocsoportjának egyik hidrogénje az oldószer protonakceptor csoportjával hidrogénhidat képez, illetve a két (N-H) két különböző erősségű kötésben vesz részt.

A dimetil-formamid esetében viszont, ahol a két $\Delta\nu$ -érték közel azonos, de igen nagy (165-, 180 cm^{-1}), a tioecetsavamid aminocsoportjának mindkét hidrogénje közel azonos erősségű hidrogénhid kialakításában vesz részt.

Érdemes ezt a megfontolást az egyes oldószerekben mért két NH_2 -vegyértékfrekvencia különbségének ($\nu_1\text{NH}_2 - \nu_2\text{NH}_2$) szisztematikus változásával (13. táblázat) összevetni. A ($\nu_a\text{NH}_2 - \nu_s\text{NH}_2$)-különbség - a jól ismert szabály szerint - mintegy 100 cm^{-1} azoknak az oldószereknek az esetében, amelyeknél közel egyforma kötéserősségű és ennek megfelelően csatolt (N-H)-vibrátorokat találunk, viszont 50-70 cm^{-1} -re csökken, ha az asszociátumok kialakulásával ez a csatolódás megszűnik. A $\Delta\nu$ -értékek vizsgálata sokkal egyszerűbb, és meggyőzőbb bizonyítékot ad az NH_2 -csoport asszociációkban való részvételére (akár intramolekuláris asszociáció is világosan bizonyítható), mint a Dyall-féle [91 - 94] higitásos módszer.

Mindent összevetve, az NH_2 -csoport asszociátumokban való részvételére nézve, három eset lehetséges:

1. a. $\Delta\nu_1\text{NH}_2 \cong \Delta\nu_2\text{NH}_2$
- b. $\Delta\nu_1\text{NH}_2, \Delta\nu_2\text{NH}_2 < 30 \text{ cm}^{-1}$
- c. $\nu_1\text{NH}_2 - \nu_2\text{NH}_2 \cong 110 \text{ cm}^{-1}$

Gyenge, közel egyenlő erősségű (NH_2 -oldószer)-kölcshatás. Ez kloroform, diklór-metán, benzol és nitro-benzol esetében volt tapasztalható.

2. a. $\Delta v_{1\text{NH}_2} > \Delta v_{2\text{NH}_2}$

b. $30 \text{ cm}^{-1} < \Delta v_{1\text{NH}_2}, \Delta v_{2\text{NH}_2} < 120 \text{ cm}^{-1}$

c. $50 \text{ cm}^{-1} < v_{1\text{NH}_2} - v_{2\text{NH}_2} < 70 \text{ cm}^{-1}$

A csatolódás csökkent (megszűnt) - az NH_2 -csoport egyik hidrogénje vesz részt asszociációban, illetve két nagyon különböző erősségű hidrogénhidás asszociátum alakult ki. Ez a jelenség acetónitrilt, acetont, dioxánt és étert mint oldószert használva volt megfigyelhető.

3. a. $\Delta v_{1\text{NH}_2} \cong \Delta v_{2\text{NH}_2}$

b. $\Delta v_{1\text{NH}_2}, \Delta v_{2\text{NH}_2} > 150 \text{ cm}^{-1}$

c. $v_{1\text{NH}_2} - v_{2\text{NH}_2} = 130 \text{ cm}^{-1}$

A primer aminocsoport mindkét hidrogénje közel azonos erősségű kötéssel vesz részt asszociációban a dimetil-formamid esetében.

A ν_{CS} -sáv hozzárendelése oldószeres vizsgálatok alapján

A $(\text{C}=\text{S})$ -vegyértékrezgési sáv oldószerhatásra történő eltolódásával mindössze néhány dolgozat foglalkozik. Mayer és munkatársai [99] tritio karbonátok 1050 cm^{-1} körüli sávjának helyét határozták meg *n*-hexánban, széntetrakloridban, kloroformban és bromoformban. Az elnyelés hullámszáma a legtöbb vegyületnél ebben a sorrendben egyre kisebb, az eltolódás nagysága: $3\text{--}11 \text{ cm}^{-1}$. Hasonló eredményre jutott alifás tioketonok vizsgálata alapján Andrieu [100] is. Tioamidcsoport ν_{CS} -sávjának oldószerhatásokra történő viselkedésére vonatkozó vizsgálatokat csupán Bellamy és Rogasch [101] közleménye tárgyal. A dolgozatnak azonban a tioacetamidra - az egyetlen vizsgált tioamidra - vonatkozó része hibás, mert a 975 cm^{-1} -nél lévő - a szerzők által ν_{CS} -ként értelmezett - elnyelés Suzuki [22, 23] normál koordináta analizise alapján a metilcsoport deformációs rezgéséhez és $(\text{C}-\text{C})$ -vegyértékrezgéshez tartozik.

A tioacetamid és a tiokarbamid ν_{CS} -sávjának oldószerhatásra bekövetkező vándorlását Suzuki [22, 23] és Duncan [14] helyes hozzárendeléseit felhasználva vizsgáltam meg. Az eredményeket, a többi vegyületre nézve is, a 14. táblázat tartalmazza. Ugyancsak a 14. táblázatban látható néhány deformációs frekvenciára vonatkozó mérési adat is.

A táblázatban összefoglaltakat elemezve megállapítható, hogy a ν_{CS} -sáv fázisváltozás hatására (szilárd \rightarrow oldat)

14. táblázat

A vizsgált tiobázisok VCS és néhány egyéb sávjának hullám-
száma különböző oldószerekben

Közeg	TAA		TK	NfTK	N, N' fTK		
	δ_{rCH_3}	VCS	VCS	VCS	VCS	$\gamma_{\text{S CH}}$	$\gamma_{\text{S CH}}$
KBr	975	717	723	809	758	694 685	767
Benzol	975	727					
Diklór- -metán	969						
Kloroform	969	725		811			
Dioxán	983	723	750	816	738	695	763
Éter	979	724					
Piridin	980	719					
Aceton	977	723	745	816	740 718	699	766
Etanol	987	715	745				
Nitro- -benzol	975	727					
Aceto- -nitril	976	721					
Dimetil- -formamid	980	718	745	817	711	695	764
Dimetil- -szulfoxid		718	748		(721)	695	766

14. táblázat
(folytatása)

Közeg	TSzK		1fTSzK	4fTSzK		
	VCS	γ_{aNH_2}	VCS	γ_{sCH}	VCS	γ_{sCH}
KBr	800	652	828	736	776	691
Benzol				(738)		
Diklór- -metán						
Kloroform			848			
Dioxán		631	841	738	761	693
Éter						
Piridin	813	615	838			
Aceton	801		836	741	764	695
Etanol						
Nitro- -benzol				741	764	
Aceto- -nitril	806		834	741	766	694
Dimetil- -formamid	814	631	836	739	764	695
Dimetil- -szulfoxid	813	641	836	(742)	(771)	

a tioacetamidnál mintegy $2-10 \text{ cm}^{-1}$ -el, a tiokarbamid esetében pedig $22-27 \text{ cm}^{-1}$ -el tolódik el, és általában az oldószerben mért sáv a nagyobb hullámszámu. Továbbá: az elnyelés helyzete a poláros oldószerekben, a viszonylag nem polárosakéhoz viszonyítva, alig változik, maximálisan 9 cm^{-1} .

Ez a viselkedés az amidok Amid I-sávjának magatartásától teljesen különböző, hiszen a formamid vagy az N-metil-formamid Amid I-sávja $40-50$ hullámszámmal is elvándorol hasonló körülmények között [83]. Ez a nagy eltolódás különben nem meglepő, hiszen az Amid I-sáv sohasem csupán a (C=O)-vibrátor rezgésének eredménye, hanem NH-deformációs rezgéseké is, amelyek az oldószerváltozásokra igen érzékenyen reagálnak.

A ν_{CS} -sáv kis mértékű eltolódása azt mutatja, hogy a (C=S)-vegyértékrezgés elsősorban nem NH-deformációs rezgésekkel, hanem (C-N)-, (C-C)- és (C-H)-rezgésekkel csatolódik.

Összehasonlításként a 14. táblázat első számoszlopában láthatók a $\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$ -sáv adatai; leolvasható, hogy a fázisváltozás szinte alig befolyásolja a sáv helyzetét ($0-5 \text{ cm}^{-1}$), és az oldószer polaritásváltozásával az elnyelés igen kevésbé tolódik el.

A 14. táblázatból kitűnik az is, hogy a $\gamma_{\text{s}}\text{CH}$ -sávok viselkedése a $\delta_{\text{r}}\text{CH}_3$ -elnyeléséhez hasonló, de a $\beta_{\text{s}}\text{NH}_2$ - és $\gamma_{\text{a}}\text{NH}_2$ -sávok ezekkel ellentétben mind a fázisváltozásra,

mind a közeg polaritásváltozására (inkább: hidrogénakceptor jellegének változására) nagyon érzékenyen reagálnak. Fontos megfigyelés az is, hogy az NH-deformációs rezgések sávjai mindig szilárd fázisban mérve a legnagyobb hullámszámúak (a hidrogénhid frekvencianövelő hatása miatt). Mivel a tanulmányozott vegyületek ν_{CS} -sávjának hozzárendelését a $900-650\text{ cm}^{-1}$ tartományban lévő ν_{CH} -, ν_{NH_2} - és ν_{NH} -sávok zavarják, az előzőekben leírt következtetések alapján az oldószerhatások megfigyelésének segítségével a tioketoncsoportozathoz tartozó elnyelés a többi közül kiválasztható.

Az N,N'-difenil-tiokarbamid és a 4-fenil-tioszemikarbamid ν_{CS} -sávja - eltérően a többi anyagtól - szilárd fázisban mérve a nagyobb hullámszámú. Ennek oka valószínűleg a többi vegyület megfelelő sávjaitól különböző sávösszetétel. Ehhez járul még az is, hogy az N,N'-difenil-tiokarbamid ν_{CS} -elnyelése az oldószer polaritásváltozásának hatására kivételesen nagy tartományban (29 cm^{-1}) mozog, ami szintén arra mutat, hogy a (C-S)-vegyértékrezgés csatlódási viszonyai ennél a vegyületnél teljesen mások. Ennek ellenére mégis a 758 cm^{-1} -es sávot kell a tioketoncsoportozathoz rendelnünk, mivel a másik két szóhajóható sáv ($694-685$ -, 767 cm^{-1}) mind a fázisváltásra, mind az oldószervariáció hatására alig tolódik el, így egészen bizonyosan mindkettő ν_{CH} -elnyelés.

A 4-fenil-tioszemikarbamid 776 cm^{-1} -es sávja csupán a fázisváltásra érzékeny, az oldószer polaritásváltozására

nem; a 736- és 691 cm^{-1} -nél lévő két sáv viszont a γ CH-elnyelésekre jellemző módon viselkedik, így ν CS-sáv nem lehet.

A többi vegyületnél a ν CS-sávok viselkedése nem rendhagyó, következésképp minden nehézség nélkül asszignálhatók (14. táblázat), így az N-fenil-tiokarbamid 809 cm^{-1} -es, a tioszemikarbamid 800 cm^{-1} -es és az l-fenil-tioszemikarbamid 828 cm^{-1} -es sávja rendelhető a (C-S)-vegyértékrezgéshez.

Sajnos a ν CS-sáv egyáltalán nem nevezhető "jó kötési frekvenciának", hiszen a (C-S)-vegyértékrezgés általában mintegy 50%-ban vesz részt a sáv létrehozásában, így minden korrelációs próbálkozásom (BHW-összefüggés, Kagiya-féle paraméterek alkalmazása) kudarcot vallott. Ennek ellenére a (C-S)-vegyértékrezgési sáv hozzárendelési problémáinak megoldásában a következő tapasztalati szabályok sikerrel használhatók fel:

1. A szilárd- és az oldatfázisban mért frekvenciák különbsége 1-20 hullámszám lehet; általában az oldatban mért sáv hullámszáma a nagyobb.

2. Az oldószer polaritásának (hidrogénakceptor képességének) változása 5-15 hullámszámnyi eltolódást eredményez.

3. Nincs összefüggés az oldószer polaritásának változása és a sáv helyzete között.

4. Az első két pontban említett hullámszám-intervallu-

mok annál szűkebbek és kisebbek, minél nagyobb a (C-S)-vegyérték- és minél kisebb az NH-deformációs rezgések részvétele a vizsgált sáv kialakításában.

5. Ha a sáv létrehozásában a (C-S)-vegyértékrezgés kevesebb, mint 50%-ban vesz részt és az NH-deformációs rezgések 10- vagy ezt meghaladó százalékos arányban vannak jelen - az 1. és 2. pontban feltüntetett maximális értékek kétszeresét is elérheti az elnyelés fázisváltozásra vagy oldószerhatásra bekövetkező eltolódása.

A B-, C-, D-sávok oldószerfüggéséről

A 15. táblázat foglalja össze néhány B-, C- és D-sáv különböző oldószerekben mért hullámszámait. Sajnos sem a fázisváltás, sem az oldószer polaritásának változása nem okoz jellegzetes frekvenciaeltolódást. Ennek oka minden bizonnyal az, hogy az egyes hibridsávokban jelentős az NH-deformációs frekvenciák részvétele, és mivel ezek minden asszociációt befolyásoló hatásra nagyon érzékenyen reagálnak - ami az eredeti csatolódási viszonyok megváltozását okozza - az egyes oldószerekben mért sáveltolódások az oldószertől csak áttételesen, nem jellemző módon függenek.

15. táblázat

A vizsgált tiobázisok B-, C-, D-sávjainak oldószerfüggése

Közeg	TAA		TK		NfTK	N,N'fTK	
	C	D	C	D	B	B	C
KBr	1394	1307	1420	1086	1537 1524	1556 1532	1348
Benzol	1364	1318				1555 1532	1359
Diklór- -metán	1369	1318					
Kloroform	1369	1320			1522 1503	1534	1358
Dioxán	1393		1401		1537 1512	1532	1359
Éter		1313					
Piridin							
Aceton		1310		1074	1540 1510	1542 1522	
Etanol		1310	1416	(1100)	1532 1512	1542	
Aceto- nitril	1366	1310					
Dimetil- -formamid		1305			(1522) 1512	1552 1537	
Dimetil- -szulfoxid			1406	1079	1502	1550 1540	1356

15. táblázat

(folytatása)

Közeg	TSzK		1fTSzK		4fTSzK	
	B	C	C	D	B	C
KBr	1537	1319 1288	1293	1242	1534	1290
Benzol					1544	
Diklór- -metán						
Kloroform					1537	1272
Dioxán	1522			1240	1532	1280
Éter						
Piridin	1512	1325 1288	1295	1250	1535	1278
Aceton	1512	1293 1270	1290		1554	1277
Etanol	1512				1552	
Aceto- nitril	1502		1290	1243	1550 1540	1272
Dimetil- -formamid		1333 1296	1310		1562	
Dimetil- -szulfoxid	1517	1326 1273		1250	1537	1278

Néhány összefoglaló megjegyzés a tioamidok, tiokarbamidok és tioszemikarbazidok infravörös szinképsávjainak oldószerfüggéséről

A címben felsorolt vegyületeket tanulmányozva a 10., 12., 14. és 15. táblázatban lévő adatok alapján a következő néhány elemi összefüggés állapítható meg:

1. Mind a fázisváltásra (szilárd \rightarrow oldat), mind az oldószerváltozásra az NH-csoportok sávjai reagálnak a legérzékenyebben.

a. Az oldószer protonakceptor erősségének növekedésével a vegyértékfrekvenciák csökkennek,

b. a deformációs frekvenciák nőnek.

2. A fenil-, metil- és metilén-csoportok vegyértékrezgési és deformációs sávjai tolódnak el a legkevésbé.

3. A hibridsávok hullámszáma az NH-részesedési aránytól függően változik.

4. Azok a sávok, amelyeket létrehozó rezgésben az NH-részvétel a döntő - szilárd fázisban legtöbbször nagyobb hullámszámúak, mint oldatban.

5. A protondonor-csoportok elnyeléseinek helye erős protonakceptor oldószerekben, valamint a protonakceptor-csoportok sávjainak hullámszáma erős protondonor oldószerekben sokkal inkább az oldószer-oldott anyag együttesre, mintsem magára az anyagra jellemző.

Az infravörös szinképek felvételi technikájáról

A 4., 5., 6., 7., 8., 9., 10., 11., 12., 13., 14. és 15. ábrákon látható spektrumokat C. Zeiss (Jena) gyártmányu UR-10 típusu készülékkel, az 1., 2., 3., 16., 17., 18. és 19. ábrákon lévőket pedig Perkin-Elmer 225 típusu műszerrel az anyagok KBr-os, illetve KJ-os pasztilláiról készítettük.

A táblázatokban szereplő hullámszámok a polisztirol és 1,2,4-triklórbenzol segítségével készült kalibráció figyelembe vételével kapott pontos adatok.

Az oldószeres felvételekhez az anyagok 0,04-0,27 cm rétegvastagságu KBr-küvetákban lévő 0,04-0,8 Mól/l koncentrációju oldatait használtuk.

A disszertációban szereplő anyagok előállításáról

A vizsgált anyagokat, néhány hidroklorid kivételével, a Szegedi Orvostudományi Egyetem Gyógyszerészi-Vegytani Intézetében állították elő. Az egyes vegyületek elkészítésének módja a 28. és a 103. irodalmi hivatkozásban olvasható.

A deuterovegyületeket a következőképpel nyertük: az anyagok néhány tized grammnyi mennyiségét szobahőmérsékleten, esetenként enyhe melegítéssel, deutériumoxidban oldottunk fel, 24 óráig állni hagytuk, majd deutériumoxidot vákumon, szobahőmérsékleten ledesztilláltuk.

A deutériumcsere általában 70%-os volt, de két anyag esetében (1-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid és 4-fenil-tioszemikarbazid-monohidroklorid) csupán mintegy 10%-os. Valószínűleg a mintakészítés és a felvétel idején visszacserélődés történik a levegő nedvességtartalma miatt.

ÖSSZEFOGLALÁS

A disszertáció tiokarbamid és tioszemikarbazid származékok szerkezetének infravörös spektroszkópai módszerek segítségével történő szerkezetvizsgálatával, valamint néhány infravörös vegyérték és deformációs frekvencia oldószerfüggésének tanulmányozásával foglalkozik.

A tárgyalt kísérleti és elméleti eredmények alapján megállapítható, hogy a tiokarbamid és N-szubsztituált származékai a sav protont kénatomjukon kötik. A pozitív töltés az aszimmetrikusan helyettesített vegyületekben az egyik nitrogénatomon lokalizálódik. Tioszemikarbazid és 4-szubsztituált vegyületeinek protonálásakor viszont $(\text{H}_3\overset{+}{\text{N}}\text{-NH-})$ -csoport jön létre, ellentétben az l-fenil-származékokkal, amelyek hidrokloridjaiban tiolcsoport alakul ki, míg az S-metilvegyületeknek a ^4N -atomjára épül be a proton.

Néhány tiokarbamid és tioszemikarbazid p-toluolszulfenil-kloriddal adott reakciótermékének vizsgálata azt mutatta, hogy a p-toluolszulfenil-kation a kénatomra épült be, ezáltal S-(p-toliltio)-izotiokarbamidok és szemikarbazidok keletkeztek.

Az oldószerhatások vizsgálata kiderítette, hogy a relativ-sáveltolódási függvény az NH_2 -csoport deformációs

frekvenciáinak elemzésénél is alkalmazható. A deutero-
metanol ν_{OD} -sávjának különböző oldószerekben mért frek-
venciái alapján számolt elektrondonor-erősség értékeknek
a $\beta_S NH_2$ -sáv helyzetéből kapott relativ eltolódási adatok-
kal való korrelációja azt mutatja, hogy az NH-frekvenciák
hullámszámát oldószerekben elsősorban a hidrogénhid-hatá-
sok szabják meg.

A különböző származékokról és a deuterált anyagokról
készített szilárd- és oldószerfázisu felvételek elemzése
lehetővé tette néhány sávhozzárendelési probléma megoldá-
sát is. Az irodalomban talált adatok és a saját eredmények
alapján kitűnt, hogy a tioamid típusu vegyületek ν_{CS} -sáv-
ja a 900-700 hullámszám közötti tartományban lévő általá-
ban középerős sáv, amelynek a környezetében található
többi elnyeléstől való megkülönböztetése oldószeres vizs-
gálatok alapján lehetséges.

Az a tény, hogy a tioketocsoport vegyértékrezgési sáv-
ja ilyen kis hullámszámú kiegészíti és megerősíti az egyéb
szerkezetvizsgálati módszerekkel nyert eredményeket: tio-
amidokban, tiokarbamidokban és tioszemikarbazidokban a
szén-kén kötés nagymértékben polarizált, kettős kötés jel-
lege erősen csökkent.

IRODALOMJEGYZÉK

1. N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley: Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy Academic Press, 1964.
2. C.Andrieu, Y.Mollier: Spectrochim.Acta 28, 785 (1972).
3. K.A.Jensen: Acta Chem.Scand. 17, 551 (1963).
4. J.E.Stewart: J.Chem.Phys. 26, 248 (1957).
5. R.Mecke, R.Mecke, A.Lüttringhaus: Z.Naturforsch. 105, 367 (1955).
6. E.Lieber, C.N.R.Rao, C.N.Pillai, J.Ramachandran, R.D.Hites: Can.J.Chem. 36, 801 (1958).
7. C.N.R.Rao, R.Venkataraman: Spectrochim.Acta 18, 541 (1962).
8. C.N.R.Rao, R.Venkataraman, T.R.Kasturi: Can.J.Chem. 42, 36 (1964).
9. C.Collard-Charon, M.Renson: Bull.Soc.Chim.Belg. 72, 149 (1963).
10. C.Collard-Charon, M.Renson: Bull.Soc.Chim.Belg. 72, 291 (1963).
11. C.Collard-Charon, M.Renson: Bull.Soc.Chim.Belg. 72, 304 (1963).
12. K.A.Jensen, P.H.Nielsen: Acta Chem.Scand. 20, 597 (1966).
13. H.E.Hallam, Ch.M.Jones: Spectrochim.Acta 25, 1791 (1969).
14. G.B.Aitken, J.L.Duncan, G.P.McQuillen: J.Chem.Soc. 2695 (1971).
15. M.Mashima: Bull.Chem.Soc.Japan 37, 974 (1964).
16. D.M.Wiles, T.Suprunchuk: Can.J.Chem. 47, 1087 (1969).

17. K.A.Jensen, U.Anthoni, B.Kägi, Ch.Larsen, C.Th.Pedersen: Acta Chem.Scand. 22, 1 (1968).
18. M.J.Campbell, R.Grzeskowiak: J.Chem.Soc. 396 (1967).
19. K.Volka, Z.Holzbecher: Coll.Czech.Chem.Comm. 34, 1353 (1969).
20. G.D.Andreetti, P.Domiano, G.F.Gasparri, M.Nardelli, P.Sgarabotto: Acta Cryst. 26, 1005 (1970).
21. M.Hashimoto, S.Arakawa: Bull.Chem.Soc.Japan, 39, 2301 (1966).
22. I.Suzuki: Bull.Chem.Soc. Japan 35, 1286 (1962).
23. I.Suzuki: Bull.Chem.Soc. Japan 35, 1449 (1962).
24. B.V.Kopilova, R.H.Freidlina: Dokl.Akad.Nauk. CCCP 159, 138 (1964).
25. L.Field, J.D.Buckman: J.Org.Chem. 33, 3865 (1968).
26. K.Sirakawa, O.Aki, T.Tsukijawa, T.Tsuda: Chem.Pharm.Bull. 18, 235 (1970).
27. W.Walter, P.M.Hell: Liebigs.Ann.Chem. 727, 22 (1969).
28. P.Vinkler, F.Klivényi, E.Vinkler, G.Stájer, A.E.Szabó: Acta Chim.Acad.Scie.Hung. 69, 229 (1971).
29. E.E.Reid: Organic Chemistry of Bivalent Sulfur, Chemical Pub.Co.Inc. 5.kötet, 1.fejezet.
30. S.Kakimoto, J.Seydel, E.Wempe: Arzneimittelforsch. 12, 127 (1962).
31. P.Sohár, A.Nemes: Acta Chim.Acad.Scie.Hung. 56, 25 (1968).
32. W.Walter, H.P.Kubersky, P.Ahlquist: Liebigs Ann.Chem. 733, 170 (1970).
33. G.Isaksson, J.Sandström: Acta Chem.Scand. 24, 2565 (1970).
34. C.Collard-Charon, M.Renson: Bull.Soc.Chim.Belg. 72, 149 (1963).

35. E. Angelescu, F. Cornea: Anale. Univ. Bucuresti, Ser. Stiint Nat. 13, 9 (1964).
36. C.N.R. Rao, R. Venkataraghavan, T.R. Kasturi: Can. J. Chem. 42, 36 (1964).
37. A.K. Csibiszov, U.A. Pentyin: Zsur. Obscsej. Him. 31, 11 (1961).
38. R. Mecke, W. Kutzelnigg: Spectrochim. Acta 16, 1216 (1960).
39. R. Mecke, W. Kutzelnigg: Spectrochim. Acta 16, 1225 (1960).
40. H. Hosoya, J. Tanaka, S. Nagakura: Bull. Chem. Soc. Japan 33, 850 (1960).
41. R.P. Lang: J. Am. Chem. Soc. 84, 1185 (1962).
42. L. Cavallaro, L. Felloni: Ann. Chim. 49, 579 (1959).
43. H.G. Mautner, W.D. Kumler: J. Am. Chem. Soc. 78, 97 (1956).
44. R.K. Ritchie, H. Spedding: Spectrochim. Acta 26, 1 (1970).
45. M.L. Filleux-Blanchard, A. Durand: Org. Magn. Res. 3, 187 (1971).
46. C.N.R. Rao, K.G. Rao, A. Goel, D. Balasubramanian: J. Chem. Soc. 3077 (1971).
47. M.R. Truter: Acta Cryst. 22, 556 (1967).
48. P. Domiano, G.F. Gasparri, M. Nardelli, P. Sgarabotto: Acta Cryst. 25, 343 (1969).
49. G.D. Andreetti, P. Domiano, G.F. Gasparri, M. Nardelli, P. Sgarabotto: Acta Cryst. 26, 1005 (1970).
50. J.M. Figuera, V. Menendez: An. R. Soc. Esp. Fiz. Quim. 67, 1169 (1971).
51. N. Kharasch: Organic Sulfur Compounds, Pergamon Press 1961. 1. kötet, 375. oldal.
52. H.B. Jansen, P. Ros: Theoret. Chim. Acta 21, 199 (1971).

53. A.Ažman, B.Lukman, D.Hadži: *J.Mol.Struc.* 4, 468 (1969).
54. R.Bonaccorsi, A.Pullman, E.Scrocco, J.Tomasi: *Chem.Phys. Lett.* 12, 622 (1972).
55. G.A.Olah, A.M.White, D.H.O'Brien: *Chem.Rev.* 70, 561 (1970).
56. A.Werner: *Ann.Chem.Liebigs.* 322, 296 (1902).
57. H.S.Gutowsky, C.H.Holm: *J.Chem.Phys.* 25, 1228 (1956).
58. C.G.Cannon: *Mikrochim.Acta* 555 (1955).
59. M.Davies, L.Hopkins: *Trans.Farad.Soc.* 53, 1563 (1957).
60. E.Spinner: *Spectrochim.Acta* 15, 95 (1959).
61. M.J.Janssen: *Spectrochim.Acta* 17, 475 (1961).
62. W.Kutzelnigg, R.Mecke: *Spectrochim.Acta* 17, 530 (1961).
63. R.Stewart, L.J.Muenster: *Can.J.Chem.* 39, 401 (1961).
64. T.Birchall, R.J.Gillespie: *Can.J.Chem.* 41, 2642 (1963).
65. D.M.Brouwer, J.A.van Doorn: *Tetrahedron Lett.* 36, 3339 (1971).
66. H.Benderly, K.Rosenheck: *J.C.S.Chem.Commun.* 180 (1972).
67. S.R.Lockerente, O.B.Nagy, A.Bruylants: *Org.Magn.Res.* 2, 179 (1970).
68. G.Tóth, J.Tóth, L.Toldy: *Tetrahedron Lett.* 60, 5299 (1969).
69. A.Braibanti, D.Leporati, F.Dallavalle, M.A.Fellinghelli: *Inorg.Chim.Acta* 2, 449 (1968).
70. S.Bratož, J.Rios, Y.Guissani: *J.Chem.Phys.* 52, 439 (1970).
71. J.G.Kirkwood: *J.Chem.Phys.* 4, 592 (1936).
72. J.G.Kirkwood: *J.Chem.Phys.* 5, 14 (1937).
73. E.Bauer, M.Magat: *J.Phys.Radium* 9, 319 (1938).
74. A.D.Buckingham: *Proc.Roy.Soc.* A248, 169 (1958).
75. A.D.Buckingham: *Proc.Roy.Soc.* A255, 32 (1960).

76. A.D.Buckingham: *Trans.Farad.Soc.* 56, 753 (1960).
77. L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams: *Trans.Farad.Soc.* 54, 1120 (1958).
78. L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams: *Trans.Farad.Soc.* 55, 14 (1959).
79. L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams: *Trans.Farad.Soc.* 55, 220 (1959).
80. L.J.Bellamy, R.L.Williams: *Proc.Roy.Soc.* 255, 22 (1960).
81. H.E.Hallam: *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure* (Edited by M.Davies) XII.fejezet, Elsevier, Amsterdam (1963).
82. R.L.Williams: *Ann.Reports Progr.Chem.* 58, 34 (1961).
83. E.A.Cutmore, H.E.Hallam: *Spectrochim.Acta* 25, 1767 (1969).
84. E.A.Cutmore, H.E.Hallam: *Trans.Farad.Soc.* 58, 40 (1962).
85. M.Horák, J.Pliva: *Spectrochim.Acta* 21, 911 (1965).
86. M.Horák, J.Moravec, J.Pliva: *Spectrochim.Acta* 21, 919 (1965).
87. M.Horák, J.Poláková, M.Jakoubková, J.Moravec, J.Pliva: *Coll.Czech.Chem.Comm.* 31, 622 (1966).
88. M.Horák, J.Moravec: *Coll.Czech.Chem.Comm.* 36, 544 (1971).
89. J.G.David, H.E.Hallam: *Spectrochim.Acta* 23, 593 (1967).
90. F.Fowler, A.R.Katritzky, R.J.D.Rutherford: *J.Chem.Soc. B.* 460 (1971).
91. L.K.Dyall: *Aust.J.Chem.* 20, 93 (1967).
92. L.K.Dyall: *Spectrochim.Acta* 25, 1423 (1969).
93. L.K.Dyall: *Spectrochim.Acta* 25, 1727 (1969).
94. L.K.Dyall: *Aust.J.Chem.* 23, 947 (1970).
95. H.E.Hallam: *Spectrochim.Acta* 25, 1785 (1969).

96. T.Kagiya, Y.Sumida, T.Inoue: Bull.Chem.Soc.Japan 41, 767 (1968).
97. W.Walter, H.P.Kubersky, P.Ahlquist: Liebigs Ann.Chem. 733, 170 (1970).
98. W.Walter, K.P.Ruess: Liebigs Ann. Chem, 743, 167 (1971).
99. R.Mayer, E.Schinke, P.Rosmus, S.Scheithauer: J.Prakt. Chemie 312, 767 (1970).
100. C.Andrieu, Y.Mollier: Tetrahed.Lett. 19, 1573 (1971).
101. L.J.Bellamy, P.E.Rogasch: J.Chem.Soc. 2218 (1960).
102. R.S.McDonald: Anal.Chem.Ann.Rev. 44, 241 (1972).
103. P.Vinkler, F.Klivényi, E.Vinkler, G.Stájer, A.E.Szabó: Acta Chim.Acad.Scie.Hung. (előkészületben).

