

Spektrofotometrické stanovenie disociačných konštánt derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu

P. HRDLOVIČ, D. BELLUŠ

*Ústav polymérov Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Spektrofotometrickou titráciou sa zmerali hodnoty disociačných konštánt, vyjadrených ako pK' , derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu. Zo z neraných hodnôt pK' sa vypočítal rozdiel energie medzi vnútromolekulovou a medzimolekulovou vodíkovou väzbou pri 2-hydroxybenzofenóne a 4-hydroxybenzofenóne, ktorý sa rovná 2 kcal/mol. V prípade derivátov 2,2'-dihydroxybenzofenónu sa zistila znížená pevnosť vodíkovej väzby, čo súhlasí so zvýšenou reaktivitou jednej hydroxylovej skupiny v polohách 2 a 2' v porovnaní s reaktivitou hydroxylovej skupiny pri derivátoch 2-hydroxybenzofenónu pri esterifikačných a éterifikačných reakciách.

Deriváty 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu javia rozdielnu reaktivitu pri éterifikačných a esterifikačných reakciách. Napríklad 2,4,4'-trihydroxybenzofenón pri medzifázovej polykondenzácii ekvivalentom chloridu kyseliny dikarbónovej v prítomnosti dvoch ekvivalentov zásady poskytuje lineárne rozpustné polyestery (funkčnosť = 2), zatiaľ čo 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenón za rovnakých podmienok tvorí nerozpustné sieťované produkty (funkčnosť > 2) [1]. Usudzuje sa, že esterifikačnej reakcie pri 2,2',4,4'-tetrahydroxybenzofenóne sa zúčastňujú aj fenolické skupiny v polohách 2,2'.

Ultrafialové absorpčné spektrá derivátov 2-hydroxybenzofenónu merali viacerí autori [2—5]. Na zmenu absorpčných spektier týchto zlúčenín v zásaditom prostredí upozornili R. J. Weth a A. C. Signore [6]. Potenciometricky titračné krivky derivátov 2-hydroxybenzofenónu sledovali A. F. Strobel a S. C. Catino [7]. Posuny vo frekvenciách karbonylových a hydroxylových pásov spôsobené vnútromolekulovou vodíkovou väzbou v infračervených spektrách vyšetřovali N. M. Cullinane a spolupracovníci [8] a J. R. Merrill [9]. Pomocou NMR študovali vnútromolekulovú vodíkovú väzbu J. R. Merrill [9] a J. H. Chaudet a J. W. Tambllyn [10].

Použitie spektrofotometrickej titrácie sa zakladá na rozdielnosti absorpčných spektier vyšetřovaných látok v kyslom a zásaditom prostredí. V práci sa spektrofotometrickou titráciou stanovili disociačné konštanty derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu. Vyšetřoval sa vplyv substituentov na disociačnú konštantu týchto zlúčenín. Na základe rozdielnych hodnôt disociačných konštánt jednotlivých derivátov sa diskutuje o pevnosti vnútromolekulovej vodíkovej väzby.

Experimentálna časť

Ultrafialové absorpčné spektrá sa merali jednolúčovým neregistrujúcim spektrofotometrom VSU-1 fy Carl Zeiss, Jena.

Pri spektrofotometrickej titrácii sa zo základných zásobných roztokov o koncentrácii 10^{-3} mol/l vyšetovaných látok v etanole pipetovalo 0,5 ml a doplnilo sa Brittonovým—Robinsonovým tlmivým roztokom v 10 ml odmernej banke po značku. Koncentrácia 5 % etanolu sa vo všetkých roztokoch nemenila a koncentrácia meraných roztokov bola $5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Na meranie pH sa používal pH meter 22 fy Radiometer (Kodaň, Dánsko) so sklenenou elektródou typu G 200 B so zanedbateľnou solnou chybou. Sklenená elektróda sa štandardizovala tlmivým roztokom kyselého ftalanu sodného o pH 4,00 a borátovým tlmivým roztokom o pH 9,18. Merania sa robili pri teplote $25 \pm 0,1$ °C.

Na meranie sa použili tieto látky:

1. 4-hydroxybenzofenón o b. t. 135 °C,
2. 2-hydroxybenzofenón s b. t. 37 °C,
3. 2-hydroxy-4-metoxybenzofenón o b. t. 61 °C,
4. 2,2'-dihydroxy-4-metoxybenzofenón s b. t. 70 °C,
5. 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxybenzofenón o b. t. 133—136 °C,
6. 2-hydroxy-4-(β -hydroxyetoxy)benzofenón s b. t. 89—90 °C,
7. 2-hydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón o b. t. 128 °C,
8. 2,2'-dihydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón s b. t. 152 °C.

Zlúčeniny 1, 2, 7 a 8 sa pripravili v Ústave polymérov SAV. Zlúčeniny 3 a 6 sa pripravili v Závodnom výskume ChZJD Bratislava a zlúčeninu 5 poskytol dr. Schlimper (Institut für organische Hochpolymere) z Lipska, za čo autori ďakujú. Zlúčenina 4 je obchodný produkt Cyasorb UV 24, ktorý sa dvakrát prekryštalizoval z benzénu.

Tabuľka 1

Ultrafialové absorpčné spektrá derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu v 0,2 M-HCl

Zlúčenina	λ_{\max} [nm]	a^b	λ_{\max} [nm]	a^b	λ_{\max} [nm]	a^b	λ_{\max} [nm]	a^b
4-hydroxybenzofenón	224	6 900	260	5 800	292	9 100		
2-hydroxybenzofenón	217	9 100	263	12 800			332	3 900
2-hydroxy-4-metoxybenzofenón	220	11 000	242	9 700	293	14 200	325	10 000
2,2'-dihydroxy-4-metoxybenzofenón	220	12 000	232	9 300	289	13 700	324	9 600
2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxybenzofenón	218	15 800	235 ^a	11 000	285	14 000	335	13 000
2-hydroxy-4-(β -hydroxyetoxy)benzofenón	219	10 800	242	8 000	290	14 100	320	10 400
2-hydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón	222	11 800	235 ^a	9 600	294	15 500	323	13 900
2,2'-dihydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón	220	13 000	235 ^a	10 300	297	13 600	334	13 000

a) Nie pás, ale ramienko (inflexný bod).

b) Molárna absorptivita sa udáva v $l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Výsledky

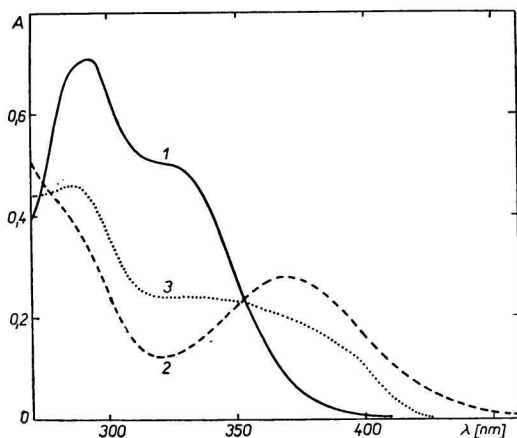
Údaje o ultrafialových spektrách vyšetřovaných látok v 0,2 M-HCl a 0,2 M-NaOH sú zhrnuté v tab. 1 a 2, kde sú uvedené vlnové dĺžky polôh absorpčných pásov s presnosťou ± 1 nm a molárne absorptivity s presnosťou ± 500 l mol⁻¹ cm⁻¹. Na obr. 1 je znázornené spektrum 4-metoxi-2-hydroxybenzofenónu v 0,2 M-HCl a 0,2 M-NaOH a v tlmivom roztoku o pH 9,80. Na obr. 1 vidieť, že absorpčné krivky sa pretínajú v dvoch izosbestických bodoch, čo poukazuje na to, že v tomto prípade ide o jednoduchú rovnováhu. V spektre 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxibenzofenónu, uvedenom na obr. 2, absorpčné krivky sa v izosbestických bodoch nepretínajú a zrejme ide o zložitejšiu rovnováhu.

Tabuľka 2

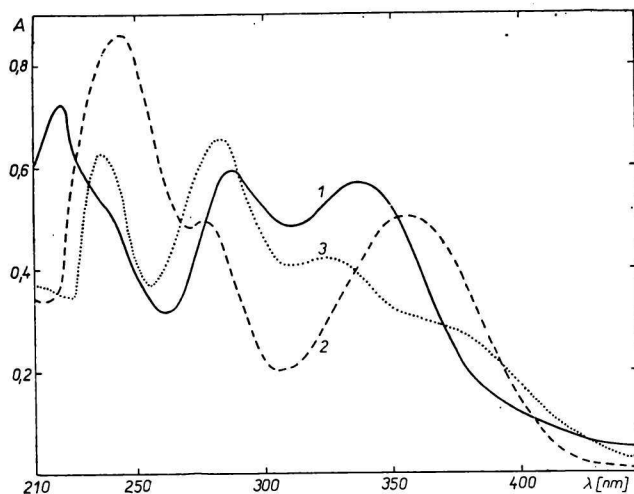
Ultrafialové absorpčné spektrá derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu v 0,2 M-NaOH

Zlúčenina	λ_{\max} [nm]	a^a	λ_{\max} [nm]	a	λ_{\max} [nm]	a
4-hydroxybenzofenón	246	7 200			346	11 600
2-hydroxybenzofenón	240	15 200			378	3 500
2-hydroxy-4-metoxibenzofenón	243	15 000			370	6 000
2,2'-dihydroxy-4-metoxibenzofenón	240	17 000	279	8 800	357	9 200
2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxibenzofenón	244	17 200	275	9 900	355	10 100
2-hydroxy-4-(β -hydroxyetoxy)benzofenón	240	15 000			369	5 400
2-hydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón	230	14 000	287	14 100	370	5 700
2,2'-dihydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón	240	16 000	277	9 700	357	9 700

a) Molárna absorptivita sa udáva v l mol⁻¹ cm⁻¹.



Obr. 1. Ultrafialové spektrum 2-hydroxy-4-metoxibenzofenónu v 0,2 M-HCl (1); 0,2 M-NaOH (2); v tlmivom roztoku o pH 9,80 (3); $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $d = 1,00$ cm.



Obr. 2. Ultrafialové spektrum 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxybenzofenónu v 0,2 M-HCl (1); 0,2 M-NaOH (2); v tlmivom roztoku o pH 9,95 (3); $c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $d = 1,000$ cm.

Pre stanovenie disociačných konštánt spektrofotometrickou titráciou platí rovnica [11]:

$$pK = pH - \log \frac{A - A_{HA}}{A_{A^-} - A} - \log \gamma, \quad (1)$$

kde $pK = -\log K$, pričom K je disociačná konštanta,

A_{HA} = log K absorbancia nedisociovanej formy,

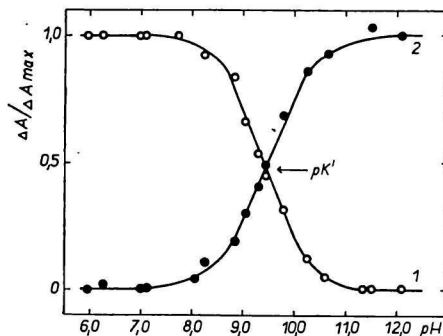
A_{A^-} = absorbancia disociovanej formy,

A = absorbancia pri danom pH,

$\log \gamma$ = korekcia na aktivitu iónov zúčastňujúcich sa rovnováhy.

V tejto práci sme zmerané hodnoty disociačných konštánt nekorigovali na vplyv iónovej sily, a preto ich označujeme pK' .

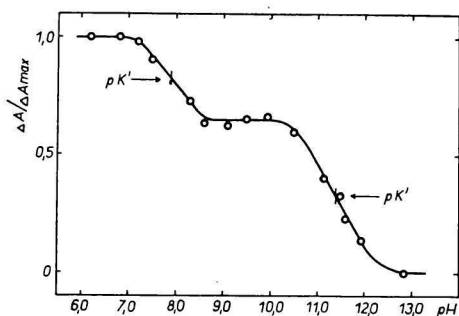
Hodnota pK' sa stanovila graficky vynášaním pomeru $\Delta A/\Delta A_{max}$ pri zvolenej vlnovej dĺžke proti pH. ΔA je rozdiel $A_{HA} - A$ pre absorpčné pásy, ktoré s pH stúpali, resp. $A - A_{A^-}$ pre absorpčné pásy, ktoré s rastúcim pH klesali. ΔA_{max} je rozdiel $A_{HA} - A_{A^-}$. Takto sa dostávajú rôzne zmeny absorbancie pre jednotlivé absorpčné pásy do jednotných súradníc 0 — 1 a hodnota pH zodpovedajúca pomeru $\Delta A/\Delta A_{max} = 0,5$ je hodnota pK' . V prípade jednoduchej rovnováhy sa titračné krivky, merané pri stúpajúcom a klesajúcom



Obr. 3. Titračná krivka

2-hydroxy-4-metoxybenzofenónu.

$c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $d = 2,00$ cm. Krivka (1) určená zo zmeny absorbancie pri $\lambda = 320$ nm a krivka (2) pri $\lambda = 370$ nm.



Obr. 4. Titračná krivka 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxybenzofenónu.

$c = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l; $d = 2,000$ cm. Krivka je určená zo zmeny absorpcie pri $\lambda = 310$ nm.

Tabuľka 3

Hodnoty pK' derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu

Zlúčenina		$pK' (\pm 0,1)$
1	4-hydroxybenzofenón	7,85
2	2-hydroxybenzofenón	9,33
3	2-hydroxy-4-metoxybenzofenón	9,45
4	2,2'-dihydroxy-4-metoxybenzofenón	7,85; 10,80
5	2,2'-dihydroxy-4,4'-dimetoxybenzofenón	7,80; 11,50
6	2-hydroxy-4-(β -hydroxyetoxy)benzofenón	9,50
7	2-hydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón	9,30
8	2,2'-dihydroxy-4,4'-bis(β -hydroxyetoxy)benzofenón	7,80; 9,7

sajúcom absorpčnom páse, pretínajú v jednom bode a majú obvyklý tvar (obr. 3). V prípade derivátov 2,2'-dihydroxybenzofenónu má titračná krivka zložitejší tvar (obr. 4).. Zmerané hodnoty pK' sú zhrnuté v tab. 3.

Diskusia

Deriváty 2-hydroxybenzofenónu, ktoré majú hydroxylovú skupinu pevne viazanú do vnútromolekulovej vodíkovej väzby, majú hodnotu pK' okolo 9,40. Pri 4-hydroxybenzofenóne sa vnútromolekulová vodíková väzba nevytvára a má hodnotu $pK' = 7,80$. Vplyv substituentov na pK' v prípade derivátov 2-hydroxybenzofenónu sa prejavuje len veľmi málo, ako to vidieť pri zlúčeninách 3 a 6 v tab. 3. Pri derivátoch 2,2'-dihydroxybenzofenónu sa titračná krivka rozpadá na dve časti. Z prvej časti titračnej krivky odvodená hodnota pK' je okolo 7,80 a z druhej časti odvodená hodnota pK' pre rôzne deriváty je v oblasti 9,50—11,50. Hodnoty pK' , odvodené z prvej časti titračnej krivky, sú blízke hodnote pK' pri 4-hydroxybenzofenóne. Z tohto je zrejmé, že pevnosť vodíkovej väzby pri 2,2'-hydroxybenzofenóne a jeho derivátoch je znížená tak, že pK' jednej hydroxylovej skupiny je rovnaké ako pK' 4-hydroxyben-

zofenónu. Ak sa jeden vodíkový kruh otvorí, ďalší kruh, vytváraný vnútromolekulovou vodíkovou väzbou, je stabilný rovnako, prípadne viacej než pri 2-hydroxy-4-alkoxyderivátoch. Pri nesymetrickej substitúcii sa rozdiel v disociačných konštántach jednotlivých hydroxylových skupín derivátov 2,2'-dihydroxybenzofenónu môže zväčšiť. Rozdielom v pevnosti vnútromolekulovej vodíkovej väzby derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu možno vysvetliť ich nerovnakú reaktivitu pri esterifikačných a éterifikačných reakciách. J. H. Chaudet a J. W. Tamblyn [10] usudzujú na základe meraní NMR na nerovnakú pevnosť vnútromolekulovej vodíkovej väzby derivátov 2-hydroxybenzofenónu a 2,2'-dihydroxybenzofenónu, čo súhlasí s našimi závermi.

Ak rozdiel v hodnotách pK' pri 2-hydroxybenzofenóne a 4-hydroxybenzofenóne je spôsobený vodíkovou väzbou a zmena entropie pri disociácii 2 a 4 substituovaného derivátu je rovnaká, možno rozdiel energie vypočítať podľa rovnice

$$\Delta H_0 - \Delta H_p = RT \ln \frac{K_p}{K_0} = 2,0 \text{ kcal/mol}, \quad (2)$$

kde K_p = disociačná konštanta 4-hydroxybenzofenónu,
 K_0 = disociačná konštanta 2-hydroxybenzofenónu.

Táto hodnota predstavuje rozdiel energie medzi vnútromolekulovou vodíkovou väzbou pri 2-hydroxybenzofenóne a medzimolekulovou vodíkovou väzbou pri 4-hydroxybenzofenóne. Pri 2-hydroxybenzofenóne vnútromolekulová väzba môže byť ovplyvňovaná polaritou rozpúšťadla. S rastúcou polaritou rozpúšťadla bude sa pravdepodobne oslabovať. Pri 4-hydroxybenzofenóne sa môže vytvárať medzimolekulová väzba dvoch typov: medzi molekulami 4-hydroxybenzofenónu a medzi molekulami 4-hydroxybenzofenónu a vodou. Tento druhý typ vodíkovej väzby bude v našom prípade prevyšovať, pretože pri spektrálnych meraniach sa používa nízka koncentrácia vyšetrovaných látok. Pre výpočet absolútnej hodnoty vnútromolekulovej vodíkovej väzby by bolo treba poznať hodnotu energie medzimolekulovej vodíkovej väzby 4-hydroxybenzofenón—voda a vplyv polarity rozpúšťadla na vnútromolekulovú vodíkovú väzbu.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
 КОНСТАНТ ДИССОЦИАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ
 2-ОКСИ- И 2,2'-ДИОКСИБЕНЗОФЕНОНА

П. Грдлович, Д. Беллущ

Институт полимеров Словацкой академии наук,
 Братислава

Были измерены значения констант диссоциации pK' производных 2-окси- и 2,2'-диоксибензофенона спектрофотометрическим титрованием. Исходя из значений pK'

была рассчитана разность между энергией внутримолекулярной и межмолекулярной водородной связи для 2-окси- и 2,2'-диоксибензофенона соответственно, и составляет 2 ккал/мол. Было обнаружено понижение энергии водородной связи для производных 2,2'-диоксибензофенона, что согласуется с повышением реакционной способности одной из окси-групп в положениях 2 и 2' по сравнению с реакционной способностью окси-групп для производных 2-оксибензофенона в реакциях этерификации.

Preložil O. Kyseľ

SPEKTROPHOTOMETRISCHE BESTIMMUNG
DER DISSOZIATIONSKONSTANTEN VON DERIVATEN
DES 2-HYDROXY- UND 2,2'-DIHYDROXYBENZOPHENONS

P. Hrdlovič, D. Belluš

Institut für Polymere der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Mittels der spektrophotometrischen Titration wurden die Werte der Dissoziationskonstanten von Derivaten des 2-Hydroxy- und 2,2'-Dihydroxybenzophenons bestimmt. Aus den gemessenen pK' -Werten wurde beim 2-Hydroxy- und 4-Hydroxybenzophenon die Energiedifferenz von 2 kcal/Mol zwischen der innermolekularen und intermolekularen Wasserstoffbindung berechnet. Bei den Derivaten des 2,2'-Dihydroxybenzophenons konnte eine verminderte Festigkeit der Wasserstoffbindung festgestellt werden; dies steht im Einklang mit der erhöhten Reaktivität einer Hydroxylgruppe in der 2- und 2'-Stellung im Vergleich mit der Reaktivität der Hydroxylgruppe der Derivate des 2-Hydroxybenzophenons bei den Esterifikations- und Ätherifikationsreaktionen.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Ďurišinová E., Maňásek Z., Belluš D., *Plaste und Kautschuk* (v tlači).
2. Van Allan J., Tinker J. F., *J. Org. Chem.* **19**, 1243 (1954).
3. Balabán L., *Chem. průmysl* **15**, 411 (1965).
4. Holčík J., Karvaš M., Pospíšil A., *Chem. průmysl* **15**, 288 (1965).
5. Dilling W. L., *J. Org. Chem.* **31**, 1045 (1966).
6. Weth R. J., Signore A. C., *Am. Paint J.* **42**, 117 (1957).
7. Strobel A. F., Catino S. C., *Industrial and Engineering Product Research Development* **1**, 241 (1962).
8. Cullinane N. M., Woolhouse R. A., Bailey-Wood V. V., *Rec. trav. chim.* **80**, 116 (1961).
9. Merrill J. R., *J. Phys. Chem.* **65**, 2063 (1961).
10. Chaudet J. H., Tamblyn J. W., *Soc. Plastic Engineering Trans.* **1**, 57 (1961).
11. Jaffé H. H., Orchin M., *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*, 563. J. Wiley, New York 1962.

Do redakcie došlo 2. 9. 1966

Adresa autorov:

Prom. chem. Pavol Hrdlovič, Ing. Daniel Belluš, Ústav polymérov SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.