

**4/87**

CMCRCZ 16 (4), 157-232 (1987)

ISSN 0366-693X

**ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ**

ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ

**CHIMIKA CHRONIKA**

NEW SERIES

**AN INTERNATIONAL EDITION  
OF THE ASSOCIATION OF GREEK CHEMISTS**

**MANAGING COMMITTEE**

Dimitrios KESSISOGLOU, Georgia MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU, Angeliki PAPATHANASOPOULOU, Theodora VAKIRJI, Roula SCOULICA

Ex. officio Members: X. PAPAIOANNOU (Repr. Gen. Secretary of G.C.A.)

J. KARABASSIS (Treasurer of G.C.A.)

**EDITORS - IN - CHIEF**

I. DILARIS, G. MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU

**EDITORIAL ADVISORY BOARD**

**N. ALEXANDROU**

*Org. Chem., Univ. Salonica*

**A. ANAGNOSTOPOULOS**

*Inorg. Chem., Tech. Univ. Salonica*

**D. BOSKOU**

*Food Chem., Univ. Salonica*

**P. CATSOULACOS**

*Pharm. Chem., Univ. Patras*

**C.A. DEMOPOULOS**

*Biochemistry, Univ. Athens*

**C.E. EFSTATHIOU**

*Anal. Chem., Univ. Athens*

**A.E. EVANGELOPOULOS**

*Biochemistry, N.H.R.F., Athens*

**S. FILIANOS**

*Pharmacognosy, Univ. Athens*

**D.S. GALANOS**

*Food Chem., Univ. Athens*

**P. GEORGAKOPOULOS**

*Pharm. Techn., Univ. Salonica*

**I. GEORGATSOS**

*Biochemistry, Univ. Salonica*

**M.P. GEORGIADIS**

*Org./Med. Chem., Agr. Univ. Athens*

**N. HADJICHRISTIDIS**

*Polymer Chem., Univ. Athens*

**T.P. HADJIIOANNOU**

*Anal. Chem., Univ. Athens*

**N. HADJILIADIS**

*Gen. Inorg. Chem., Univ. Ioannina*

**E. HADJOLIDIS**

*Photochem., N.R.C. -D-, Athens*

**P.V. IOANNOU**

*Depart. Chem. Univ. Patras*

**D. JANNAKOUDAKIS**

*Phys. Chem., Univ. Salonica*

**V. KAPOULAS**

*Biochemistry, Univ. Ioannina*

**M.I. KARAYANNIS**

*Anal. Chem., Univ. Ioannina*

**N. KATSANOS**

*Phys. Chem., Univ. Patras*

**A. KEHAYOGLOU**

*Org. Chem. Tech. Univ. Salonica*

**A. KOSMATOS**

*Org. Chem., Univ. Ioannina*

**S.B. LITSAS**

*Bioorg. Chem., Arch. Museum, Athens*

**G. MANOUSSAKIS**

*Inorg. Chem., Univ. Salonica*

**S. MYLONAS**

*Org. Chem., Univ. Athens*

**I. NIKOKAVOURAS**

*Photochem., N.R.C. -D-, Athens*

**D.N. NICOLAIDES**

*Org. Chem., Univ. Salonica*

**C.M. PALEOS**

*N.R.C. -Democritos-, Athens*

**V. PAPADOPOULOS**

*N.R.C. -Democritos-, Athens*

**G. PAPAGEORGIOU**

*Biophysics, N.R.C. -D-, Athens*

**V.P. PAPAGEORGIOU**

*Nat. Products, Tech. Univ. Salonica*

**S. PARASKEVAS**

*Org. Chem., Univ. Athens*

**G. PHOKAS**

*Pharmacognosy, Univ. Salonica*

**S. PHILIPAKIS**

*N.R.C. -Democritos-, Athens*

**G. PNEUMATIKAKIS**

*Inorg. Chem., Univ. Athens*

**K. SANDRIS**

*Organic Chem., Tech. Univ. Athens*

**M.J. SCULLOS**

*Env./Mar. Chem., Univ. Athens*

**C.E. SEKERIS**

*Mol. Biology, N.H.R.F., Athens*

**G. SKALOS**

*Microanalysis Tech. Univ. Athens*

**G.A. STALIDIS**

*Phys. Chem., Univ. Salonica*

**Ch. STASSINOPOULOU**

*N.R.C. -Democritos-, Athens*

**A. STASSINOPOULOS**

*Argo AEBE Athens*

**A. STAVROPOULOS**

*Ind. Technol., G.S.I.S., Piraeus*

**C. THOMOPOULOS**

*Food Techn., Tech. Univ. Athens*

**I.M. TSANGARIS**

*Inorg. Chem., Univ. Ioannina*

**G.A. TSATSAS**

*Pharm. Chem., Univ. Athens*

**A.K. TSOLIS**

*Chem. Technol., Univ. Patras*

**A. VALAVANIDIS**

*Org. Chem., Univ. Athens*

**G. VALCANAS**

*Org. Chem., Tech. Univ. Athens*

**A.G. VARVOGLIS**

*Org. Chem., Univ. Salonica*

**G.S. VASSILIKIOTIS**

*Anal. Chem., Univ. Salonica*

**S. VOLIOTIS**

*Instrum. Analysis, Univ. Patras*

**E.K. VOUDOURIS**

*Food Chem., Univ. Ioannina*

**D. VRANTI**

*Tech. Univ. Athens*

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to Chimika Chronika, New Series, 27 Kaningos street, Athens, Greece. The Guide to Authors is published in the first issue of each volume, or sent by request. Subscriptions are taken by volume at 1000 drachmas for members and 2000 drachmas for Corporations in Greece and 28 U.S. dollars to all other countries except Cyprus, where subscriptions are made on request.

Phototypesetted and Printed in Greece by EPTALOFOS S.A.

ARDITTOU STR. 12-16, 116 36 ATHENS

Υπεύθυνος σύμφωνα με το νόμο: Βασίλειος Μπούλιας, Κάνιγγος 27, Αθήνα 106 82.

CONTENTS

|  |     |
|--|-----|
| Stereochemistry of eight-co-ordinate complexes ( <i>in Greek</i> )<br>by A. Karaliota, M. Kamariotaki, D. Hatzipanayioti .....   | 157 |
| On the viscosimetric and dielectric properties of ethanol-dioxane mixtures ( <i>in French</i> )<br>by G. Papanastasiou, A. Papoutsis .....   | 173 |
| A modified classification of the elements. I. Can potassium be inserted as a transition element? Polarographic behavior of potassium as evidence ( <i>in German</i> )<br>by Ana Medved .....   | 183 |
| Correlation coefficients for identification of unknown compounds, using computer mass spectra files ( <i>in English</i> )<br>by P. Katsikopoulos, C. Tsanganos, D.L. Bouranis .....  | 195 |
| Chemiluminescence in model membrane structures. Chemiluminescence of lucigenin in the presence of progesterone in lamellar and vesicular aggregates ( <i>in English</i> )<br>by John Nikokavouras, F.S. Varveri, G. Vassilopoulos, A.E. Mantaka-Marketou ..... | 207 |
| Short paper  |     |
| An ir spectroscopic study of halogens as substituents in aromatic system ( <i>in English</i> )<br>by D.A. Haristos, I.A. Tossidis, C.E. Youri-Tsochatzi, L.K. Tzavellas .....  | 215 |
| Notes  |     |
| Arylation of oximate anions with arylidonium salts ( <i>in English</i> )<br>by M. Papadopoulou .....   | 221 |
| Isolation, characterisation and evidence of $\sigma$ -complexes during the chlorination of 1,3,5-tripyrrolidino- and 1,3,5-tridimethylaminobenzene ( <i>in German</i> )<br>by G. Piliadis .....  | 227 |

## ΣΤΕΡΕΟΧΗΜΕΙΑ ΣΥΜΠΛΟΚΩΝ ΜΕ ΑΡΙΘΜΟ ΣΥΝΤΑΞΕΩΣ ΟΚΤΩ (8)

A. ΚΑΡΑΛΙΩΤΑ, Μ. ΚΑΜΑΡΙΩΤΑΚΗ, Δ. ΧΑΤΖΗΠΑΝΑΓΙΩΤΗ

*Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας Παν/μίου Αθηνών, Ναυαρίνου 13α*

Παραλήφθηκε 2 Νοεμβρίου 1983

Αναθεωρήθηκε 29 Οκτωβρίου 1985

### Περίληψη

Ο αριθμός των συμπλόκων ενώσεων, με οκτώ υποκαταστάτες γύρω από ένα μεταλλικό κέντρο, συνεχώς αυξάνει, γεγονός που υπαγορεύει την μελέτη της ιδιαίτερης χημείας των ενώσεων αυτών.

Στο άρθρο τούτο, ανασκοπούνται οι δομές που συνήθως συναντά κανείς σε τέτοια σύμπλοκα, και αναπτύσσονται χαρακτηριστικές ιδιότητές τους.

### Εισαγωγή

Σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες απετέλεσαν, επί χρόνια, αντικείμενο εκτεταμένων και σε βάθος μελετών. Πολύ λιγότερο μελετημένα είναι τα σύμπλοκα με τους «ασυνήθεις» λεγόμενους αριθμούς συντάξεως 7, 8, 9 κ.λπ. Ο συνεχώς, όμως, αυξανόμενος αριθμός συμπλόκων ενώσεων με οκτώ (8) υποκαταστάτες αποτελεί το κίνητρο για την θεώρηση της ιδιαίτερης χημείας των ενώσεων αυτών. Σκοπός του άρθρου είναι η περιγραφή των δομών και η ανάπτυξη των χαρακτηριστικών ιδιοτήτων των ενώσεων με αυτόν τον «ασυνήθη» αριθμό συντάξεως (Α.Σ.).

Ο αριθμός συντάξεως 8 είναι συνήθης στις σπάνιες γαίες και τις ακτινίδες ενώ στα στοιχεία μεταπτώσεως εμφανίζεται κυρίως στο κάτω αριστερό τμήμα (σχετικοί πίνακες δίνονται από τους Kepert<sup>1</sup> και Lippard<sup>2</sup>. Οπωσδήποτε υπάρχουν σύμπλοκα και άλλων μεταλλικών ιόντων με αριθμό συντάξεως 8 (π.χ.  $V(SSCR)_3$ ,  $Ca[Cu(AcO)_4]6H_2O^4$ ) είναι όμως σχετικά λίγα.

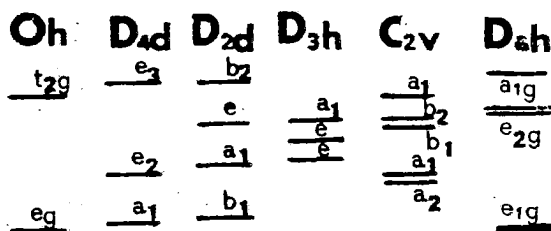
Οι στερεοχημικές διαμορφώσεις που δίνονται στον πίνακα I είναι οι συνήθως εμφανιζόμενες. Στον ίδιο πίνακα δίνονται η συμμετρία και τα υβριδικά τροχιακά που χρησιμοποιούνται για σχηματισμό σ-δεσμών<sup>2, 5, 6</sup>.

Μια παρατήρηση πάνω στον πίνακα I δείχνει ότι για τους δεσμούς-σ χρησιμοποιούνται τέσσερα και πέντε d τροχιακά. Αυτό σημαίνει ότι τα μεταλλικά ιόντα θα έχουν 1, 2, ή και κανένα d ηλεκτρόνια και συνεπώς οι αριθμοί οξειδώσεως θα είναι μεγαλύτεροι ή ίσοι του +3 για τα μεταλλικά αυτά ιόντα.

Στις περιπτώσεις που χρησιμοποιούνται τα τέσσερα d τροχιακά για σ-δεσμούς, το πέμπτο d τροχιακό θα έχει τέτοια συμμετρία ώστε να μπορεί να σχηματίσει π-δεσμό με τον υποκαταστάτη. Για το τετραγωνικό αντίπρισμα π.χ. τέτοιο τροχιακό είναι το  $dz^2$  (συμμετρία  $a_1$ ) ενώ για το δωδεκάεδρο είναι το  $dxy$  (συμμετρία  $b_1$ ). Στα

ΠΙΝΑΚΑΣ Ι  
8-υποκατεστημένα σύμπλοκα

| Στερεοχημική διαμόρφωση            | Συμμετρία           | Τροχιακά σ-δεσμών      | Παραδείγματα   |
|------------------------------------|---------------------|------------------------|--|
| Κύβος                              | $O_h$               | $d^5sp^f$ ή $d^3sp^3f$ | $UF_8^{2-}$  |
| Εννεά-εδρον                        | $D_{3h}$ ή $C_{3v}$ | $sp^3d^3f$ ή $spd^5f$  | $Rb_2Na(acac)_3$   |
| Εντεκά-εδρον                       | $C_{2v}$            | $d^5sp^2$              | $M(acac)_3 \cdot 2H_2O$<br>( $M=La, Nd, Eu$ )            |
| Εξαγωγική διπυραμίδας              | $D_{6h}$            | $sp^2d^2f$             | $Rb UO_2(NO_3)_3$  |
| Διαταραγμένη εξαγωγική διπυραμίδας | $D_{3d}$            | $sp^3d^3f$             |  |
| Τετραγωνικό αντίπρισμα             | $D_{4d}$            | $d^4sp^3$ ή $d^5p^3$   | $NaTaF_8, Zr^{(IV)}(acac)_4$                             |
| Δωδεκά-εδρον                       | $D_{2d}$            | $d^4sp^3$              | $Na_4(Zr(C_2O_4)_4)3H_2O$<br>$K_4[Mo(CN)_8] \cdot 2H_2O$ |



ΣΧΗΜΑ 1. Διαχωρισμός των  $d$  τροχιακών βάσει της θεωρίας κρυσταλλικού πεδίου για ορισμένες διευθετήσεις 8-υποκατεστημένων συμπλόκων<sup>2, 14, 15</sup>.

μόρια στα οποία το κεντρικό άτομο έχει 1 ή 2 ηλεκτρόνια υπάρχει δυνατότητα σχηματισμού π-δεσμού μετάλλου προς υποκαταστάτη ανάλογα με την π-οξύτητα του υποκαταστάτη<sup>2</sup>.

Μια θεωρητική μελέτη των παραγόντων που συνηγορούν στη δημιουργία των μορφών με μεγάλους αριθμούς συντάξεως έχει ήδη δημοσιευτεί<sup>7</sup>. Εδώ, και πριν εξετασθούν οι επί μέρους στερεοχημικές διευθετήσεις του συστήματος 8 υποκαταστατών γύρω από ένα μεταλλικό άτομο (ión), αξίζει να αναφερθεί ο καθοριστικός παράγων για την γεωμετρία ενός τέτοιου συστήματος. Πρόκειται για τις απωστικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των υποκαταστατών και οι οποίες πρέπει να ελαχιστο-

ποιηθούν. Η απωστική ενέργεια μεταξύ δύο ατόμων-υποκαταστάτων  $i$  και  $j$  μπορεί να δοθεί από την σχέση:

$$U_{ij} = U_C + U_B \quad (1)$$

όπου  $U_C$  είναι η ενέργεια από τις Κουλομβικές απώσεις που είναι ίση με

$$U_C = \frac{Z_i Z_j e^2}{d_{ij}}$$

$Z_i Z_j e^2$  είναι το γινόμενο των φορτίων και  $d$  η απόσταση μεταξύ  $i$  και  $j$  και  $U_B$  είναι ο όρος Born

$$U_B = \frac{b_{ij} e^2}{d_{ij}^n}$$

Ο όρος Born οφείλεται στις απώσεις των εξωτερικών ηλεκτρονίων των ατόμων,  $b_{ij}$  είναι μια σταθερά και  $n$  ακέραιος αριθμός θετικός με τιμές που κυμαίνονται συνήθως από 6 ως 12.

Για πολώσιμα ιόντα, στην σχέση (1) πρέπει να περιληφθεί ένας τρίτος όρος που περιλαμβάνει την διασπορά ενεργείας. Αλλά αυτός ο όρος είναι της ίδιας μορφής με τον όρο Born για  $n=6$ .

Αν θεωρηθεί ότι όλοι οι υποκαταστάτες είναι ίδιοι, μονοσχιδείς και απέχουν από το μέταλλο κατά  $r$  (για όλους το ίδιο  $r$ ) το  $d_{ij}$  μπορεί να υπολογισθεί και η συνολική απωστική ενέργεια  $U$  δίνεται από τον τύπο:

$$U = \sum_{ij} U_{ij} = x \frac{Z^2 e^2}{r} + y \frac{be^2}{r^n}$$

Αν οι διαμοριακές (intermolecular) απώσεις θεωρηθούν αμελητέες, οι αριθμητικοί συντελεστές  $x$  και  $y$  μπορεί να δώσουν μια άμεση μέτρηση της σταθερότητας των διαφόρων γεωμετριών. Το  $y$  λέγεται και αριθμητικός συντελεστής απωστικής ενέργειας<sup>8, 9</sup>.

Πρέπει να αναφερθεί ότι στο εργαστήριο μας παρασκευάστηκαν, απομονώθηκαν και χαρακτηρίστηκαν σύμπλοκα με Α.Σ. οκτώ<sup>10</sup>.

## Στερεοχημεία

### Κύβος

Το πιο απλό πολύεδρο για την διευθέτηση 8 υποκαταστατών είναι ο κύβος (συμμετρία  $O_h$ ).

Η ένωση  $(Et_4N)_4(U(NCS)_8)$  θεωρείται ως τέλεια κυβική σε στερεά κατάσταση<sup>11</sup>. Αυτό αποδίδεται στις ομάδες  $(Et_4N)$  που «τοποθετούνται» έξω από κάθε έδρα του κύβου. Σχεδόν κυβικά θεωρούνται επίσης τα  $Na_3PaF_8$ <sup>12</sup> και το ιόν  $UF_8^{2-}$ <sup>13</sup>.

Ο διαχωρισμός των d τροχιακών, ο προβλεπόμενος από τη θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου<sup>2, 14</sup> για κυβική διευθέτηση, απεικονίζεται στο σχήμα 1, ενώ οι σχετικές ενέργειες για τα τροχιακά αυτά δίνονται στον πίνακα II<sup>15</sup>. Διευκρινίζεται ότι η ενεργειακή συμπεριφορά εξετάζεται ως συνάρτηση του λόγου ρ των ακτινικών ολοκληρωμάτων  $\rho_2(r)$  και  $\rho_4(r)$ <sup>15-19</sup>. Γενικά ισχύει<sup>20, 21, 22</sup>

$$\rho_n(r) = \int_0^{\infty} R^2(r) \frac{r^n}{r^{n+1}} r^2 dr$$

όπου  $R(r)$ =το ακτινικό τμήμα της κυματοσυνάρτησης των d-τροχιακών,  $r$ =απόσταση μετάλλου-υποκαταστάτη,  $n=2,4$ . (Οι παράγοντες με  $n$  περιττό εξαφανίζονται).

Τα ακτινικά αυτά ολοκληρώματα συνήθως δεν λύνονται αλλά αφήνονται σαν εμπειρικοί παράμετροι υπό την προϋπόθεση ότι τα αποτελέσματα θα εκφράζονται ως προς  $Dq$ , όπου  $Dq=1/6 \rho_4^{(6)}$  (η γνωστή εμπειρική παράμετρος) και όπου μόνον ορισμένες τιμές του λόγου  $\rho$  θεωρούνται<sup>15</sup>.

Από τον πίνακα II φαίνεται ότι η σειρά των τροχιακών είναι ίδια με του τετραέδρου, ο διαχωρισμός όμως μεταξύ των  $e_g$  και  $t_{2g}$  στον κύβο είναι διπλάσιος<sup>21</sup>.

Από επιμήκυνση του κύβου προκύπτει το τετραγωνικό πρίσμα ( $D_4h$ ).

Η ένωση  $Na_3PaF_8$  θεωρείται ότι πλησιάζει τη δομή αυτή με χαρακτηριστική γωνία  $56^\circ$  (γωνία κύβου  $54.73^\circ$ )<sup>23</sup>.

Από τα πολύτοπα με συμμετρία  $D_4h$  σε συστήματα  $d^0-d^4$ , ο κύβος έχει την χαμηλότερη ενέργεια<sup>23</sup>.

## ΠΙΝΑΚΑΣ II

Σχετικές ενέργειες των d τροχιακών για τον κύβο

| Τροχιακό   | Συμμετρία | Σχετικές ενέργειες |
|------------|-----------|--------------------|
| $dz^2$     | $e_g$     | $-5.34 Dq$         |
| $dx^2-y^2$ | $e_g$     | $-5.34 Dq$         |
| $dxy$      | $t_{2g}$  | $3.56 Dq$          |
| $dxz$      | $t_{2g}$  | $3.56 Dq$          |
| $dzy$      | $t_{2g}$  | $3.56 Dq$          |

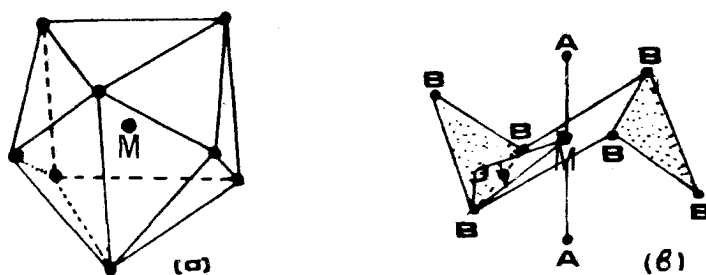
### Εξαγωνική διπυραμίδα

Άλλη δυνατότητα διευθέσεως 8 υποκαταστάτων γύρω από ένα μεταλλοϊόν είναι της εξαγωνικής διπυραμίδας.

Η εξαγωνική διπυραμίδα, συμμετρίας  $D_{6h}$ , έχει δυο σύνολα μη ισοδυνάμων υποκαταστατών, δύο τύπου A στον κύριο άξονα του μορίου και έξη τύπου B στο ισημερινό επίπεδο. Η μορφή της προσδιορίζεται από τον λόγο  $(M-A)/(M-B)$ .

Αν το επίπεδο των 6 υποκαταστατών στρεβλωθεί κατά γωνίαν  $\theta$ , προκύπτει η διαταραγμένη εξαγωνική διπυραμίδα συμμετρίας  $D_{3d}$  (σχήμα 2β).

Οι διαμορφώσεις αυτές εμφανίζονται, σχεδόν αποκλειστικά, σε σύμπλοκα του Ουρανυλίου όπου τα δύο οξυγόνα παίρνουν τις θέσεις Α, ενώ οι υπόλοιποι 6 υποκαταστάτες παίρνουν θέσεις Β. Στον πίνακα Ι φαίνεται ότι στην εξαγωγική διπυραμίδα μόνον έξη τροχιακά «υβριδοποιούνται» για να δώσουν σ-δεσμούς. Υπολογισμοί της απωστικής ενέργειας προβλέπουν ότι ενώσεις της μορφής  $M(A)_2(B)_6$  (όπου Α και Β μονοσχιδείς υποκαταστάτες) δεν μπορούν να διαμορφωθούν σε εξαγωνική διπυραμίδα. Αντίθετα ενώσεις της μορφής  $M(A)_2(B)_3$  (όπου Α μονοσχιδής Β δισχιδής υποκαταστάτης) έχουν απομονωθεί και αναφέρονται<sup>9</sup> π.χ. οι ενώσεις  $Rb[UO_2(NO_3)_3]$ ,  $Na[UO_2(CH_3COO)_3]$ ,  $(Me_4N)[UO_2(S_2CNEt_2)_3]$ . Το τόξο του δισχιδούς υποκαταστάτη σ' αυτές τις περιπτώσεις είναι μικρό (τετραμελής δακτύλιος).



ΣΧΗΜΑ 2. α. Ενδεκάεδρο β. Διαταραγμένη εξαγωνική διπυραμίδα.

Οι στάθμες ενεργείας των d τροχιακών για την κανονική εξαγωνική διπυραμίδα ( $D_{6h}$ ) με βάση τη θεωρία κρυσταλλικού πεδίου<sup>15</sup> δίνονται στο σχήμα 1.

Η χαμηλότερη ενεργειακή κατάσταση είναι διπλά εκφυλισμένη ( $e_g$ ) αποτελούμενη από τα  $dz_x$ ,  $dz_y$ , ακολουθεί η  $e_{2g}$  επίσης διπλά εκφυλισμένη αποτελούμενη από τα  $dx_y$ ,  $dx^2-y^2$  και τέλος η  $a_{1g}$  που αντιστοιχεί στο  $dz^2$ . Οι σχετικές ενέργειες και η συμμετρία δίνονται στον Πίνακα ΙΙΙ<sup>15</sup>.

### ΠΙΝΑΚΑΣ ΙΙΙ

Σχετικές ενέργειες των d τροχιακών για την εξαγωνική διπυραμίδα

| Τροχιακό   | Συμμετρία | Σχετικές ενέργειες σε ( $Dq$ ) |          |
|------------|-----------|--------------------------------|----------|
|            |           | $\rho=1$                       | $\rho=2$ |
| $dz^2$     | $a_{1g}$  | 5.56                           | 3.86     |
| $dx^2-y^2$ | $e_{2g}$  | 2.93                           | 4.64     |
| $dx_y$     | $e_{2g}$  | 2.93                           | 4.64     |
| $dz_x$     | $e_{1g}$  | -5.71                          | -6.58    |
| $dz_y$     | $e_{1g}$  | -5.71                          | -6.58    |



### Εννεά-εδρο — Ενδεκά-εδρο

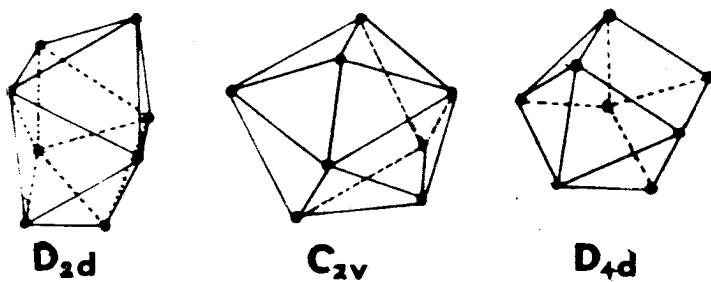
Πρόκειται για δομές που εμφανίζονται σπανιότερα σε 8-υποκατεστημένα σύμπλοκα. Θεωρείται ότι προέρχονται από το τριγωνικό πρίσμα με προσθήκη δύο επί πλέον υποκαταστατών. Το εννεάεδρο έχει συμμετρία  $D_{3h}$  ενώ το ενδεκάεδρο  $C_{2v}$ .

Το πολυέδρο συμμετρίας  $D_{3h}$  είναι δυνατόν να θεωρηθεί ότι προκύπτει από το τριγωνικό πρίσμα αν στις δυο τριγωνικές έδρες του προστεθεί από ένας υποκαταστάτης.

Το πολυέδρο συμμετρίας  $C_{2v}$  προκύπτει όταν, στις δυο από τις τρεις ορθογώνιες έδρες του τριγωνικού πρίσματος, προστεθεί από ένας υποκαταστάτης (σχήμα 2α).

Παράδειγμα γεωμετρίας εννεα-έδρου είναι το  $Rb_2Na(\beta\text{-δικετόνη})_3$  όπου τα μόρια της  $\beta\text{-δικετόνης}$  σχηματίζουν το πρίσμα γύρω από το Na και τα άτομα του Rb αποτελούν τις «στέγες» (μήκους δεσμού Na-Rb 3.7 Å)<sup>23</sup>.

Πολλές ενώσεις, που θεωρήθηκαν αρχικά ως τετραγωνικά αντιπρισματικές, βρέθηκε ότι πλησιάζουν περισσότερο την συμμετρία  $C_{2v}$ . Πρέπει να σημειωθεί ότι το ενδεκά-εδρο ( $C_{2v}$ ) είναι ενδιάμεση γεωμετρική μορφή κατά την μετατροπή δωδεκάεδρου σε τετραγωνικό αντίπρισμα<sup>24</sup> (σχήμα 3).



ΣΧΗΜΑ 3. Σχηματική μετατροπή δωδεκαέδρου σε ενδεκάεδρο και αντίπρισμα.

Οι διεδρες γωνίες που καθορίζουν τη μορφή (shape) του ενδεκάεδρου είναι τρεις με τιμές 21.8°, 48.2° και 48.2° όπως υπολογίστηκε από τους Mutterties και αλ.<sup>24</sup> βάσει του «μοντέλου των σκληρών σφαιρών». Οι Hoffmann και αλ.<sup>23</sup> υπολόγισαν τις τιμές των πολικών γωνιών  $\theta$  και  $\varphi$  που οδηγούν στο χαμηλότερης ενέργειας ενδεκάεδρο, συμμετρίας  $C_{2v}$ , όταν όλοι οι υποκαταστάτες είναι ίδιοι και ουδέτεροι. Οι καθοριστικές τιμές είναι  $\theta_n=69^\circ, 36^\circ, 57^\circ, \varphi=49^\circ$  για  $d^2$  και  $\theta_n=66^\circ, 34^\circ, 57^\circ, \varphi=49^\circ$  δια  $d^0$  ηλεκτρονική διαμόρφωση του μετάλλου ( $\theta_n$  είναι η πολική γωνία του  $n$ -οστού υποκαταστάτη  $n=1,5,8$ ).

Παραδείγματα ενώσεων με  $C_{2v}$  συμμετρία ενδεκά-έδρου υπάρχουν αρκετά, όπως  $M(\text{acac})_4$  ή  $M'(\text{acac})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (όπου  $M=\text{Ce, Th}$  και  $M'=\text{La, Eu}$ ),  $\text{ZrF}_8^{4-}$ . Το ιόν της ενώσεως  $\text{Na}_3\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  θεωρείται<sup>23, 24</sup> σαν ενδιάμεση μορφή μεταξύ του τετραγωνικού αντιπρίσματος και του ενδεκάεδρου.

Στο σχήμα 1 δίνονται οι στάθμες ενεργείας των τροχιακών  $d$  για τα δύο πολυέδρα συμμετρίας  $D_{3d}$  &  $C_{2v}$ .

Προβλέπεται ότι για το  $D_{3h}$  η θεμελιώδης ενεργειακή στάθμη θα είναι διπλά εκφυλισμένη  $e'$ , αποτελούμενη από τα τροχιακά  $dx_y$  και  $dx^2-y^2$  ενώ υψηλότερα βρίσκεται η επίσης διπλά εκφυλισμένη  $e''$  στάθμη που αποτελείται από τα τροχιακά  $dz_x$ ,  $dz_y$ . Τέλος η  $a_1$  ανταποκρίνεται στο τροχιακό  $dz^2$ . Επειδή τα χαμηλής ενέργειας τροχιακά  $e'$  αλληλεπιδρούν με τους υποκαταστάτες, σταθεροποίηση του συστήματος αυτού υπάρχει μόνον αν η ηλεκτρονική διαμόρφωση είναι  $d^0$ .

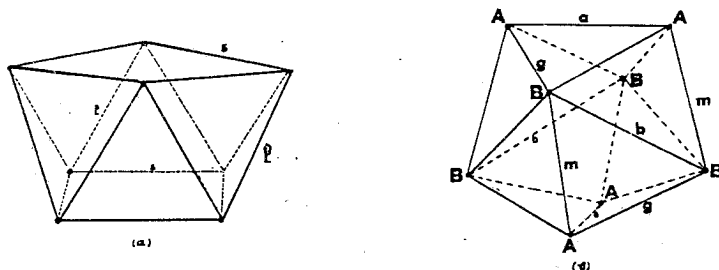
Οι Hoffmann και άλλοι<sup>23</sup> θεωρούν (αντίθετα από άλλους ερευνητές<sup>14</sup>), ότι για το ενδεκάεδρο χαμηλότερη στάθμη ενέργειας είναι η  $a_1$ , ότι υπάρχει μεγάλο χάσμα μεταξύ αυτής και της αμέσως επόμενης ενεργειακής στάθμης  $a_2$ , και ότι πρόκειται για ένα μείγμα των  $dz^2$  και  $dx^2-y^2$ . Οι υπόλοιπες στάθμες ενέργειας αντιστοιχούν:  $a_2$  στο  $dx^2-y^2$ ,  $a_1$  στο  $dx_y$ ,  $b_1$  στο  $dz_y$ ,  $b_2$  στο  $dz_x$ .

Μια πιθανή εξήγηση του ότι οι παραπάνω διευθετήσεις είτε δεν συναντώνται καθόλου, είτε εμφανίζονται σε σύμπλοκα των σπανίων γαιών μόνο, είναι ότι γι' αυτές απαιτείται η συμμετοχή τροχιακών  $f$  για τον σχηματισμό  $\sigma$ -δεσμών. Στα στοιχεία μεταπτώσεως η ενέργεια των τροχιακών  $d$  είναι πολύ υψηλή για να χρησιμοποιηθούν σε δεσμό. Στις ακτινίδες όμως, που τα τροχιακά  $f$  συμμετέχουν σε δεσμούς, οι διευθετήσεις αυτές είναι πιο κοινές. Ακόμη εκτός από το 11-εδρο ( $C_{2v}$ ) όλες οι δομές που εξετάστηκαν μέχρις εδώ έχουν μια εκφυλισμένη ( $e$ ) θεμελιώδη ενεργειακή στάθμη. Αυτό σημαίνει ότι μπορούν να δεχθούν 4 ηλεκτρόνια που με τα 16 ηλεκτρόνια από τους 8 υποκαταστάτες δημιουργούν ένα σύνολο 20 ηλεκτρονίων (ασταθές).

Τα παρακάτω εξεταζόμενα πολύεδρα (και το  $C_{2v}$ ) μπορούν να έχουν διαμορφώσεις  $d^0-d^2$ . Είναι σταθερά και τα περισσότερο μελετημένα στο σύστημα 8-υποκαταστατών.

#### Τετραγωνικό Αντίπρισμα

Το τετραγωνικό αντίπρισμα μπορεί να θεωρηθεί ότι προκύπτει από τον κύβο, όταν μια έδρα στραφεί κατά  $45^\circ$  ως προς την παράλληλή της (σχήμα 4α). Η συμμετρία είναι  $D_{4d}$ .



ΣΧΗΜΑ 4. α. Τετραγωνικό αντίπρισμα (T.A.) β. δωδεκάεδρο.

Στην περίπτωση που οι υποκαταστάτες είναι μονοσχιδείς, τότε υπάρχουν ίσες πιθανότητες να πάρει κανείς τετραγωνικό αντίπρισμα ή δωδεκάεδρο. Όταν οι υποκαταστάτες είναι δισχιδείς τότε, για να ευνοηθεί η τετραγωνικά αντιπρισματική δομή, πρέπει τα τόξα που θα σχηματίσουν να είναι αρκετά μεγάλα.

Παραδείγματα συμπλόκων τετραγωνικά αντιπρισματικών είναι με μονοσχιδείς υποκαταστάτες:  $\text{Mo}(\text{CN})_8^{n-}$  ( $n=3, 4$ )<sup>(23)</sup>  $\text{Na}_3\text{TaF}_8$ ,  $\text{Cs}_4(\text{U}(\text{NCS})_8)_9$ , με δισχιδείς υποκαταστάτες:  $\text{Nb}(\text{dpm})_4^*$ <sup>25</sup>,  $\text{Zr}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_4$ ,  $\text{Nb}(\text{dipy})_2(\text{NCS})_4$ <sup>9</sup>. Σε αρκετές περιπτώσεις 8-υποκατεστημένα σύμπλοκα στη στερεά φάση είναι δωδεκαεδρικά ενώ σε διάλυμα είναι τετραγωνικά αντιπρισματικά π.χ. το  $\text{Nb}(\text{CN})_8^{4-}$ <sup>26</sup>.

Επισημαίνεται ότι το τετραγωνικό αντίπρισμα έχει δύο ειδών ακμές, τις  $l$  και  $s$ , και μπορεί να χαρακτηριστεί με τον λόγο  $l/s$  των μηκών των ακμών αυτών ή εναλλακτικά από τη γωνία  $\theta$  που σχηματίζεται από τον κύριο άξονα του μορίου και τον δεσμό μετάλλου-υποκαταστάτη.

Στον πίνακα IV δίνονται τιμές της γωνίας  $\theta$  του τετραγωνικού αντιπρίσματος υπολογισμένες με διαφορετικές μεθόδους.

ΠΙΝΑΚΑΣ IV  
Τιμές της γωνίας  $\theta$  του τετραγωνικού αντιπρίσματος

| Μέθοδος προσδιορισμού               | $\theta$ |
|-------------------------------------|----------|
| 1. Μ.Σ.Σ.                           | 59.3°    |
| 2. $d^4sp^3$ υβριδισμός             | 57.6°    |
| 3. Απώσεις μεταξύ των υποκαταστατών |          |
| $n=1$                               | 55.9°    |
| $n=6$                               | 57.1°    |
| $n=12$                              | 57.9°    |

Μ.Σ.Σ.=μοντέλα σκληρών σφαιρών (hard sphere model).  $n$  ο εκθέτης στο δυναμικό Born (βλ. εισαγωγή).

Στη περίπτωση που υπάρχουν τέσσερις δισχιδείς χημικά συμμετρικοί υποκαταστάτες, τα πιθανά γεωμετρικά ισομερή είναι τα εξής<sup>25-28</sup>  $\text{III}_l$ ,  $\text{ssss}$ ,  $\text{IIss}$ . Όλα αυτά τα ισομερή είναι οπτικώς ενεργά.

Για το τετραγωνικό αντίπρισμα η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου προβλέπει διαχωρισμό των  $d$  τροχιακών, όπως φαίνεται στο σχήμα 1. Η κατώτερη στάθμη ενεργείας  $a_1$  αντιστοιχεί στο τροχιακό  $dz^2$ . Η επόμενη στάθμη είναι διπλά εκφυλισμένη ( $e_2$ ) αποτελούμενη από τα τροχιακά  $dx_y$ ,  $dx^2-y^2$  και τέλος η  $e_3$  αντιστοιχεί στα τροχιακά  $dz_x$ ,  $dz_y$ .

Στον πίνακα V δίνονται η συμμετρία και οι σχετικές ενέργειες των τροχιακών  $d$ <sup>15</sup>.

Μεταβολή στην παράμετρο  $\theta$  έχει ως αποτέλεσμα την μεταβολή των σχετικών ενεργειών. Ποιοτική παράσταση αυτής της μεταβολής δίνεται στο σχήμα 6. Από το σχήμα φαίνεται ότι, αν η γωνία  $\theta$  μεγαλώσει (μικρότερη ακμή  $l$ ) τότε τα τροχιακά  $dx^2-y^2$  και  $dx_y$  ενεργοποιούνται περισσότερο από τα  $dz_x$  και  $dz_y$ .

Με βάση τη θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών (ligand field theory) το σχήμα 5 δίνει την σειρά των μοριακών τροχιακών συμπλόκων με τετραγωνικά αντιπρι-

\*  $\text{dpm} = \text{dipivaloylmethane}$ .



|                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| E<br>↑              | $e_1 (\pi^*)$           |
|                     | $a_1 (\pi^*)$           |
|                     | $e_2 (\pi^*)$           |
|                     | $b_2 (\pi^*)$           |
|                     | $e_3 (\pi^*)$           |
|                     | $e_1 (\pi^*)$           |
|                     | $e_3 (d > \sigma)$      |
|                     | $e_2 (d > \sigma)$      |
|                     | $a_1 (d)$               |
|                     | $a_2 (\pi)$             |
|                     | $b_2 (\sigma > \pi)$    |
|                     | $e_3 (\pi)$             |
|                     | $e_2 (\sigma > \pi, d)$ |
|                     | $e_1 (\pi > \sigma)$    |
|                     | $b_1 (\pi)$             |
|                     | $e_3 (\sigma > d, \pi)$ |
| $e_3 (\sigma, \pi)$ |                         |
| $a_1 (\sigma > s)$  |                         |

(Οι παρενθέσεις δίνουν τα ατομικά τροχιακά του μετάλλου ή τα μοριακά τροχιακά του υποκαταστάτη που επηρεάζουν τα μοριακά τροχιακά του συμπλόκου. Η ανισότης δείχνει ποιο τροχιακό έχει μεγαλύτερη επίδραση).

Φαίνεται ότι υπάρχουν πέντε μοριακά τροχιακά στα οποία υπερτερεί ο  $d$  χαρακτήρας. Αυτό συμφωνεί με τον διαχωρισμό των τροχιακών  $d$  που προβλέπει η θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου. Χαμηλότερα είναι το  $a_1(d)$  με 86-88% επίδραση από το  $dz^2$  του κεντρικού μετάλλου ενώ άλλα δύο « $d$ » τροχιακά επηρεάζονται κατά 37% από τα  $\sigma$ -τροχιακά του υποκαταστάτη.

Αποδεικνύεται συνεπώς ότι στις περιπτώσεις που το κεντρικό μεταλλικό ιόν έχει δύο ηλεκτρόνια  $d$ , θα βρίσκονται και τα δύο στο τροχιακό  $a_1$  είτε αυτό είναι καθαρά  $d$  (θεωρία κρυσταλλικού πεδίου) είτε είναι μοριακό τροχιακό με χαρακτήρα κυρίως  $d$ . Αυτό σημαίνει ότι σύμπλοκα με ηλεκτρονιακή διαμόρφωση  $d^2$  και δομή τετραγωνικού αντιπρίσματος θα είναι διαμαγνητικά.

Οι περισσότερες μελέτες γίνονται με βάση το «ιδανικό» τετραγωνικό αντίπρισμα στο οποίο και οι οκτώ υποκαταστάτες είναι ίδιοι, και η γωνία  $\theta$  ίση με  $59.3^\circ$  (Μ.Σ.Σ. - πίνακας V).

#### ΠΙΝΑΚΑΣ V

Συμμετρία και ενέργειες των  $d$  τροχιακών, για το τετραγωνικό αντίπρισμα

| Τροχιακό   | Συμμετρία | Σχετικές ενέργειες (σε $Dq$ ) |
|------------|-----------|-------------------------------|
| $dx^2$     | $a_1$     | -5.34                         |
| $dx^2-y^2$ | $e_2$     | -0.89                         |
| $dxy$      | $e_2$     | -0.89                         |
| $dzx$      | $e_3$     | 3.56                          |
| $dzy$      | $e_3$     | 3.56                          |

Όμως οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των υποκαταστατών έχουν ως αποτέλεσμα την άρση του εκφυλισμού στις στάθμες  $e_2$  και  $e_3$ . Η  $e_2$  διαχωρίζεται στις στάθμες  $a_1'(xy)$  και  $a_1''(x^2-y^2)$ . Η  $e_3$  διαχωρίζεται στις  $a_1'(xz+yz)$  και  $a_1(xz-yz)$ . Έτσι οι δυνατές μεταπτώσεις ενός ηλεκτρονίου που θα βρίσκεται στην θεμελιώδη κατάσταση  $^2a_1$  είναι τέσσερις.

Πράγματι τα φάσματα κυανοσυμπλόκων, με  $d^1$  ηλεκτρονική διαμόρφωση μεταλλοϊόντος έχουν 4 απορροφήσεις. Έτσι για το σύμπλοκο  $(Mo(CN)_8)^{-3}$  αναφέρονται<sup>29, 30</sup> οι ταινίες  $^2B_1 \rightarrow ^2B_2$  στα  $25800\text{ cm}^{-1}$ ,  $^2B_1 \rightarrow ^2A_1$  στα  $32000\text{ cm}^{-1}$ ,  $^2B_1 \rightarrow ^2E_1$  στα  $36800\text{ cm}^{-1}$  και  $39800\text{ cm}^{-1}$ .

### Δωδεκάεδρο

Τα 8-υποκατεστημένα σύμπλοκα είναι συνήθως δωδεκαεδρικά, επειδή το δωδεκάεδρο είναι το τριγωνοποιημένο πολύεδρο.

Όπως έχει αναπτυχθεί σε άλλη εργασία<sup>7</sup> για κάθε σύστημα  $n$  υποκαταστατών ( $n=4-12$ ) το ευνοούμενο πολύεδρο είναι εκείνο που έχει όλες του τις πλευρές τριγωνικές, το τριγωνοποιημένο πολύεδρο.

Υπάρχει ένας μεγάλος αριθμός καλά χαρακτηρισμένων δωδεκαεδρικών συμπλόκων όπως  $K_4Mo(CN)_8 \cdot 2H_2O$ <sup>32</sup>,  $K_4Nb(CN)_8 \cdot 2H_2O$ <sup>26</sup>,  $Na_4Zr(C_2O_4)_4 \cdot 3H_2O$ <sup>33</sup>,  $MoH_4(PPh_2Me)_4$ <sup>34</sup>,  $Ta(S_2CNMe_2)_4Cl \cdot CH_2Cl_2$ <sup>35</sup>,  $MCl_4(dmppe)_2$ , ( $M=Nb, Ta$ )<sup>36, 37</sup>.

Το δωδεκάεδρο προκύπτει όταν στρεβλωθούν τα δύο τετράεδρα από τα οποία μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελείται ένας κύβος: Η στρέβλωση συνίσταται στην μετακίνηση των υψών κάθε τετράεδρου, έτσι ώστε να σχηματισθούν αμβλείες γωνίες. Τα στρεβλωμένα αυτά τετράεδρα λέγονται δισηφνοειδή (bisphenoids). Το σύστημα των δύο στρεβλωμένων τετράεδρων που έχουν αλληλοκαλυφθεί λέγεται διπλοδισηφνοειδές (double bisphenoid) ή δωδεκάεδρο (συμμετρία  $D_{2d}$ ).

Στην γεωμετρία αυτή οι οκτώ κορυφές δεν είναι ισοδύναμες αλλά χωρίζονται σε δύο σύνολα Α και Β. Κάθε σύνολο περιλαμβάνει 4 ισοδύναμες θέσεις (Σχήμα 4β).

Το δωδεκάεδρο χαρακτηρίζεται από τον λόγο  $M-A/M-B$  των αποστάσεων του μετάλλου από τις κορυφές Α και Β και ακόμα από τις γωνίες  $\theta_A$  και  $\theta_B$  που σχηματίζονται από τον κύριο άξονα του πολύεδρου και τους δεσμούς  $M-A$  και  $M-B$  αντίστοιχα. Στον πίνακα VI δίνονται μερικές τιμές των γωνιών  $\theta_A$  και  $\theta_B$  κανονικού δωδεκαέδρου όταν  $M-A/M-B=1$ .

### ΠΙΝΑΚΑΣ VI

Τιμές παραμέτρων κανονικού δωδεκαέδρου

| Μέθοδος<br>προσδιορισμού            | $\theta_A$ | $\theta_B$ |
|-------------------------------------|------------|------------|
| Μ.Σ.Σ.                              | 36.8       | 69.5       |
| $d^4sp^3$ υβριδισμός                | 34.6       | 72.8       |
| Απόψεις μεταξύ<br>των υποκαταστατών |            |            |
| $n=1$                               | 38.5       | 71.7       |
| $n=6$                               | 37.3       | 71.4       |
| $n=12$                              | 37.1       | 70.8       |

Όπως αναφέρθηκε και στην περίπτωση του τετραγωνικού αντιπρίσματος, όταν οι οκτώ υποκαταστάτες είναι όμοιοι και μονοσχιδείς τότε υπάρχει ίση πιθανότητα να πάρουμε τετραγωνικό αντίπρισμα ή δωδεκάεδρο. Όταν οι υποκαταστάτες είναι όλοι δισχιδείς και τα τόξα που σχηματίζουν είναι μικρά, τότε ευνοείται το δωδεκάεδρο. Ακόμη περισσότερο ευνοείται το δωδεκάεδρο όταν υπάρχουν δύο τύποι υποκαταστατών (π.χ.  $TiCl_4(diars)_2$ <sup>38\*</sup> όπου  $diars=O-C_6H_4(AsEt_2)_2$ ,  $MCl_4(diars)_2$ <sup>43</sup> ( $M=Nb, Ta$ ).

Αν υπάρχουν στο σύμπλοκο 4 δισχιδείς υποκαταστάτες, χημικά συμμετρικοί, τα πιθανά ισομερή είναι mmmm, gggg, aabb, mmgg, abmg. Οι F. Johnson και E. Larsen<sup>39</sup> δοκίμασαν ν' απομονώσουν ισομερή όξαλο-σύμπλοκα του Zr, Hf, Th, U, αλλά χωρίς επιτυχία. Η αστάθεια των ισομερών αποδίδεται στην μεγάλη ευκαμψία (fluxionality) των συμπλόκων αυτών.

Οι στάθμες ενεργείας των τροχιακών d για δωδεκάεδρο  $D_{2d}$ , όπως προβλέπεται από την θεωρία του κρυσταλλικού πεδίου<sup>14</sup>, δίνονται στο σχήμα 1. Η κατώτερη στάθμη  $b_1$  αντιστοιχεί στο τροχιακό  $d_{xy}$ , ακολουθεί η  $a_1$  που αντιστοιχεί στο τροχιακό  $d_{z^2}$ , ενώ η e είναι διπλά εκφυλισμένη αποτελούμενη από τα  $d_{zx}$  και  $d_{zy}$  και τέλος η  $b_2$  αντιστοιχεί στο  $dx^2-y^2$ .

Μελέτη συμπλόκων του  $V^{IV}$  περιβαλλομένου από οκτώ άτομα θείου, οδήγησε σε τιμές σχετικών ενεργειών των d τροχιακών<sup>3</sup> που δίνονται στον πίνακα VII.

ΠΙΝΑΚΑΣ VII  
Σχετικές ενέργειες των τροχιακών d συμπλόκων του  $V^{IV}$  \*\*

| Τροχιακό         | Συμμετρία | Σχετικές ενέργειες σε ( $D_q$ ) |
|------------------|-----------|---------------------------------|
| $d_{x^2-y^2}$    | $b_2$     | -6.67                           |
| $d_{z^2}$        | $a_1$     | 0.16                            |
| $d_{zx}, d_{zy}$ | e         | 1.06                            |
| $d_{xy}$         | $b_1$     | 3.86                            |

Συγκρίνοντας το σχήμα 1 και τον πίνακα VII φαίνεται ότι η σειρά στις στάθμες ενεργείας είναι διαφορετική. Πράγματι όπως αποδεικνύουν οι μελέτες των Garner, Mabbs<sup>40</sup>, των Randić και Vuletic<sup>20</sup> και άλλων<sup>2</sup>, στα δωδεκαεδρικά σύμπλοκα οι ενέργειες των d τροχιακών μεταβάλλονται όταν μεταβληθούν οι γωνίες  $\theta_A$  και  $\theta_B$  και ο λόγος M-A/M-B, αλλά ακόμη οι ενέργειες των d τροχιακών εξαρτώνται από τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς (όπως τα ακτινικά ολοκληρώματα  $\rho_2, \rho_4$  και οι παράμετροι κρυσταλλικού πεδίου  $D_q$  και  $C_p$ )<sup>\*\*\*</sup>. Στο

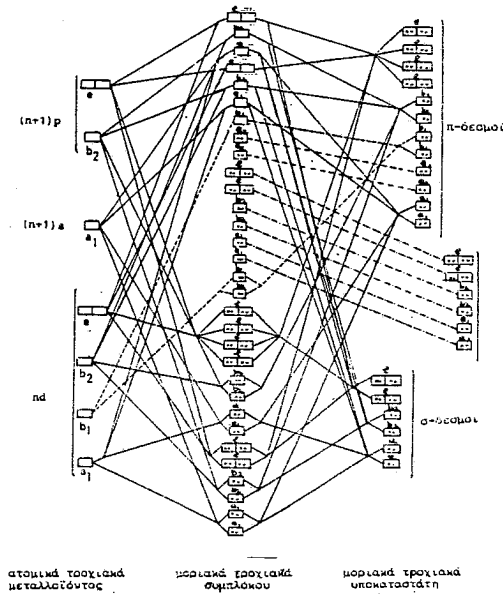
\* και μάλιστα στις περιπτώσεις αυτές οι μικροί υποκαταστάτες θα πάνε στις «θέσεις» A ενώ οι μεγαλύτεροι στις «θέσεις» B.

\*\* Οι Pionvesana, Carruccilli<sup>3</sup> εκφράζουν τις ενέργειες των τροχιακών d σαν συναρτήσεις των παραμέτρων κρυσταλλικού πεδίου  $D_q$  και  $C_p$ , και ακόμη αναφέρουν ότι ο λόγος  $C_p/D_q=5.4$ . Οι τιμές στον πίνακα υπολογίστηκαν βάσει της σχέσης αυτής.

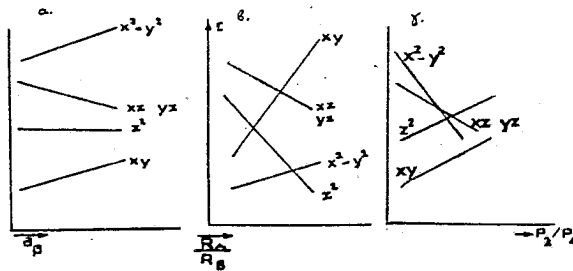
\*\*\*  $D_q=1/6 \rho_4(r)$ ,  $C_p=2/7 \rho_2(r)$ .

σχήμα 8 δίνεται ποιοτικά η μεταβολή της ενεργείας των d τροχιακών όταν μεταβάλλονται οι γωνίες  $\theta_A$ ,  $\theta_B$ , ο λόγος των ακτινικών ολοκληρωμάτων  $\rho_2(r)$  και  $\rho_4(r)^{20}$ .

Με βάση τη θεωρία του πεδίου των υποκαταστατών (ligand field theory) το σχήμα 7 δίνει τα μοριακά τροχιακά σε δωδεκαεδρικά σύμπλοκα με  $d^1$  ηλεκτρονική διαμόρφωση.



ΣΧΗΜΑ 7. Μοριακά τροχιακά δωδεκαέδρου ( $D_{2d}$ ).



ΣΧΗΜΑ 8. Μεταβολή της ενέργειας των d τροχιακών συναρτήσει α. της γωνίας  $\theta_B$  του δωδεκαέδρου (όταν η γωνία  $\theta_A$  είναι  $40^\circ$ ) β. του λόγου  $M-A/M-B$  για τιμές  $\theta_A=45^\circ$  &  $\theta_B=75^\circ$  γ. του λόγου  $\rho_2/\rho_4$ .

Στις σύμπλοκες ενώσεις όπου η συμμετρία δεν είναι  $D_{2d}$  αλλά χαμηλότερη η στάθμη ενεργείας του τροχιακού e διαχωρίζεται σε δύο στάθμες (ανάλογα με το τετραγωνικό αντίπρισμα) και συνεπώς θα πρέπει να υπάρχουν στο φάσμα των δωδεκαεδρικών συμπλόκων τέσσερις ταινίες απορροφήσεως.

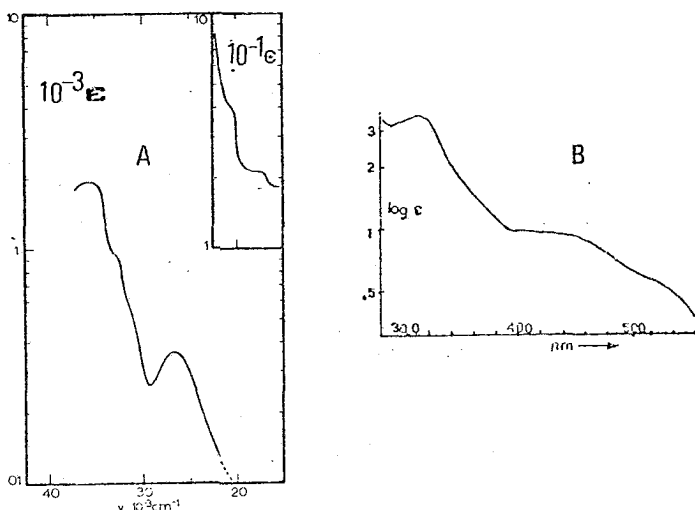


Στο σύμπλοκο  $\text{NbX}_4(\text{dieth})_2$ <sup>41</sup> οι ταινίες αυτές εμφανίζονται  ${}^2\text{B}_1\text{---}{}^2\text{A}_1$  12300  $\text{cm}^{-1}$   ${}^2\text{B}_1\text{---}\text{E}$  14000, 15300  $\text{cm}^{-1}$   ${}^2\text{B}_1\text{---}{}^2\text{B}_2$  18800  $\text{cm}^{-1}$ .

Στο  $\text{Nb Cl}_3 (\text{Quin})^* (\text{H}_2\text{O})_3$ <sup>10b</sup> μερικές από τις ταινίες εμφανίζονται στα 19200 και 15100  $\text{cm}^{-1}$ .

Χαρακτηριστικό των δωδεκαεδρικών συμπλόκων είναι η μεγάλη ένταση των ταινιών στα φάσματα, που αποδίδεται στην έλλειψη κέντρου συμμετρίας.

Οι συντελεστές απορροφήσεως για τις (επιτρεπτές από το spin) d-d ταινίες έχουν τιμές 100-1000  $\text{cm}^{-1}$ . Στο σχήμα 9 δίνεται το φάσμα απορροφήσεως υδατικού διαλύματος του  $\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_4$ <sup>5-(10a, 42)</sup> και φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή απορροφήσεως συναρτήσει της συχνότητας.



ΣΧΗΜΑ 9. Φάσμα απορροφήσεως α. υδατικού διαλύματος  $\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_5$ <sup>-(10a)</sup> β. μεθανολικού διαλύματος  $\text{Nb} (\text{Quin}) \text{Cl}_3 (\text{H}_2\text{O})_3$ <sup>10b</sup>.

Τόσο η θεωρία του κρυσταλικού πεδίου όσο και οι υπολογισμοί μοριακών τροχιακών προβλέπουν ότι η θεμελιώδης κατάσταση στα δωδεκαεδρικά σύμπλοκα δεν είναι εκφυλισμένη. Συνεπώς ένα δωδεκαεδρικό σύμπλοκο με  $d^2$  ηλεκτρονική διαμόρφωση θα είναι διαμαγνητικό.

Η πρόβλεψη της γεωμετρίας ενός 8-υποκατεστημένου συμπλόκου δεν είναι εύκολη, γιατί οι ενέργειες στις διάφορες στερεοχημικές μορφές, εξαρτώνται από αρκετούς παράγοντες που δίνουν αλληλοαναιρούμενα αποτελέσματα, πολλές φορές. Συνδυασμός παραγόντων όπως η ηλεκτρονική διαμόρφωση, οι στερεοχημικές παρεμποδίσεις (steric effects) δίνει την εξήγηση για τον αριθμό αντιπροσώπων στις διάφορες γεωμετρίες δηλαδή Δωδεκάεδρο>, Τετραγωνικό αντίπρισμα>, 11-εδρο>, Κύβος>, εξαγ-διπυραμίδα>, 9-εδρο<sup>23</sup>.

Ειδικότερα για την ισοκατανομή ενεργείας μεταξύ δωδεκάεδρου και τετραγωνικού αντιπρίσματος υπάρχει η κλασική μελέτη των Hoard και Silverton<sup>27</sup> που επι-

\* Quin=2-κινολινό καρβοξυλικό, dieth= $\text{CH}_2\text{S}_2\text{Me}_2$ .

βεβαιώθηκε από μετέπειτα μελέτες<sup>11</sup>. Κατ' αυτήν τέσσερις είναι οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν ενεργειακά τα δύο αυτά πολύεδρα. 1) Δεσμός μετάλλου-υποκαταστάτη, 2) απώσεις μεταξύ υποκαταστατών, 3) παρουσία μη δεσμικών ηλεκτρονίων, 4) παρουσία δισχιδών υποκαταστατών.

Επειδή οι υποκαταστάτες δεν είναι σκληρές σφαίρες (όπως στα μοντέλα), αν οι παράμετροι σχήματος αλλάξουν οι ενέργειες στα δύο πολύεδρα δεν μπορεί να αλλάξουν περισσότερο από 0.21%.

Στο τετραγωνικό αντίπρισμα το  $d_{z^2}$  δεν χρησιμοποιείται για σ-δεσμό με τον υποκαταστάτη. Εξ άλλου ο π-δεσμός με το τροχιακό αυτό είναι ασθενής. Έτσι τα ηλεκτρόνια που ενδεχομένως καταλαμβάνουν το τροχιακό αυτό είναι ουσιαστικά μη δεσμικά. Και στην περίπτωση του δωδεκαέδρου φαίνεται ότι η ακριβής μορφή του επηρεάζεται από το αν το τροχιακό  $d_{xy}$  του κεντρικού μετάλλου είναι κατηλειμμένο από μη δεσμικά ηλεκτρόνια ή όχι.

Οι απωστικές ενέργειες στους δακτυλίους που σχηματίζουν οι υποκαταστάτες, διαφέρουν στα δύο πολύεδρα κατά 5 Kcal/Mol.

Επίσης θεωρείται δυνατή μια συνεχής αλληλομετατροπή δηλαδή μια συνεχής κίνηση (ταλάντωση) των υποκαταστατών γύρω από το μέταλλο-άτομο δημιουργώντας μια εύκαμπτη (fluxional) δομή. Έτσι συχνά για τις δομές αυτές αναφέρεται ο όρος πολύτοπα με την έννοια ότι μπορεί να γίνει γι' αυτά τοπολογική ανάλυση έτσι όπως περιγράφεται από τη θεωρία των διαγραμμάτων (graph theory)<sup>44</sup>.

## Summary

### *Stereochemistry of eight-co-ordinate complexes*

A. Karaliota, M. Kamariotaki, D. Hatzipanayioti

The number of complexes, with eight ligands around a metallic centre, increases. This is the reason for the study of the particular chemistry of these compounds.

Eight coordination is frequently found at the left hand side of the transition — metal series and with  $d^0$ ,  $d^1$ ,  $d^2$  electronic configuration (although examples with more populated d-orbital are known) eight-coordination is also found in the chemistry of lanthanides and actinides.

There are six stereochemistries studied; cube, hexagonal dipyramid, bicapped trigonal prism, end-bicapped trig prism, dodecahedron, and square antiprism. The stereochemical informations are obtained from calculations involving the minimization of the repulsive energy, due to the mutual repulsions of ligands and the direct interaction of the central atom on its ligands in eight-coordinate complexes.

The detailed shape of the coordination group of a real complex is never that of the hard sphere model and it is dependent upon several factors such as the perturbation introduced when a) (non bonding) electrons are present in the valence shell of the central atom and/or b) other than monodentate ligands are present in the complex. Many experimental structures are ascribed as "intermediate" between two idealized extremes or as "distorted". It is also assumed that the absence of a significant potential energy barrier permits a continuous interconversion between (mainly) dodecahedron, bicapped trig prism and square antiprism.

The characteristic spectral and magnetic properties of complexes with dodecahedral or square antiprismatic structure are also studied.

**Key words:** eight-coordinate complexes, dodecahedral complexes, square antiprismatic complexes, molecular orbital of complexes.

### Βιβλιογραφία

1. D. Kepert: "The early transition metals" Acad. Press. N. York (1972).
2. S. Lippard: *Prog. Inorg. Chem.* **8**, 109 (1968).
3. O. Piovesana, G. Cappuccilli: *Inorg. Chem.* **1** 1543 (1962).
4. G. Garner, P. Lambert, F. Mabbs J. Porter: *J. Chem. Soc.* 320 (1972).
5. F.A. Johnson: Ph. D. Thesis Wisconsin University.
6. A Cotton G. Wilkinson: "Advanced Inorg. Chemistry" Intersc. Publ. 3rd Edition.
7. Δ. Κατάκης, Α. Καραλιώτα, Μ. Καμαριωτάκη, Δ. Χατζηπαναγιώτη *Χημικά Χρονικά* **45** (Νοέμβριος) 35 (1980).
8. D. Kepert: *J. Chem. Soc.* 4736 (1965).
9. D. Kepert: *Progr. Inorg. Chem.* **24** 179 (1978).
- 10α. Δ. Σταμπάκη-Χατζηπαναγιώτη: Διδακτορική Διατριβή (1983).  
β. Α. Λυμπεροπούλου-Καραλιώτα: Διδακτορική Διατριβή (1983).
11. W. MacDonald R. Courtrymay: *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33** 2213 (1971).
12. D. Brown, J. Easey, C. Richard: *J. Chem. Soc.* 1161 (1964).
13. S. Siegel, J. Naham, H. Selig: *Inorg. Chem.* **5** 130 (1966).
14. R. McGarvey: *Inorg. Chem.* **5** 476 (1966).
15. R. Krishnamurthy, W. Schaap: *J. Chem. Educ.* **46** 799 (1969).
16. B.N. Figgis: "Introduction to ligand fields" Interscience (1966).
17. C.J. Ballhausen: "Introduction to Ligand Field Theory" McGraw-Hill (1962).
18. T. Dunu, D. Mechlure, R. Pearson: "Crystal field Theory" Harper-Row (1965).
19. R. Krishnamurthy W. Schaap, J. Perumaredi: *Inorg. Chem.* **6** 1338 (1967).
20. M. Randic, M. Vuletic: *J. Chem. Soc.* 3309 (1971).
21. M. Randic: *J. Chem. Phys.* **36** 2094 (1962).
22. S. Speer, J. Perumaredi, A. Adamson: *J. Phys. Chem.* **72** 1822 (1968).
23. R. Hoffmann, J. Burdett, R. Fay: *Inorg. Chem.* **17** 2553 (1978).
24. E. Mutterties, J. Guggemberger: *J. Amer. Chem. Soc.* **96** 1748 (1974)
25. T. Pinnavaya, B. Barnett, G. Podolsky, A. Tulinsky: *J.A.C.S.* **97** 2712 (1975).
26. P. Kierman, W. Griffith: *J. Chem. Soc.* 2489 (1975).
27. J. Hoard, J. Silverton: *Inorg. Chem.* **2** 235 (1963).
28. O. Piovesana, L. Sestili: *Inorg. Chem.* **13** 2745 (1974).
29. J. Perumareddi, A. Lieber, A. Adamson: *J.A.C.S.* **85** 249 (1963).
30. A. Golebiewsky, H. Kowalski: *Theor. Chim. Acta* **12** 293 (1968).
31. C.J. Ballhausen, H.B. Gray: "Molecular Orbital Theory" Benjamin (1965).
32. J. Hoard, T.A. Harmor, M.D. Glick: *J.A.C.S.*, **90** 3177 (1968).
33. G.L. Glen, J. Silberton, J. Hoard: *Inorg. Chem.* **2** 250 (1963).
34. P. Meakin, L. Guggemberger, W. Peet, E. Mutterties, J. Jeason: *J.A.C.S.* **95** 1467 (1973).
35. E. Fay, D. Lewis, J. Weir: *J.A.C.S.* **97** 7179 (1975).
36. S.S. Wreford, S. Datta: *Inorg. Chem.* **16** 1134 (1977).
37. L.E. Manzer: *Inorg. Chem.* **16** 525 (1977).
38. R.J.H. Clark, J. Lewis, R.S. Nyholm, P. Pauling, G.B. Robinson: *Nature* **192** 222 (1961).
39. F.A. Johnson, E. Larsen: *Inorg. Chem.* **1** 159 (1962).
40. G. Garner, F. Mabbs: *J. Chem. Soc.* 1711 (1970).
41. J.B. Hamilton, R. MacCarley: *Inorg. Chem.* **9** 1339 (1970).
42. D. Hatzipanayioti, D. Katakis: *J. Nucl. Inorg. Chem.* **39** 995 (1977).
43. D.L. Kepert, R. Deutscher: *Inorg. Chem.* **9** 2305 (1970).
44. R. Busacker, T. Saaty: "Finite graphs and networks" McGraw Hill (1965).

## **SUR LES PROPRIETES VISCOSIMETRIQUES ET DIELECTRIQUES DES MELANGES ETHANOL-DIOXANNE**

G. PAPANASTASIOU et A. PAPOUTSIS

*Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Thessalonique, Grèce*

(Received February 2, 1986)

### **Resumé**

Les coefficients de viscosité, les densités, les constantes diélectriques et les indices de réfraction des mélanges éthanol-dioxanne ont été déterminés à 25°C. L'effet de la composition du milieu solvant sur les diverses propriétés des mélanges étudiés a été exprimé à l'aide de relations simples permettant la prédiction des divers paramètres dans n'importe quel mélange. L'analyse des résultats a permis de mettre en évidence les interactions se produisant entre les molécules du dioxanne et de l'éthanol.

### **Introduction**

Ce travail fait partie de nos recherches concernant l'étude cinétique de diverses réactions  $SN_2$  entre une molécule neutre et un réactif susceptible d'agir sous la forme de paires d'ions et d'ions dissociés.<sup>1-6</sup>

Dans le cadre général de ces études, la nécessité de relier de manière précise les propriétés physicochimiques du milieu réactionnel à l'allure cinétique des réactions qui s'y déroulent s'est rapidement fait jour. Notons que cette influence du milieu solvant sur la réactivité des diverses entités nucléophiles est couramment rattachée à ses propriétés diélectriques ou moléculaires (moment dipolaire) ainsi qu'à l'intervention de divers phénomènes de solvation spécifique.<sup>7-9</sup>

Dans cet esprit, nous avons entrepris très récemment l'étude cinétique de la réaction de l'éthylate de sodium sur l'iodure de méthyle dans les mélanges binaires éthanol-dioxanne de constantes diélectriques différentes.<sup>6</sup>

D'après cette étude antérieure, on constate que la réaction  $SN_2$  est considérablement accélérée par addition de dioxanne au milieu réactionnel. L'interprétation proposée permettant une rationalisation des données cinétiques implique l'intervention de divers phénomènes de solvation des ions, le pouvoir solvant du milieu étant considérablement augmenté par l'adjonction de dioxanne. Néanmoins, le dioxanne pur n'a pas la réputation d'être un bon solvant d'ions.<sup>9-14</sup> Or, le pouvoir solvant supérieur des mélanges dioxanne-éthanol comparé au dioxanne pur a été attribué à la possibilité qu'a ce solvant de s'associer à l'éthanol au moyen de liaisons hydrogène.

Toutes les considérations ci-dessus précisent les motivations de ce travail et éclairent le choix des mélanges retenus.

En effet, par l'étude systématique des variations de divers paramètres, intimement liés aux propriétés moléculaires des solvants en présence (constante diélectrique, viscosité, indice de réfraction), en fonction de la composition des mélanges éthanol-dioxanne, on a cherché à mettre en évidence les interactions survenant entre les molécules des constituants de ces mélanges.

Cependant, un tel objectif ne constitue d'ailleurs pas le seul mobile de cette étude; en effet, on sait que l'application dans de tels milieux d'équations, soit cinétiques, soit électrochimiques, requiert la connaissance des paramètres ci-dessus, leurs valeurs correspondantes n'étant que rarement disponibles. Or, la détermination expérimentale de ces paramètres est un autre aspect du problème justifiant notre intérêt pour cette étude.

## I. Partie Experimentale

### I.1. Réactifs

L'éthanol anhydre a été préparé, à partir de l'éthanol absolu (Fluka, p.a.), par deux distillations successives, l'une sur sodium, l'autre sur calcium suivant une méthode déjà décrite.<sup>15</sup>

Le p-dioxanne utilisé est un produit Carlo Erba de pureté > 99%,  $E_b = 101^\circ\text{C}/760$  mmHg purifié peu avant l'emploi selon la procédure recommandée par Kraus et Vingee.<sup>16</sup>

Toutes les solutions ont été préparées par pesée peu avant leur usage.

### I.2. Mesures

Les mesures de la constante diélectrique ont été réalisées à l'aide d'un appareil W.T.W. du type DM 01 qui permet de déterminer les constantes diélectriques par la méthode d'hétérodyne à la fréquence fixe de 2,0 MHz. Le domaine de mesure s'étend de 1,8 à 90 et est entièrement couvert par un jeu de trois cellules s'adaptant sur l'appareil; la précision des mesures est de l'ordre de 0,2%.

Un viscosimètre Schott Mainz Jena Glas C 2023 du type Ubbelohde a été utilisé pour la mesure du coefficient de viscosité des mélanges. Dans toutes les déterminations, la correction de l'énergie cinétique a été prise en considération; la précision des mesures est de l'ordre de 0,1%.

Les mesures de l'indice de réfraction ont été réalisées à l'aide d'un réfractomètre Bellinghan and Stanley du type Pulfrich avec une précision au sixième décimal à peu près.

Les mesures de la densité ont été réalisées à l'aide d'un pycnomètre à capillaire.

Pendant toutes les déterminations, la température des mélanges a été maintenue constante à  $25,00 \pm 0,01^\circ\text{C}$  grâce à un thermostat Haake du type Ultra-thermostat NBS.

## II. Resultats et Discussion

### II.1. Etude viscosimétrique

Les valeurs du coefficient de viscosité  $\eta$  et de la densité  $d^M$  des mélanges étudiés sont consignées dans le tableau I.

A partir de ces résultats, nous nous proposons de déceler les associations ayant lieu entre les molécules du dioxanne et de l'éthanol. Dans ce but, on a évalué pour les systèmes étudiés (Tableau I) le rhéochor  $R^M$ , fonction connue pour être sensible aux interactions moléculaires;<sup>17-19</sup> elle est définie par:

$$R^M = \frac{(1 - X_2) M_1 + X_2 M_2}{d^M} \cdot \eta^{1/8} \quad (1)$$

où  $M_1$  et  $M_2$  désignent les masses moléculaires de l'éthanol et du dioxanne et  $X_2$  la fraction molaire du dioxanne.

TABLEAU I: Valeurs de densité, de coefficient de viscosité et de rhéochor des mélanges éthanol-dioxanne à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

| % dioxan.<br>en poids | $X_2$   | $d^M$<br>( $\text{g.cm}^{-3}$ ) | $\eta$<br>(cp) | $R^M$<br>(CGS) |
|-----------------------|---------|---------------------------------|----------------|----------------|
| 0.00                  | 0,0000  | 0,78507                         | 1,0710         | 33,2839        |
| 12.64                 | 0,07031 | 0,81264                         | 0,95996        | 33,7580        |
| 24.57                 | 0,14551 | 0,83599                         | 0,88848        | 34,5798        |
| 35.82                 | 0,22592 | 0,86000                         | 0,85289        | 35,6226        |
| 46.52                 | 0,31261 | 0,88303                         | 0,83875        | 36,8584        |
| 56.51                 | 0,40453 | 0,90864                         | 0,83910        | 38,2476        |
| 66.12                 | 0,50508 | 0,93182                         | 0,84693        | 39,8089        |
| 75.44                 | 0,61626 | 0,95287                         | 0,88027        | 41,6838        |
| 83.78                 | 0,72971 | 0,98063                         | 0,94252        | 43,7697        |
| 92.16                 | 0,8600  | 1,00288                         | 1,04359        | 46,3374        |
| 100,0                 | 1,0000  | 1,0269                          | 1,1969         | 49,3463        |

Dans le but d'exprimer ici, au moyen de relations simples, l'effet de la composition du milieu solvant sur les diverses propriétés des mélanges étudiés, on a recherché dans quelle mesure une représentation polynomiale de  $R^M$  en fonction de  $X_2$  pouvait être satisfaisante. En effet, à l'aide de la méthode des moindres carrés et en nous servant des polynômes orthogonaux de Chebysev, nous avons constaté que la courbe  $R^M = f(X_2)$  est parfaitement ajustée ( $R^2 = 0,99996$ ) à un polynôme du 3ème degré:

$$R^M = 32,9549 + 10,5469X_2 + 6,2005X_2^2 - 0,4451X_2^3 \quad (2)$$

D'autre part, par la même méthode, on a pu constater que la courbe  $d^M = f(X_2)$  s'exprime également par un polynôme de 3ème degré:

$$d^M = 0,78893 + 0,34530X_2 - 0,14647X_2^2 + 0,04050X_2^3 \quad (3)$$

dont le coefficient de détermination  $R^2$  a été calculé et trouvé égal à 0,9996.

Les polynômes (2) et (3) étant portés dans (1), on obtient la relation:

$$\eta^{1/8} = \frac{\left(\sum_{i=0}^3 A_i X_2^i\right) \cdot \left(\sum_{j=0}^3 A'_j X_2^j\right)}{(1 - X_2) M_1 + X_2 M_2} \quad (4)$$

dont les coefficients  $A_i$  et  $A'_j$  s'identifient respectivement à ceux des polynômes (2) et (3).

Du point de vue pratique, la relation (4) peut être considérée comme une formule d'interpolation très utile permettant le calcul de  $\eta$  en fonction de n'importe quelle valeur de  $X_2$ . L'aptitude de cette relation à représenter les résultats expérimentaux peut s'exprimer évidemment à l'aide de l'écart quadratique moyen des valeurs calculées ( $\eta_i^{\text{calc}}$ ) par rapport aux valeurs expérimentales ( $\eta_i$ ) de  $\eta$ :

$$s = \left( \frac{\sum (\eta_i^{\text{calc}} - \eta_i)^2}{N - 1} \right)^{1/2} \quad (5)$$

où  $N$  désigne le nombre de valeurs de  $\eta_i$ . Ce paramètre  $s$  trouvé égal à  $5,05 \cdot 10^{-5}$  poise montre qu'il y a concordance étroite entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales de  $\eta$ .

On sait que, dans un mélange de deux liquides 1 et 2 parfaitement miscibles où les constituants sont non associés et sans interaction (mélange idéal), le rhéochor du système  $R^{\text{id}}$  peut se représenter en fonction des rhéochors  $R_1$  et  $R_2$  des constituants purs 1 et 2 à l'aide de la relation:

$$R^{\text{id}} = X_1 R_1 + X_2 R_2 \quad (6)$$

qui est considérée comme définissant le rhéochor idéal ( $R^{\text{id}}$ ) du système considéré<sup>18</sup>. En revanche, dans le cas où, entre les constituants 1 et 2, se forment des liaisons faibles (par ex. liaisons hydrogène), l'application de l'équation (6) montre que les  $R^{\text{M}}$  déterminés à l'aide de la relation (1) s'écartent sensiblement des  $R^{\text{id}}$ . Il est légitime de considérer que le paramètre

$$\delta = \frac{R^{\text{id}} - R^{\text{M}}}{R^{\text{id}}} \quad (7)$$

est une mesure des écarts des mélanges réels par rapport à l'allure idéale (absence de toute interaction entre les composés du système).

On a évalué, à partir de la relation (7), le paramètre  $\delta$  en utilisant l'expression polynomiale (2) de  $R^{\text{M}}$ . La variation de  $\delta$  en fonction de la fraction molaire du dioxanne  $X_2$  est représentée sur la figure 1: elle est caractérisée par un maximum pour  $X_2 = 0,42$ . Cette fraction molaire  $X_2^{\text{max}}$  ( $0,5 > X_2 > 0,33$ ) correspond sensiblement à la composition de deux complexes formés entre les molécules du dioxanne et de l'étha-

nol de type 1:1 et 1:2 qui pourraient s'expliquer par la possibilité que présente le dioxanne de former des liaisons hydrogène avec chacun de ses deux atomes oxygène.

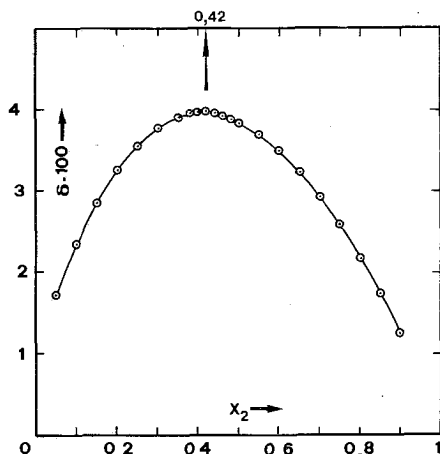


FIG. 1: Variation de  $\delta$  en fonction de la fraction molaire  $X_2$  de dioxanne.

Une telle situation étant admise, au moyen d'un calcul relativement simple, il en résulte que le degré d'association  $\beta$  du dioxanne à une complexe du type 1:1 est égal à 0,619 tandis que son degré d'association correspondant au complexe du type 1:2 est sensiblement égal à  $1 - \beta$ .

## II.2. Étude diélectrique

Les valeurs de la constante diélectrique  $D$  et de l'indice de réfraction (pour la raie D)  $n_D$  des mélanges étudiés sont rapportées dans le tableau II.

TABLEAU II: Valeurs de la constante diélectrique, de l'indice de réfraction (pour la raie D) et de la polarisation du milieu des mélanges étudiés à  $T = 25^\circ\text{C}$ .

| % diox.<br>en poids | $X_2$   | $D$   | $n_D$    | $P$           |
|---------------------|---------|-------|----------|---------------|
| 0,000               | 0,0000  | 24,55 | 1,359720 | 2,882         |
| 12,64               | 0,07031 | 22,91 | 1,365974 | 2,654         |
| 24,57               | 0,14551 | 18,97 | 1,371805 | 2,152         |
| 35,82               | 0,22592 | 15,77 | 1,377749 | 1,746         |
| 46,52               | 0,31261 | 12,35 | 1,383822 | 1,318         |
| 56,51               | 0,40453 | 9,611 | 1,389872 | 0,977         |
| 66,12               | 0,50508 | 7,434 | 1,396030 | 0,705         |
| 75,44               | 0,61626 | 5,623 | 1,402270 | 0,476         |
| 83,78               | 0,72971 | 4,163 | 1,408014 | 0,286         |
| 92,16               | 0,86000 | 3,056 | 1,413824 | 0,132         |
| 100,0               | 1,000   | 2,209 | 1,42060  | $\approx 0,0$ |



Dans le but d'ajuster les courbes expérimentales  $D = f(X_2)$  et  $n_D = f(X_2)$  à des polynômes de  $n^e$  degré, on a constaté que les polynômes représentant le mieux les résultats expérimentaux correspondent à  $n = 3$ . Ainsi, à partir de la méthode des moindres carrés, on a obtenu les relations:

$$D = 27,061 - 62,892X_2 + 57,362X_2^2 - 19,392X_2^3 \quad (8)$$

et

$$n_D = 1,360289 + 8,246 \cdot 10^{-2}X_2 - 2,267 \cdot 10^{-2}X_2^2 - 9,61823 \cdot 10^{-4}X_2^3 \quad (9)$$

dont les coefficients de détermination ont été trouvés respectivement égaux à 0,99980 et  $\approx 1,0000$ . Les relations ci-dessus sont de bonnes formules d'interpolation étant donné que leurs écarts quadratiques moyens (respectivement égaux à 0,09 et  $4.10^{-7}$ ) se trouvent dans la marge d'erreur commise lors des déterminations expérimentales correspondantes.

On sait que le pouvoir solvatant d'un milieu est fréquemment rattaché aux moments dipolaires  $\mu_i$  de ses constituants.<sup>9</sup> Il s'ensuit donc qu'en déterminant  $\mu_i$ , on définit d'une certaine manière l'aptitude du milieu considéré à solvater les diverses particules présentes. Les renseignements obtenus par cette voie permettent de mieux comprendre l'influence du solvant sur les vitesses et les mécanismes des diverses réactions qui s'y déroulent.

Dans cet esprit, on a utilisé l'équation d'Onsager-Kirkwood généralisée aux mélanges:<sup>20</sup>

$$P = \frac{(D - D_\infty)(2D + D_\infty)}{D(D_\infty + 2)^2} = \frac{4\pi N}{9kT} \sum_i N_i g_i \mu_i^2 \quad (10)$$

où  $N$  désigne le nombre d'Avogadro,  $N_i$  le nombre de moles du constituant  $i$  par unité de volume du mélange,  $D_\infty$  la constante diélectrique à haute fréquence caractéristique de la polarisation induite des molécules et  $g_i$  le facteur de corrélation de Kirkwood du constituant  $i$  en mélange. Ce facteur introduit par Kirkwood<sup>21</sup> est défini par la relation:

$$g_i = 1 + z \langle \cos \gamma_{ij} \rangle \quad (11)$$

où  $z$  désigne le nombre moyen des plus proches voisins et  $\gamma_{ij}$  l'angle que font les directions de deux dipôles voisins  $i$  et  $j$ . Dans les cas où des forces directionnelles à courte distance (assurant des liaisons hydrogène par exemple) existent entre les constituants du milieu, le facteur  $g_i$  est sensiblement différent de 1.

La grandeur  $P$ , appelée aussi par divers auteurs "polarisation du milieu", peut être évaluée directement à partir des données expérimentales de  $D$  et  $n_D$  en adoptant, en accord avec la littérature,<sup>17, 22-24</sup> la relation  $D_\infty = 1,1 n_D^2$ . Les valeurs obtenues de  $P$  correspondant aux mélanges éthanol-dioxanne étudiés sont consignées dans le tableau II.

L'étude viscosimétrique a permis de conclure à la formation de deux complexes dioxanne-éthanol de types 1:1 et 1:2. On peut penser en outre que le maximum de la courbe  $\delta = f(X_2)$  pour  $X_2 = 0,42$  (cf. figure 1) traduit la disparition quasi totale de l'éthanol libre qui est, dans ces conditions, entièrement engagé dans les complexes ci-dessus. Si tel est effectivement le cas, la valeur de P de ce milieu (où  $X_2 = 0,42$ ) correspond directement à ces complexes, tandis que la relation (10) prend la forme:

$$P = \frac{4\pi N}{9kT} (N_{1:1} g_{1:1} \mu_{1:1}^2 + N_{1:2} g_{1:2} \mu_{1:2}^2) \quad (12)$$

$N_{1:1}$ ,  $N_{1:2}$  désignant le nombre de moles par unité de volume des complexes 1:1, 1:2 et  $g_{1:1}$ ,  $g_{1:2}$  leurs coefficients de Kirkwood.

En ce qui concerne le complexe 1:2, on peut penser que son moment dipolaire est presque nul, étant donné que la structure dudit complexe est parfaitement symétrique (forme chaise). Cette hypothèse paraît légitime si l'on se rapporte à des données bibliographiques<sup>25</sup> où, dans des cas analogues, les moments dipolaires de complexes formés par le dioxanne du type 1:2 sont considérés comme pratiquement nuls.

A l'aide des valeurs du tableau II et de la méthode d'interpolation de Lagrange, on a pu calculer, pour  $X_2 = 0,42$ , la valeur de P qui a été trouvée égale à 0,940. D'autre part, la valeur de  $N_{1:1}$  correspondante dans ce même mélange, égale à  $3,72 \cdot 10^{-3}$  mol/cm<sup>3</sup>, a été évaluée à l'aide de la relation:

$$N_{1:1} = \beta N_2 = \frac{\beta X_2 d^M}{(1 - X_2) M_1 + X_2 M_2} \quad (13)$$

en utilisant l'expression polynomiale (3) de  $d^M$ . Ces valeurs de P et  $N_{1:1}$  portées dans l'équation (12) conduisent à:

$$g_{1:1} \mu_{1:1}^2 = 1,237 \cdot 10^{-35} \text{ (C.G.S.)} \quad (14)$$

En admettant que la possibilité d'auto-association de ce complexe, dans le milieu considéré où  $X_2 = 0,42$ , soit négligeable, on peut écrire  $g_{1:1} = 1$  et calculer à partir de l'équation (14) le moment dipolaire:

$$\mu_{1:1} = 3,52 \cdot 10^{-18} \text{ C.G.S.} = 3,52 \text{ Debye}$$

Les hypothèses formulées précédemment et les calculs effectués impliquent que, pour tous les mélanges où  $X_2 < 0,42$ , les constituants sont les deux complexes 1:1 et 1:2 et l'éthanol.

Dans ce cas, la "polarisation du milieu" P pour ces mélanges pourrait être évaluée d'une part à partir des données expérimentales de D et  $n_D$  (cf. tableau II) et d'autre part par le calcul à l'aide de la relation (10) sous la forme:

$$P = \frac{4\pi N}{9kT} (N_{1:1} \mu_{1:1}^2 + N_1 g_1 \mu_1^2) \quad (15)$$

Dans ces calculs, le moment dipolaire  $\mu_1$  de l'éthanol, égal à  $1,70 \cdot 10^{-18}$  C.G.S., a été extrait de la bibliographie.<sup>26</sup> D'autre part, à partir de la relation (10) appliquée dans le cas de l'éthanol pur, on a pu évaluer la valeur de  $g_1$  trouvée égale à 2,86.

La confrontation de ces deux séries de valeurs de  $P$  permettra d'infirmer ou de confirmer les hypothèses de départ. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure 2.

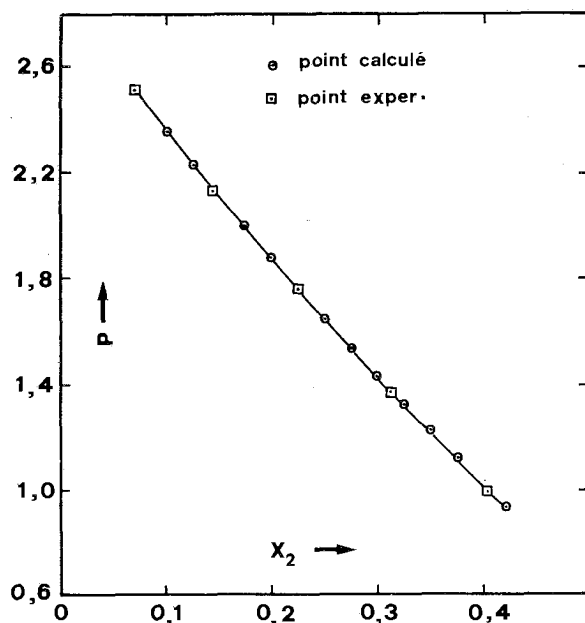


FIG. 2: Variation de la "polarisation du milieu"  $P$  en fonction de la fraction molaire  $X_2$  de dioxanne.

En effet, la figure 2 montre qu'il y a excellente concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de  $P$ , étant donné que celles-ci portées en fonction de  $X_2$  se placent parfaitement sur une courbe unique (cf. figure 2).

En conclusion, cette étude a permis de déceler les interactions survenant entre les molécules du dioxanne et de l'éthanol. Les renseignements obtenus dans cette étude permettent de relier les particularités, en tant que milieux réactionnels, des mélanges dioxanne-éthanol à l'allure cinétique de quelques réactions  $SN_2$  qui s'y déroulent. En effet, nos résultats cinétiques<sup>6</sup> et les données bibliographiques<sup>7, 9</sup> montrent que les réactions de substitution bimoléculaires, faisant intervenir des anions libres et des paires d'ions en milieu hydroxylés, sont considérablement accélérées par addition de dioxanne. L'interprétation proposée<sup>6</sup> implique une augmentation de la solvation spécifique de la partie cationique des paires d'ions en augmentant ainsi la réactivité de ces dernières. A la lumière de nos résultats, on peut attribuer tous ces phénomènes de solvation spécifique à l'apparition dans le milieu réactionnel du complexe 1:1

dont le caractère polaire est manifeste vu la valeur de son moment dipolaire (3,5 Debye); ceci est en outre compatible avec des données bibliographiques<sup>9</sup> postulant que l'apparition d'entités considérablement plus polaires que les constituants purs d'un mélange entraîne généralement un accroissement de la réactivité des nucléophiles ioniques.

---

### Summary

#### *On the viscosimetric and dielectric properties of ethanol-dioxane mixtures*

Viscosities, densities, dielectric constants and refractive indexes were determined for ethanol-dioxane mixtures at 25°C. These properties were correlated with the composition of mixtures through simple empirical relations allowing the estimation of the above parameters in any mixture. The analysis of the results revealed an experimental evidence of the molecular interactions between the components of the system.

**Key words:** Viscosities, densities, refractive indexes, dielectric constants, molecular interactions, ethanol-dioxane mixtures.

### Περίληψη

#### *Ιξωδομετρικές και διηλεκτρικές ιδιότητες μειγμάτων αιθυλικής αλκοόλης - διοξανίου*

Στην εργασία αυτή προσδιορίστηκαν πειραματικά οι συντελεστές ιξώδους, οι πυκνότητες, οι διηλεκτρικές σταθερές και οι δείκτες διαθλάσεως διαφόρων μειγμάτων αιθυλικής αλκοόλης-διοξανίου στη θερμοκρασία των 25°C. Από την εξέταση της επιδράσεως της περιεκτικότητας του διαλυτικού μέσου πάνω στα διάφορα μεγέθη που μελετήθηκαν προέκυψαν απλές σχέσεις οι οποίες επιτρέπουν την πρόβλεψη των τιμών των παραπάνω παραμέτρων μέσα σ' ένα οποιοδήποτε μείγμα αιθανόλης - διοξανίου. Τέλος η ανάλυση της ιξωδομετρικής και διηλεκτρικής συμπεριφοράς όλων αυτών των μειγμάτων οδήγησε σε συμπεράσματα σχετικά με τις μοριακές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των μορίων του διοξανίου και της αιθανόλης.

---

### Bibliographie

1. P. Cayzergues, C. Georgoulis et G. Papanastasiou: *J. Chim. Phys.*, **74**, 1103 (1977).
2. P. Cayzergues, C. Georgoulis et G. Papanastasiou: *J. Chim. Phys.*, **74**, 1112 (1977).
3. P. Cayzergues, C. Georgoulis et G. Papanastasiou: *C.R. Acad. Sc. Paris*, **C183**, 285 (1977).
4. G. Papanastasiou, A. Papoutsis et D. Jannakoudakis: *Chimika Chronika*, New Series, **13**, 99 (1984).
5. G. Papanastasiou, A. Papoutsis, D. Jannakoudakis et C. Georgoulis: *J. Chim. Phys.*, **83**, 907 (1985).
6. A. Papoutsis, G. Papanastasiou, D. Jannakoudakis et C. Georgoulis: *J. Chim. Phys.*, **83**, 913 (1985).
7. B. Tchoubar: *Bull. Soc. Chim. France*, 2069 (1964) et références citées.
8. H. Ginsburg, G. Le Ny, O. Parguez et B. Tchoubar: *Bull. Soc. Chim. France*, 301 (1969).
9. F. Guibe et G. Bram: *Bull. Soc. Chim. France*, 933 (1975) et références citées.
10. J.E. Gordon: *The Organic Chemistry of Electrolyte Solutions*, J. Wiley, New York, 1975, p. 259.

11. D.N. Bhattacharyya, J. Smid et M. Szwarc: *J. Phys. Chem.*, **69**, 624 (1965).
12. L.L. Chan et J. Smid: *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 4547 (1967).
13. L.L. Chan et J. Smid: *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 4654 (1968).
14. H. Harned et B.B. Owen: *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions*, Reinhold, New York, 1967, p. 291.
15. S. Czernecki, C. Georgoulis et Ch. Prevost: *Bull. Soc. Chim. France*, 3088 (1970).
16. D.D. Perrin, W.L.F. Armarego et D.R. Perrin: *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon, Oxford, 1980, p. 235.
17. R. Reynaud: *C.R. Acad. Sc. Paris*, **C270**, 627 (1970).
18. R. Reynaud: *Bull. Soc. Chim. France*, 4269 (1971).
19. J.R. Partington: *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, Longmans, Green and Co, London, 1951, vol. 2, pp. 94 et 119.
20. D. Jannakoudakis, G. Papanastasiou et P.G. Mavridis: *J. Chim. Phys.*, **73**, 156 (1976) et références citées.
21. J. Kirkwood: *J. Chem. Phys.*, **7**, 911 (1939).
22. W. Dannhauser et L.W. Bahe: *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058 (1964).
23. T.B. Hoover: *J. Phys. Chem.*, **73**, 57 (1969).
24. R. Reynaud: *Bull. Soc. Chim. France*, 532 (1972).
25. Ö. Exner: *Dipole Moments in Organic Chemistry*, Georg Thieme Publishers, Stuttgart, 1975, p. 125 et références citées.
26. R.J.W. Lefèvre: *Dipole Moments*, Methuen Co Ltd., London, 1964, p. 133.

## **MODIFIZIERUNGEN IN DER KLASSIFIKATION DER ELEMENTE. I. KANN KALIUM ALS ÜBERGANGSMETALL EINGEREIHT WER- DEN? POLAROGRAPHISCHES VERHALTEN DES KALIUMS ALS NACHWEIS.**

ANA MEDVED

*Institut für Anorganische Chemie, Technologische Fakultät Universität Zagreb, Jugoslawien*

(Received April 10, 1986)

### **Zusammenfassung**

Die polarographischen Wellen des  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  Ions in wässrigen Lösungen haben wegen der Ähnlichkeit der Reduktionspotentiale zusammenfließende Form. Die Möglichkeit der Unterscheidung dieser Wellen durch selektive chemische Bindung ist durch den Unterschied der Ionenradien oder der Elektronenkonfiguration bedingt. Die orientierte koordinative Bindung des  $\text{K}^+$  Ions mit der Saccharose, mittels des Elektronenpaares auf dem Sauerstoffatom, resultiert in der Verschiebung der Welle des  $\text{K}^+$  Ions, während  $\text{Na}^+$  keine solche Bindung formt. Die Erklärung dieses selektiven Effektes, wäre nicht in dem Unterschied der Ionenradien zu finden, sondern könnte der Elektronenkonfiguration  $3s^2 3p^6 3d$  des Kaliums zugeschrieben werden.

### **Vorwort**

Die Tabelle der Elemente mit langen Reihen, die in modernen Textbüchern verwendet wird, zeigt die Elemente geordnet nach steigendem Atomgewicht, bei welchen die Elektronen das 4s Niveau vor dem 3d Niveau füllen. Bei solcher Klassifikation der Elemente ist also der Parallelismus des «Aufbauprinzipes» und der Reihenfolge nach der Ähnlichkeitsordnung nicht vollständig, doch wird in etlichen Textbüchern solche Klassifizierung als Approximation bezeichnet.<sup>10</sup>

Theoretisch würde die Reihenfolge nach dem Aufbauprinzip vorzuziehen sein, wenn die chemischen Eigenschaften entsprechend erklärt würden.

Das Prinzip, welches solche Erklärung ermöglicht wird zu den fundamentalen Prinzipien der Natur gerechnet, die Symmetrie.

Die Ausnahme von dem «Aufbauprinzip» beginnt mit den Elementen Kalium und Calcium, die in die erste und zweite Gruppe eingereiht sind, als enthielten sie das 19-te und 20-te Elektron in der 4s Orbitale, ohne dass vorher die 3d Orbitale aufgefüllt wäre.

Ähnliche Ausnahmen von dem «Aufbauprinzip» der Elektronenbahnen bilden auch die Elemente Rb und Sr, J und Xe u.a.

Es ist aber möglich die Ähnlichkeit der Eigenschaften auch dann zu erklären, wenn die konsequente Anwendung des «Aufbauprinzipes» befolgt wird, wie zum Beispiel durch spherische Symmetrie der Elektronenkonfiguration.

Nämlich, das Einreihen des 9-ten Elektrons zwischen das stabile Oktet in der Oberflächenschicht des Kaliums, verursacht die Lockerung und Dilatation der Elektronenhülle und dadurch wird die Ionisationsenergie des 9-ten Elektrons kleiner, d.h. ähnlich der Ionisationsenergie des 4s Elektrons.

Die Literatur enthält zahlreiche Angaben über die aussergewöhnlichen Eigenschaften von Jod und Xenon z.B. die Stabilität des  $J_3^-$  Ions, oder die chemischen Bindungen des Xenons mit Fluor, zum Unterschied von noblen Gasen. Auch über Kalium sind Literaturdaten vorhanden,<sup>1-5</sup> die darauf weisen, dass Kalium nicht ganz charakteristische Eigenschaften der Alkalimetalle besitzt (Kompressibilität, Anisotropie, u.a.).

In der polarographischen Literatur ist Kalium als das Element beschrieben, dessen Welle untrennbar von der des Natriums ist. Das Halbwellenpotential des Natriumions beträgt -2,10 V und das des Kaliumions -2,13 V, bezogen auf die gesättigte Kalomelektrode (vs. S.C.E.) Dementsprechend ist die Messung der Konzentration des  $Na^+$  und  $K^+$  Ions in wässrigen Lösungen nicht möglich. Die Separation ermöglichen die Nichtwässrigen Medien, wo  $Na^+$  und  $K^+$  differente Halbstufenpotentiale wie auch differente Adsorptionseigenschaften aufweisen<sup>6,7</sup>. Auch komplizierte Cycloverbindungen wie 1,2 diaminocyclohexan-N,N,N', N'-tetraessigsäure<sup>8</sup> und 18-crown-6-äther<sup>9</sup> bilden mit  $Na^+$  und  $K^+$  Chelate von ungleicher Stabilität, was auf dem Unterschied der Ionenradien beruht.

Wenn es aber möglich wäre, mit geeignetem nichtcyclischem Reagens in wässriger Lösung die Separation zu erzielen, wäre dadurch auch der Beweis für den Unterschied der Elektronenkonfiguration des Natriums und Kaliums erbracht. Der Agens der mit Kalium Verbindungen formt und mit Natrium nicht reagiert, kann auf Grund der Klassifizierung des Kaliums als Übergangselements erwählt werden. Die Unsymmetrie der 9-elektronigen Hülle des Kaliums, gegenüber der Symmetrie der 3s Konfiguration des Natriums, erlaubt die Voraussetzung, dass Elektronendonoverbindungen mit Kalium reagieren, oder dass solche Verbindungen das  $K^+$  Ion spezifisch zu orientieren vermögen und dadurch das Halbwellenpotential verschieben. Als Reagens mit freiem, sterisch orientiertem Elektronenpaar am Sauerstoffatom war die Saccharose gewählt. Auch die experimentellen Messungen mit Äther haben die Hypothese bestätigt.

### Experimentelle Messungen

Die Polarogramme waren mit dem Polarographen PO4 «Radiometer» Kopenhagen, in derivativer Schaltung aufgenommen. Die derivative Polarographie ermöglicht die naheliegenden Halbwellenpotentiale genauer auszuwerten. Die an den derivierten Polarogrammen erscheinende Maxima, entsprechen den Halbwellenpotentialen, wennauch sie etwas negativer sind. Die nichtvollkommene Symmetrie der Maxima und die geringere Empfindlichkeit der derivierten Polarogramme im Vergleich mit der klassischen Polarographie stört aber nicht, in Betracht auf den Zweck der Forschung in dieser Arbeit.

Für die Quecksilberelektrode war das Quecksilber gründlich gereinigt, chemisch mit NaOH und  $HNO_3$  und durch zweifache Destillation.

Die Elektrode hatte folgende Werte der Ausflussgeschwindigkeit und der Tropfdauer:  $m = 1,67 \text{ mg}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $t = 4,84 \text{ s}$ , in der Lösung von  $\text{KCl}$  ( $c = 10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), beim Potential  $0 \text{ V}$  vs. S.C.E. Die Temperatur war kontrolliert auf  $298 \text{ K} \pm 0,2 \text{ K}$ .

Das verwendete Wasser war zweifach aus Quarzapparatur destilliert. Alle Chemikalien waren p.a. und der Diäthyläther war am Tage der Messung frisch destilliert, wobei der Aldehyd entfernt war.

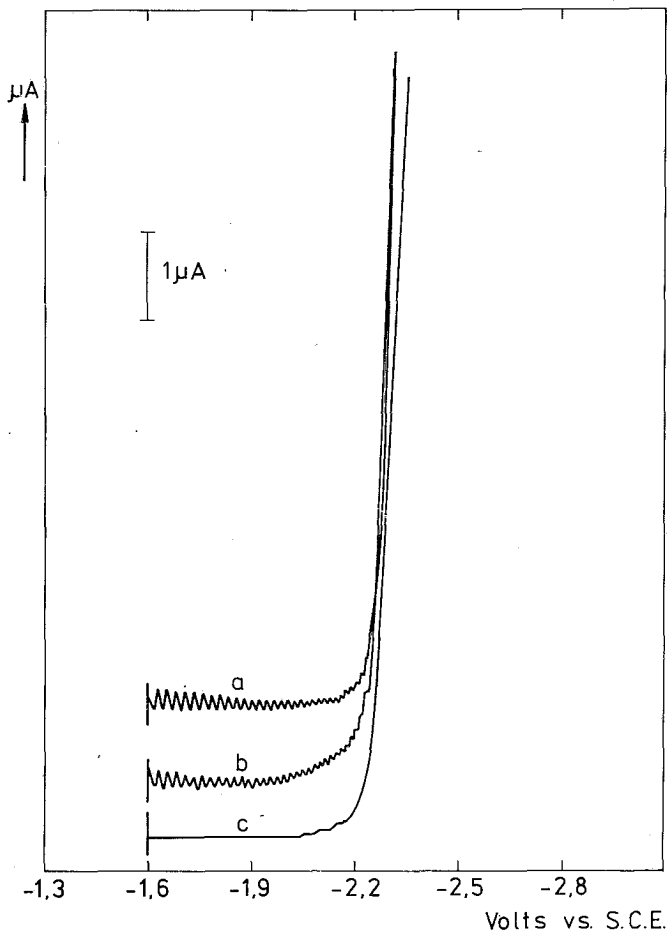


Abbildung 1. Polarogramme aufgenommen in den Lösungen:

- $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ LiOH}$
- $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ LiOH}$  und  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
- $10^{-1} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ LiOH}$  und  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$



### Ergebnisse

Die erste Abbildung zeigt das Polarogramm, das in der Lösung des Grundelektrolyten LiOH mit der Saccharose bzw. Äther aufgenommen war. In dem Potentialbereich der Reduktion von  $K^+$  und  $Na^+$  sind keine Stromanstiege zu beobachten, und erst vor dem Reduktionspotential des Grundelektrolyten LiOH, bei  $-2,3$  V beginnt der Strom anzusteigen.

Die zusammenfließende Welle des  $Na^+$  und  $K^+$  Ions ist auf der Abbildung 2. gezeigt.

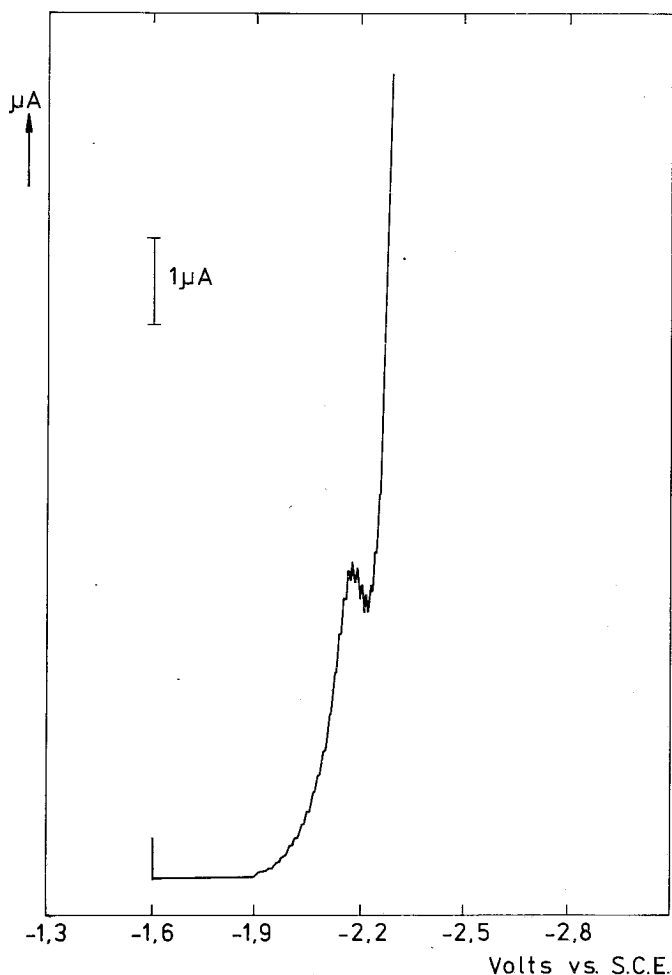


Abbildung 2. Deriviertes Polarogramm von  $K^+$  und  $Na^+$  in der Lösung:  $10^{-2}$  mol  $dm^{-3}$  LiOH  
 $5 \cdot 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$  NaCl  
 $5 \cdot 10^{-4}$  mol  $dm^{-3}$  KCl

Der Effect der Saccharose ist aus Abb. 3. ersichtlich.

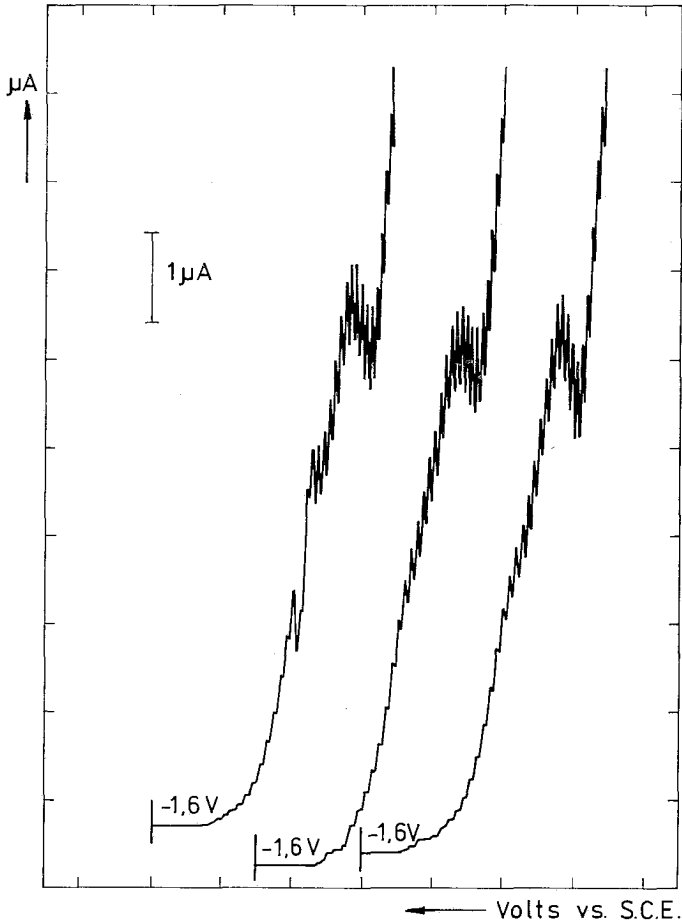


Abbildung 3. Effect der Saccharose in der Lösung von:

- $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH}$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$
- $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Dieser Messung waren zahlreiche Messungen vorangegangen, um die richtigen Konzentrationsproportionen festzustellen. Nämlich, in dem Bereich von grösseren Konzentrationen der Saccharose oder Äthers, wie auch in verdünnten Lösungen, wurden die oben gezeigten Effekte nicht beobachtet. (Abb. 7). Die relativen Mengen von den übrigen Komponenten der Lösung, d.h. des  $\text{Li}^+$  und  $\text{K}^+$  Ions, waren auch entscheidend für den Mechanismus der Reaktion. Wenn die relativen Mengen im

Bereich der Konzentrationen die unter Abb. 3. angeführt sind entsprachen, waren optimale Effekte sichtbar, d.h. zwei getrennte Wellen geformt. Um die Reproduzierbarkeit der Wellen zu veranschaulichen, wurden drei aufeinanderfolgende Polarogramme in gleicher Lösung aufgenommen.

Abbildung 4. Zeigt den Separationseffekt bei grösserer  $K^+$  Konzentration.

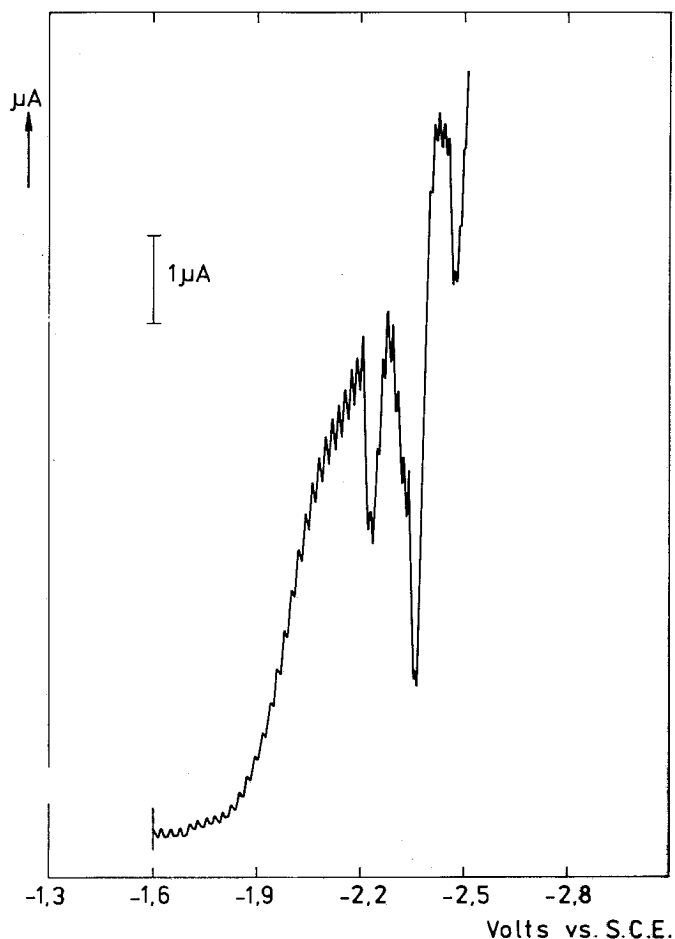


Abbildung 4. Polarogramm aufgenommen in der Lösung mit vergrößerter Konzentration von KCl:

- $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH}$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$
- $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$
- $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

und Abbildung 5. zeigt das Polarogramm das in der Lösung mit vergrößerter  $\text{Na}^+$  Konzentration aufgenommen war.

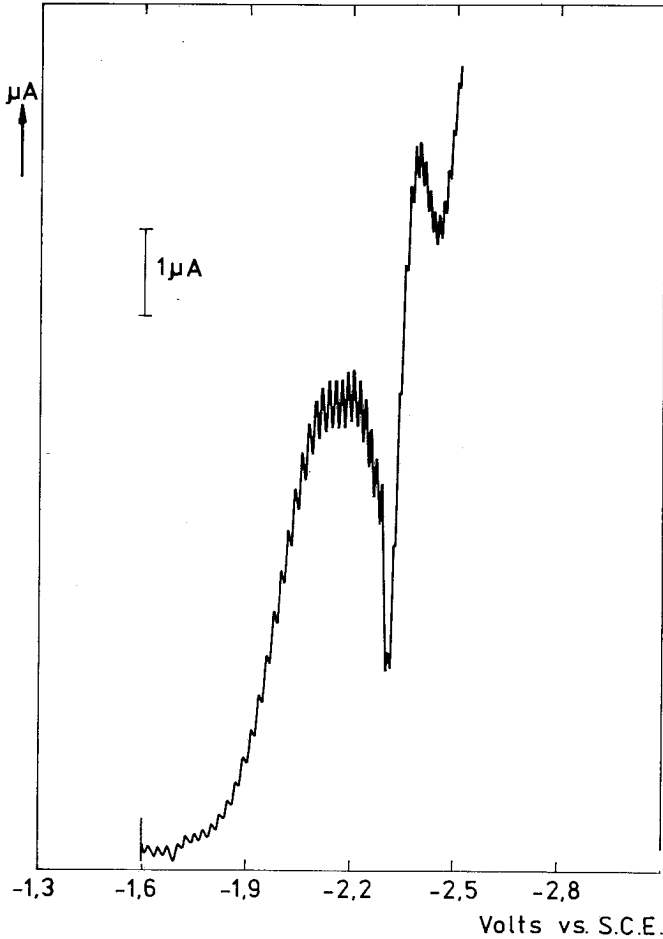


Abbildung 5. Polarogramm aufgenommen in der Lösung mit grösserer Konzentration von NaCl:

- $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH}$
- $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$
- $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

Der Zusatz von  $\text{Na}^+$  Ionen verursacht keine Spaltung der Welle, sondern vergrößert das erste Maximum.

Die Messungen mit dem Äther beanspruchten andere Zusammensetzung der Lösungen. Die Effekte sind kleiner als mit der Saccharose, was mit der

Molekülgrösse bedingt sein kann. Dennoch sind zwei deutliche Maxima auf dem Polarogramm 6. zu sehen.

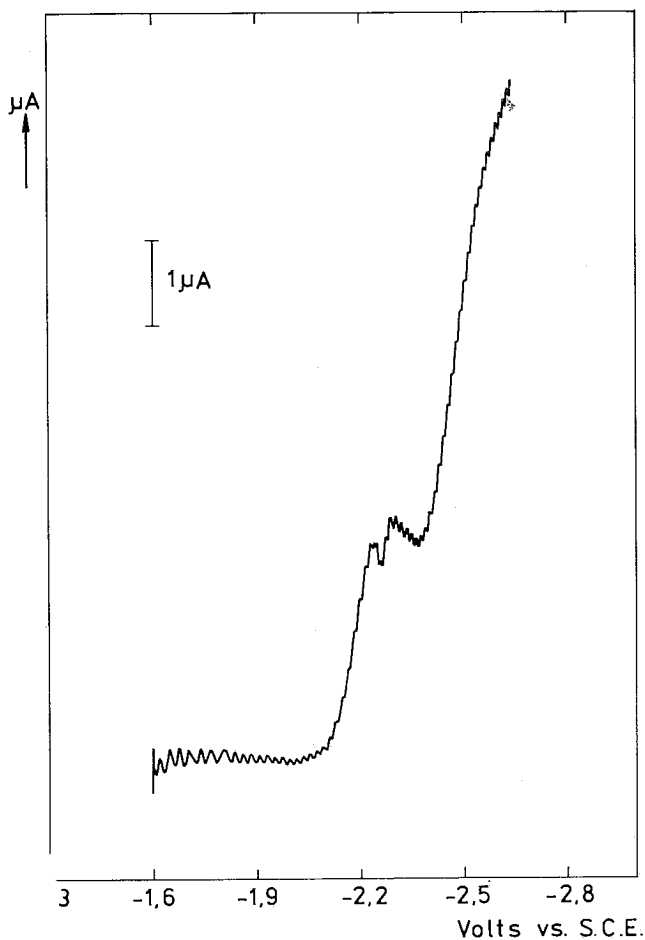


Abbildung 6. Effekt des Äthers auf die polarographische Welle von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ :  
 $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH}$   
 $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$   
 $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$   
 $1,8 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

Wenn die Lösung konzentrierter an Äther ist, zeigt das Polarogramm keine gespaltete Welle, sondern das Maximum bei negativerem Potential und von etwas kleinerer Höhe. (Abb. 7.)

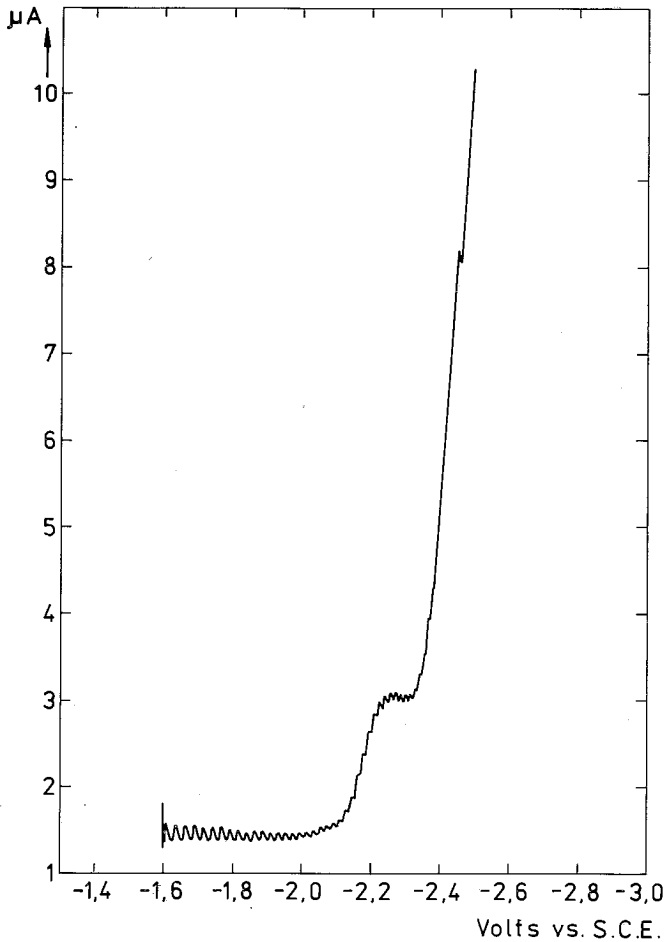


Abbildung 7. Effekt von grösserer Äther Konzentration:

- $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiOH}$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$
- $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ KCl}$
- $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3} \text{ C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$

### Diskussion

Der Effekt der Saccharose ist ersichtlich aus dem Vergleich von Abbildung 2,3, und 4. Er besteht in der Resolution der simultanen Wellen des  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$  in zwei

Wellen. Der Reaktionsweg der solchen Effekt erklären kann, ist auf Abbildung 8. gezeigt.

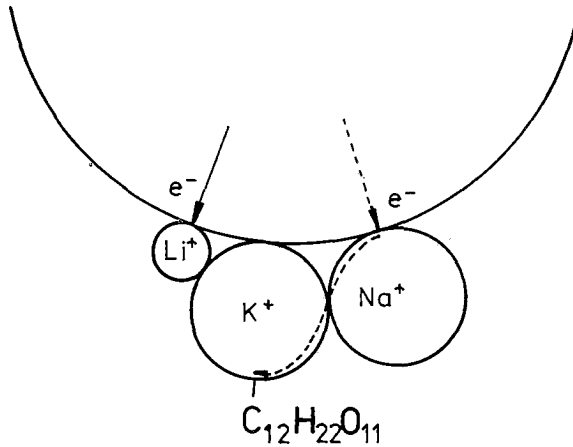
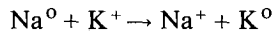


Abbildung 8. Der Reaktionsweg bei der Reduktion von  $\text{Na}^+$  und  $\text{K}^+$ .

Dem auf der Zeichnung dargestellten Mechanismus, würde die folgende Reaktion entsprechen:



Das  $\text{Na}^+$  Ion bewirkt die Aufnahme des Elektrons von der Elektrode, und danach wird das Elektron vom  $\text{Na}^+$  auf das  $\text{K}^+$  Ion übertragen, in tangentieller Richtung auf die Elektrodenoberfläche. Solches tangentielle Übertragen des Elektrons wird mit positivem Energieeffekt begleitet, da die Perturbation der Elektronen in antisymmetrischer Position (Abb. 9. (a) kleiner ist als in der symmetrischen (b), d.h. wenn  $\text{K}^+$  simultan mit dem  $\text{Na}^+$  Ion sein Elektron von der Elektrodenoberfläche aufnimmt (triplete Elektronanordnung).

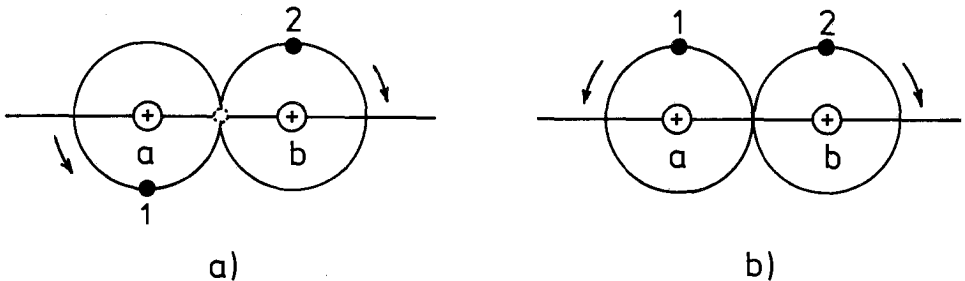


Abbildung 9. Die antisymmetrische und symmetrische Anordnung der Elektronen.

Die günstige Orientierung des  $\text{K}^+$  Ions für die tangentielle Elektronübertragung, wird durch die Bindung mit dem grossen Saccharosemolekül oder Äthermolekül,

erreicht. Die mit dem valentem Elektron rechtwinkelige Bindung stabilisiert die d-elektronige Konfiguration. (Abb. 10).

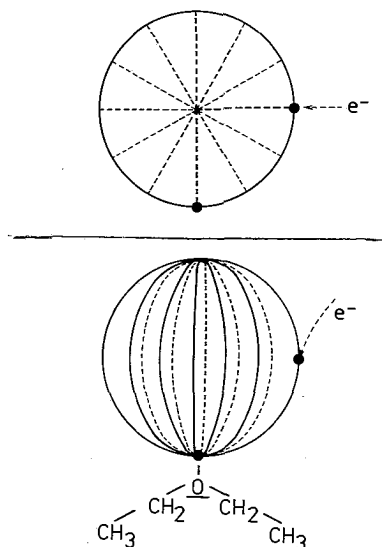


Abbildung 10. Die mit dem valentem Elektron rechtwinkelige Bindung des Saccharosemolekels.

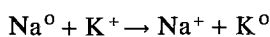
Bei grösseren Konzentrationen von  $K^+$ , wird das Elektron auch zwischen dem  $Na^+$  und zwei benachbarten  $K^+$  Ionen übertragen, wodurch die singlete Struktur entstehen kann. Die entsprechenden Wellenfunktionen wären:

$$\Psi' = N(\Psi_{a1} \cdot \Psi_{b2} + \Psi_{a1} \cdot \Psi_{a2} + \Psi_{b1} \cdot \Psi_{b2}) \text{ Grundzustand}$$

$$\Psi'' = N(\Psi_{a2} \cdot \Psi_{b1} - \Psi_{a1} \cdot \Psi_{b2}) \quad \text{Triplet}$$

$$\Psi''' = N(\Psi_{a1} \cdot \Psi_{b2} + \Psi_{b1} \cdot \Psi_{a2}) \quad \text{Singlet}$$

Die Potentiale der Maxima in Abb. 3. und 4. deuten an, dass der Energieeffekt bei der Reaktion:



von der Konzentrationsproportion abhängt, also mit dem beschriebenen Reaktionsmechanismus übereinstimmt.

Die Anordnung der Korpuskel an der Elektrodenoberfläche, während der tangentiellen Reaktion, ist nicht streng reproduzierbar und von der Ausflussgeschwindigkeit des Quecksilbers abhängig. Aus diesem Grund ist die Separation der  $Na^+$  und  $K^+$  Welle für quantitative Zwecke nicht ganz geeignet. Auch die kleinste Änderung der Konzentrationsproportionen verursacht signifikante Unterschiede in der Form der Polarogramme.

Doch war der Zweck der Forschung in dieser Arbeit ja nicht die analytische Applikation des Effektes, sondern die indirekte Erforschung der Struktur des Kalium-



matoms. Die selektive Bindung des Saccharosemoleküls an Kalium, bestätigt den Unterschied der Elektronkonfiguration des Kaliums und Natriums, und deutet auf die Möglichkeit der 3d Konfiguration, wenn die Symmetrieeinflüsse günstig sind.

### Summary

*A Modified classification of the Elements. I. Can Potassium be Inserted as a Transition Element? Polarographic Behavior of Potassium as Evidence.*

In this work it is shown, that saccharose or ether are able to separate the polarographic waves of  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  in aqueous solutions. The separation is caused by an oriented coordinative link of the saccharose with  $\text{K}^+$  by participation of the free electron pair upon the central oxygen atom of the saccharose viz. ether molecule. This selective effect with  $\text{K}^+$  cannot be caused by the size difference, but is indicative of a difference between the electron configurations of Na and K.

Considering the exceptional properties of potassium described in the literature, the observed effects justify the regarding of potassium as a transition element.

**Key words:** Polarography. Kalium as Transition Element

### Περίληψη

*Μετατροπή στην ταξινόμηση των στοιχείων. I. Μπορεί το κάλιο να καταταγεί στα στοιχεία μεταπτώσεως; Απόδειξη η πολαρογραφική συμπεριφορά του.*

Στην εργασία αυτή αποδεικνύεται ότι η σακχαρόζη ή ο αιθέρας μπορούν να διαχωρίσουν τα πολαρογραφικά κύματα  $\text{Na}^+$  και  $\text{K}^+$  σε υδατικά διαλύματα. Ο διαχωρισμός οφείλεται σε ένα προσανατολισμένο συντακτικό δεσμό της σακχαρόζης με το  $\text{K}^+$  με τη συμμετοχή του ελεύθερου ζεύγους ηλεκτρονίων επί του κεντρικού ατόμου οξυγόνου της σακχαρόζης και αντίστοιχα του αιθέρα. Αυτή η εκλεκτική επίδραση με το  $\text{K}^+$  δεν μπορεί να οφείλεται σε διαφορά μεγέθους αλλά είναι ενδεικτική διαφοράς μεταξύ των διατάξεων των ηλεκτρονίων νατρίου και καλίου.

Αν ληφθούν υπόψη οι ιδιαίτερες ιδιότητες του καλίου που περιγράφονται στη βιβλιογραφία, οι επιδράσεις που παρατηρήθηκαν δικαιολογούν τη θεώρηση του καλίου σαν στοιχείου μεταπτώσεως.

### Literatur

1. M.S.T. Bukowski: *Geophys. Res. Lett.* **3**, 491 (1976).
2. W.C. Martin and M. Wilson: *Phys. Rev.* **181**, 66 (1969).
3. I.C. Whitehead and R. Grice: *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **55**, 320 (1973).
4. L. Degens, M. Rasolt and R. Taylor: *Phys. Rev.* **11**, 2726 (1975).
5. J.S. Lass: *Phys. Rev.* **B 13**, 2247 (1976).
6. V. Gutmann, M. Kogelnig and M. Michlmayr: *Monatsch. Chem.* **99**, 693 (1968).
7. M. L' Her, and J. Coutot-Coupez: *Bull. Soc. Chim. Fr.* **9**, 3645 (1972).
8. Bobrowski, Andrzej., Zarebski, Jerzy: *Chem. Anal. Warsaw*, **15**, 457 (1970).
9. W.D. Curtis, D. A. Laidler, J.F. Stoddart, G.H. Jones: *J.Chem. Soc.*, Chem. Commun. **20**, 233 (1975).
10. B.H. Mahan: «University Chemistry», Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts, (1967).

## **CORRELATION COEFFICIENTS FOR IDENTIFICATION OF UNKNOWN COMPOUNDS, USING COMPUTER MASS SPECTRA FILES**

P. KATSIKOPOULOS, C. TSANGANOS, D.L. BOURANIS\*

*Laboratory of Organic Chemical Technology,  
Department of Chemical Engineering, National Technical University, GR-10682, Athens*

(Received April 29, 1986)

### **Summary**

The possibility of the identification of a compound, which belongs to a concrete category of organic compounds, from its mass spectrum using a mass spectra file and a correlation coefficient is studied. The development of correlation coefficients for the comparison of the mass spectrum of the unknown compound to the mass spectra of all the compounds of the concrete category, stored in a magnetic disk, and their use by a computer is also described. A new correlation coefficient is proposed, analysed and applied in the cases of essential oils and methylated sugars.

**Key words:** Correlation coefficient, identification with mass spectrum, mass spectra file, mass spectrometry, essential oils, methylated sugars.

### **Introduction**

The rapid development in computer techniques during the past two decades has caused enormous changes in analytical chemistry and especially in the processing of spectroscopic information. Most of the spectrometers now available are equipped with computers.<sup>1</sup> Library searching remains the method of choice for rapid, on-line computerized compound identification by chemical spectra.<sup>2</sup>

Since its initial development, the computerized search of mass spectral data has gained widespread acceptance as a useful tool for the identification of diverse compounds. The variety of mass spectral search systems reported in the literature and the automatic inclusion of at least one library search program in computerized data systems now commercially available for mass spectrometers attest to the importance of the technique.<sup>3</sup> So, the computerized search of mass spectral data for the identification of organic compounds has become an important tool in analytical chemistry.<sup>4</sup>

The significant number of organic compounds, which belong to a concrete category and therefore the corresponding number of mass spectra arises difficulties in storing them in conventional means and consequently the use of a computer is tempting. The computer can serve for the storage of mass spectra in a magnetic file and the identification of an examined compound, using selected characteristics of its mass spectrum which are compared to the corresponding characteristics of the stored

mass spectra. This is attained by the development and use of a proper correlation coefficient.

The creation of a mass spectra file begins with the collection of the mass spectra of all the related compounds and is followed by their storage in the magnetic disk. A way of storing a mass spectrum suitable for the development and use of correlation coefficients is to make a list of the masses ( $m/e$ ) and the intensities of the most intensive peaks. The number of the peaks to be stored is arbitrarily chosen by the researcher e.g. 4, 6, 8 etc. In this way the storage of a large number of mass spectra is achieved.

The first published suggestion of a computerized mass spectral search has been attributed to Abrahamsson et al. (1964). In the years following the publication on this brief note, a variety of data-encoding methods and comparison algorithms were investigated. Although a wide variety of different search methods have been described, only limited efforts have been made to compare these techniques.<sup>4</sup> The choice between various computational routines used for comparing mass spectra usually reduces to a compromise between speed and reliability. The most time-consuming calculations involve comparisons of whole spectra, including intensities as well as masses, whereas the fastest comparisons incorporate algorithms which consider only a few important peaks and neglect intensities. Accuracy of identification is sometimes lost in making the comparison too simple and in practice the methods adopted usually lie between the two extremes mentioned above.<sup>5-8</sup>

### **The correlation coefficient**

The correlation coefficient (c.c.) is a way of estimating the resemblance degree of the mass spectrum of the examined unknown compound, with the mass spectrum of each of the compounds stored in the magnetic file. Consequently, the c.c. (or similarity index) can be considered as an attempt for mathematical formulation of the empirical approach of the problem by the researchers. It can be defined as a function of the characteristics of the correlated spectra or in other words as a function of the criteria used for the mass spectrum interpretation. The value that the c.c. takes after its use for each pair of known/unknown mass spectra states a possibility which fluctuates between 0 and 1. The value 0 corresponds to two spectra that have no common characteristics and the value 1 to two completely identical spectra, on the basis of the used criteria.

The identification of an unknown compound is achieved by using a c.c. for the comparison of the compound's spectrum with each of the spectra contained in the spectra file and by choosing the spectrum which is best adjusted to it, meaning that it presents the highest value of the c.c. A program is created for this purpose.

### **The creation of correlation coefficients**

For the creation of a correlation coefficient some of the following elements can be used:

- the parent ion peak (M)
- the basic peak (B)

- the number of common peaks (C)
- the total number of peaks (T)
- the peaks' intensities (I)
- the peaks near the parent ion peak
- other characteristic peaks

The various c.c. can be classified according to the degree of their complexity, which in general increases as the number of the spectrum's elements used for their mathematical formulation (in other words the number of the criteria used for the spectrum's interpretation) increases.

In the following the creation of some c.c. of increasing complexity is analysed:

In the simplest case the number of the common peaks is compared with the total number of peaks.<sup>9</sup> That is:

$$\text{C.C.}_1 = \frac{C}{T} \quad (1)$$

If the total number of peaks of the examined spectrum is not the same with the total number of peaks of the spectra in the file, the product of the ratios of the number of the common peaks to the total number of peaks for each of the two compared spectra, can be used as a c.c.

That is:

$$\text{C.C.}_2 = \left( \frac{C}{T_1} \right) \left( \frac{C}{T_2} \right) = \frac{C^2}{T_1 T_2} \quad (2)$$

and if  $T_1 = T_2 = T$  then  $\text{C.C.}'_2 = \frac{C^2}{T^2}$

A more complex c.c. is created when besides the number of common peaks, their position in the spectra (classified by decreasing order according to their intensity) is considered. For each common peak the absolute value of the difference of its position (i, j) in both the compared spectra is subtracted from the total number of peaks and all these terms are summed up and then divided by the square of T.

That is:

$$\begin{aligned} \text{C.C.}_3 &= \frac{C}{T} \left[ \frac{1}{T} \left( \frac{1}{C} \sum_{k=1}^c [T - |i - j|_k] \right) \right] \\ &= \frac{1}{T^2} \sum_{k=1}^c [T - |i - j|_k] \end{aligned} \quad (3)$$

It is also possible to examine the difference between the intensities for each peak. This can be done for the peaks of the unknown spectrum or for the peaks of the spectrum in the file or for all the peaks.

That is:

$$\text{C.C.}_4 = 1 - \sum |I_{sf} - I_{un}| \quad (4)$$

One should note that in this case the peaks' intensities are normalized so that:

$$\sum_{n=1}^n I_n = I$$

When normalizing, the intensities of all the peaks are summed up and the intensity of each peak is expressed as a percentage of that sum.

When not normalizing, the intensity of each peak is correlated with the intensity of the basic peak, which is taken as 100.

### A proposed correlation coefficient

In every case when creating a correlation coefficient the number of common peaks, either directly or indirectly, is taken under consideration. For the creation of the proposed c.c. we also consider the ration of the intensities for each common peak, taking care that this ration is always less or equal to one.

The proposed correlation coefficient has the following general form:

$$\text{C.C.}_{pr} = \frac{C}{T} \frac{\sum_{k=1}^c a_k \cdot f_k}{\sum_{k=1}^c a_k} \quad (6)$$

where,

$$f_k = \begin{cases} \frac{I_{un}}{I_{sf}} & , \text{ if } I_{un} \leq I_{sf} \\ \frac{I_{sf}}{I_{un}} & , \text{ if } I_{un} > I_{sf} \end{cases}$$

"un" stands for "spectrum of the unknown compound"

"sf" stands for "spectrum from the spectra file"

and  $a_k$  is a participation coefficient which can take several forms. The form to be used each time is up to the researcher and depends on the nature of his problem.

Some of these forms are:

1.  $a_k = 1$ , in the formula (6) the same participation for all the ratios of the intensities (regardless of their value) has been considered, and the c.c. has the following form:

$$\text{C.C.}_{pr} = \frac{C}{T} \cdot \frac{1}{C} \sum_{k=1}^c f_k = \frac{1}{T} \sum_{k=1}^c f_k \quad (7)$$

2.  $a_k = |2(T+1) - (i-j)_k|/2$ , the participation depends on the rank of the common peak in the two compared spectra, which means that the most intensive peak

has the greatest participation, the first less intensive one has a smaller participation defined from  $a_k$ , etc.

3.  $a_k = (I_{sf} + I_{un})/2$ , the participation depends on the intensity of the common peak, in the two compared spectra.

When we use the three forms of the proposed c.c. the peaks' intensities can be either correlated with the intensity of the basic peak or normalized as mentioned in previous pages.

The logic diagram for the comparison between the two mass spectra, one unknown and one from the spectra file, is given below. This diagram consists of two parts: i) the main program which is the same for every c.c. we want to use, and ii) the subroutine for the proposed correlation coefficient.

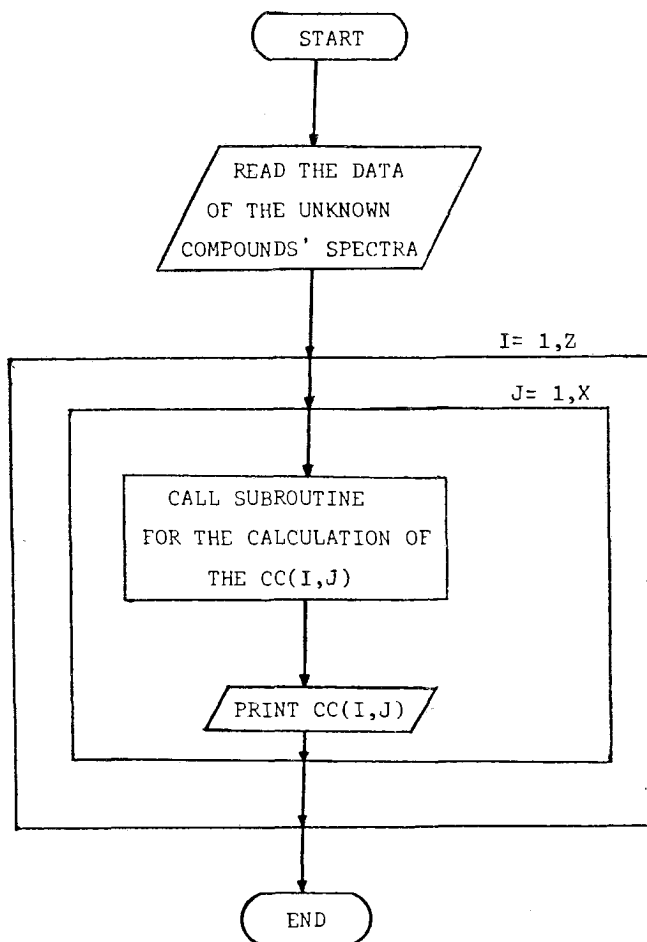


FIG. 1a: Logic diagram 1. Main program.

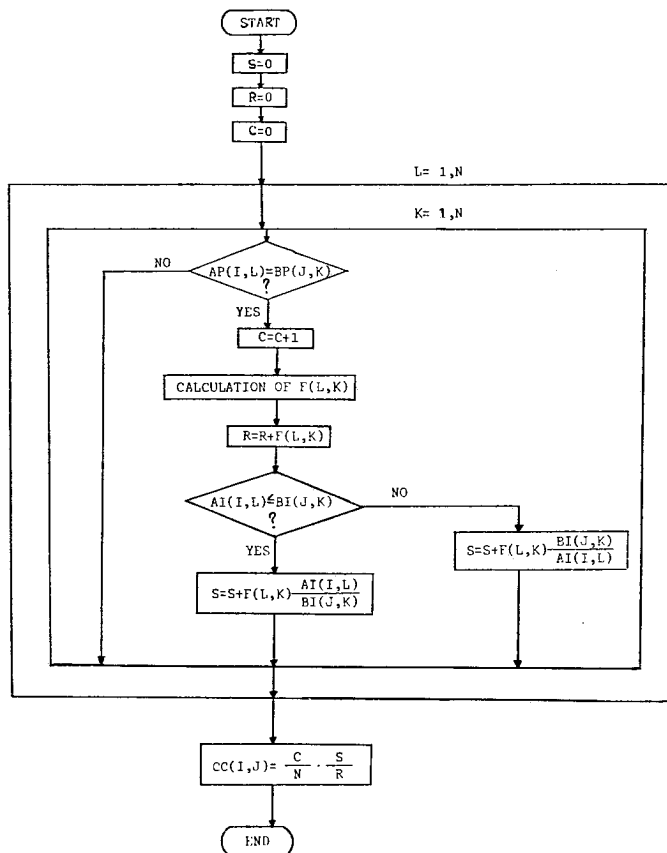


FIG. 1b: Logic diagram II. Subroutine for the proposed correlation coefficient.

The symbols used are:

I: unknown compound

J: compound from the spectra file

Z: number of unknown compounds

X: number of compounds in the spectra file

N: the total number of peaks (the same for both spectra I, J)

L: index referring to the unknown compound

K: index referring to the compound from the spectra file

AP(I, L): the L peak, in decreasing order of intensity, of the I unknown compound

BP(J, K): the K peak, in decreasing order of intensity, of the J compound of the spectra file

AI(I, L): the intensity of the L peak of the I unknown compound

BI(J, K): the intensity of the K peak of the J compound of the spectra file

CC(I, J): the c.c.'s value for the comparison of the spectra of the I, J compounds

F(L, K): the participation coefficient for the pair: L and K peaks

C: the number of common peaks

### Applications – Results

Two categories of organic compounds, the essential oils and the methylated sugars, were chosen for the application and evaluation of the proposed c.c.

#### i) Essential oils

The magnetic spectra file that was created,<sup>10</sup> contained for each of the following compounds a list of the masses (m/e) and the intensities of the eight most intensive peaks taken from their mass spectra<sup>10</sup>:  $\alpha$ -pinene, camphene,  $\beta$ -pinene, myrcene, linalool, cineol, ocimene, limonene,  $\gamma$ -terpinene, p-cymene, octanol-3, camphor, linalyl acetate, terpineol-4,  $\beta$ -caryophyllene, borneol, geraniol, terpinyl acetate, geranyl acetate,  $\alpha$ -terpineol.

The data for the computer were the mass spectra (eight most intensive peaks and their intensities) of three of the previous mentioned compounds. These spectra were chosen from another source.<sup>11</sup> The compounds were: p-cymene, camphor and linalool, characterized as unknown compound 1, 2, 3 respectively. The comparison of the spectra - known/unknown pair - was carried out using the formulae (1), (3) and (6), the latter with its variations. The results obtained are shown in tables I, II and III.

TABLE I: Results given by the various correlation coefficients in the case of the essential oil p-cumene.

| SPECTRA<br>FILE        | UNKNOWN COMPOUND: p-cymene |                 |                   |                    |                   |                    |                   |                    |
|------------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
|                        | CC <sub>1</sub>            | CC <sub>2</sub> | CC <sub>pr</sub>  |                    |                   |                    |                   |                    |
|                        |                            |                 | a <sub>k, 1</sub> | a* <sub>k, 1</sub> | a <sub>k, 2</sub> | a* <sub>k, 2</sub> | a <sub>k, 3</sub> | a* <sub>k, 3</sub> |
| $\alpha$ -PINENE       | 0.250                      | 0.219           | 0.190             | 0.191              | 0.191             | 0.195              | 0.191             | 0.194              |
| CAMPHENE               | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |
| $\beta$ -PINENE        | 0.375                      | 0.266           | 0.175             | 0.195              | 0.183             | 0.186              | 0.159             | 0.181              |
| MYRCENE                | 0.375                      | 0.250           | 0.173             | 0.171              | 0.151             | 0.138              | 0.105             | 0.118              |
| LINALOOL               | 0.125                      | 0.078           | 0.022             | 0.053              | 0.022             | 0.053              | 0.022             | 0.053              |
| CINEOL                 | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |
| OCIMENE                | 0.250                      | 0.219           | 0.195             | 0.188              | 0.214             | 0.194              | 0.210             | 0.193              |
| LIMONENE               | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |
| $\gamma$ -TERPINENE    | 0.250                      | 0.219           | 0.191             | 0.182              | 0.216             | 0.182              | 0.206             | 0.182              |
| p-CYMENE               | 0.875                      | 0.813           | 0.694             | 0.710              | 0.750             | 0.750              | 0.800             | 0.775              |
| OCTANOL-3              | 0.125                      | 0.094           | 0.035             | 0.060              | 0.035             | 0.060              | 0.035             | 0.060              |
| CAMPHOR                | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |
| LINALYL ACETATE        | 0.125                      | 0.063           | 0.019             | 0.034              | 0.019             | 0.034              | 0.019             | 0.034              |
| TERPINEOL-4            | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |
| $\alpha$ -TERPINEOL    | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |
| $\beta$ -CARYOPHYLLENE | 0.250                      | 0.094           | 0.089             | 0.121              | 0.075             | 0.106              | 0.069             | 0.109              |
| BORNEOL                | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |
| GERANIOL               | 0.125                      | 0.047           | 0.013             | 0.020              | 0.013             | 0.020              | 0.013             | 0.020              |
| TERPINYL ACETATE       | 0.125                      | 0.125           | 0.040             | 0.098              | 0.040             | 0.098              | 0.040             | 0.098              |
| GERANYL ACETATE        | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              | 0.000             | 0.000              |

Remarks:  $a_{k, 1} = 1$ ,  $a_{k, 2} = [2(T+1) - (i-j)_k]/2$ ,  $a_{k, 3} = (I_{sf} + I_{un})/2$

\*: the peaks intensities are normalized.



TABLE II: Results given by the various correlation coefficients in the case of the essential oil camphor.

| SPECTRA<br>FILE  | UNKNOWN COMPOUND: camphor |                 |                   |                                |                   |                                |                   |                                |
|------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
|                  | CC <sub>1</sub>           | CC <sub>2</sub> | CC <sub>pr</sub>  |                                |                   |                                |                   |                                |
|                  |                           |                 | a <sub>k, 1</sub> | a <sub>k, 1</sub> <sup>*</sup> | a <sub>k, 2</sub> | a <sub>k, 2</sub> <sup>*</sup> | a <sub>k, 3</sub> | a <sub>k, 3</sub> <sup>*</sup> |
| α-PINENE         | 0.000                     | 0.000           | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          |
| CAMPHENE         | 0.125                     | 0.047           | 0.028             | 0.040                          | 0.028             | 0.039                          | 0.028             | 0.039                          |
| β-PINENE         | 0.250                     | 0.219           | 0.237             | 0.181                          | 0.237             | 0.181                          | 0.237             | 0.181                          |
| MYRCENE          | 0.250                     | 0.203           | 0.158             | 0.110                          | 0.157             | 0.110                          | 0.157             | 0.109                          |
| LINALOOL         | 0.375                     | 0.328           | 0.353             | 0.354                          | 0.354             | 0.354                          | 0.353             | 0.355                          |
| CINEOL           | 0.375                     | 0.266           | 0.274             | 0.327                          | 0.273             | 0.328                          | 0.273             | 0.329                          |
| OCIMENE          | 0.000                     | 0.000           | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          |
| LIMONENE         | 0.000                     | 0.000           | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          |
| γ-TERPINENE      | 0.000                     | 0.000           | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          |
| p-CYMENE         | 0.125                     | 0.470           | 0.010             | 0.027                          | 0.010             | 0.027                          | 0.010             | 0.027                          |
| OCTANOL-3        | 0.375                     | 0.266           | 0.273             | 0.330                          | 0.271             | 0.330                          | 0.272             | 0.330                          |
| CAMPHOR          | 0.625                     | 0.534           | 0.492             | 0.462                          | 0.531             | 0.470                          | 0.527             | 0.473                          |
| LINALYL ACETATE  | 0.250                     | 0.219           | 0.213             | 0.201                          | 0.215             | 0.197                          | 0.215             | 0.198                          |
| TERPINEOL-4      | 0.250                     | 0.189           | 0.092             | 0.143                          | 0.092             | 0.143                          | 0.092             | 0.143                          |
| α-TERPINEOL      | 0.125                     | 0.094           | 0.063             | 0.089                          | 0.063             | 0.089                          | 0.063             | 0.089                          |
| β-CARYOPHYLLENE  | 0.250                     | 0.203           | 0.181             | 0.161                          | 0.177             | 0.157                          | 0.176             | 0.158                          |
| BORNEOL          | 0.250                     | 0.219           | 0.136             | 0.076                          | 0.174             | 0.081                          | 0.198             | 0.078                          |
| GERANIOL         | 0.250                     | 0.188           | 0.181             | 0.118                          | 0.178             | 0.114                          | 0.176             | 0.116                          |
| TERPINYL ACETATE | 0.125                     | 0.078           | 0.065             | 0.065                          | 0.065             | 0.065                          | 0.065             | 0.065                          |
| GERANYL ACETATE  | 0.125                     | 0.078           | 0.069             | 0.035                          | 0.069             | 0.035                          | 0.069             | 0.035                          |

Remarks:  $a_{k, 1} = 1$ ,  $a_{k, 2} = [2(T+1) - (i-j)_k]/2$ ,  $a_{k, 3} = (I_{sr} + I_{un})/2$

\*: the peaks intensities are normalized.

## ii) Methylated sugars

In order to verify and confirm the effectiveness of the tested c.c. a second category of compounds, the methylated sugars, has been chosen. For this reason a spectra file<sup>12</sup> of the following compounds was created: D-glucose (1), 1,4,6-tri-o-methyl-α-glucose (2), 1,3,4-tri-o-methyl-α-glucose (3), 1,2,3-tri-o-methyl-α-glucose (4), 1,3,4,6-tetra-o-methyl-α-glucose (5), 1,2,4,6-tetra-o-methyl-β-glucose (6), 1,2,3,6-tetra-o-methyl-β-glucose (7), 1,2,3,6-tetra-o-methyl-α-glucose (8), 1,2,3,4-tetra-o-methyl-α-glucose (9), methyl-2,3,4,5-tetra-o-methyl-α-D-galactoseptanoside (10), methyl-2,3,5,6-tetra-o-methyl-α-D-galactofuranoside (11), 1,3,4,6-tetra-methyl-β-D-methyl fructoside (12), methyl-1,3,4,6-tetra-o-methyl-β-D-fructofuranoside (13), 1,3,4,5-tetra-methyl-β-D-methyl fructoside (14), methyl-1,3,4,5-tetra-o-methyl-β-D-fructopyranoside (15), methyl-2,3,4-tri-o-methyl-5-methoxy-D-xyloside (16), methyl-2,3,4,6-tetra-o-methyl-α-D-glucopyranoside (17), methyl-2,3,4,6-tetra-o-methyl-α-D-galactopyranoside (18), methyl-2,3,4,6-tetra-o-methyl-α-D-galactofuranoside (19), methyl-2,3,5,6-tetra-methyl-α-D-galactofuranoside (20), methyl-2,3,4,5-tetra-o-α-D-galactofuranoside (21), methyl-2,3,4,6-tetra-o-methyl-D-mannopyranoside (22).

TABLE III: Results given by the various correlation coefficients in the case of the essential oil linalool.

| SPECTRA<br>FILE  | UNKNOWN COMPOUND: linalool |                 |                   |                                |                   |                                |                   |                                |
|------------------|----------------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
|                  | CC <sub>1</sub>            | CC <sub>2</sub> | CC <sub>pr</sub>  |                                |                   |                                |                   |                                |
|                  |                            |                 | a <sub>k, 1</sub> | a <sub>k, 1</sub> <sup>*</sup> | a <sub>k, 2</sub> | a <sub>k, 2</sub> <sup>*</sup> | a <sub>k, 3</sub> | a <sub>k, 3</sub> <sup>*</sup> |
| α-PINENE         | 0.375                      | 0.297           | 0.158             | 0.195                          | 0.178             | 0.171                          | 0.191             | 0.145                          |
| CAMPHENE         | 0.250                      | 0.156           | 0.107             | 0.106                          | 0.113             | 0.112                          | 0.117             | 0.116                          |
| β-PINENE         | 0.375                      | 0.297           | 0.297             | 0.293                          | 0.284             | 0.281                          | 0.279             | 0.277                          |
| MYRCENE          | 0.250                      | 0.219           | 0.175             | 0.173                          | 0.175             | 0.173                          | 0.175             | 0.173                          |
| LINALOOL         | 0.625                      | 0.531           | 0.496             | 0.464                          | 0.501             | 0.448                          | 0.505             | 0.447                          |
| CINEOL           | 0.250                      | 0.172           | 0.238             | 0.143                          | 0.238             | 0.140                          | 0.238             | 0.141                          |
| OCIMENE          | 0.375                      | 0.313           | 0.243             | 0.279                          | 0.232             | 0.239                          | 0.227             | 0.209                          |
| LIMONENE         | 0.250                      | 0.234           | 0.221             | 0.228                          | 0.229             | 0.233                          | 0.231             | 0.234                          |
| γ-TERPINENE      | 0.375                      | 0.219           | 0.173             | 0.138                          | 0.179             | 0.144                          | 0.191             | 0.152                          |
| p-CYMENE         | 0.125                      | 0.031           | 0.009             | 0.016                          | 0.088             | 0.016                          | 0.009             | 0.016                          |
| OCTANOL-3        | 0.250                      | 0.188           | 0.159             | 0.157                          | 0.159             | 0.157                          | 0.157             | 0.156                          |
| CAMPHOR          | 0.000                      | 0.000           | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          | 0.000             | 0.000                          |
| LINALYL ACETATE  | 0.500                      | 0.422           | 0.425             | 0.432                          | 0.402             | 0.405                          | 0.392             | 0.395                          |
| TERPINEOL-4      | 0.375                      | 0.313           | 0.271             | 0.275                          | 0.302             | 0.301                          | 0.308             | 0.302                          |
| α-TERPINEOL      | 0.375                      | 0.297           | 0.215             | 0.216                          | 0.258             | 0.259                          | 0.271             | 0.272                          |
| β-CARYOPHYLLENE  | 0.250                      | 0.219           | 0.194             | 0.230                          | 0.192             | 0.230                          | 0.191             | 0.229                          |
| BORNEOL          | 0.500                      | 0.313           | 0.115             | 0.156                          | 0.100             | 0.150                          | 0.064             | 0.124                          |
| GERANIOL         | 0.250                      | 0.203           | 0.146             | 0.144                          | 0.152             | 0.148                          | 0.157             | 0.151                          |
| TERPINYL ACETATE | 0.500                      | 0.328           | 0.174             | 0.207                          | 0.193             | 0.233                          | 0.192             | 0.239                          |
| GERANYL ACETATE  | 0.500                      | 0.453           | 0.288             | 0.334                          | 0.271             | 0.337                          | 0.259             | 0.334                          |

Remarks:  $a_{k, 1} = 1$ ,  $a_{k, 2} = [2(T+1) - (i-j)_k] / 2$ ,  $a_{k, 3} = (I_{sf} + I_{un}) / 2$

\*: the peaks intensities are normalized.

The data for the computer were the mass spectrum elements of the compound methyl-2,3,4,6-tetra-o-methyl- $\alpha$ ,D-glucopyranoside (17). This spectrum was taken from another source<sup>12</sup> and the compound was characterized as unknown compound 1. The comparison of the known compounds spectra to the unknown one has been made using the correlation coefficients mentioned in the previous application. The results obtained are shown in table IV.

## Discussion and Conclusions

The use of a suitable c.c. "exploits" a spectra file as it offers a quick way for the identification of a compound—based on its mass spectrum—from the concrete category of compounds in the spectra file. The time required for the comparison and location of the most "probable" compounds is the minimum one.

We can generally observe (Tables I - IV) that all the c.c. which have been tested succeeded in their purpose. The correlation coefficient C.C.<sub>1</sub>, gives the highest values in all cases because it estimates the similarity using the minimum characteristics of the spectrum. In regard to the proposed c.c. each of its forms presents a different

TABLE IV: Results given by the various correlation coefficients in the case of the methylated sugar methyl-2,3,4,6-tetra-*o*-methyl- $\alpha$ ,D-glucopyranoside (17).

| SPECTRA<br>FILE | UNKNOWN COMPOUND: 17 |                 |                   |                                |                   |                                |                   |                                |
|-----------------|----------------------|-----------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|-------------------|--------------------------------|
|                 | CC <sub>1</sub>      | CC <sub>2</sub> | CC <sub>pr</sub>  |                                |                   |                                |                   |                                |
|                 |                      |                 | a <sub>k, 1</sub> | a <sub>k, 1</sub> <sup>*</sup> | a <sub>k, 2</sub> | a <sub>k, 2</sub> <sup>*</sup> | a <sub>k, 3</sub> | a <sub>k, 3</sub> <sup>*</sup> |
| 1               | 0.375                | 0.234           | 0.171             | 0.172                          | 0.171             | 0.150                          | 0.167             | 0.157                          |
| 2               | 0.500                | 0.328           | 0.230             | 0.242                          | 0.242             | 0.228                          | 0.246             | 0.227                          |
| 3               | 0.500                | 0.359           | 0.306             | 0.302                          | 0.303             | 0.314                          | 0.309             | 0.313                          |
| 4               | 0.750                | 0.578           | 0.510             | 0.515                          | 0.561             | 0.549                          | 0.600             | 0.583                          |
| 5               | 0.625                | 0.469           | 0.372             | 0.350                          | 0.359             | 0.383                          | 0.352             | 0.370                          |
| 6               | 0.500                | 0.359           | 0.273             | 0.242                          | 0.243             | 0.275                          | 0.237             | 0.271                          |
| 7               | 0.750                | 0.609           | 0.543             | 0.543                          | 0.562             | 0.563                          | 0.592             | 0.587                          |
| 8               | 0.750                | 0.672           | 0.584             | 0.595                          | 0.617             | 0.600                          | 0.647             | 0.621                          |
| 9               | 0.750                | 0.656           | 0.530             | 0.569                          | 0.616             | 0.574                          | 0.649             | 0.592                          |
| 10              | 0.625                | 0.500           | 0.321             | 0.228                          | 0.222             | 0.289                          | 0.213             | 0.231                          |
| 11              | 0.375                | 0.297           | 0.249             | 0.218                          | 0.223             | 0.248                          | 0.217             | 0.226                          |
| 12              | 0.375                | 0.219           | 0.145             | 0.144                          | 0.152             | 0.152                          | 0.145             | 0.145                          |
| 13              | 0.250                | 0.118           | 0.126             | 0.126                          | 0.116             | 0.126                          | 0.125             | 0.125                          |
| 14              | 0.375                | 0.297           | 0.229             | 0.304                          | 0.311             | 0.228                          | 0.317             | 0.228                          |
| 15              | 0.375                | 0.281           | 0.230             | 0.302                          | 0.308             | 0.228                          | 0.316             | 0.229                          |
| 16              | 0.625                | 0.484           | 0.343             | 0.339                          | 0.368             | 0.375                          | 0.391             | 0.399                          |
| 17              | 0.875                | 0.875           | 0.772             | 0.770                          | 0.785             | 0.786                          | 0.809             | 0.803                          |
| 18              | 0.750                | 0.672           | 0.615             | 0.607                          | 0.654             | 0.661                          | 0.679             | 0.682                          |
| 19              | 0.750                | 0.688           | 0.650             | 0.650                          | 0.670             | 0.671                          | 0.691             | 0.690                          |
| 20              | 0.500                | 0.328           | 0.254             | 0.221                          | 0.234             | 0.260                          | 0.211             | 0.226                          |
| 21              | 0.750                | 0.594           | 0.389             | 0.274                          | 0.268             | 0.355                          | 0.260             | 2.295                          |
| 22              | 0.250                | 0.172           | 0.083             | 0.068                          | 0.074             | 0.091                          | 0.072             | 0.089                          |

Remarks:  $a_{k, 1} = 1$ ,  $a_{k, 2} = [2(T+1) - (i-j)_k]/2$ ,  $a_{k, 3} = (I_{sf} + I_{un})/2$

\*: the peaks intensities are normalized.

aspect. From the results (Tables I - IV) we can conclude that the form with  $a_k = (I_{sf} + I_{un})/2$  gives the best ones.

When the peaks intensities are normalized the differences between the values given by the proposed c.c. are, in general, decreased. This means that the normalization does not offer better results in the case of essential oils. On the contrary, in the case of methylated sugars there are examples where the normalization gives better results, as seen in the corresponding table.

From the application of the correlation coefficients to the essential oils and the methylated sugars we can conclude that the correlation coefficients give for the same comparison different results related to the number and the kind of the criteria which have been set for their mathematical formulation and in this way the values given by each c.c. are expected to transpose to 0 or to 1. From the values of the different correlation coefficients for the same pair of compared spectra the lowest is the one given by that c.c. which tests most of the characteristics of the spectrum. This means that for each c.c. there are different confidence limits.

A fact that influences the comparisons is the differences presented in the mass spectra of the same compound when they come from different sources. In this way, the values that a c.c. takes are influenced by the quality of the stored spectra (the way they have been obtained and their reproducibility). If the mass spectrum of a compound has been received by the same means all the spectra in the file have been received, then high values of the correlation coefficients, when comparing spectra of the same compound, are expected. However when the spectra of the compound is compared with spectra in the file, which has been created using reference data or index books, then it is possible that the same c.c. might give lower values for the same comparison.

The obtained results clearly lead to the following conclusion: we can identify an unknown compound from its mass spectrum using correlation coefficients of different complexity; in this case the results must be evaluated on the basis of the creation and function of each c.c.

---

## Περίληψη

*Συντελεστές συσχέτισης για ταυτοποίηση αγνώστων ενώσεων με χρήση φασμάτων μάζας σε αρχεία H/Y*

Στην εργασία αυτή μελετάται η δυνατότητα ταυτοποίησης μιας χημικής ενώσεως - μέλους μιας ορισμένης κατηγορίας οργανικών ενώσεων, από το φάσμα μάζας της, χρησιμοποιώντας αρχείο φασμάτων μάζας και συντελεστή συσχέτισης.

Περιγράφεται η δημιουργία συντελεστών συσχέτισης για την σύγκριση του φάσματος μάζας της άγνωστης ενώσεως με τα φάσματα μάζας όλων των ενώσεων της συγκεκριμένης κατηγορίας που είναι αποθηκευμένα σε ένα μαγνητικό δίσκο, η οποία πραγματοποιείται με την βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή. Αναλύεται και προτείνεται ένας νέος συντελεστής συσχέτισης, ο οποίος εφαρμόστηκε στις περιπτώσεις των αιθερίων ελαίων και των μεθυλιωμένων σακχάρων.

---

## References

1. Zippel, M., Mowitz, J., Kohler, I., Opferkuch, H.J.: *Analytica Chimica Acta*, **140**, 123 (1982).
2. Delaney, M.F., Hallowell, J.R., Warren, F.V.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **25**, 27 (1985).
3. Rasmussen, G.T., Isenhour, T.L.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **19**, 98 (1979).
4. Rasmussen, G.T., Isenhour, T.L.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **19**, 179 (1979).
5. Delaney, M.F. In "Computer Application in Chemistry", Proceedings of the 6th ICCCRE, Heller, S.R., Potenzzone, R., Eds., Elsevier (1983).
6. Frazer, Kunz: "Computerized laboratory systems" p. 25, ASTM Special technical publication (1974).
7. Nakayama, T., Fujiwara, Y.: *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **21**, 142 (1981).
8. Dayringer, H.E., Pesyna, G.M., Venkaroghavan, R., McLafferty, F.W.: *Org. Mass. Spectrom.* **11**, 529 (1976).
9. Σταθερόπουλος Μ., Κουμουνοδούρος Γ.: Χημικά Χρονικά (Γενική Έκδοση) **49**, 353 (1984).
10. Eight peak index of mass spectra Vol. I (1st edition), Tables I, II, Ed. Imperial Chemical Industries and Mass Spectrometry Center, UK (1970).

11. Masada Y.: "Analysis of essential oils by gas chromatography and mass spectrometry" p.p. 36-40, 57, 118, 323-331. Wiley, London, (1976).
12. Eight peak index of mass spectra Vol. 2 (2nd edition), p.p. 836, 920, 944, 968, 969, Ed. Imperial Chemical Industries and Mass Spectrometry Center, UK (1974).

## **CHEMILUMINESCENCE IN MODEL MEMBRANE STRUCTURES. CHEMILUMINESCENCE OF LUCIGENIN IN THE PRESENCE OF PROGESTERONE IN LAMELLAR AND VESICULAR AGGREGATES**

JOHN NIKOKAVOURAS, FANNIE S. VARVERI, GEORGE VASSILOPOULOS and ANASTASIA E. MANTAKA-MARKETOU

*Department of Chemistry, Nuclear Research Center "Demokritos" Aghia Paraskevi Attikis, Athens, Greece*

(Received May 26, 1986)

### **Summary**

The quantum yields of the lucigenin light reaction in  $10^{-2}$ M didodecyldimethylammonium bromide lamellar (unsonicated), vesicular and  $\gamma$ -irradiated vesicular aggregates are affected by progesterone in the concentration range  $0-20 \times 10^{-4}$ M. The presence of progesterone in the oriented systems results in increased quantum yields, the effect being more pronounced in the sonicated system where the increase is as high as 60% at higher concentrations. The effect of  $\gamma$ -irradiation with a dose of 30 Krad on the sonicated system is negligible. Quenching of the fluorescence of N-methylacridone, the light reaction's primary emitter, by progesterone was observed with a quenching rate constant equal to  $2.16 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ . The quantum yields herein reported are corrected for self absorption and for the quenching effect above.

**Keywords:** Chemiluminescence; Lucigenin; Membranes; Progesterone.

### **Introduction**

Working with the 10,10'-dimethyl-9, 9'-biacridinium nitrate (lucigenin) light reaction we have shown<sup>1,2</sup> that chemiluminescence in micellar media, among other effects (a) results in increased quantum yields and (b) light emission from the primary emitter is demasked, whereas said emission in homogeneous media is masked by energy transfer to other species. These effects were further intensified<sup>3</sup> in didodecyldimethylammonium bromide (DDAB) bilayer lamellar aggregates, a membrane mimetic agent thermodynamically more stable than micelles. As there are chemical factors affecting the rigidity and stability of biological membranes, we have sought to modify the rigidity and stability of the above membrane mimetic agents by the presence of such factors, expecting that the effect of said factors would be illustrated by changes in the quantum yields of the light reaction taking place in the membrane mimetic agent. Indeed, the light reaction in DDAB lamellar aggregates was more efficient in the presence of  $10^{-4}$ M cholesterol<sup>4</sup>, less efficient in the presence of vitamin C<sup>5,6</sup>, the results with vitamins P were inconclusive<sup>6</sup>, while nicotine caused a dramatic drop in quantum yields<sup>7</sup>. Steroid sex hormones (estrone and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol)<sup>8</sup>

resembled cholesterol in that they caused a steep rise in quantum yields at low concentrations, followed by a decline at higher estrogen concentrations.

As the DDAB aggregates of the above experiments were characterized by some opacity, high correction factors had to be employed for self absorption which caused some scattering of the experimental points. This work was therefore undertaken as a comparative study of chemiluminescence in lamellar and vesicular aggregates employing progesterone, a sex hormone, as the membrane modifying agent in search among other things, of a more transparent membrane mimetic structure.

### Experimental

*Solutions:* Progesterone, to cover a final concentration range of  $0-20 \times 10^{-4} \text{M}$ , was added to aqueous  $10^{-2} \text{M}$  DDAB, stirred at room temperature for 72h and the mixture was divided into two portions. One portion was centrifuged (3500 rpm; 1.5 h), a small volume of  $10^{-3} \text{M}$  lucigenin was added to reach a final lucigenin concentration of  $10^{-5} \text{M}$  and the mixture was stirred for 0.5 h prior to the chemiluminescence measurement; this solution will from now on be referred to, as "lamellar". The second portion was sonicated (M.S.E. sonicator; 0.5 h), it was then centrifuged (3500 rpm; 1.5 h) and lucigenin was added as described above to give the test samples designated as "vesicular". Finally, a portion of the sonicated mixture was deaerated with Ar and was irradiated in a  $^{60}\text{CO}$   $\gamma$ -irradiation source (ca 700ci; dose rate  $500 \text{ rad min}^{-1}$ ; total dose 30 Krad; dosimetry was performed with the Fricke dosimeter using  $G_{\text{Fe}^{3+}}=15.6$ ). Lucigenin was then added as described above to give the test samples designated as "irradiated".

*Chemiluminescence measurements:* These were carried out in an Aminco "Chem-glow" photometer with the timer circuitry disconnected, on addition of NaOH (30  $\mu\text{l}$ , 0.05N) and  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30  $\mu\text{l}$ , 3%) to 250  $\mu\text{l}$  of the above solutions. Each measurement was repeated in the absence of progesterone and the light integrals  $Q_{\text{prog}}$  and  $Q$  were corrected for self absorption at  $\lambda=500 \text{ nm}$ . This correction was based on the mean transmittance at the beginning and the end of the light reaction, taking into account the radius of the reaction vessel representing the mean light path. A second correction factor employed here, was the reciprocal of the Stern-Volmer  $I_0/I$  values required by the quenching effect of progesterone on the N-methylacridone (NMA) fluorescence. Finally the  $Q_{\text{prog}}/Q$  ratios thus obtained were plotted versus progesterone concentration for all three types of solution.

*Stern-Volmer plot:* Solutions for the Stern-Volmer plot were prepared by the addition of 2 ml ethanolic solutions of progesterone to 1ml ethanolic  $10^{-5} \text{M}$  NMA solution to cover a final progesterone concentration range of  $0-20 \times 10^{-4} \text{M}$ . Excitation  $\lambda_{\text{max}}$  was 273 nm; fluorescence  $\lambda_{\text{max}}$  was 423 nm. The solutions employed were not deaerated and all measurements were performed at room temperature. The quenching rate constant was calculated from the linear part of the plot.

*Spectra:* Excitation, fluorescence and chemiluminescence spectra were run on an Aminco-Bowman SPF spectrofluorimeter; absorption spectra were run on a Hitachi 220 spectrophotometer.

## Results and Discussion

The lucigenin-NaOH-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> light reaction leads to excited NMA. De-excitation of this primary emitter results in light emission with  $\lambda_{\max}$  ca 430 nm plus energy transfer to other species with subsequent emission at ca 500 nm. In cationic oriented systems such as the DDAB aggregates employed here, the lucigenin cation is repelled from the positively charged interface; it seems therefore, that a non-ionic intermediate of the light reaction migrates to the Stern layer of the aggregate resulting as shown earlier<sup>1, 2, 3</sup>, in NMA emission from this region. In any case, the chemi-excitation and de-excitation steps occur both in the aqueous and oriented phases. Progesterone, on the other hand, being insoluble in water is solubilized by the aggregate. Although, lack of absorption by progesterone prevented us from establishing the exact location of this addend in the oriented phase, it is reasonable to assume that it resides in the aqueous interface as is the case with other steroids<sup>9</sup>. Finally, any effect of the hydroxide anion on the structure<sup>2, 10</sup> of the oriented phase is automatically nullified, as the parameter reported here is the ratio of quantum yields with and without progesterone in the same system, under the same conditions.

As we observed quenching of the NMA fluorescence by progesterone, another complication was added in this study since it had to be quantitatively determined; the quenching rate constant  $K_q$  was calculated from the slope of the Stern-Volmer equation

$$\frac{I_0}{I} - 1 = k_q \tau (\text{Progesterone})$$

The Stern-Volmer plot is shown in Fig. 1 for ethanolic solution (since this solvent simulates as far as the polarity is concerned the Stern region of micelles and very

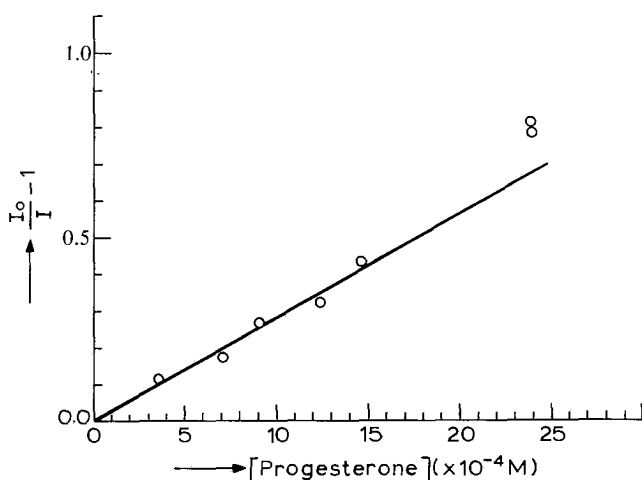


FIG. 1. Stern-Volmer plot for the NMA fluorescence quenching by progesterone.



possibly of DDAB aggregates); substituting  $14.1 \times 10^{-9}$ s for  $\tau$ , the NMA fluorescence lifetime in ethanol<sup>11</sup>, the quenching rate constant  $k_q$  becomes equal to  $2.16 \times 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  for the linear section of the plot with a correlation coefficient  $r^2=0.99$  (the last experimental point not included). The slight curvature introduced by the last point at higher quencher concentrations indicates some additional "static" quenching in small extent.

The reaction was studied in lamellar, vesicular and  $\gamma$ -irradiated vesicular aggregates and the results are shown in Fig. 2 for the first and in Fig. 3 for the later two, as ratios of quantum yields in the presence and absence of progesterone, versus progesterone concentration. The plots shown here are based on the experimental points corrected for self-absorption (curve a) and on the points of (a) corrected for the fluorescence quenching of NMA, the primary emitter, by progesterone (curve b). The second correction should only be taken as a gross approximation representing maximum values as the quencher (progesterone) is mainly located in the aggregate-aqueous interface<sup>9</sup>, while the emitter (NMA) is partitioned between the aqueous phase and the aggregate's Stern layer. Although NMA is highly insoluble in water and a partition coefficient between aggregate and aqueous phase is expected to be much in favour of the aggregate, it should be noted here that lucigenin, its precursor, is highly soluble in water, so that part of the excited NMA is produced in the bulk phase; the lifetime of this excited state is too small to allow entry in the aggregate before light emission (cf lifetime of NMA\* in the order of a few ns<sup>11</sup>; rate of entry of organic molecules in vesicles must be of the order of the entry of the same molecules in micelles<sup>12</sup> i.e.  $10^6\text{s}^{-1}$ ).

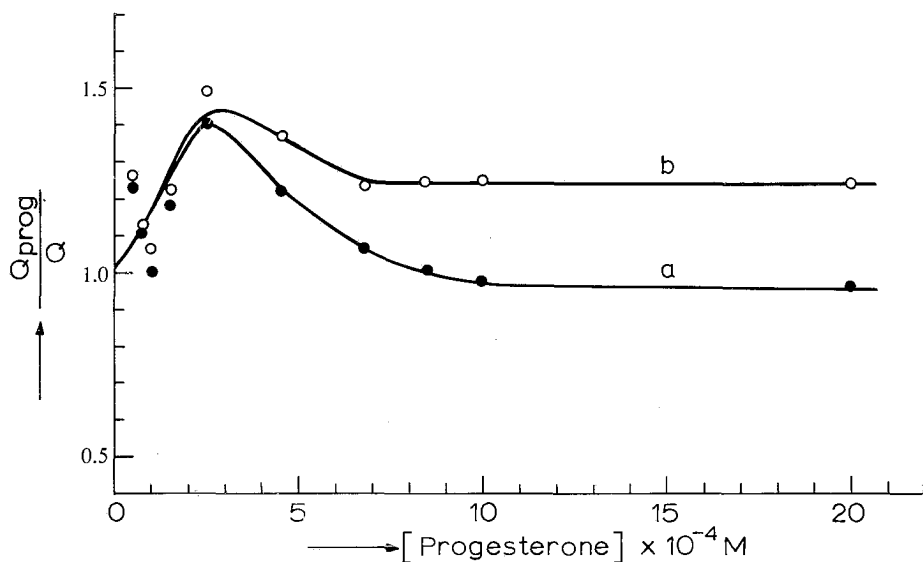


FIG. 2. Ratios of chemiluminescence quantum yields in the presence and in the absence of progesterone as a function of progesterone concentration in lamellar aggregates. Curve (a) Corrected for self absorption; Curve (b) Corrected for self absorption and fluorescence quenching of NMA.

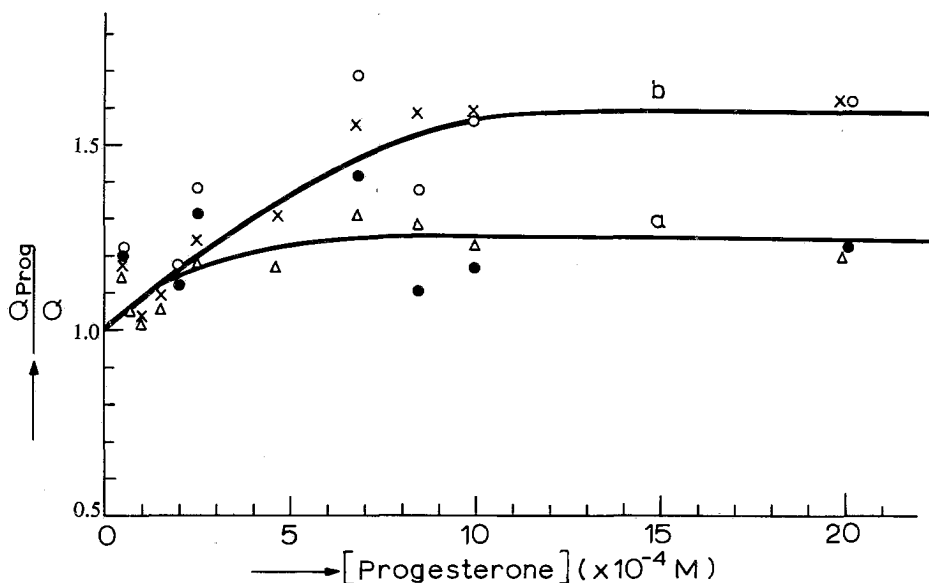


FIG. 3. Ratios of chemiluminescence quantum yields in the presence and in the absence of progesterone as a function of progesterone concentration in vesicular and  $\gamma$ -irradiated vesicular aggregates. Curve (a) Corrected for self-absorption.  $\Delta$  vesicular,  $\circ$  irradiated; Curve (b) corrected for self-absorption and fluorescence quenching of NMA: X vesicular,  $\bullet$  irradiated.

A peak at lower progesterone concentrations in the lamellar aggregate (Fig. 2), reminiscent of a similar behaviour of cholesterol<sup>4</sup>, estrone and 17 $\alpha$ -ethynylestradiol<sup>8</sup> in this system is not observed in the vesicular system. As in phospholipid membranes (the DDAB aggregates are simple models of such membranes) the effect of steroids has not yet been reported at very low concentrations so that any interpretation of this peak would be too tentative. It should be noted here, however, that in phospholipid membranes, chain fluidization starts at cholesterol concentrations over 7.5% w/w<sup>13</sup>, corresponding in our system, to a steroid concentration of *ca*  $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

The increased quantum yields observed in the vesicular aggregate versus those in the lamellar one, could be rationalized considering that (a), in the former system the surface area is larger, thus increasing the probability of the light reaction occurring in the aggregate and (b) in the lamellar system, part of the steroid is expected to be "buried" between lamellae at sites inaccessible by lucigenin and its reaction intermediates under our experimental conditions.

Finally, the little effect of  $\gamma$ -irradiation on our system observed in Fig. 3 is apparently due to the inefficiency of the dose employed (30 Krad). Indeed, electron microscopy reveals that DDAB aggregates are unaffected by doses under 67 Krad (I. Anastassopoulou, unpublished results), while it has been shown lately that the same is true for the basic steroid skeleton (A.E. Mantaka-Marketou unpublished results).

In conclusion, the presence of progesterone in DDAB aggregates, affects the quantum efficiency of the lucigenin light reaction in said aggregates due as we have argued earlier to modification of the fluidity of the membrane mimetic agent. Furthermore, although the peak appearing in the lamellar system at very low concentrations (Fig. 2) is absent in the sonicated system, the latter seems more convenient for such studies as the effect is more pronounced here, while the correction factors required are much smaller.

### Acknowledgements

The authors wish to thank Mr. D. Arapoglou and Mrs E. Sekeri-Papazoglou for technical assistance.

### Περίληψη

*Χημικωφωταύγεια σε δομές μιμητικές μεμβρανών. Χημικωφωταύγεια της λουσιγενίνης παρουσία προγεστερόνης σε επάλληλα και κυστιδιακά συσσωματώματα.*

Σε παλαιότερες δημοσιεύσεις μας έχει δειχθεί ότι η χημικωφωταύγεια σε μικκυλιακά συστήματα, σε αντιδιαστολή με το ίδιο φαινόμενο σε ομοιογενή συστήματα, διαφοροποιείται τόσο κατά τις φωτονιακές αποδόσεις όσο και κατά τη φασματική κατανομή του εκπεμπόμενου φωτός. Έτσι, οι φωτονιακές αποδόσεις της χημικωφωταυγούς αντίδρασης της λουσιγενίνης παρουσιάζονται αυξημένες σε ανιονικά και κατιονικά μικκυλιακά συστήματα ενώ στο φάσμα χημικωφωταύγειας εμφανίζεται η εκπομπή του διεγερμένου προϊόντος, εκπομπή που σε ομοιογενή συστήματα καλύπτεται από μεταφορά ενέργειας σε άλλους φθοριστές. Τα φαινόμενα αυτά εντείνονται σημαντικά σε μέσα μιμητικά των βιολογικών μεμβρανών όπως τα συσσωματώματα βρωμιούχου διδοδεκυλοδιμεθυλαμμωνίου, σύστημα θερμοδυναμικά σταθερότερο από το μικκυλιακό. Η παρουσία σ' αυτό το σύστημα παραγόντων που επηρεάζουν τη σταθερότητα και ρευστότητα των βιολογικών μεμβρανών διαφοροποιεί τη φωτονιακή απόδοση της χημικωφωταύγειας της λουσιγενίνης καθώς και τη φασματική κατανομή της παρότι αυτοί οι παράγοντες δεν παρεμβαίνουν στη χημικωφωταυγή αντίδραση. Έτσι, η παρουσία χοληστερόλης, οιστρονής, 17 $\alpha$ -αιθυνυλοιστραδιόλης, βιταμινών C και P και νικοτίνης προκαλεί θετικές ή αρνητικές διαφοροποιήσεις στις φωτονιακές αποδόσεις της αντίδρασης στα μέσα αυτά τα μιμητικά των βιολογικών μεμβρανών.

Σ' αυτή την εργασία γίνεται σύγκριση της επίδρασης της προγεστερόνης σε επίπεδα, κυστιδιακά και  $\gamma$ -ακτινοβολημένα κυστιδιακά συσσωματώματα όπως αυτή αντανακλάται στις φωτονιακές αποδόσεις σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της προγεστερόνης στο σύστημα. Τα αποτελέσματα, που στη συγκεκριμένη περίπτωση δείχνουν αύξηση της φωτονιακής απόδοσης σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση της ορμόνης, δίνονται διορθωμένα για αυτοαπορρόφηση. Επίσης, διαπιστώνεται απόσβεση του φθορισμού της N-μεθυλακριδόνης που είναι το διεγερμένο προϊόν, από το στεροειδές, δίνεται η σταθερά ταχύτητας της απόσβεσης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται διορθωμένα και γι' αυτό το φαινόμενο.

Διαπιστώνεται επίσης ότι τα κυστιδιακά συσσωματώματα παρουσιάζουν το πλεονέκτημα της μεγαλύτερης διαύγειας που τα καθιστά καταλληλότερα για τις σχετικές μελέτες που γίνονται φωτομετρικά.

---

## References

1. Paleos C.M., Vassilopoulos G., Nikokavouras J., in: Bioluminescence and Chemiluminescence, Basic Chemistry and Analytical Applications (DeLuca M.A., McElroy W.D., Eds) p.p. 729-734. New York: Academic Press. 1981; and references therein.
2. Paleos C.M., Vassilopoulos G., Nikokavouras J., *J. Photochem.* **13**, 327 (1982), and references therein.
3. Nikokavouras J., Vassilopoulos G., Paleos C.M., *J.C.S. Chem. Commun.* (1981) 1082 and references therein.
4. Nikokavouras J., Vassilopoulos G., *Z. physik. Chem.* **265**, 618 (1984).
5. Nikokavouras J., Vassilopoulos G., IX International Conference on Photochemistry, Pau, France, July 25-30, 1982, Proceedings, pp. 251-252.
6. Nikokavouras J., Vassilopoulos G., *Monatsh. Chem.* **114**, 255 (1983).
7. Nikokavouras J., Vassilopoulos G., *Monatsch. Chem.* **115**, 434 (1984).
8. Mantaka-Marketou A.E., Vassilopoulos G., Nikokavouras J., *Monatsh. Chem.* **116**, 973 (1985).
9. (a) Menger F.M., *Accounts Chem. Research* **12** (4), 111 (1979).  
(b) Taylor I.L., Haydon D.A., *Biochim. Biophys. Acta*, **94**, 488 (1965).
10. Lianos P., Zana R., *J. Phys. Chem.* **37**, 1289 (1983).
11. Legg. K.D., Hercules D.I., *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1902, (1969).
12. Almgren M., Grieser F., Thomas J.K., *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 279 (1979).
13. Ladbroke B.D., Williams R.M., Chapman D., *Biochim. Biophys. Acta*, **150**, 333 (1968).

---

## SHORT PAPER

---

*Chimika Chronika, New Series, 16, 215-219 (1987)*

### AN IR SPECTROSCOPIC STUDY OF HALOGENS AS SUBSTITUENTS IN AROMATIC SYSTEM

DIMITRIOS A. HARISTOS, IOANNIS A. TOSSIDIS, CATHERINE E. YOURI-TSOCHATZI and LEANDROS K. TZAVELLAS

*Department of General and Inorganic Chemistry, University of Thessaloniki, P.O.B. 135, Thessaloniki 54006, Greece*

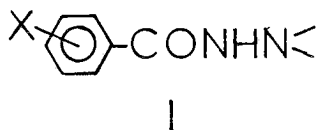
Received 8 January 1986

Abbreviations: halogenobenzoylhydrazines (X-BH), 2-halogenobenzoyldithiocarbazic potassium salts (X-BDTC<sup>-</sup>), halogenobenzoylhydrazones of: 2-furaldehyd (X-FBHH), 2-thiophenalddehyd (X-TBHH), 2-pyrrolalddehyd (X-PBHH), 2-pyridylceton (X-DBHH). Dichlorobenzoylhydrazines (Cl<sub>2</sub>BH). Infrared (ir).

#### Introduction

In extended investigations of the infrared spectra of aromatic compounds, it was found that a great number of them, which contained halogen atom directly attached to an aromatic nucleous, showed characteristic absorption bands<sup>1-4</sup>. Thus, it was suggested that such bands could be useful in indentification procedures.

In the present paper it was attempted to give further applications of the correlations established and enlarge them as possible. This was achieved by affording assignments of the ir spectra of seventy-two compounds which contained the group I.







where X is F, Cl, Br and I in *ortho*, *meta* or *para* position.

The investigation aims to define characteristic bands of each halogen in *ortho*, *meta* or *para* position and of the type of substitution in the group I. In addition, it is believed that useful informations could be given by an analogous study of four dichlorobenzoylhydrazines which are also comprised in the present paper.

#### Experimental

The compounds which contained the group I are: halogenobenzoylhydrazines, X-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CONHNH<sub>2</sub> (X-BH), 3-halogenobenzoyldithiocarbazic potassium salts, X-

$C_6H_4$ -CONHNHC(S)SK (X-BDTC<sup>-</sup>)\*, halogenobenzoylhydrazones of: 2-furaldehyd, X- $C_6H_4$ -CONHN=CH- (X-FBHH), 2-thiophenaldehyd, X- $C_6H_4$ -CONHN=CH- (X-TBHH), 2-pyrrolaldehyd, X- $C_6H_4$ -CONHN=CH- (X-PDHH) and di-2-pyridylceton, X- $C_6H_4$ -CONHN=C- (X-DBHH). The four dichlorobenzoylhydrazines, Cl<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-CONHNH<sub>2</sub> (Cl<sub>2</sub>BH), are the 2,4-, 2,5-, 3,4- and 3,5- disubstituted benzoylhydrazines.

The preparative part of the studied compounds is that of previous papers<sup>5-9</sup>. The infrared spectra were recorded in a Perkin Elmer 467 spectrophotometer with KBr pellets.

### Results and discussion

The characteristic bands of the halogen as substituents in *ortho*, *meta* or *para* position are listed in table I. The characteristic bands of the type of substitution are listed in table II.

The characteristic bands of the halogen as substituents<sup>3, 10</sup> range in 1100-1035 cm<sup>-1</sup>. The frequency range of the characteristic band of each halogen at a certain position is generally narrow. This band is, reasonably, shifted into lower frequencies from fluoro to iodo compounds, following the order of decreasing electronegativity. For the same halogen the frequency of this band increases (with the exception of o-fluoro compounds) according to the order  $\nu_{ortho} < \nu_{meta} < \nu_{para}$ . This could be attributed to the increasing charge transfer from the aromatic nucleus to the halogen as the latest retires from the carbonyl group.

The Cl<sub>2</sub>BH give rise to a single strong and sharp band as follows: 1060 cm<sup>-1</sup> (2,4-Cl<sub>2</sub>BH), 1048 cm<sup>-1</sup> (2,5-Cl<sub>2</sub>BH), 1035 cm<sup>-1</sup> (3,4-Cl<sub>2</sub>BH) and 1025 cm<sup>-1</sup> (3,5-Cl<sub>2</sub>BH). It is interesting to note that the higher frequency belongs to the more assymetrical molecule (2,4-Cl<sub>2</sub>BH) and the lower one to the more symmetrical (3,5-Cl<sub>2</sub>BH).

The type of substitution in disubstituted benzenes is generally characterized by several bands<sup>1, 2, 4</sup>. In our assignments the number of these bands is limited because some of them are overlapped by other absorptions. Thus, we can take under consideration only two bands due to the ring-stretching frequencies  $\nu(C-C)$  (a strong in 1625-1590 cm<sup>-1</sup> and a medium to strong in 1500-1464 cm<sup>-1</sup>), two bands due to in-plane hydrogen deformation frequencies  $\beta(C-H)$  (one in 1190-1155 cm<sup>-1</sup> and the other in 1135-1095 cm<sup>-1</sup>, both varying) and two bands due to out-of-plane hydrogen deformation frequencies  $\gamma(C-H)$  (one in 855-780 cm<sup>-1</sup> and the other in 768-730 cm<sup>-1</sup>, both medium to strong).

In the ring-stretching and in plane hydrogen deformation frequencies there were not defined remarkable differences due to the type of substitution. In the out-of-plane hydrogen deformation frequency region (855-730 cm<sup>-1</sup>), we found the following bands: one band in *ortho* compounds (in 768-740 cm<sup>-1</sup>), two bands in *meta* com-

\* In the case of p-Br and p-I substituents the prepared salts are of the formula Br or I- C(OK) = NNHCS(S)KH<sub>2</sub>O.

TABLE I. Characteristic ir absorption bands due to the nature of the substituent (region 1110-1035  $\text{cm}^{-1}$ ).

| Substituent | BH     | BDTC   | FBHH   | TBHH   | PBHH   | DBHH   | M and $\alpha^*$ |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|------------------|
| o-F         | 1108m  | 1106m  | 1105m  | 1100st | 1108st | 1110m  | 1106 $\pm$ 3     |
| o-Cl        | 1052st | 1052m  | 1065st | 1050st | 1065st | 1054m  | 1056 $\pm$ 7     |
| o-Br        | 1048m  | 1048m  | 1045m  | 1040st | 1035st | 1050m  | 1044 $\pm$ 6     |
| o-I         | 1050st | 1048st | 1045m  | 1045m  | 1035st | 1055m  | 1046 $\pm$ 7     |
| m-F         | 1080m  | 1078m  | 1075m  | 1080m  | 1085st | 1075m  | 1079 $\pm$ 4     |
| m-Cl        | 1074m  | 1074m  | 1075m  | 1080st | 1075st | 1080m  | 1076 $\pm$ 3     |
| m-Br        | 1070st | 1070m  | 1068m  | 1078m  | 1060st | 1075m  | 1070 $\pm$ 6     |
| m-I         | 1060m  | 1060st | 1064st | 1065m  | 1055m  | 1062m  | 1061 $\pm$ 4     |
| p-F         | 1100m  | 1098st | 1100m  | 1100m  | 1100m  | 1110m  | 1101 $\pm$ 4     |
| p-Cl        | 1094st | 1098m  | 1095m  | 1100st | 1100st | 1085st | 1095 $\pm$ 5     |
| p-Br        | 1076st | 1072st | 1065st | 1072st | 1070m  | 1075m  | 1072 $\pm$ 4     |
| p-I         | 1062st | 1070sh | 1060m  | 1062m  | 1060m  | 1072m  | 1064 $\pm$ 5     |

m=medium, st=strong, sh=shoulder

\*M and  $\alpha$ =arithmetical mean and standard deviation.

pounds (the first in the region 835-780  $\text{cm}^{-1}$  and the second in 760-730  $\text{cm}^{-1}$ ) and two bands in *para* compounds (one in 855-835  $\text{cm}^{-1}$  and the second in 755-730  $\text{cm}^{-1}$ ).

The frequencies of the band in the region 768-730  $\text{cm}^{-1}$  show negligible differences in *ortho*, *meta* or *para* substitution. A distinction of the type of substitution could be provided by the presence or the absence of the band in 855-780  $\text{cm}^{-1}$  and, further, by the different region of this band in *meta* or *para* compounds. Thus, in *meta* compounds this band ranges in 805-780  $\text{cm}^{-1}$  (except m-fluoro compounds which absorb in 835-822  $\text{cm}^{-1}$ ), in *para* compounds ranges in 855-835  $\text{cm}^{-1}$  and in *ortho* is disappeared. The nature of the halogen influences the precise position of the band within the frequency range. As a conclusion, worthy informations for the recognition of the type of substitution could be afforded in this region.

The characteristic bands of the type of substitution of the dichlorobenzoylhydrazines in the range 855-730  $\text{cm}^{-1}$  are as follows: 838st and 710m (2,4- $\text{Cl}_2\text{BH}$ ), 830st and 710st (3,4- $\text{Cl}_2\text{BH}$ ), 814st and 712m (2,5- $\text{Cl}_2\text{BH}$ ) and 810st and 750m (3,5- $\text{Cl}_2\text{BH}$ ). The 2,4-, 3,4- and 2,5- $\text{Cl}_2\text{BH}$  are of the same type of substitution and differ only in the relative position of the halogens in the aromatic nucleus. The 2,4- and 3,4- $\text{Cl}_2\text{BH}$  have almost the same absorptions whilst in 2,5- $\text{Cl}_2\text{BH}$  the first band is shifted towards lower frequencies. Another band of very strong intensity in 880-870  $\text{cm}^{-1}$  which is present in all dichlorobenzoylhydrazines (except in 3,4- $\text{Cl}_2\text{BH}$ ) could hardly be explained while a medium to strong band in 678-672  $\text{cm}^{-1}$  which was found in all  $\text{Cl}_2\text{BH}$ , could not be considered as a criterion of the symmetrical 1,3,5- substitution<sup>11</sup>.

TABLE II

| Substituent | $\nu(\text{C-C})$             | $\nu(\text{C-C})$            | $\beta(\text{C-H})$          | $\beta(\text{C-H})$          | $\gamma(\text{C-H})$        | $\gamma(\text{C-H})$        |
|-------------|-------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
|             | range<br>(M and $\alpha$ )*   | range<br>(M and $\alpha$ )*  | range<br>(M and $\alpha$ )*  | range<br>(M and $\alpha$ )*  | range<br>(M and $\alpha$ )* | range<br>(M and $\alpha$ )* |
| o-F         | 1615-1610**<br>(1612 $\pm$ 2) | 1492-1472<br>(1483 $\pm$ 8)  | 1175-1155<br>(1165 $\pm$ 8)  | 1155-1104<br>(1110 $\pm$ 5)  | —                           | 758-752<br>(755 $\pm$ 2)    |
| o-Cl        | 1610-1590<br>(1600 $\pm$ 9)   | 1495-1470<br>(1486 $\pm$ 7)  | 1175-1155<br>(1165 $\pm$ 8)  | 1135-1100<br>(1123 $\pm$ 12) | —                           | 752-740<br>(743 $\pm$ 4)    |
| o-Br        | 1616-1590<br>(1604 $\pm$ 12)  | 1500-1470<br>(1480 $\pm$ 10) | 1170-1160<br>(1165 $\pm$ 3)  | 1130-1120<br>(1123 $\pm$ 4)  | —                           | 768-740<br>(751 $\pm$ 7)    |
| o-I         | 1625-1598<br>(1610 $\pm$ 10)  | 1490-1470<br>(1478 $\pm$ 8)  | 1170-1160<br>(1167 $\pm$ 4)  | 1122-1110<br>(1118 $\pm$ 4)  | —                           | 768-740<br>(754 $\pm$ 10)   |
| m-F         | 1625-1590<br>(1608 $\pm$ 14)  | 1485-1475<br>(1482 $\pm$ 4)  | 1170-1150<br>(1160 $\pm$ 8)  | 1125-1102<br>(1115 $\pm$ 6)  | 835-822<br>(829 $\pm$ 4)    | 755-736<br>(745 $\pm$ 6)    |
| m-Cl        | 1625-1590<br>(1615 $\pm$ 14)  | 1480-1468<br>(1473 $\pm$ 7)  | 1180-1160<br>(1173 $\pm$ 11) | 1135-1095<br>(1117 $\pm$ 17) | 805-790<br>(801 $\pm$ 5)    | 752-740<br>(745 $\pm$ 5)    |
| m-Br        | 1625-1590<br>(1611 $\pm$ 11)  | 1480-1468<br>(1472 $\pm$ 6)  | 1180-1160<br>(1167 $\pm$ 8)  | 1135-1105<br>(1119 $\pm$ 12) | 805-792<br>(800 $\pm$ 4)    | 750-732<br>(740 $\pm$ 6)    |
| m-I         | 1625-1590<br>(1605 $\pm$ 14)  | 1480-1464<br>(1468 $\pm$ 7)  | 1180-1160<br>(1163 $\pm$ 6)  | 1122-1095<br>(1109 $\pm$ 9)  | 805-780<br>(794 $\pm$ 9)    | 740-730<br>(735 $\pm$ 3)    |
| p-F         | 1615-1605<br>(1608 $\pm$ 5)   | 1500-1475<br>(1490 $\pm$ 11) | 1170-1160<br>(1164 $\pm$ 4)  | 1145-1120<br>(1136 $\pm$ 12) | 855-842<br>(848 $\pm$ 5)    | 760-740<br>(750 $\pm$ 7)    |
| p-Cl        | 1620-1590<br>(1607 $\pm$ 11)  | 1495-1475<br>(1485 $\pm$ 7)  | 1185-1170<br>(1176 $\pm$ 6)  | 1140-1116<br>(1126 $\pm$ 12) | 850-840<br>(844 $\pm$ 3)    | 750-730<br>(742 $\pm$ 6)    |
| p-Br        | 1620-1590<br>(1606 $\pm$ 10)  | 1490-1478<br>(1483 $\pm$ 5)  | 1185-1180<br>(1182 $\pm$ 2)  | 1135-1110<br>(1124 $\pm$ 10) | 850-835<br>(840 $\pm$ 6)    | 752-735<br>(743 $\pm$ 6)    |
| p-I         | 1615-1590<br>(1601 $\pm$ 9)   | 1485-1465<br>(1477 $\pm$ 7)  | 1190-1180<br>(1184 $\pm$ 4)  | 1135-1110<br>(1121 $\pm$ 10) | 847-835<br>(838 $\pm$ 2)    | 755-740<br>(748 $\pm$ 5)    |

\* (M and  $\alpha$ )=arithmetical mean and standard deviation.

\*\* Frequencies in  $\text{cm}^{-1}$ .

### Summary

In the ir spectra of seventy-two aromatic compounds which contained the group  $\text{X} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CONHNH}_2$  (where X=F, Cl, Br or I in *ortho*, *meta* or *para* position) there were found characteristic bands of the nature and the position of the halogen.

The characteristic bands of the nature of the halogen range in 1110-1035  $\text{cm}^{-1}$ . The characteristic bands of the type of substitution are: the ring-stretching vibration bands  $\nu(\text{C-C})$  in 1625-1464  $\text{cm}^{-1}$ , the inplane hydrogen deformation bands  $\beta(\text{C-H})$  in 1190-1095  $\text{cm}^{-1}$  and the out-of-plane hydrogen deformation bands  $\nu(\text{C-H})$  in 855-730  $\text{cm}^{-1}$ . The band which could be considered as a characteristic one for the recognition of the type of substitution is that in 855-780  $\text{cm}^{-1}$ .

Analogous characteristic bands were also found in four dichlorobenzoylhydrazines.

Keywords: IR spectroscopy, halogens compounds.



### Περίληψη

Σε φάσματα υπερίθρου εβδομήντα-δυο αρωματικών ενώσεων που περιέχουν την ομάδα  $X-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CONHN} < \text{C}$  (όπου  $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  και  $\text{I}$  σε ορθο-, μετα- ή παρα- θέση) βρέθηκαν ταινίες χαρακτηριστικές της φύσης και της θέσης του αλογόνου.

Οι χαρακτηριστικές ταινίες της φύσης του αλογόνου βρίσκονται στην περιοχή συχνοτήτων  $1110-1035 \text{ cm}^{-1}$ . Η χαρακτηριστική ταινία για την ίδια θέση υποκατάστασης μετατοπίζεται σε χαμηλότερες συχνότητες από τις φθορο- προς τις ιωδο- ενώσεις και για το ίδιο αλογόνο αυξάνεται (με εξαίρεση τις ορθο- φθορο- ενώσεις σύμφωνα με τη σειρά  $\nu_{\text{ορθο-}} < \nu_{\text{μετα-}} < \nu_{\text{παρα-}}$ ).

Οι χαρακτηριστικές ταινίες της υποκατάστασης βρίσκονται στην περιοχή  $1625-730 \text{ cm}^{-1}$  και είναι οι εξής: δυο ταινίες στην περιοχή  $1625-1464 \text{ cm}^{-1}$  που οφείλονται στην δόνηση τάσης του δακτυλίου  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , δύο στην περιοχή  $1190-1095 \text{ cm}^{-1}$  που οφείλονται σε εντός επιπέδου δόνηση  $\beta(\text{C}-\text{H})$  και δύο στην περιοχή  $855-730 \text{ cm}^{-1}$  που οφείλονται σε εκτός επιπέδου δόνηση  $\gamma(\text{C}-\text{H})$ . Ως κριτήριο για τον καθορισμό της μετα- υποκατάστασης μπορεί να ληφθεί η παρουσία ταινίας στα  $805-780 \text{ cm}^{-1}$  (εκτός από τις μ-φθορο ενώσεις που βρίσκεται στα  $835-822 \text{ cm}^{-1}$ ), της παρα- υποκατάστασης στα  $855-835 \text{ cm}^{-1}$  ενώ στην ορθο- υποκατάσταση η ταινία αυτή εξαφανίζεται. Η ακριβής θέση της ταινίας καθορίζεται από τη φύση\* του αλογόνου.

Ανάλογες χαρακτηριστικές ταινίες έχουν επίσης επισημανθεί σε τέσσερις διχλωροβενζοϋλοϋδραζίνες.

---

### Bibliography

1. A.R. Katrisky and P. Simmons, *J. Chem. Soc.*, 2051 (1959).
2. *ibid.* 2058 (1059).
3. A.R. Katrisky and J.M. Lagowski, *J. Chem. Soc.* 2421 (1960).
4. L.J. Bellamy, *The infra-red Spectra of Complex Molecules*, Vol 1, 2nd Ed., John Wiley, NY, 1964, p. 328.
5. G.E. Manoussakis, D.A. Haristos and C.E. Youri, *Chim. Chron.* **1**, 182 (1972).
6. E. Hoggarth, *J. Chem. Soc.*, 4811 (1952).
7. L.K. Tzavellas, D.A. Haristos and G.E. Manoussakis, unpublished results.
8. I.A. Tossidis, *Chim. Chron.* **12**, 197 (1983).
9. C.E. Youri-Tsochatzi, PhD Thesis, Aristotelian University of Thessaloniki, 1984.
10. L.J. Bellamy, *The infra-red Spectra of Complex Molecules*, Vol. 1, 2nd Ed., John Wiley, N.Y., 1964, p. 81.
11. *ibid.* p. 79.

---

## NOTE

---

*Chimika Chronika, New Series, 16, 221-225 (1987)*

### ARYLATION OF OXIMATE ANIONS WITH ARYLIODONIUM SALTS

MARIA PAPADOPOULOU

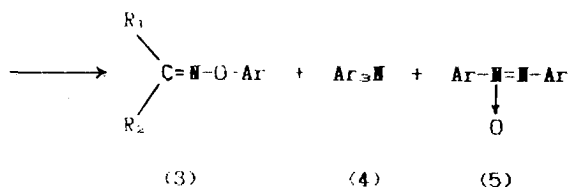
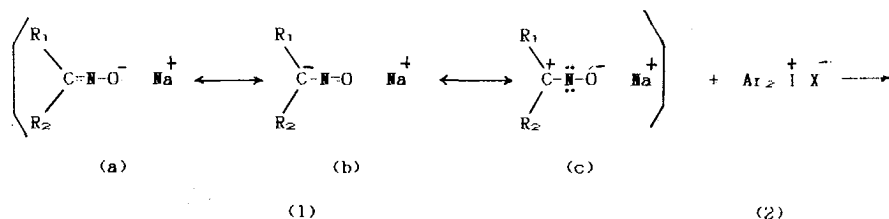
*Laboratory of Organic Chemistry, University of Thessaloniki, Thessaloniki, Greece*

(Received October 1, 1985)

#### Introduction

Alkylation of oximate anions (1), is known<sup>1,2</sup> to occur at both oxygen and nitrogen, leading to mixtures of oxime ethers and nitrones. Although in principle C-alkylation is also possible, the corresponding nitrosocompounds have not been observed.

In this work we study the arylation of mainly aliphatic oximate anions with arylidonium salts (1), which affords predominantly aryl oxime ethers (3) and not the unstable N-aryl nitrones;<sup>3-6</sup> instead triaryl amines (4) and/or azoxycompounds (5) are obtained.



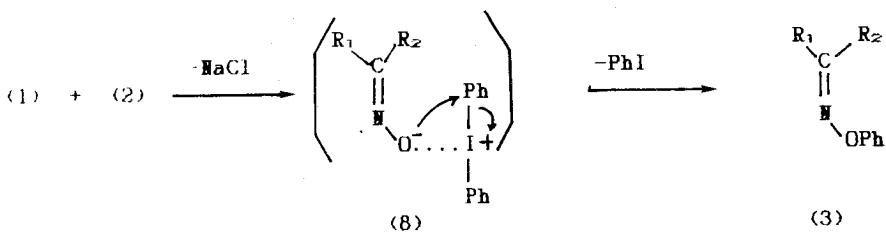
Although the characteristic green colour of nitrosocompounds appears during the reaction, suggesting that C-arylation occurs to some degree, those compounds could not be isolated.

Dimethyl glyoxime gives mixture of mono (6) and diaryl oxime ether (7), while  $\beta$ -dioximes give predominantly triaryl amines.

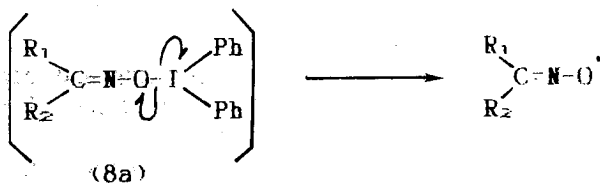
| 1                                    | 2     | 3(a→) |
|--------------------------------------|-------|-------|
| R <sub>1</sub> /R <sub>2</sub>       | Ar/X  |       |
| Me/Me                                |       | a     |
| Me/Et                                |       | b     |
| Me/t-Bu                              |       | c     |
| Me/Ph                                | Ph/Cl | d     |
| PhCH <sub>2</sub> /PhCH <sub>2</sub> |       | e     |
| H/mClPh                              |       | f     |
| -(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -   |       | g     |
| Et/Et                                |       | h     |

| Ar     | 4(a→) | 5(a→) |
|--------|-------|-------|
| Ph     | 1     | 1     |
| p-MePh | 2     | 2     |
| p-ClPh | 3     | 3     |

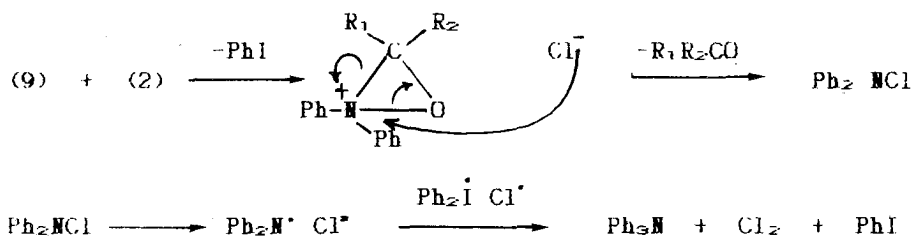
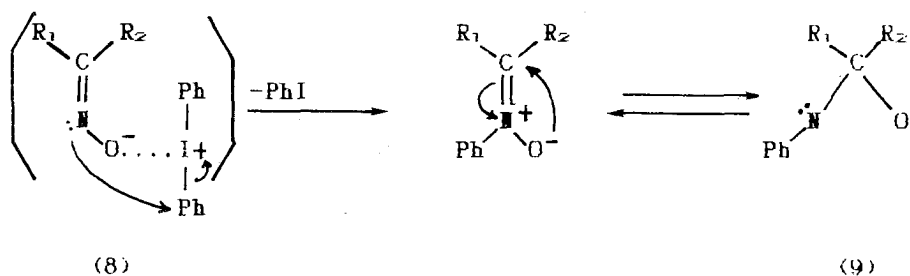
The synthesis of ethers involves probably nucleophilic attack from the oxygen of the oximate anion to hypervalent iodine.



The intermediate (8) is unstable and may give heterolytically (3) and PhI. The retention<sup>7</sup> of oxime configuration is evidence against a covalent intermediate (8a), which is known to split homolytically<sup>8,9</sup>, since iminoxy radicals equilibrate to cis-trans isomers.



The unexpected products (4) and (5) are thought to arise via the unstable N - aryl nitron which isomerises to the corresponding oxaziridine (9):



It is known<sup>10,11</sup> that amines are arylated by iodonium salts, an arylation that also could occur in haloamines which have «positive halogen». On the other hand, the homolytic fission<sup>12</sup> of N - X bond of haloamines as well as the homolytic splitting of C - X bond of iodonium salts give support to the last step of the mechanism suggested above.

Both N-chloramines and N-phenyl oxaziridines are not stable<sup>13,14</sup>, so that neither (9) nor  $Ph_2NCl$  could be prepared, in order to test the feasibility of their arylation by iodonium salts.

The trapping of the expected nitrones was also attempted by addition of alkenes or alkynes. Though such cycloadditions<sup>15</sup> occur between 85 - 100°C, when such experiments were performed at room temperature, the alkenes/alkynes remained unaltered and the reactions proceeded as before, while at higher temperatures polymerization occurred.

Concerning the formation of azoxycompounds, they must be obtained by oxidation of (9) with atmospheric air.

## Experimental

I.r. spectra are recorded with a Perkin - Elmer 297 spectrometer (nujol mulls or neats). Mass spectra are obtained from a Hitachi - Perkin Elmer RMU - 6L (single focusing) spectrometer at 70 eV. <sup>1</sup>H n.m.r. (60 MHz or 80 MHz, Me<sub>4</sub>Si internal standard) are recorded on a Varian A - 60A spectrometer (in two cases on a Varian CFT - 20 NMR spectrometer).

Iodonium salts are prepared by one of the known methods<sup>16</sup>.

The sodium salts of oximes are prepared from the corresponding oximes and an ethanolic solution of sodium ethoxide.

*General procedure for the reactions between oximates and iodonium salts.*

In a two necked flask, provided with a reflux condenser and a calcium chloride drying tube at the top, 5 ml of absolute EtOH and 200 mg (8.7 mmol) of sodium are added. The oxime is then added from a dropping funnel as an ethanolic solution and in a equivalent quantity with sodium. Equivalent amount of the suitable iodonium salt is then added gradually with simultaneous stirring. A change in the color of the mixture and a small increase in temperature is observed after a while. The reaction is considered finished after about 24 hours. The mixture is filtered, concentrated and chromatographed on a column (silica gel, hexane, hexane - chloroform 50:50) for the isolation of products.

Most of the ethers (3a - h) as well as (6) and (7) are new compounds: (3a) yield 57% b.p. 84 - 85 °C/10 mmHg, Lit.<sup>17</sup> 84 - 85 °C/10 mmHg. (3b) yield 41% b.p. 90 - 91 °C/10 mmHg, i.r.  $\nu_{C=N}$  1600  $\text{cm}^{-1}$ . n.m.r.  $\delta$  ( $\text{CCl}_4$ ) 6.93 - 7.08 (5 H, m), 2.00 - 2.50 (2 H, m), 1.90 (3 H, s), 1.00 - 4.42 (3 H, m). m/z 163 (14), 105 (35), 94 (64), 77 (68), 70 (32), 65 (100). (Found: C, 73.10; H, 8.10; N, 8.61.  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$  requires C, 73.62; H, 7.97; N, 8.59. (3c) yield 86%. i.r.  $\nu_{\text{CH}}$  3020, 3000, 2900  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=N}$  1600  $\text{cm}^{-1}$ . n.m.r.  $\delta$  ( $\text{CCl}_4$ ) 7.08 (5H, m), 1.96 (3H, s), 1.17 (9H, s). m/z 192 (12), 191 (74), 94 (94), 65 (74), 57 (100). (Found: C, 75.41; H, 8.72; N, 7.03.  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$  requires C, 75.39; H, 8.90; N, 7.33).

(3d) yield 40%. b.p. 94 - 96 °C/3 mmHg, lit.<sup>17</sup> 95 - 96 °C/3 mmHg.

(3e) yield 42%. m.p. 85 - 86 °C. i.r.  $\nu_{\text{CH}}$  3040  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=H}$  1600  $\text{cm}^{-1}$ . n.m.r.  $\delta$  ( $\text{CCl}_4$ ) 7.35 (15H, m), 3.82 (2H, s), 3.54 (2H, s). m/z 301 (4), 208 (15), 182 (70), 117 (100), 90 (42), 65 (85). (Found: C, 83.68; H, 6.36; N, 4.51.  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{NO}$  requires C, 83.68; H, 6.36; N, 4.65).

(3f) yield 35%, m.p. 50 - 51 °C. i.r.  $\nu_{\text{CH}}$  3030  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=H}$  1600  $\text{cm}^{-1}$ . n.m.r.  $\delta$  ( $\text{CCl}_4$ ) 8.22 (1H, s), 7.10 - 7.70 (9H, m). m/z 231 (11), 229 (16), 139 (30), 137 (69), 94 (100). (Found: C, 67.12; H, 4.35; N, 6.14.  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{ClNO}$  requires C, 67.38; H, 4.32; N, 6.05).

(3g) yield 79%. b.p. 84 - 85°C/6 mmHg, lit<sup>17</sup> 84 - 85°C/6 mmHg.

(3h) yield 56%. i.r.  $\nu_{C=N}$  1600  $\text{cm}^{-1}$ . n.m.r.  $\delta$  ( $\text{CCl}_4$ ) 7.30 (5H, m), 0.50 - 1.25, 1.42 - 2.42 (10H, m). m/z 177 (100). (Found: C, 74.25; H, 8.48; N, 7.92.  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$  requires C, 74.58; H, 8.47; N, 7.90).

(6) yield 51%. m.p. 30°C. i.r.  $\nu_{\text{OH}}$  3120  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=N}$  1595  $\text{cm}^{-1}$ . n.m.r.  $\delta$  ( $\text{CCl}_4 + \text{DMSO}-d_6$ ) 11.60 (1H, s), 7.20 (5H, m), 2.20 (3H, s), 2.30 (3H, s). m/z 192 (13), 141 (21), 94 (50), 65 (100), 58 (100). (Found: C, 62.32; H, 6.32; N, 13.99.  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  requires C, 62.50; H, 6.25; N, 14.58). (7) yield 45%. m.p. 120°C. i.r.  $\nu_{\text{CH}}$  3030  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu_{C=H}$  1590  $\text{cm}^{-1}$ . n.m.r.  $\delta$  ( $\text{CCl}_4$ ) 7.00 - 7.30 (10H, m), 2.34 (6H, s). m/z 268 (1), 175 (0.5), 94 (22), 93 (27), 65 (100). (Found: C, 71.64; H, 6.24; N, 10.23.  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  requires C, 71.64; H, 5.97; N, 10.45).

Triarylamines (4) are known compounds as well as azoxycompounds (5):

- (4<sub>1</sub>) yield 8% m.p. 127 - 129°C.
  - (4<sub>2</sub>) yield 4% m.p. 116°C, lit.<sup>18</sup> 117°C.
  - (4<sub>3</sub>) yield 5% m.p. 147°C, lit.<sup>19</sup> 147°C.
  - (5<sub>1</sub>) yield 15% m.p. 36°C, (trans).
  - (5<sub>2</sub>) yield 10% m.p. 70°C, lit.<sup>20</sup> 69 - 70°C.
  - (5<sub>3</sub>) yield 7% m.p. 156°C, lit.<sup>21</sup> 158 - 159°C.
- 

### Summary

Arylation of aliphatic oximate anions with iodonium salts leads mainly to aryl oxime ethers. Triaryl amines and/or azoxycompounds are also obtained, probably instead of the expected N-aryl nitrones.  $\alpha$ -Dioximes give mixtures of mono and diaryl oxime ethers, while  $\beta$ -dioximes give predominantly triaryl amines. In some cases C-arylation of oximate anions may also occur but attempts to isolate these compounds were unsuccessful.

**Key words:** Oximate anions, Aryliodonium salts.

### Περίληψη

*Αρυλίωση ανιόντων οξιμών με ιωδωνιακά άλατα.*

Η αρυλίωση των ανιόντων αλειφατικών οξιμών με ιωδωνιακά άλατα οδηγεί στο σχηματισμό αρυλαιθέρων των οξιμών, ενώ αντί των αναμενομένων ασταθών N-αρυλο-νιτρονών εμφανίζονται τριαρυλαμίνες και αζοξυ-ενώσεις. Οι  $\alpha$ -διοξίμες δίνουν μίγματα μόνο- και δι-αρυλαιθέρων, ενώ οι  $\beta$ -διοξίμες δίνουν κυρίως τριαρυλαμίνες.

Το πράσινο χρώμα που εμφανίζεται στο μίγμα των αντιδράσεων, χαρακτηριστικό των νιτροξοπαραγώγων, υποδηλώνει ότι C-αρυλίωση λαμβάνει χώρα σε μικρό βαθμό. Ωστόσο τέτοιες ενώσεις δεν απομονώθηκαν.

---

### References

1. P.A.S. Smith, J.E. Robertson: *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1197 (1962).
2. E.J. Grubbs, R.J. Milligan, M.H. Goobrow: *J. Org. Chem.*, **36**, 13 (1971).
3. O. Exnet: *Collection Czech. Chem. Com.*, **16**, 258 (1951).
4. F.H. Banfield, J. Kenyon, (*Quarterly reviews*, 1965, Vol. XIX, No 4, by G.R. Delpierre, M. Lamchen).
5. R. Bonnett, R.F.C. Brown, V.M. Clark, I.O. Sutherland, A. Todd: *J. Chem. Soc.*, 2094 (1959).
6. J. Thessing, H. Mayer: *Liebigs Ann. Chem.*, **46**, 609 (1957).
7. a) W.D. Phillips: *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **70**, 817 (1958).  
b) G.J. Karabatsos, R.A. Taller, F.M. Vome: *H. J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2327 (1963).  
c) E. Lusting: *J. Phys. Chem.*, **65**, 491 (1961).
8. S. Spyroudis: Thesis, Thessaloniki 1981, 28.
9. S. Spyroudis: Thesis, Thessaloniki 1981, 50.
10. A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova, T.P. Tolstaya: *Tetrahedron I*, 145, (1957).

11. L.G. Makarova: *Izv. Akad. Nauk. USSR, Otdel. Khim. Nauk.* 741 (1951), C.A. **46**, 7532 (1952).
12. M.E. Wolff: *Chem. Revs.*, **63**, 55 (1963).
13. G.H. Coleman: *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 3001 (1933).
14. W.E. Backmann, M.P. Cava, A.S. Dreiding: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 5554, (1954).
15. H.E. De la Mare, G.M. Coppinger: *J. Org. Chem.* **28**, 1068 (1963).
16. F.M. Beringer, R.A. Falk: *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2997 (1959).
17. T. Sheradsky: *Tetrahedron Lett.* **43**, 5225 (1966).
18. Handbook of Chemistry and Physics, 59<sup>th</sup> edition (1978 - 1979), p.c. - 110.
19. F. Ritschl: *Spectrochim. Acta*, Part A, **23**, 655 (1967).
20. J. D'Ans, A. Kneip: *Chem. Ber.*, **48**, 1145 (1915).
21. *The Aldrich Library of N.M.R. Spectra*, Vol. X, p. 143.

---

## NOTE

---

*Chimika Chronika, New Series, 16, 227-232 (1987)*

### ISOLIERUNG, CHARAKTERISIERUNG UND NACHWEIS VON $\sigma$ -KOMPLEXEN BEI DER CHLORIERUNG VON 1,3,5-TRIPYRROLIDINO- UND 1,3,5-TRIDIMETHYLAMINOBENZOL

G. PILIDIS

*Laboratorium für Organische Chemie, Universität Ioannina, Ioannina, Griechenland*

(Received December 6, 1985)

#### Einleitung

Die Stabilisierung der bei der elektrophilen aromatischen Substitution entstehenden  $\sigma$ -Komplexe ist durch sterische und elektronische Faktoren zu beeinflussen.<sup>1</sup>  $\text{NR}_2$ -Substituenten stabilisieren besonders stark kationische Zwischenstufen.<sup>2</sup> Wenn diese Substituenten zusätzlich noch planar gebaut sind (wie bei der Pyrrolidinogruppe der Fall ist), so ist die Wechselwirkung des freien Elektronenpaars am Stickstoff mit der positiven Ladung im Aromatenkern optimal und die kationische Zwischenstufe kann abgefangen werden. So gelang die Isolierung der  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufen bei der Protonierung, Alkylierung und Bromierung von 1,3,5-Tripyrrolidinobenzol.<sup>3</sup> Ist die Planarität im  $\text{NR}_2$ -Substituent nicht erfüllt (wie z.B. bei der N,N-Dimethylaminogruppe), so ist zu erwarten, daß die Isolierung der  $\sigma$ -Komplex-Zwischenstufe schwieriger wird.

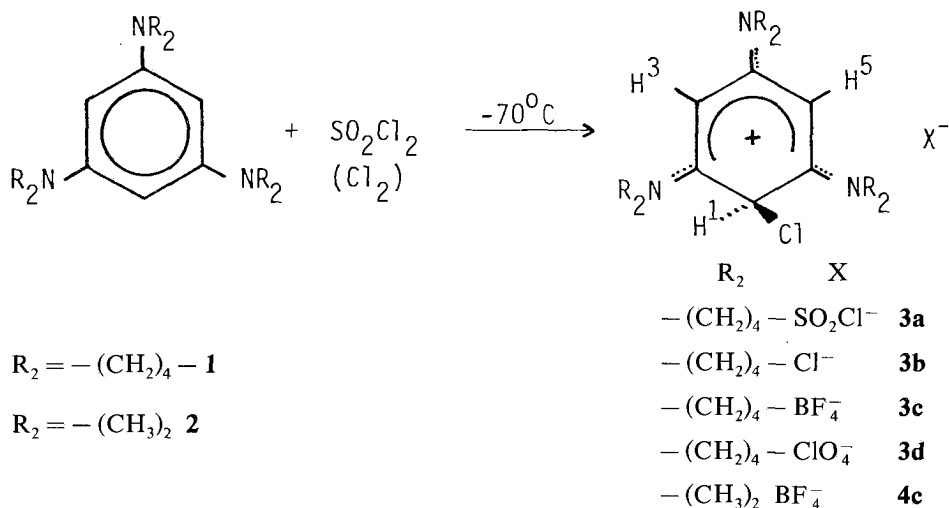
In dieser Arbeit wird der Versuch unternommen,  $\sigma$ -Komplezzwischenstufen bei der Chlorierung von 1,3,5-Tripyrrolidino- und 1,3,5-Tridimethylaminobenzol zu isolieren und spektroskopisch nachzuweisen. Die Deprotonierung der  $\sigma$ -Komplexe mit Natriummethanolat in einer Weiterreaktion soll als chemischer Nachweis dieser Zwischenstufe dienen.

#### Diskussion

1,3,5-Tripyrrolidinobenzol und 1,3,5-Tridimethylaminobenzol wurden aus Phloroglucin und vierfachem Überschuß an Amin im Autoclav bei 200°C in 90% iger bzw 65% iger Ausbeute erhalten.<sup>3</sup>

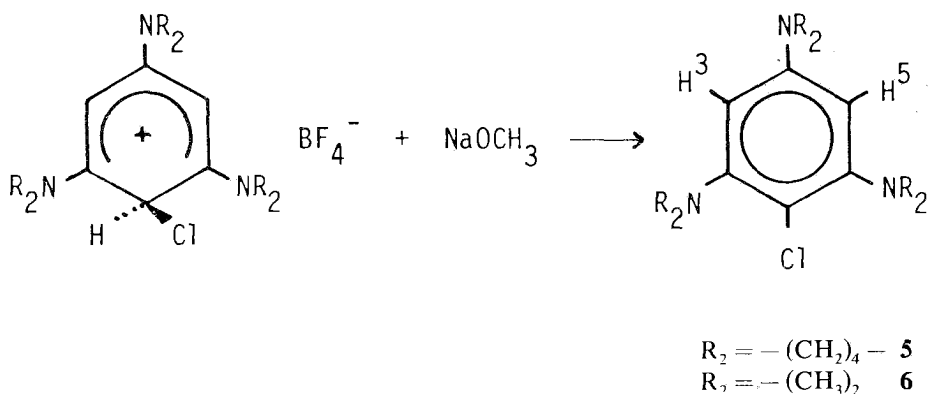
Beim Zutropfen einer Lösung des Chlorierungsmittels (Chlor oder Sulfurylchlorid) in eine wasserfreie Chloroformlösung des Tris-(dialkyl)-aminobenzols bei -70°C entstehen rote Lösungen, aus denen im Fall des 1,3,5-Tripyrrolidinobenzols durch Zugabe von wasserfreiem Diethylether der  $\sigma$ -Komplex als rotes Pulver ausfällt, während die gleiche Aufarbeitung beim 1,3,5-Tridimethylaminobenzol ein amorphes, zähes, öliges Produkt liefert.



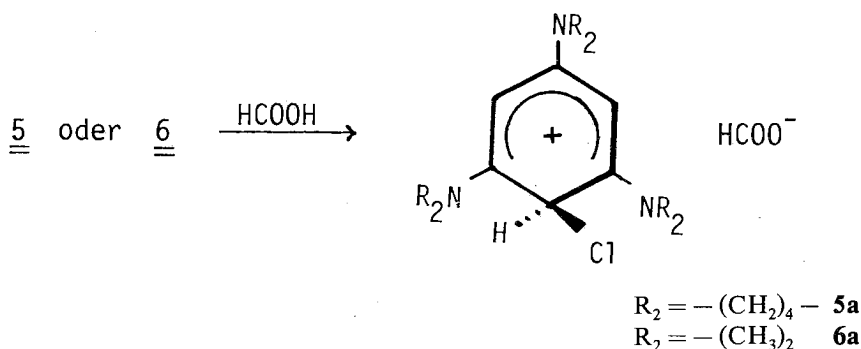


Durch Anionenaustausch mit  $\text{AgBF}_4$  oder  $\text{AgClO}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  bei Raumtemperatur ist aus **3a** bzw **3b** das stabilere und analysenreine Tetrafluorborat **3c** und das Perchlorat **3d** zugänglich. Ähnlich läßt sich **4c** beim Zutropfen von  $\text{AgBF}_4$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  zu der roten Lösung des  $\sigma$ -Komplexes von 1,3,5-Tridimethylaminobenzol mit Sulfurylchlorid analysenrein erhalten.

Aus **3b** und **4c** erhält man durch Deprotonierung mit Natriummethanolat bei  $-70^\circ\text{C}$  die Halogenaromate **5** und **6** als gelbes bzw oranges Pulver in guter Ausbeute.



Versetzt man in einem typischen NMR-Experiment eine chloroformische Lösung der Halogenaromaten **5** und **6** mit einigen Tropfen Ameisensäure, so kann die Bildung der  $\sigma$ -Komplexe **5a** und **6a** spektroskopisch beobachtet werden.



In den  $^1\text{H-NMR}$  Spektren der Verbindungen **3a** bis **3d** erscheinen die Kernprotonen als Singulets bei 5.3-6.13 ppm ( $\text{H}^1$ ) und 4.79-5.83 ppm ( $\text{H}^{3,5}$ ). Der Wert für die chemische Verschiebung des  $\text{H}^1$ -Protons wird von der Größe des entsprechenden Anions im  $\sigma$ -Komplex beeinflusst; wie erwartet, erscheint die Absorption des  $\text{H}^1$ -Protons bei zunehmender Größe des Anions tieffeldverschoben, während die Änderung der chemischen Verschiebung der  $\text{H}^{3,5}$ -Protonen bei Anionen verschiedener Größe geringfügig ist. In Tabelle I sind die  $^1\text{H-NMR}$  Daten der Chlor  $\sigma$ -Komplexe **3** und **4** und der Chloraromaten **5** und **6** zusammengefaßt.

TAB. I:  $^1\text{H-NMR}^{[a]}$  Daten von **3** (mit verschiedenen Anionen) **4**, **5** und **6**.

| Verbindung | $\text{H}^1$ | $\text{H}^{3,5}$ | $\text{N-CH}_2$     | $\text{C-CH}_2$ |
|------------|--------------|------------------|---------------------|-----------------|
| 3a         | 5.90         | 4.3              | 3.68                | 2.09            |
| 3b         | 6.13         | 4.79             | 3.65                | 2.03            |
| 3c         | 5.81         | 4.77             | 3.61                | 2.04            |
| 3d         | 5.43         | 4.83             | 3.66                | 2.07            |
| 4c         | 5.51         | 5.03             | 3.26 <sup>[b]</sup> | —               |
| 5          | —            | 5.90             | 3.40                | 1.98            |
| 6          | —            | 6.19             | 2.80 <sup>[b]</sup> | —               |

[a]  $\delta$ -werte (ppm) in  $\text{CDCl}_3$  bezogen auf TMS als internen Standard

[b] Absorptionen für die  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ -Gruppe.

Sämtliche Versuche den  $\sigma$ -Komplex bei der Chlorierung von 1,3,5-Tripiperidinobenzol oder 1,3,5-Trimorpholinobenzol zu isolieren oder spektroskopisch nachzuweisen bzw aus der Lösung mit Natriummethanolat 1-Chlor-2,4,6-tripiperidinobenzol oder die entsprechende Trimorpholinverbindung zu erhalten schlugen fehl. Ob für dieses Verhalten sterische oder elektronische Effekte ausschlaggebend sind wird noch untersucht.

### Experimenteller Teil

Die  $^1\text{H-NMR}$  Spektren wurden mit dem Gerät A 60 der Firma Varian, die IR-Spektren mit dem Gerät 221 der Firma Perkin-Elmer und die UV-Spektren mit dem Gerät Cary 14 MP 50 aufgenommen.

### Darstellung der $\sigma$ -Komplexe **3a**, **3b**, **3c** und **3d**

Eine Lösung von 10 mmol  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  in 15 ml wasserfreiem Chloroform bzw 4.5 ml einer 15% igen chloroformischen Chlorklösung<sup>4</sup> wird zu 10 mmol Tripyrrolidinobenzol in 15 ml wasserfreiem Chloroform zugetropft. Die Lösung färbt sich rot. Durch Zugabe von wasserfreiem Diethylether fällt ein rotes Pulver, das unter Stickstoffatmosphäre abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet wird. Nach dem Umkristallisieren aus wasserfreiem Acetonitril verbleiben bei **3a** 1.7 g (40.4%), und bei **3b** 2.3 g (64.6%).

<sup>1</sup>H-NMR Daten: siehe Tabelle 1

Analytische Daten für **3b**

Schmp.: 90-92°C

IR (KBr): 1620, 1535, 1430  $\text{cm}^{-1}$

UV  $\lambda_{\text{max}}$  in nm ( $\epsilon$ ) in  $\text{CHCl}_3$ : 250 (13200), 348 (13850), 466 (6100).

Für  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{Cl}_2$  Ber. C 60.7 H 7.64 N 11.79 Cl 19.90

Gef. C 59.94 H 7.45 N 12.34 Cl 18.92

Da die Analysenwerte nicht zufriedenstellend waren, ist der Anionenaustausch mit  $\text{AgBF}_4$  vorgenommen.

Eine Lösung von 0.7 g (3.6 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 8.5 ml wasserfreiem Acetonitril wird unter Rühren bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.2 g (3.36 mmol) **3b** in 15 ml wasserfreiem Chloroform zugetropft. Während des Zutropfens fällt  $\text{AgCl}$  aus. Nach 30 Min. Rühren bei Raumtemperatur wird der feste Niederschlag abgesaugt, das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt, in wenig wasserfreiem Chloroform aufgenommen und mit Diethylether in der Kälte versetzt. Das ausgefallene tiefrote Pulver wird unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.10 g (80.3%)

Analytische Daten für **3c**

Schmp.: 131°-133°C

<sup>1</sup>H-NMR Daten: siehe Tabelle 1.

IR (KBr): 1620, 1545, 1440  $\text{cm}^{-1}$

UV  $\lambda_{\text{max}}$  in nm ( $\epsilon$ ) in  $\text{CHCl}_3$ : 250 (17200), 347 (17500), 464 (7900)

Für  $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{ClBF}_4$  Ber. C 53.02 H 6.68 N 10.31 Cl 8.70

Gef. C 52.94 H 6.72 N 10.21 Cl 8.88

Analog verläuft der Anionenaustausch mit  $\text{AgClO}_4$  zum  $\sigma$ -Komplex **3d**.

### Darstellung des $\sigma$ -Komplexes **4c**

Zu einer Lösung von 1.035 g (5.0 mmol) Tridimethylaminobenzol in 10 ml wasserfreiem Chloroform wird bei  $-70^\circ\text{C}$  langsam eine Lösung von ca 0.355 g (5.0 mmol)  $\text{Cl}_2$  in 2.5 ml wasserfreiem Chloroform zugetropft. Nach 30 Min. Rühren bei dieser Temperatur läßt man eine Lösung von 0.97 g (5.0 mmol)  $\text{AgBF}_4$  in 12 ml wasserfreiem Acetonitril langsam zu. Das ausgefallene  $\text{AgCl}$  wird abgesaugt, das Filtrat eingengt, in wenig Chloroform aufgenommen, von eventuellen Rückständen abgesaugt und mit wasserfreiem Diethylether gefällt. Das rote Pulver wird im Hochvakuum getrocknet. Ausb. 1.34 g (81.7%)

Schmp.: 115-117°C

<sup>1</sup>H-NMR Daten: siehe Tabelle 1

IR (KBr): 1620, 1552, 1435 cm<sup>-1</sup>

UV λ<sub>max</sub> in nm (ε) in CHCl<sub>3</sub>: 247 (12620), 343 (9500), 460 (3850)

Für C<sub>12</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>ClBF<sub>4</sub> Ber. C 43.72 H 6.42 N 12.75 Cl 10.76

Gef. C 43.19 H 6.47 N 12.97 Cl 10.81

#### Darstellung des Halogenaromaten 5

Zu einer Lösung von 1.78 g (5.0 mmol) **3b** in 8 ml wasserfreiem Methanol (von eventuellen Rückständen sollte abfiltriert werden) tropft man bei -70°C eine Lösung von 0.3 g (13.0 mmol) Natrium in 8 ml wasserfreiem Methanol zu. Die Reaktionsmischung färbt sich rotbraun und nach kurzer Zeit bildet sich ein gelber Niederschlag, der mittels einer Vakuumfritte abgesaugt wird. Nach Umkristallisation aus Petrolether 80/100 und Trocknung des gelben Pulvers im Hochvakuum erhält man 1.2 g (75.5%) **5**.

Schmp.: 110°C

<sup>1</sup>H-NMR Daten: siehe Tabelle 1

IR (KBr): 783 cm<sup>-1</sup> (C-Cl Schwingung)

UV λ<sub>max</sub> in nm (ε) in CHCl<sub>3</sub>: 267 (15950)

Für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>Cl Ber. C 67.59 H 8.20 N 13.13 Cl 11.08

Gef. C 67.74 H 8.18 N 13.16 Cl 11.96

#### Darstellung des Halogenaromaten 6

Zu einer Lösung von 1.65 g (5.0 mmol) **4c** in 8 ml wasserfreiem Methanol tropft man bei -70°C unter Rühren eine Lösung von 10.3 g (13.0 mmol) Natrium in 8 ml wasserfreiem Methanol zu. Die Reaktionsmischung färbt sich braun und nach kurzer Zeit bildet sich ein oranger Niederschlag. Man rührt noch eine halbe Stunde bei obiger Temperatur und saugt den Niederschlag mittels einer Vakuumfritte ab. Nach Umkristallisation aus Petrolether 80/100 erhält man farblose Kristalle, die unter Stickstoffatmosphäre mehrere Tage stabil sind. Ausb. 0.8 g (66.6%).

Schmp.: 120°C

<sup>1</sup>H-NMR Daten: siehe Tabelle 1

IR (KBr): 1588, 1558, 1440, 782 (C-Cl Schwingung) cm<sup>-1</sup>

UV λ<sub>max</sub> in nm (ε) in CHCl<sub>3</sub>: 275 (15850)

Für C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>N<sub>3</sub>Cl Ber. C 59.60 H 8.34 N 17.39 Cl 14.67

Gef. C 59.54 H 8.36 N 17.46 Cl 14.48

---

#### Zusammenfassung

Bei der Chlorierung der aromatischen Titelverbindungen mit Chlor oder Sulfurylchlorid konnten die entsprechenden σ-Komplexe isoliert und spektroskopisch nachgewiesen werden. Durch Deprotonierung dieser σ-Komplexe mit Natriummethanolat gelang die Darstellung der entsprechenden 1-Chlor-2,4,6-tris-(dialkylamino) benzole. Ein ähnliches Verhalten konnte beim 1,3,5-Tripiperidino und 1,3,5-Trimorpholinobenzol nicht beobachtet werden.

## Summary

### *Isolation, characterisation and evidence of $\sigma$ -complexes during the chlorination of 1,3,5-tripyrrolidino- and 1,3,5-tridimethylaminobenzene*

The  $\sigma$ -complexes that are formed during the chlorination of 1,3,5-tripyrrolidino- and 1,3,5-tridimethylaminobenzene with chlorine or sulphuryl chloride are isolated and studied spectroscopically. From these  $\sigma$ -complexes 1-chloro-2,4,6-tri-(dialkylamino) benzenes are synthesised with sodium methoxide in methanol. The same results are not observed during the chlorination of 1,3,5-tripiperidino- and 1,3,5-trimorpholinobenzene.

**Key Words:**  $\sigma$ -complexes, chlorination, 1,3,5-tripyrrolidinobenzene, 1,3,5-tridimethylaminobenzene.

## Περίληψη

### *Απομόνωση, χαρακτηρισμός και απόδειξη $\sigma$ -συμπλόκων κατά τη χλωρίωση των 1,3,5-τριπυρρολιδινο- και 1,3,5-τριδιμεθυλαμινοβενζολίου*

Τα  $\sigma$ -σύμπλοκα που σχηματίζονται κατά τη χλωρίωση του 1,3,5-τριπυρρολιδινοβενζολίου και του 1,3,5-τριδιμεθυλαμινοβενζολίου με χλώριο ή σουλφουρυλοχλωρίδιο απομονώθηκαν και αποδείχθηκαν φασματοσκοπικά. Από αυτά τα  $\sigma$ -σύμπλοκα παρασκευάστηκαν στη συνέχεια με επίδραση μεθοξειδίου του νατρίου σε μεθανόλη τα αντίστοιχα 1-χλωρο-2,4,6-τρι(διαλκυλοαμινο) βενζόλια. Τα ίδια αποτελέσματα δεν παρατηρήθηκαν κατά τη χλωρίωση του 1,3,5-τριπiperιδινοβενζολίου και του 1,3,5-τριμορφολινοβενζολίου.

---

## Literaturverzeichnis

1. H.J. Shine: Aromatic Rearrangements, Elsevier, New York p. 32.
2. R. Niess, K. Nagel, F. Effenberger, *Tetrahedron Lett.*, 1968, 4265.
3. F. Effenberger und R. Nies: *Angew. Chem.*, **79**, 1100 (1967).
4. Der Chlorgehalt kann quantitativ folgendermaßen bestimmt werden: 1 ml der Lösung wird mit wenig  $\text{NaHSO}_3$  versetzt und soviel 5% ige  $\text{AgNO}_3$  Lösung zugegeben bis kein Silberchloridniederschlag ausfällt. Der Rückstand wird mit etwas konz.  $\text{HNO}_3$  eine Stunde gerührt, um mitgefälltes  $\text{Ag}_2\text{S}$  in Lösung zu bringen, mit Wasser verdünnt, abgesaugt, mit kaltem Wasser nachgewaschen und zwei Stunden im Trockenschrank getrocknet.

## Author index (Volume 16) 1987

- Argyriadou N.** See Papageorgiou V.P., 99
- Bouranis D.L.** See Katsikopoulos P., 195
- Farantos S.C.**  
Potential Energy Surface: A fundamental concept for the study of chemical dynamics (*a review in Greek*) 107
- Foscolos G.B.**  
—, Fytas G., Kolocouris N.  
Synthesis of some aminolactones with structural analogy to the Bicutelline (*in French*) 55
- Fytas G.** See Foscolos G.B., 55
- Gallos J.**  
—, Varvoglis A.  
The reaction of [diacyloxyiodo] benzenes with triphenylphosphine (*in English*) 87
- Haristos D.A.**  
—, Tossidis I.A., Youri-Tsochatzi C.E., Tzavellas L.K.  
An IR spectroscopic study of halogens as substituents in aromatic system (*in English*) 215
- Hadzipanayioti D.** See Karaliota A., 157
- Ifanti-Papatrayianni N.** See Komaitis M.E., 47
- Ioannidou I.** See Papadaki A., 63  
—, See Kazanis M., 135
- Ioannou P.V.**  
Synthesis of enantiomeric saturated phosphatidic acids (*in English*) 91
- Jannakoudakis D.** See Papanastasiou G., 35
- Kamariotaki M.** See Karaliota A., 157
- Karagiannidis P.** See Papastefanou S., 23  
—, See Papastefanou S., 123
- Karaliota A.**  
—, Kamariotaki M., Hatzipanayioti D.  
Stereochemistry of eight-co-ordinate complexes (*in Greek*) 157
- Katsikopoulos P.**  
—, Tsanganos C., Bouranis D.L.  
Correlation coefficients for identification of unknown compounds, using computer mass spectra files (*in English*) 195
- Kazanis M.**  
—, Ioannidou I., Lambrou D.  
Alkyl mercaptoalkyl amides of phenoxyacetic acid 5 (*in French*) 135
- Kolocouris N.** See Foscolos G.B., 55
- Komaitis M.E.**  
—, Ifanti-Papatrayianni N., Passaloglou-Emmanouilidou S.  
Total glycoalkaloid content of five varieties of potatoes. Effect of temperature, light and time of storage (*in English*) 47
- Lalia-Kantouri M.**  
Thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA) (*a review in Greek*) 3
- Lambrou D.** See Kazanis M., 135
- Manoussakis G.E.** See Papastefanou S., 23  
—, See Papastefanou S., 123
- Mantaka-Marketou A.** See Nikokavouras J., 207
- Medved A.**  
A modified classification of the elements. I. Can potassium be inserted as a transition element? Polarographic behavior of potassium as evidence (*in German*) 183
- Mellidis A.S.** See Papageorgiou V.P., 99
- Nikokavouras J.**  
—, Varveri F., Vassilopoulos G. and Mantaka-Marketou A.  
Chemiluminescence in model membrane structures. Chemiluminescence of lucigenin in the presence of progesterone in lamellar and vesicular aggregates (*in English*) 207
- Ouzounis K.**  
Crystal and molecular structure of trimethylammoniumborane hydrochloride salt (*in German*) 69
- Papadaki A.**  
—, Papaioannou G., Siatra Th., Ioannidou I.  
Synthesis of new benzoic esters of N-substituted 3-phenyl-4-amino-2-methyl-2-butanols (*in French*) 63
- Papadopoulou M.**  
Arylation of oximate anions with arylodinium salts (*in English*) 221
- Papageorgiou V.P.**  
—, Mellidis A.S., Argyriadou N.  
Naphthalene derivatives formed during the vapour distillation of the plant *Sideritis raeseri* (*in Greek*) 99
- Papaioannou G.** See Papadaki A., 63
- Papanastasiou G.**  
—, Stalidis G., Jannakoudakis D.  
Comparative study of the dissociation of several aliphatic dicarboxylic and the corresponding monocarboxylic acids in water-methanol solvent systems (*in French*) 35  
—, Papoutsis A.  
On the viscosimetric and dielectric properties of ethanol-dioxane mixtures (*in French*) 173
- Papastefanou S.**  
—, Karagiannidis P., Manoussakis G.E.  
Synthesis and study of new dithiocarbamate complexes of oxo-molybdenum-(V) and -(VI) (*in English*) 23  
New dithiocarbamate complexes of molybdenum-(II), -(III), -(IV) and -(V) (*in English*) 123
- Papoutsis A.** See Papanastasiou G., 173
- Passaloglou-Emmanouilidou S.** See Komaitis M.E., 47
- Patermarakis G.S.**  
Catalytic properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> electrolytically prepared (*in English*) 141

**Pilidis G.**

Isolation, characterisation and evidence of  $\sigma$ -complexes during the chlorination of 1,3,5-tripyrrolidino- and 1,3,5-trimethylaminobenzene (*in German*) 227

**Sdoukos A.Th.** See Vaimakis T., 77

**Siatra Th.** See Papadaki A., 63

**Stalidis G.** See Papanastasiou G., 35

**Tossidis I.A.** See Haristos D.A., 215

**Tsanganos C.** See Katsikopoulos P., 195

**Tzavellas L.K.** See Haristos D.A., 215

**Vaimakis T.**

—, Sdoukos A.

Acid-thermal treatment of the Drimona - Epirus phosphorite (*in Greek*) 77

**Varveri F.** See Nikokavouras J., 207

**Vassilopoulos G.** See Nikokavouras J., 207

**Varvoglis A.** See Gallos J., 87

**Youri-Tsochatzi C.E.** See Haristos D.A., 215

## Keyword index (Volume 16) 1987

**Acids**

—, Glutaric, adipic, pimelic, azelaic, 35

—, Butyric, valeric, caproic, caprylic, 35

—, Formic, 141

S-alkyl cysteamines and homocysteamines, 135

5-(Aminomethyl)- and 5-(Dialkylaminomethyl)-3-phenyldihydrofuran-2(3H) ones, 55

**Analysis**

—, Differential thermal, 3

—, Thermogravimetric, 3, 23, 123

—, X-ray, 69

Aryliodonium salts, 227

Benzoic esters, 63

2-Butanoles, 63

Carbocyclic acid anhydrides, 87

**Chemiluminescence**

—, in model membrane structures, 207

—, of lucigenin in progesterone, 207

Chlorination, 227

**Complexes**

—, Dithiocarbamate, of oxomolybdenum (V) and (VI), 23

—, Dithiocarbamate of molybdenum (II), (III), (IV) and (V), 123

—, Dodecahedral, 157

—, Eight-coordinate, 157

—, Molecular orbital of, 157

—,  $\sigma$ -, 227

—, Square antiprismatic, 157

**Constants**

—, Dissociation, 35

—, Ionisation, 35

—, Dielectric, 173

Correlation coefficient, 195

**Decomposition**

—, Catalytic, 141

Densities, 173

**Effects**

—, Medium, 35

—, Substituent, 35

Electrolytic aluminium oxides, 141

Essential oils, 195

Glycoalkaloid, 47

Halogens compounds, 215

**Interactions**

—, Molecular, 173

Kalium as transition element, 183

**Mass spectra**

—, Identification with, 195

—, File, 195

**Method**

—, Many body, 107

Methylated sugars, 195

**Mixtures**

—, Methanol-water, 35

—, Ethanol-dioxane, 173

Naphthalene derivatives, 99

Oximate anions, 221

Phenoxyacetamides, 135

3-phenyl-2-methyl-4-aminosubstituted, 63

3-sn- and 1-sn-phosphatidic acids, 91

Phosphorites, 77

Phosphorylation, 91

Polarography, 183

**Potential**

—, Energy surface, 107

—, Functions, 107

Refractive indexes, 173

Sideritis raeseri, 99

**Spectroscopy**

—, IR, UV, visible, NMR, 23

—, IR, UV, visible, 123

—, IR, 215

**Storage**

—, Potatoes, 47

**Susceptibility**

—, Magnetic, 23, 123

**Treatment**

—, Acid thermal, 77

1,3,5-tridimethylaminobenzene, 227

Triethylphosphite, 87

Trifluoroacetic anhydride, 87

Trimethylammoniumborane hydrochloride salt, 69

1,3,5-tripyrrolidinobenzene, 227

Viscosities, 173