

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum
Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica

František Grambal; Jiří Mollin; Miloslav Hejsek

Вклад в полярнографическое изучение гидрокситиомочевии

Acta Universitatis Palackianae Olomucensis. Facultas Rerum Naturalium. Mathematica-Physica-Chemica, Vol.
8 (1967), No. 1, 127--132

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/119874>

Terms of use:

© Palacký University Olomouc, Faculty of Science, 1967

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

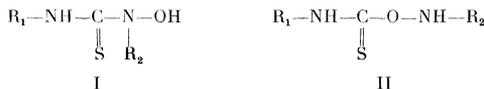
*Katedra organické, analytické a fyzikální chemie přírodovědecké fakulty
 Vedoucí katedry: prof. RNDr. Eduard Růžička, kandidát věd*

Вклад в полярографическое изучение гидрокситиомочевин

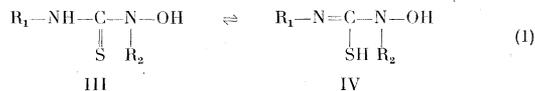
Ф. Грамбал, И. Моллин, М. Гейсек

(Поступило в редакцию 1. 7. 1966 г.)

В сравнении с остальными производными гидроксилamina, были гидрокситиомочевины до сих пор изучены очень мало. Только в последнее время была дискутирована возможность их изомерии с точки зрения возможного присоединения изотиоцианата на этом азота или кислорода молекулы гидроксилamina с образованием изомерных веществ I и II. Было выяснено, что в лабораторных условиях возникает исключительно

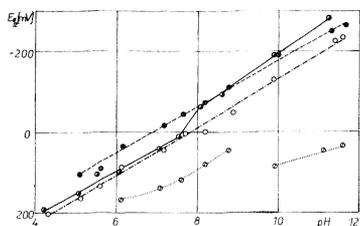


изомер I. Также была дискутирована возможность его таутомерии по уравнению (1) на основе спектроскопических методов, где однозначно доказан таутомер III, пока что форму IV этими методами не удалось подтвердить.¹

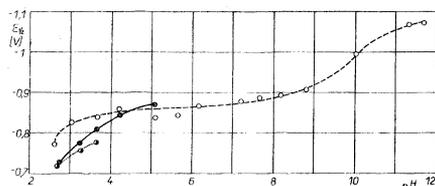


Наконец было выяснено², что гидрокситиомочевины в растворах не устойчивы и что вероятным продуктом их разложения соответствующие тиомочевины.

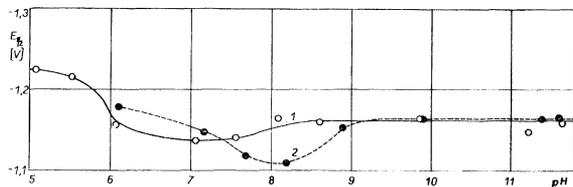
Задачей предложенной работы получить информации об этой группе веществ с полярографической точки зрения, которые бы позволили идентифицировать тиогруппу этих веществ и так рядом с титриметрическими методами, которыми можно обнаруживать —ОН группу³, создать предположения для дальнейших кинетических изучений разложения гидрокситиомочевин.



Кар. 1. Найденные полуволновые потенциалы анодического окисления изучаемых веществ в 50 % этиловом спирте в буфере Бриттон—Робинсон.
 ○ 1-фенил-3-п-бромфенилгидроксиимочевина.
 ● 1,3-дифенилгидроксиимочевина.
 ●● 1-нафтил-3-фенилгидроксиимочевина.
 ○● 1-бензил-3-фенилгидроксиимочевина.



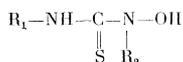
Кар. 2. Полуволновой потенциал катодической восстановительной волны в 50 % этиловом спирте и буфере Бриттон—Робинсон.
 ○ 1-нафтил-3-фенилгидроксиимочевина.
 ● 1,3-дифенилгидроксиимочевина.
 ○● 1-фенил-3-п-бромфенилгидроксиимочевина.



Кар. 3. Полуволновой потенциал катодической волны 1 1,3-дифенилгидроксиимочевина, 2 1-фенил-3-п-бромфенилгидроксиимочевина в зависимости от pH. Растворитель 50 % этиловый спирт, буфер Бриттон—Робинсон.

Экспериментальная часть

Были подготовлены 0,001 м растворы гидрокситиомочевин в этиловом спирте и полярографированы в сосуде Калоусека при использовании полярографа Гейровского ЛП 55 с ртутевым капельным электродом, с временем капли $\tau = 3$ сек. Для полярографической записи были смешаны 2 мл раствора с 2 мл Бриттон—Робинсон буфера. Данные рН были измерены после полярографической записи рН — метром Бекман модель Г. Полярографическому изучению были подвержены вещества подготовленные в связи с нашей предыдущей работой² общей формулы



$R_1 = C_6H_5$	$R_2 = C_6H_5$	1,3-дифенилгидрокситиомочевина
	$n-C_6H_4Br$	1-фенил-3-п-бромфенилгидрокситиомочевина
$C_6H_5-CH_2-C_6H_5$	C_6H_5	1-бензил-3-фенилгидрокситиомочевина
$\beta-C_{10}H_7$	C_6H_5	1- β -нафтил-3-фенилгидрокситиомочевина

Для проверки характера анодических волн была сделана попытка окисления 1,3-дифенилгидрокситиомочевин феррицианидом калия аналогически как окисление о-этилэстера N-фенилтиокарбамоиловой кислоты³. Эта попытка была неудачна, так как в течении окисления вещества дошло к деградации. Этот факт можно объяснить ранние дискутированной малой устойчивостью гидрокситиомочевин².

Результаты

1. Анодическая поляризация. Все изученные вещества представляют в анодической области одноэлектронные волны, хорошо развитые в слабо кислых, нейтральных и всех щелочных областях. Полувольтный потенциал этих волн зависит от рН. С возрастающим рН полувольтный потенциал движется к более отрицательным данным. Высота волны в целом диапазоне постоянная. В щелочной области выше рН 10 эти волны разветвляются в две отделенные волны, сумма которых равняется высоте волны в нейтральной области. Полувольтные потенциалы этих волн при рН = 7 и изменение полувольтных потенциалов показывает таблица I. Так как волны 1-бензил-3-фенилгидрокситиомочевин не передвигаются линейно с рН, как видно из картины 1, где эти сдвиги графически изображены, не дается в таблице I изменение $AE_{1/2_{\text{ан}}}$ для этого вещества.

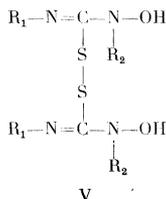
2. Катодическая поляризация. В этой области дает 1,3-дифенил-гидрокситиомочевина и 1-фенил-3-п-бромфенилгидрокситиомочевина волну диффузии, зависимость линейно от концентрации деполаризатора и от квадратного корня из высоты резервуара, независимую от концентрации буфера. Эта волна одноэлектронная и падает с возрастающим рН в форме кривой диссоциации. Так как не была найдена щелочная константа диссоциации этих веществ, возникновение этой волны обусловлено вероятно рекомбинацией. Эта волна со временем падает, что связано с устойчивостью ве-

щества, объясненную уже раньше титрацией². 1-β-нафтил-3-фенилгидроксиитомочевина дает одноэлектронную волну во всей области pH. Зависимость полуволновых потенциалов от pH дает кар. 2. В случае 1-бензил-3-фенилгидроксиитомочевины не была эта волна найдена.

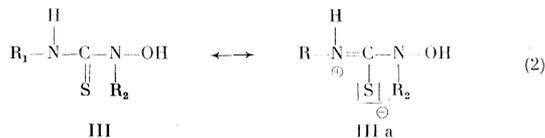
У более отрицательных потенциалов предоставляют 1,3-дифенилгидроксиитомочевина и 1-фенил-п-бромфенилгидроксиитомочевина волны зависимость линейно от концентрации депольризатора в изучаемой области (0—10⁻³ М), но нелинейно зависимость от высоты резервуара и от его квадратного корня. Своей формой и качествами отвечают эти волны каталитическому характеру. Зависимость полуволновых потенциалов от pH дает кар. 3. Волны со временем возрастают и поэтому вероятно, что они не обусловлены первоначальным веществом, а продуктами разложения. В течении изучения 1-бензил-3-фенилгидроксиитомочевины и 1-β-нафтил-3-фенилгидроксиитомочевины были эти волны очень нечеткие, местами перекрыты максимумами.

Обсуждение результатов

Одноэлектронное анодическое окисление изучаемых веществ позволяет с большой вероятностью предполагать, что продуктом первичной электронной реакции дисульфид V, который из-за своей неустойчивости неизолируется.



Очень трудно доказать, возникает ли этот продукт из таутомера III или IV. Предположение, что вещество V возникает из таутомера IV приводит к очень быстрому образованию таутоммерного равновесия в смысле уравнения (1), которое является пока спекулятивным. Предположение, что V возникает окислением III, можно было бы объяснить остаточным отрицательным зарядом на сере, возникшим мезомерией по уравнению (2), где действительное состояние молекулы было бы в содестве со спектральными измерениями¹ гораздо ближе формуле III.



Катодические восстановительные волны, наблюдаемые у 1,3-фенилгидрокси тиомочевина, 1-фенил-3-п-бромфенилгидрокси тиомочевина и 1- β -нафтилгидрокси тиомочевина могут быть приписаны либо восстановлению N-OH группы, либо восстановлению двойной связи C=S.

Обсуждение этих результатов будет можно провести только в том случае, удастся ли синтезировать вещества достаточно устойчивые, что по существующим до сих пор результатам пока не гарантировано.

Таблица

Анодические волны изучаемых веществ

Название	$E_{1/2}$ pH = 7	$\Delta E_{1/2}$ pH
1,3-дифенилгидрокси тиомочевина	+0,04 -0,13*	-0,055 -0,071*
1-фенил-3-бромфенилгидрокси тиомочевина	+0,05	-0,062
1- β -нафтил-3-фенилгидрокси тиомочевина	-0,01	-0,060
1-бензил-3-фенилгидрокси тиомочевина	+0,14	

* Данные измеренные при pH = 9.

Литература

- [1] Grambal F., Mollin J., Hejsek M.: Mh. Chem. В печати.
- [2] Mollin J., Grambal F., Hejsek M.: Mh. Chem. В печати.
- [3] Fromm E.: Ber. 42, 1945 (1909).
- [4] Kofod H.: Acta Chem. Scand. 9, 455 (1955).
- [5] Грамбал Ф., Моллин И.: Пока не печатанные результаты.

Shrnutí

Пříspěvek k polarografickému studiu hydroxythiomocovin

F. GRAMBAL, J. MOLLIN, M. HEJSEK

Byly studovány anodické a katodické vlny některých hydroxythiomocovin. V anodické oblasti byla nalezena jednoelektronová oxidace, v katodické oblasti byly pozorovány u některých látek redukční vlny. U negativnějších potenciálů poskytují tyto látky katalytické proudy. Preparativní ověření diskutovaných oxidoredukčních dějů nebylo provedeno pro malou stabilitu látek.

Zusammenfassung

Beitrag zum polarographischen Studium von Hydroxythioharstoffen

F. GRAMBAL, J. MOLLIN, M. HEJSEK

Es wurden die anodischen als auch kathodischen Stufen einiger Hydroxythioharstoffe untersucht. In anodischem Bereich wurde eine einelektronige Oxydationswelle, in kathodischem Bereich wurden bei einigen Stoffen die Reduktionswellen beobachtet. Bei negativeren Potentialen gewähren diese Stoffe die katalytischen Ströme. Eine präparative Beglaubigung der Oxydo-reduktionserscheinungen wurde nicht wegen der ungenügenden Stabilität der Stoffe nicht durchgeführt.