

OLDÓSZER HATÁSÁNAK VIZSGÁLATA SCHIFF-BÁZISOK ELNYELÉSI SZÍNKÉPÉRE

Írták: HÍRES JÓZSEF és NAGY PÁL

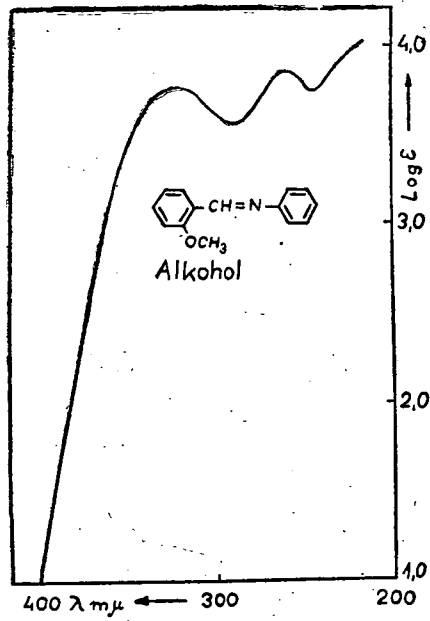
Az aromás Schiff-bázisok vizsgálatánál már régebben észrevették, hogy azoknak a molekuláknak elektrongerjesztési elnyelési színeképében, amelyek az aldehidgyűrűn orto-helyzetben OH-gyököt tartalmaznak, etanolos közegben egy sávval több jelenik meg, mint a többi származékoknál [1, 2]. Ez az elnyelési sáv 400—450 $m\mu$ között lép fel és a többi sávhoz viszonyítva intenzitása alacsony. Tsuhida és Tsumaki [2] ezt a hosszuhullámú elnyelési sávot az orto-helyzetű OH-gyök hidrogénje és a $—CH=N—$ azometin kettőskötés nitrogénje között kialakult intramolekuláris hidrogénhid-kötéshez rendelték. Kiss, Bácskai és Varga az elősáv felléptét azoknak a Schiff-bázis származékoknak a színeképében is megfigyelték, amelyek az aldehidgyűrűn para-helyzetben tartalmazzák az OH-gyököt. Mivel ebben az esetben intramolekuláris hidkötés képződésre nincs meg a lehetőség, kinoidális és benzoidális mezomer rendszer kialakulásához és annak gerjesztéséhez rendelték a sáv megjelenését.

Több olyan Schiff-bázis elnyelési színeképét vizsgáltuk meg etanolban, valamint különböző oldószerben, melyek az aldehidgyűrűn orto-helyzetben hidroxil-gyököt tartalmaznak. Vizsgálataink szerint a 400—450 $m\mu$ közötti illusztris sáv csak nagyobb dielektromos állandójú közegben lép fel; kis dielektromos állandójú oldószerben (hexán, heptán, ciklohexán) nem észlelhető. Ugyancsak nem észlelhető a sáv, ha a hidroxil-gyököt éteresítjük.

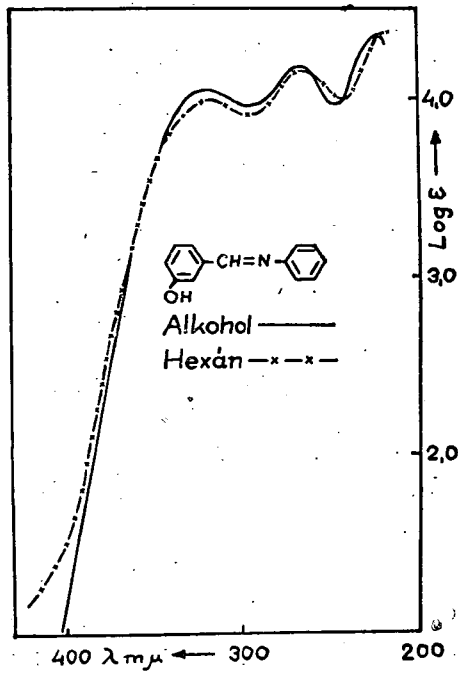
Kísérleti eredmények

Az elnyelési színeképeket metanolban, etanolban, propanolban, butanolban, dioxánban, etiléterben és különböző etanolkoncentrációjú benzín-etanol oldószerkeverékben határoztuk meg. Az elnyelési színeképek azt mutatják, hogy azoknál a Schiff-bázisoknál, amelyek az aldehidgyűrűn orto-helyzetben OH-gyököt tartalmaznak, etanolos, metanolos, propanolos, butanolos, valamint dioxános közegben általában négy elnyelési sáv jelenik meg (3., 4., 5., 6. ábra). A 2-oxi-benzál-i. propilaminnál pedig öt sáv mérhető ki (6. ábra). A hosszú hullámok felől számított negyedik sávot minden

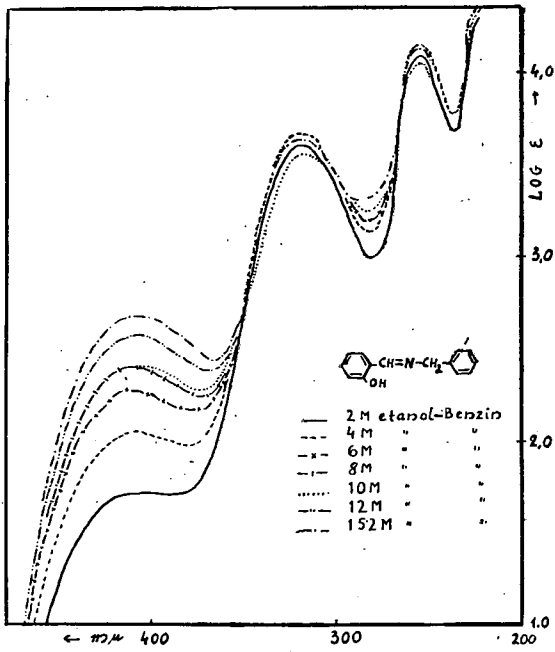
1. ábra



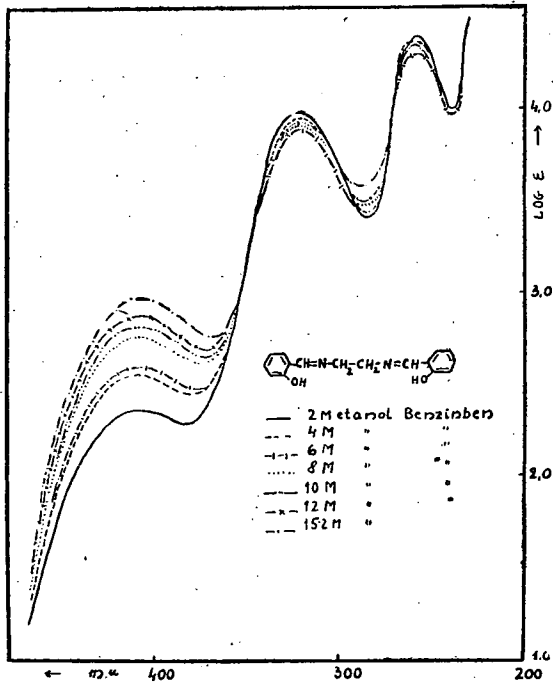
2. ábra



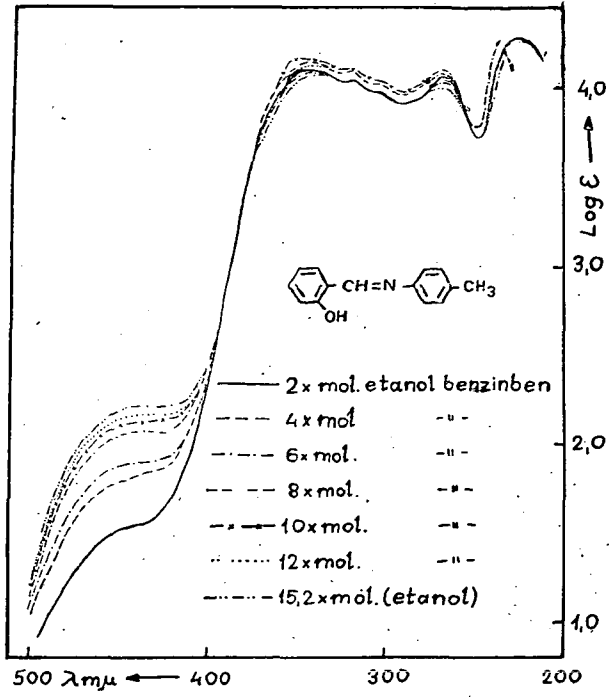
3. ábra



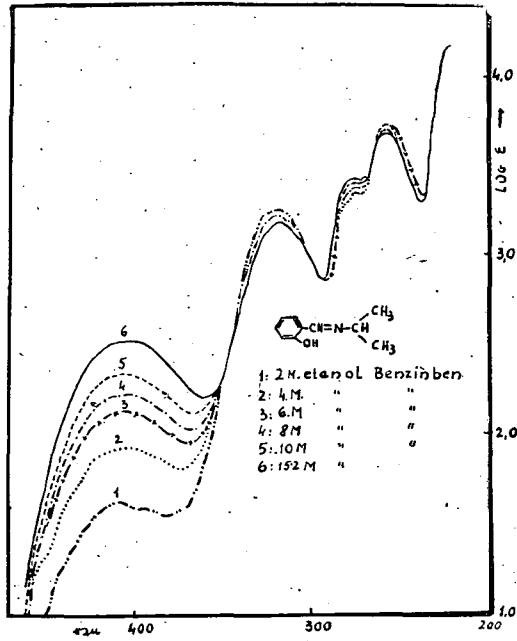
4. ábra



5. ábra



6. ábra



esetben nem tudtuk kimérni, mivel az 200 $m\mu$ körül vagy az alatt lép fel. Megállapítható, hogy a 2-metoxi-benzálanilin és 3-oxi-benzálanilin elnyelési színeke alkoholos közegben csak három sávot tartalmaz (1., 2. ábra). Benzines közegben a 2-oxi-származékok elnyelési színekében nem jelenik meg az a sáv, mely alkoholokban 400—450 $m\mu$ között észlelhető (8., 9. ábra). A 2-metoxi-benzálanilin és 3-oxi-benzálanilin elnyelési színeke etanolos és hexámos közegben nem mutat nagy különbséget.

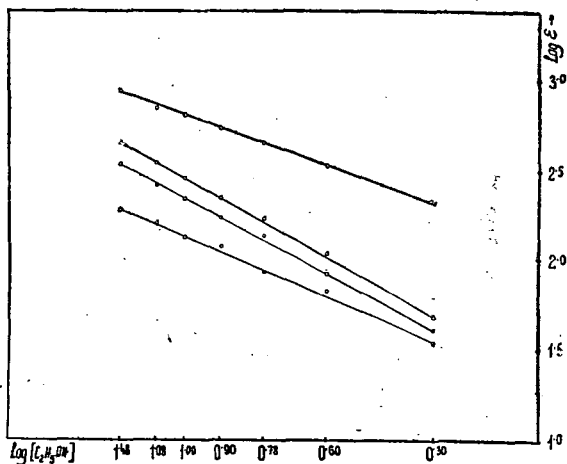
Abból a kísérleti tényből, hogy a 2-oxi-származékok elnyelési színekében alkoholos közegben jelenik meg a 400—450 $m\mu$ közötti sáv, arra lehet következtetni, hogy ennek a feloldott Schiff-bázis molekulái és az oldószerként alkalmazott etanol molekulái között kialakult kölcsönhatás az oka. Ez a megállapítás vonatkozik a metanolos, própanolos és butanolos közegre is. Ezt a feltevést alátámasztja az a megfigyelés, hogy a különböző etanol-koncentrációjú etanol—benzin oldószerkeverékben meghatározott elnyelési színekekben a 400—450 $m\mu$ közötti sáv intenzitása emelkedik az etanol-koncentráció növelésével.

A jelen esetben tehát az oldószerhatás olyan speciális esetével állunk szemben, mikor az elég nagy dielektromos állandójú etanol hatására egy sáv jelenik meg, amelynek apoláris oldószerben (benzin) az intenzitása nulla. Baba, Nagakura, McConnel, Hirt és Halverson [3, 4, 5, 6, 7] vizsgálatai szerint az olyan molekulák, amelyek magános elektronnal rendelkező, relatíve elektronegatív atomot tartalmaznak és a poláris oldószer molekulái között (metanol, etanol stb.) egy hidrogénhidkötésű komplex keletkezhet. McConnel azokat az aránylag alacsony intenzitású elnyelési sávokat, amelyek a poláris oldószerben a hexánban meghatározott helyzetükhöz képest a nagyobb frekvenciák felé tolódnak el, kék-eltolódási (blue-schift) sávoknak nevezi. A tapasztalat szerint ezek a sávok C=O, N=N, C=S és más, ehhez hasonló csoportokat tartalmazó molekuláknál lépnek fel, eredetüket pedig $n-\pi^*$ singlet-singlet átmenetekhez rendelik. Egy planáris, konjugált molekulában az $n-\pi^*$ átmenet a molekula síkjára szimmetrikus n -elektronnak a molekula antiszimmetrikus π^* molekulapályájára történő gerjesztésnek felel meg. Ha a hexánban vagy benzinben meghatározott helyzetükhöz képest a sávok etanolos (metanolos, própanolos stb.) közegben a hosszabb hullámhosszak felé tolódnak el, akkor a sávokat vörös-eltolódási (red-schift) sávoknak nevezik és a jelenséget a $\pi-\pi^*$ elektronátmenetekhez rendelik [7, 8]. A vizsgálatok szerint a hidrogénhid kialakításában a kék-eltolódásnál a feloldott molekula a hidrogénakceptor, míg a vörös eltolódásnál a feloldott molekula hidrogéndonor.

Az általunk vizsgált 2-oxi-Schiff-bázisszármazékok elnyelési színekei alapján feltehető, hogy az előbbivel analóg jelenség áll fenn. A különböző etanolkoncentrációjú benzin—etanol oldószerkeverékben meghatározott elnyelési színekek többé-kevésbé állandó metszésponttal rendelkeznek, ugyanakkor a sávintenzitás arányosan változik az etanol koncentrációjával, amire már egy előbbi dolgozatunkban is rámutattunk [9]. Az állandó metszéspont arra utal, hogy egyensúlyi rendszer jön létre a feloldott molekula és az oldószer molekulái között kialakult asszociátum, valamint az oldatban levő, de nem asszociált Schiff-bázis molekulák-között. Az 1. sz. táblázatban

1. sz. tábla

| Vegyület | | etanol konc. benzin.etanol oldószerkelegben | | | | | | | |
|---|-------------|---|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | | 2 m | 4 m | 6 m | 8 m | 10 m | 12 m | 15,2 m | |
| <chem>Oc1ccc(cc1)/C=N/CC2=CC=CC=C2</chem> | 410 m μ | log ϵ | 1,70 | 2,05 | 2,24 | 2,36 | 2,47 | 2,56 | 2,67 |
| | | ϵ | 50,6 | 110,7 | 171,8 | 229,1 | 295,2 | 363,1 | 467,8 |
| <chem>Oc1ccc(cc1)/C=N/C(C)N/C(=O)c2ccc(O)cc2</chem> | 408 m μ | log ϵ | 2,34 | 2,54 | 2,66 | 2,75 | 2,82 | 2,86 | 2,96 |
| | | ϵ | 221,3 | 351,6 | 457,1 | 566,2 | 654,6 | 729,5 | 924,7 |
| <chem>Cc1ccc(cc1)/C=N/C(O)c2ccc(O)cc2</chem> | 436 m μ | log ϵ | 1,56 | 1,84 | 1,95 | 2,09 | 2,14 | 2,22 | 2,32 |
| | | ϵ | 36,3 | 69,3 | 89,5 | 121,6 | 140,3 | 1,68 | 198,6 |
| <chem>Cc1ccc(O)cc1/C=N/C(C)C</chem> | 404 m μ | log ϵ | 1,63 | 1,94 | 2,15 | 2,25 | 2,36 | 2,43 | 2,55 |
| | | ϵ | 42,8 | 87,1 | 141,3 | 176,2 | 228,2 | 269,2 | 353,2 |



7. ábra

a jellegzetes elősáv intenzitásértékei vannak feltüntetve a különböző etanolkoncentrációjú benzín—etanol oldószerkeletben.

Ha moláris extinkciós koefficiens logaritmusát az etanolkoncentráció logaritmusának függvényeként ábrázoljuk, akkor lineáris összefüggést kapunk (7. ábra).

Az előbbiekből alapján megállapítható, hogy a következő összefüggés érvényes:

$$\log \varepsilon = \log a + n \log [C_2H_5OH] \quad 1)$$

$$\varepsilon = a [C_2H_5OH]^n \quad 2)$$

Az egyenletben a és n a feloldott anyagtól és az oldószerrel függő állandók, amelyek kiszámíthatók. Mivel a színek meghatározásánál egy-egy vegyület esetében bemért mennyiség mindig ugyanaz volt, az 1. és 2. számú összefüggés a Freundlich-féle izotermával mutat hasonlóságot. Ebből arra lehet következtetni, hogy a feloldott anyag és az oldószer között egy olyan hidrogénhidkötésű asszociátum jön létre, melyben az etanol molekulák száma a hexan—etanol oldószerkelet etanolkoncentrációjától függően változik, maga a rendszer pedig egyensúlyi állapottal jellemezhető.

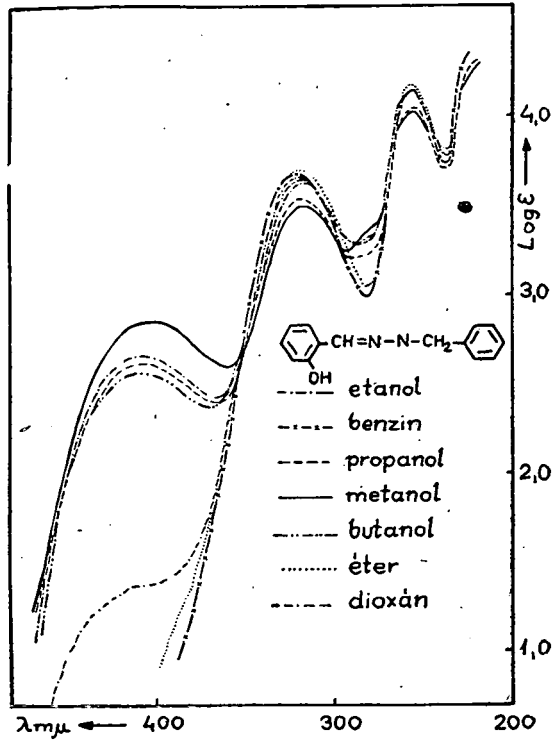
Az előbbi oldószerkeleten kívül színekvizsgálatokat végeztünk metanolban, propanolban, butanolban, dioxánban és etiléterben. A színek azt bizonyítják, hogy a közeg dielektromos állandójának változása erős hatást gyakorol a 400—450 $m\mu$ közötti sáv intenzitására (8., 9. ábra). A sáv intenzitásértéke relatíve legnagyobb metanolban — megfelelően a legnagyobb dielektromos állandójú közegnek — az oldószer dielektromos állandójának csökkenésével fokozatosan csökken a sáv intenzitása is. Az N, N'-bis (szalicilidén) etiléndiamin és az N-szalicilidénbenzylamin elősávjának intenzitásváltozását a 2. sz. táblázat tünteti fel.

2. sz. táblázat.

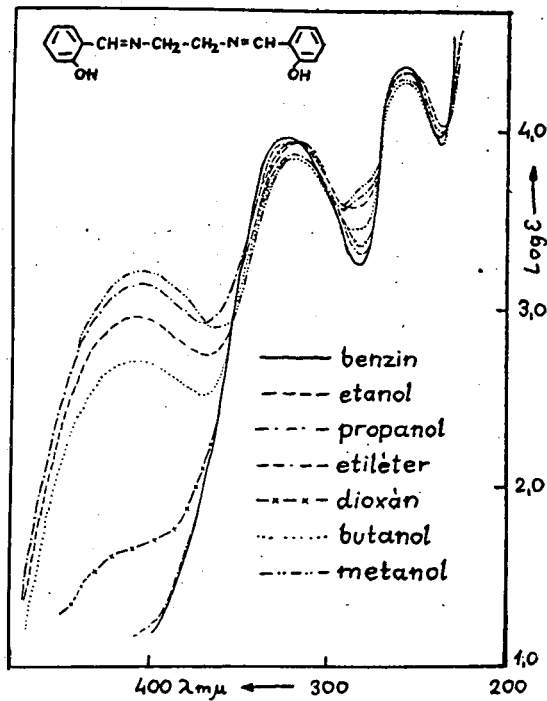
| | oldószer | D | $\log \varepsilon$ 410 $m\mu$ 1. sz. vegy. | $\log \varepsilon$ 408 $m\mu$ 2. sz. vegy. |
|---|----------|------|---|---|
| 1 | metanol | 31,2 | 2,86 | 3,21 |
| 2 | etanol | 25,8 | 2,67 | 2,96 |
| 3 | propanol | 22,2 | 2,63 | 2,92 |
| 4 | butanol | 19,2 | 2,58 | 2,72 |
| 5 | dioxán | 3,0 | 1,37 | 1,67 |
| 6 | etiléter | 4,4 | — | — |
| 7 | benzín | 2,0 | — | — |

A táblázat adataiból megállapítható, hogy az extinkció logaritmusai közel lineárisan változnak az oldószer dielektromos állandójával.

8. ábra



9. ábra



- [1] Kiss, A., Bácskai, G., Varga, E.: Acta Chem. et Phys. Szeged 1, 155, 1943.
- [2] Tsuchida, R., Tsumaki, T.: Bull. Soc. Japan, 13, 537, 1938.
- [3] Baba, H., Nagakura, S.: J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Sect. 72, 3, 1951.
- [4] Nagakura, S., Baba, H.: J. Am. Chem. Soc. 74, 5693, 1952.
- [5] Baba, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, 31, 169, 1958.
- [6] Halverson, F., R. C. Hirt, R. C.: J. Chem. Phys., 19, 711, 1951.
- [7] McConnel, H.: J. Chem. Phys., 20, 700, 1952.
- [8] Brealey, G. J., Kasha, M.: J. Am. Chem. Soc., 77, 4462, 1955.
- [9] Hires, J.: Acta Phys. et Chem. Szeged, Tom. IV, 120, 1958.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРА НА СПЕКТР ПОГЛОЩЕНИЯ БАЗ ШИФФА

И. Хиреш и П. Надь

Авторы определили спектр поглощения баз Шиффа в различных растворителях (метанол, этанол, пропанол, бутанол, простой эфир, диоксан). В спектре поглощения исследованных соединений при употреблении в качестве растворяющего средства метанола, этанола, пропанола, бутанола и диоксана между 400—450 микронами появляется абсорбционная полоса. Авторы определили и интенсивность этой абсорбционной полосы в растворительной смеси эталона с бензином при различных концентрациях эталона. Измерения показывают, что возникновение полосы является результатом межмолекулярной водородной мостиковой связи, образовавшейся между растворенной базой Шиффа и молекулами растворителя.

INVESTIGATIONS ON THE SOLVENT EFFECT OF SOME SCHIFF-BASES

J. HIRES and P. NAGY

The electronic absorption spectra of some Schiff-bases were determined in various solvents (methanol, ethanol, propanol, butanol, dioxane, ethylether and naphta). In the absorption spectra of these compounds in methanol, ethanol, propanol, butanol and in dioxane a long wave length absorption band appear between 400—450 m μ . The intensity of the long wave length absorption bands has been measured also in the mixture of ethanol-naphta. The measurements prove that the appearance of these bands is can be attributed to the effects of hydrogen bonding between the ethanol and the solved molecules.