

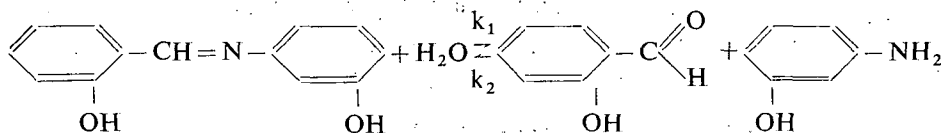
SCHIFF-BÁZISOK KINETIKAI VIZSGÁLATA, IV.:

2-oxibenzál-3'-oxianilin hidrolízise etanol-víz oldószerkelegben

Írta: NAGY PÁL

Előző közleményemben [1] a 2-oxibenzál-4'-oxianilin hidrolízisének vizsgálata alapján megállapítottam, hogy az anilinyűrűn para helyzetben levő hidroxil csoport jelentékenyen csökkenti a SCHIFF-bázis hidrolízis sebességét és a beálló egyensúly kevésbé tolódik a komponensek irányába, viszonyítva az anilin gyűrűn szubsztituálatlan 2-oxibenzálanilinhez.

Jelen dolgozatomban a 2-oxibenzálanilin olyan származékának vizsgálatáról számolok be, amely az anilin gyűrűn meta helyzetben tartalmaz hidroxil csoportot. A hidrolízis folyamata az alábbi bruttó egyenlettel írható le:

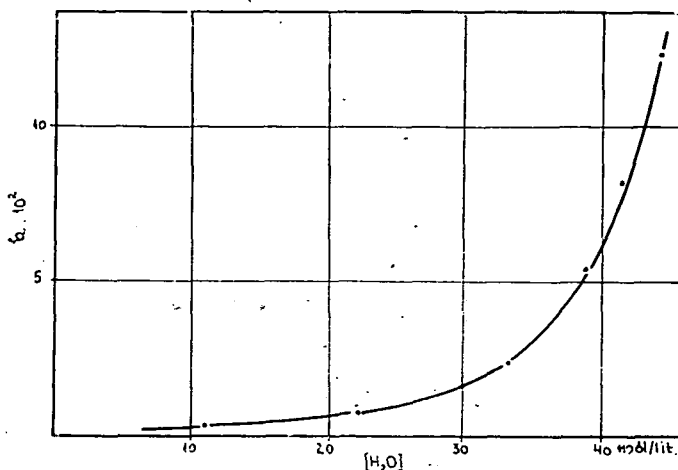


Hidrolizáló elegyként, különböző vízkoncentrációjú etanol-víz elegyet alkalmaztam, melyhez megközelítőleg azonos vezetőképességű ($\chi = 2,7 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) vizet használtam a különböző méréseknél. A SCHIFF-bázis kiindulási koncentrációja a hidrolizáló elegyben, 10^{-3} mól/lit. nagyságrendű volt. Miatán az alkalmazott módszernél a hidrolízis sebességét a körülmények (az oldószerkeleges szennyezése) lényegesen befolyásolhatják, minden mérésorozathoz ellenőrző mérést végeztem 2-oxibenzálanilinnel. Csupán így lehetséges az időben egymástól távolies méréseket összehasonlítani.

A folyamat követésére — úgy mint előző méréseimnél —, a bázis elnyelési színképében 400–500 $m\mu$ között fellépő elősáv intenzitásának mérését alkalmaztam. A 436 $m\mu$ -nál jelentkező elősáv-maximumot UVIFOT fotométerrel mértem, és a moláris extinkciós koefficiens — amely a hidrolizáló elegy vízkoncentrációjának függvénye — a nulla időre extrapolált értékből számítottam. A hidrolízis eredményeként keletkező aldehid és amin fényelnyelése a fenti hullámhossznál elhanyagolható. A sebességi állandót ez esetben is a

$$k = \frac{2,3 X_e}{t(2a - X_e)} \log \frac{aX_c + X(a - X_e)}{a(X_c - X)}$$

egyenlettel számoltam, miután a folyamat egyensúlyra vezet és a felsőnyíl irányában kinetikusan első-, az alsónyíl irányában pedig másodrendű folyamattal kell számolni.



1. ábra: 2-oxibenzál-3'-oxianilin hidrolízis sebességének függése a hidrolizáló elegy vízkoncentrációjától.

A különböző vízkoncentrációjú etanol-víz elegyekben meghatározott sebességi állandókat a vízkoncentráció függvényében az 1. táblázatban és az 1. ábrán tüntettem fel.

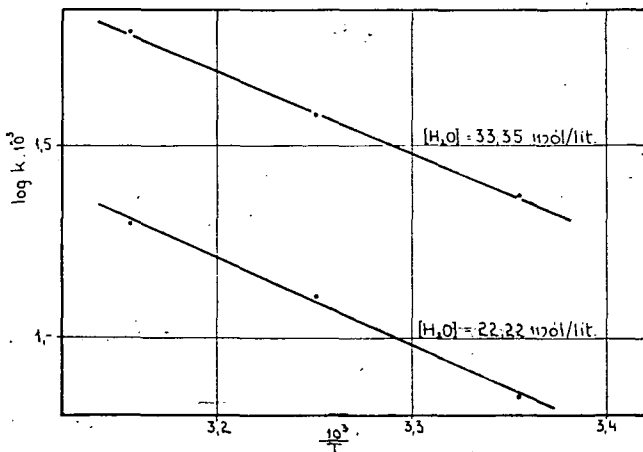
1. táblázat

$$t = 25 \text{ C}^\circ$$

[H ₂ O] (mól/lit.)	k (min. ⁻¹)
11,11	2,50 · 10 ⁻³
22,22	6,90 „
33,35	2,32 · 10 ⁻²
38,90	5,40 „
41,70	8,08 „
44,40	1,23 · 10 ⁻¹

Összehasonlítva ezen adatokat a 2-oxibenzál-anilinnre meghatározott értékekkel [2] megállapítható, hogy az analingyűrűn meta helyzetben levő hidroxil csoport némileg növeli a hidrolízis sebességét. 33,35 mól/lit vízkoncentrációjú elegyben közelítőleg azonos sebességgel hidrolizál a két vegyület, de ettől mind a több, mind a kevesebb vizet tartalmazó elegyekben a 2-oxibenzál-3'-oxianilin hidrolízis sebessége nagyobb. 11,11–41,70 mól/lit. vízkoncentrációjú elegyek-

ben a 2-oxibenzál-anilin átlagos hidrolízis sebességét 1-nek véve, a 2-oxibenzál-3'-oxianilin hidrolízis sebessége ugyanilyen körülmények között 1,18.



2. ábra: A hidrolízis sebességének változása a hőmérséklettel.

A hidrolízis sebességnek a hőmérséklettel való változását, melyre alkalmazható az ARRHENIUS-féle összefüggés, a 2. táblázatban és a 2. ábrán tüntettem fel.

2. táblázat

[H ₂ O] (mól/lit.)	hőmérséklet (C°)	k (min. ⁻¹)	E (kcal/mól)
22,22	25	6,90 · 10 ⁻³	10,20
	34,5	1,26 · 10 ⁻²	
	44	1,95 „	
33,35	25	2,32 · 10 ⁻²	9,60
	34,5	3,76 „	
	44	6,15 „	

A hidrolízis sebessége nagymértékben függ a hidrolizáló közeg pH-jától [3, 4, 5] s így különösen magasabb hőmérsékleten a vizsgálatához használt üvegedényből esetleg kioldott alkáli szennyeződés is lényegesen befolyásolhatja, lassíthatja a hidrolízis sebességét. Ez a hatás az edény hosszabb használata után minimálisra csökken. Valószínűleg ez a magyarázata, hogy az újabb méréseknél a 2-oxibenzál-anilinre mintegy kétfő és a 2-oxibenzál-4'-oxianilinre mintegy három kkal.-val nagyobb aktiválási energiát nyertem mólont, mint azt előző közleményeimben [1, 2] megadtam. Ezekhez a magasabb értékekhez viszonyítva a 2. táblázat adatait, megállapítható, hogy az anilin gyűrűn meta helyzetben levő hidroxil csoport mind a hidrolízis sebességét, mind az aktiválási energiát kis mértékben növeli. A 2. táblázat adataiból számított akciókonstans 10⁴ sec.⁻¹ nagyságrendű, igen alacsony.

A hidrolízis folyamata egyensúlyra vezet, melynek jellemzésére egyensúlyi állandó számítható:

$$K = \frac{X_e^2}{a - X_e}$$

ahol X_e a komponensek egyensúlyi koncentrációja. Az így számított egyensúlyi állandókat tüntettem fel a hidrolizáló elegy vízkoncentrációjának függvényében, a 3. táblázatban és a 3. ábrán.

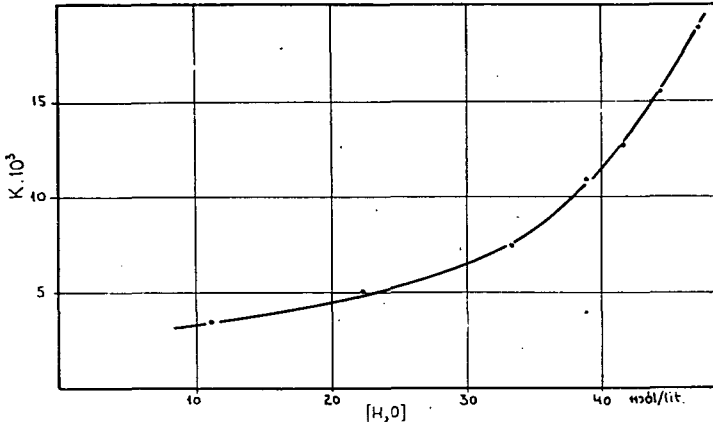
3. táblázat

t = 25 C°

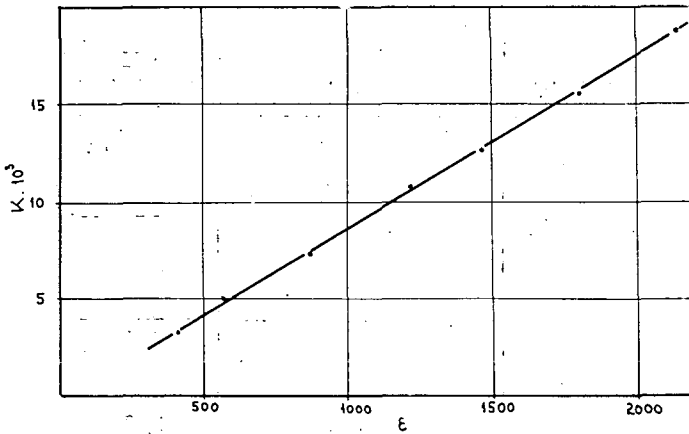
[H ₂ O] (mól/lit.)	a (mól/lit.)	K	K közép
11,11	2,6 · 10 ⁻³	3,20 · 10 ⁻³	3,20 · 10 ⁻³
22,22	2,6 · 10 ⁻³	5,06 · 10 ⁻³	5,00 · 10 ⁻³
	1,3 „	4,95 „	
27,28	2,6 · 10 ⁻³	5,62 · 10 ⁻³	5,62 · 10 ⁻³
33,35	5,2 · 10 ⁻³	7,44 · 10 ⁻³	7,35 · 10 ⁻³
	2,6 „	7,35 „	
	1,3 „	7,35 „	
	6,5 · 10 ⁻⁴	7,25 „	
38,90	2,6 · 10 ⁻³	1,11 · 10 ⁻²	1,08 · 10 ⁻²
	1,3 „	1,05 „	
41,16	2,6 · 10 ⁻³	1,26 · 10 ⁻²	1,26 · 10 ⁻²
44,40	2,6 · 10 ⁻³	1,51 · 10 ⁻²	1,55 · 10 ⁻²
	1,3 „	1,60 „	
47,30	2,6 · 10 ⁻³	1,88 · 10 ⁻²	1,88 · 10 ⁻²

Összehasonlítva a fenti egyensúlyi állandókat a 2-oxibenzál-anilinre meghatározott értékekkel, látható, hogy mintegy 50% vízkoncentrációig az egyensúlyi állandó értéke a két vegyületnél megközelítőleg azonos. A hidrolizáló elegy vízkoncentrációjának növelésével a 2-oxibenzál-3'-oxianilin egyensúlyi állandói azonban gyorsabban emelkednek. Így a 3. ábrán látható görbe menete a 2-oxibenzál-4'-oxianilin hasonló görbéjével azonos.

Érdekes, hogy az egyensúlyi állandókat az adott oldószerkeletben mért elősáv moláris extinkciós koefficiense függvényében ábrázolva lineáris összefüggés nyerhető (4. ábra). Lehetséges, hogy az oldószerhatás és a hidrolízis egyensúlyi állandója között szorosabb kapcsolat van. Ennek eldöntéséhez azonban további vizsgálatok szükségesek.



3. ábra: A folyamat egyensúlyi állandójának változása a hidrolizáló elegy vízkoncentrációjával.

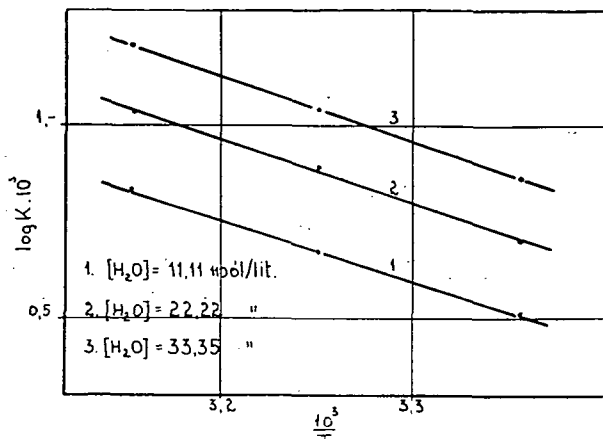


4. ábra: Az egyensúlyi állandó változása a megfelelő oldószerkeletben mért elősáv moláris extinkciós koefficiensének függvényében.

Irodalmi adatok szerint, nemcsak a SCHIFF-bázisok hidrolízise, hanem a folyamat végén beálló egyensúly helyzete is függ a hidrolizáló közeg kémhatásától. Savasabb közegben a hidrolízis egyensúlya erősebben tolódik a komponensek irányába [6]. Előzetes vizsgálataim az utóbbi megállapításnak némileg ellentmondanak. 2-oxibenzál-anilin és 2-oxibenzál-3'-oxianilin esetében a vizsgált 5–7 pH intervallumban az egyensúlyi állandó konstans, míg a sebességi

állandó egy nagyságrendet változik. Megjegyzendő, hogy a fenti pH-tartományban az elősáv intenzitás sem változott. E kérdéssel kapcsolatos vizsgálatok szélesebb pH-tartományban folyamatban vannak.

Az egyensúlyi állandó hőmérséklet-függését és a számított reakcióhőt a 4. táblázatban és az 5. ábrán tüntettem fel.



5. ábra: Az egyensúlyi állandó hőmérsékleti függése, 3 különböző vízkoncentrációjú etanol-víz elegyben.

4. táblázat

[H ₂ O] (mól/lit.)	hőmérséklet (C°)	K	Δ H (kcal/mól)
11,11	25	3,20 · 10 ⁻³	7,30
	34,5	4,68 „	
	44	6,74 „	
22,22	25	5,00 · 10 ⁻³	7,52
	34,5	7,75 „	
	44	1,08 · 10 ⁻²	
33,35	25	7,35 · 10 ⁻³	7,66
	34,5	1,09 · 10 ⁻²	
	44	1,61 „	7,50
		középtérték	

A reakcióhő mintegy 15 százalékkal magasabb a 2-oxibenzál-anilinre azonos körülmények között meghatározott értéknél és megközelítőleg azonos a 2-oxibenzál-4'-oxianilinnél tapasztalt reakcióhővel.

Összefoglalás

A 2-oxibenzál-3'-oxianilin hidrolíziséről — viszonyítva a 2-oxibenzál-anilinhez és a 2-oxibenzál-4'-oxianilinhez — a következők állapíthatók meg:

1. A 11,11–41,70 mól/lit. vízkoncentrációjú hidrolizáló elegyekben mért átlagos hidrolízis sebesség mintegy 20 százalékkal magasabb a 2-oxibenzál-anilinéhez viszonyítva.

2. A hidrolízis folyamatára meghatározott egyensúlyi állandók — a magas vízkoncentrációjú elegyeiktől eltekintve — megközelítőleg azonosak a 2-oxibenzál-anilinre meghatározott értékekkel.

3. Az egyensúlyi állandót — melynek változása a hidrolizáló elegy vízkoncentrációjával azonos mint a 2-oxibenzál-4'-oxianilinnél — az elősávnak az illető oldószerelegyben mért moláris extinkciós koefficiensével szemben ábrázolva, egyenes nyerhető.

4. A folyamat reakcióhője mintegy 15 százalékkal, az aktiválási energia pedig alig magasabb a 2-oxibenzál-anilin megfelelő adatához viszonyítva.

IRODALOM

- [1] NAGY, P.: Ped. Főisk. Évkönyv Szeged, 223, 1962.
- [2] NAGY, P.: Ped. Főisk. Évkönyv Szeged, 215, 1962.
- [3] WILLI, A. V., ROBERTSON, R. E.: Canad J. Chemistry 31, 361, 1953.
- [4] WILLI, A. V.: Helv. Chim. Acta 39, 1193, 1956.
- [5] KASTENINŠ, HOLLECK B., MELKONIAN, G. A.: Z. El. Chem. 60, 130, 1956.
- [6] KRESZE, G., BECKER, K. Z. Naturforsch 12, 45, 1957.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЗ- SCHIFF IV.: ГИДРОЛИЗ В РАСТВОРИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ ЭТАНОЛА С ВОДОЙ

П. Надь

Автор исследовал гидролиз 2-oxibenzás-3-oxianilin в смеси этанола-воды с различной концентрацией воды. Выводы, сравнивая гидролизом 2-oxibenzás-anilin следующие: 2-oxibenzás-4-oxianilin

Общая скорость гидролиза, вещенная гидролизующих смесях с концентрацией воды 11,11—41,70 мол./лит., с 20% выше, чем у 2-oxibenzás-anilin

Равновесные постоянные, определённые для процесса гидролиза — кроме смесей с высокой концентрацией воды — приблизительно равны величинам, определённым для

Изображая равновесное постоянное — изменение которого равно концентрации воды гидролизационной смеси, как у 2-oxibenzás-4-oxianilin — против моларного экстинционного коэффициента, измеренного в данной растворительной смеси, первичной полосы, появляющей в спектре абсорции база- Schiff получается прямое.

Температура реакции процесса с 15%, а активизационная энергия чуть выше, сравнивая соответствующими данными 2-oxibenzás-anilin

KINETISCHE UNTERSUCHUNG VON SCHIFF-BASEN IV.: HYDROLYSE DES 2-OXYBENZAL-3'-OXYANILINS IN EINEM AETHANOL- WASSER-GEMISCH

Von

P. NAGY

Verfasser hat die Hydrolyse des 2-Oxybenzal-3'-oxyanilins in Aethanol-Wassergemischen verschiedener Wasserkonzentration untersucht. Die Ergebnisse — im Verhältnis zur Hydrolyse des 2-Oxybenzalamins bzw. des 2-Oxybenzal-4'-oxyanilins — lassen sich folgendermassen kurz zusammenfassen:

Die in den hydrolisierenden Gemischen mit einer Wasserkonzentration von 11,11—41,70 mol/lit gemessene durchschnittliche Hydrolysierungsgeschwindigkeit übersteigt die des 2-Oxybenzalanilins um rund 20 Prozent.

Die für den Hydrolyseprozess bestimmten Gleichgewichtskonstanten sind — abgesehen von den Gemischen mit hoher Wasserkonzentration — annähernd identisch mit den für 2-Oxybenzalanilin berechneten Werten.

Die Gleichgewichtskonstante, deren Veränderung mit der Wasserkonzentration des Hydrolysiergemisches die gleiche ist wie im Falle des 2-Oxybenzal-4'-oxyanilins, ergibt — gegenüber dem molaren Extinktionskoeffizienten des betreffenden Lösungsmittelgemisches der im Absorptionsspektrum der Schiff-Base auftretenden Vorbaude dargestellt — eine Gerade.

Die Reaktionswärme des Gemisches ist etwa 15% höher, und die Aktivierungsgeschwindigkeit kaum höher als im Falle des 2-Oxybenzalanilins.