

SCHIFF-BÁZISOK KINETIKAI VIZSGÁLATA, VIII.

Oldószerhatás a Schiff-bázisok képződésénél

Írta: NAGY PÁL

Előző közleményeinkben ismertettük a SCHIFF-bázisok képződésénél tapasztalható szubsztituenshatás vizsgálatának eredményeit [1, 2]. Megállapítottuk, hogy az anilingyűrűn levő szubsztituensek, a feltételezett reakciómechanizmusnak megfelelően változtatják a képződési sebességet. A mérési adatokra érvényesnek bizonyult a HAMMETT-egyenlet, és a ρ érték függ az aldehid minőségétől, de azonos aldehid esetén független az oldószertől.

Az aldehidgyűrűn levő szubsztituensek hatása benzolos közegben szintén megfelel a reakciómechanizmusnak. Alkoholos közegben viszont olyan oldószerhatás lép fel, amely a szubsztituenshatás alaptendenciáját nagyrészt elfedi. Ezért tűztük ki célul az oldószerként alkalmazott közeg hatásának részletes vizsgálatát, melynek eredményéről az alábbiakban számolok be.

A vizsgált SCHIFF-bázisok többségének képződési sebessége — mint ahogy azt az előző közlemények, illetve az 1. táblázat tanúsítják — nagymértékben függ az alkalmazott oldószertől. Kivételt képeznek azok a vegyületek, amelyeknél az aldehidkomponens erősen elektronvonzó szubsztituenst tartalmaz.

A táblázat adataiból megállapítható, hogy a sebességi állandók változását nem lehet az oldószer dielektromos állandójának különbözőségével értelmezni. Feltűnő, hogy az alkoholokban meghatározott képződési sebesség, a többi oldószerben mérthez képest igen nagy. KRESZE és BECKER e tapasztalatot azzal magyarázza, hogy az alkoholok mint savkatalizátor szerepelnek a képződési reakcióban [3].

1. táblázat

$t = 25^\circ$

Vegyület	k (lit. mól. ⁻¹ min. ⁻¹)			
	metanolban	etanolban	acetonban	benzolban
2-oxi-benzál-anilin	$2,57 \cdot 10^{-1}$	$1,80 \cdot 10^{-1}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	$6,4 \cdot 10^{-1}$	$4,35 \cdot 10^{-1}$	$3,9 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$
2-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	1,46	1,02	$7,5 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$
4-metoxi-benzál-4'-metil-anilin		$2,5 \cdot 10^{-3}$		$1,4 \cdot 10^{-4}$
4-metil-benzál-4'-metil-anilin		$6,1 \cdot 10^{-3}$		$3,6 \cdot 10^{-4}$

E feltételezés helyességének ellenőrzése céljából megvizsgáltuk néhány benzál-anilin származék képződési sebességét különböző alkoholkoncentrációjú etanol-benzol, etanol-aceton és metanol-víz oldószerkeletben.

A reakció követése spektroszkópiai módszerrel — ha az lehetséges volt, a keletkező SCHIFF-bázisok elnyelési színekében található elősáv intenzitásának mérésével — történt. A számításoknál felhasznált moláris extinkciós koefficienseket, a reakcióközegnek megfelelő oldószerkeletben határoztuk meg, miután azok függnek az oldószer összetételétől.

A különböző oldószerkeletben mért sebességi állandókat — melyeket másodrendnek megfelelő egyenlettel számoltunk —, a 2., 3., 4. táblázatban gyűjtöttük össze.

2. táblázat

etanol-benzol-elegy

t = 25°

[etanol] móltört	k (lit. mól. ⁻¹ min. ⁻¹)				
	2-oxi-benzál-anilin	2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	2-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	4-metil-benzál-4'-metil-anilin	4-metoxi-benzál-4'-metil-anilin
0,000	3,0 · 10 ⁻⁴	7,40 · 10 ⁻⁴	1,60 · 10 ⁻³	3,60 · 10 ⁻⁴	1,40 · 10 ⁻⁴
0,147	1,20 · 10 ⁻²	2,90 · 10 ⁻²	7,50 · 10 ⁻²	4,50 · 10 ⁻⁴	2,00 · 10 ⁻⁴
0,278	2,30 · 10 ⁻²	5,60 · 10 ⁻²	1,50 · 10 ⁻¹	5,65 · 10 ⁻⁴	2,80 · 10 ⁻⁴
0,396	3,65 · 10 ⁻²	8,50 · 10 ⁻²	2,12 · 10 ⁻¹	7,10 · 10 ⁻⁴	3,80 · 10 ⁻⁴
0,605	6,55 · 10 ⁻²	1,56 · 10 ⁻¹	3,78 · 10 ⁻¹	1,10 · 10 ⁻³	6,30 · 10 ⁻⁴
0,781	9,92 · 10 ⁻²	2,38 · 10 ⁻¹	5,87 · 10 ⁻¹	1,75 · 10 ⁻³	1,03 · 10 ⁻³
0,933	1,49 · 10 ⁻¹	3,60 · 10 ⁻¹	8,50 · 10 ⁻¹	3,65 · 10 ⁻³	1,80 · 10 ⁻³
1,000	1,80 · 10 ⁻¹	4,35 · 10 ⁻¹	1,02	6,10 · 10 ⁻³	2,50 · 10 ⁻³

3. táblázat

etanol-aceton-elegy

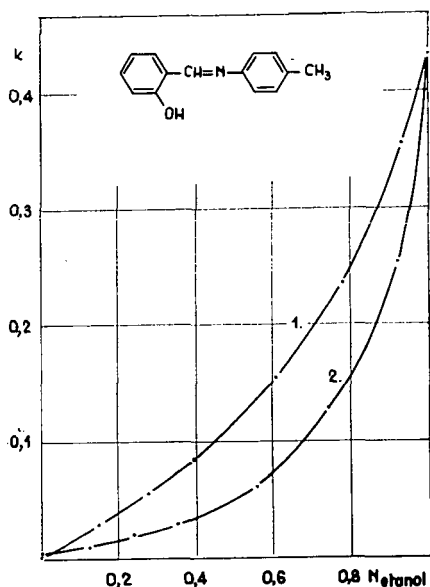
t = 25°

[etanol] móltört	k (lit. mól. ⁻¹ min. ⁻¹)		
	2-oxi-benzál-anilin	2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	2-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin
0,000	1,30 · 10 ⁻³	3,90 · 10 ⁻³	7,50 · 10 ⁻³
0,123	3,50 · 10 ⁻³	9,05 · 10 ⁻³	2,50 · 10 ⁻²
0,240	6,86 · 10 ⁻³	2,02 · 10 ⁻²	4,60 · 10 ⁻²
0,352	1,02 · 10 ⁻²	3,05 · 10 ⁻²	7,30 · 10 ⁻²
0,558	2,17 · 10 ⁻²	6,23 · 10 ⁻²	1,54 · 10 ⁻¹
0,746	4,50 · 10 ⁻²	1,31 · 10 ⁻¹	3,00 · 10 ⁻¹
0,920	1,11 · 10 ⁻¹	2,55 · 10 ⁻¹	5,90 · 10 ⁻¹
1,000	1,80 · 10 ⁻¹	4,35 · 10 ⁻¹	1,02

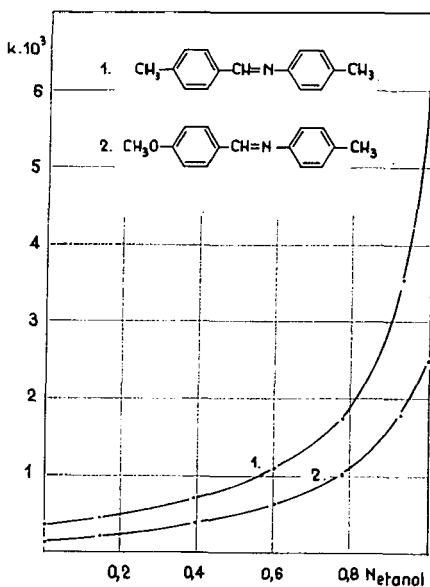
4. táblázat
metanol-víz-elegy $t = 25^\circ$

[H ₂ O] móltört	k (lit. mól. ⁻¹ min. ⁻¹)	
	2-oxi-benzál-4'-me- til-anilín	2-oxi-benzál-4'-me- toxi-anilín
0,000	0,64	1,46
0,195	0,95	2,45
0,350	1,50	3,30
0,477	2,22	4,45
0,584	3,30	5,80
0,756	6,80	11,00
0,830	10,00	15,50

A táblázatok adatainak egy részét példaként az 1., 2., 3. ábra szemlélteti.



1. ábra. A képződési sebesség változása etanol-benzol-(1) és etanol-aceton-elegyben (2), az etanol-koncentráció függvényében



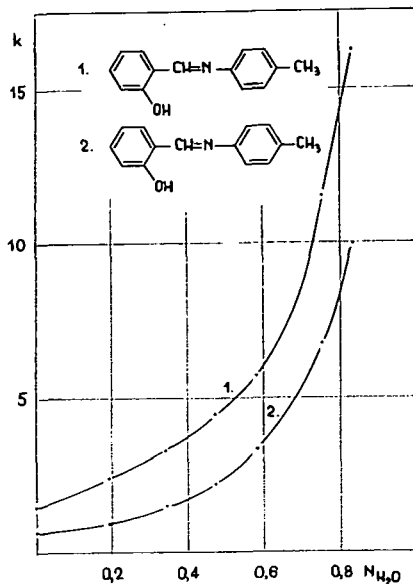
2. ábra. A képződési sebesség változása etanol-benzol-elegyben, az etanol-koncentráció függvényében

A sebességi állandók függését az alkohol-, illetve vízkoncentrációtól, a savkatalízis feltételezésével nem sikerült értelmezni.

Tapasztalatunk szerint a mért sebességi állandók, és az alkalmazott két komponensű oldószer összetétele közötti kapcsolat jól leírható az alábbi összefüggéssel:

$$\frac{1}{k - k_1} = m \frac{[S_1]}{[S_2]} + \frac{1}{k_2 - k_1} \quad (1)$$

ahol k az adott összetételű oldószerkegyben, k_1 a kevésbé poláris, k_2 a polárisabb oldószerben mért sebességi állandó, $[S_1]$ a kevésbé poláris, $[S_2]$ a polárisabb oldószer



3. ábra. A képződési sebesség változása metanol-víz-elegyenben, a vízkoncentráció függvényében

koncentrációja az oldószerkeletben, míg m az aldehidre és az oldószerkeletre jellemző állandó. Metanol-víz-elegyénél, ahol k_2 nagy, és hozzáképest k_1 kicsi, az (1) egyenlet jobboldalának második tagja elhanyagolható, s így a

$$k = \frac{1}{m} \frac{[S_2]}{[S_1]} + k_1 \quad (2)$$

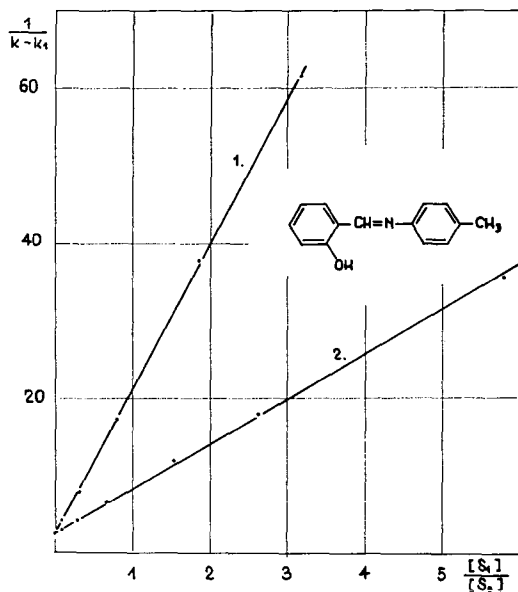
összefüggés is alkalmazható. A mérési eredményeket az (1), illetve (2) egyenletnek megfelelően a 4., 5., 6. ábrákon tüntettük fel. A mérési pontok igen jó közelítéssel egyenesre esnek, és az y tengelyből kimetszett darab megfelel a fenti egyenleteknek.

A kísérleti eredmények értelmezése

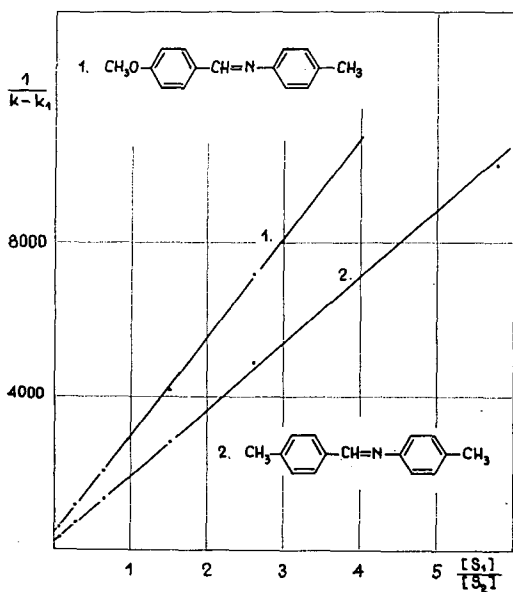
Előző közleményeinkben ismertettük a SCHIFF-bázisok katalizáltalan képződésének mechanizmusát, és kísérletileg igazoltuk, hogy a folyamat sebességét mind az aldehid-, mind az aminkomponensen levő szubsztituensek a feltételezésnek megfelelően befolyásolják [1, 2]. Az ismertett reakciómechanizmus alapján azonban várható, hogy minden olyan hatás növeli a képződési reakció sebességét, amely elősegíti a reagáló komponensek polarizálódását. Így oldatreakcióban, a solvatációkor fellépő, és az oldószerrel függő kölcsönhatások eredményeként változik az aldehidkomponens reakciókészsége. Tapasztalat szerint az aminkomponens solvatációja nem befolyásolja lényegesen a reakciósebességet [1].

Alkoholos, vagy vizes oldatban az aldehid és az oldószerkelet között létrejövő hidrogénhid-kötések ugyanis elősegítik a karbonil-oxigén felé irányuló elektrontelődést, így növekedvén a C-atom pozitív töltése, nagyobb lesz az amin-nitrogénnel történő eredményes ütközés valószínűsége. Figyelembevéve, hogy a vizsgált reakciókban az oldószerkelet koncentrációja a reagáló anyagok koncentrációjához

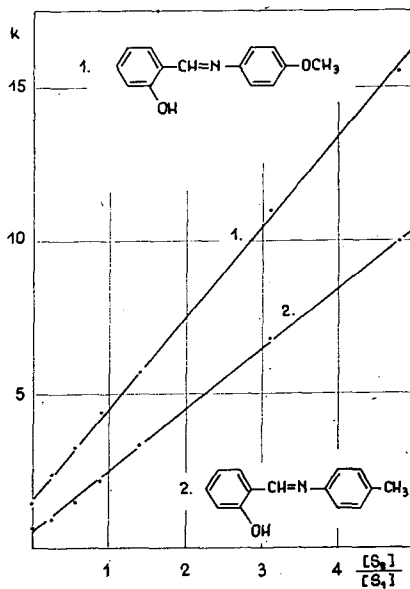
hoz-képest igen nagy, valószínű, hogy alkoholokban, vízben lényegében minden aldehidmolekulánál kialakul a karbonil-oxigén és az oldószermolekula közötti hidrogénhíd-kötés. Benzolban, acetonban, a szolvatáció ilyen hatást nem eredményez-



4. ábra. $k-k_1$ reciprokának változása etanol-aceton- (1) és etanol-benzol-elegyben (2), az oldószerosztétel függvényében. $[S_1]$ =[aceton], illetve [benzol], $[S_2]$ =[etanol]



5. ábra. $k-k_1$ reciprokának változása etanol-benzol-elegyben az oldószerosztétel függvényében. $[S_1]$ =[benzol], $[S_2]$ =[etanol]



6. ábra. k változása metanol-víz-elegyben az oldószerosztétel függvényében. $[S_1]$ =[metanol], $[S_2]$ =[víz]

het, ezért nagyságrendekkel kisebb a képződési sebesség. Acetonban viszont nagyobb, mint benzolban, ami az előbbi poláris voltaival hozható kapcsolatba.

Oldószerkegyekben (pl. etanol-benzol-elegyben) vizsgálva a szolvatációs lehetőségek és az aldehidmolekulák reakciókészsége közötti kapcsolatot, helyesnek látszik a kölcsönhatás alábbi megközelítése. Tiszta benzolban a szolvátréteget csak benzol alkotja, ilyen közegben az aldehidmolekulák kevésbé polarizálódtak, s így kondenzációs reakcióban csökkent reakciókészséggel vesznek részt. Etanolt adva a rendszerhez, a szolvatációban résztvevő benzolmolekulák részben etanollal cserélődnek ki, és bizonyos valószínűséggel olyan aldehid molekulák is megjelennek, melyeknél a karbonil-oxigén és az alkohol között hidkötés alakul ki. Ezek a molekulák polarizáltabbak és nagyobb reakciókészséggel rendelkeznek. A hidkötésben résztvevő és nem résztvevő aldehidmolekulák aránya nyilvánvalóan függvénye az oldószerben levő etanol és benzol koncentráció-arányának. A szolvatációs viszonyok pontos leírása azonban nem látszik lehetségesnek, különösen azért, mert az oldószerkegyekben a kölcsönhatását is számításba kellene venni.

Érdekes viszont, hogy az (1) tapasztalati egyenlet jól értelmezhető, ha feltételezzük, hogy pl. etanol-benzol-elegyben az aldehid komponens szolvatációjára a következő összefüggés érvényes:

$$\frac{[\text{Ald. E}_n]}{[\text{Ald. B}_m]} = K_a \frac{[E]}{[B]} \quad (3)$$

ahol Ald. E_n és Ald. B_m jelöli az aldehidmolekulákat tiszta etanolban, illetve benzolban, [E] és [B] az etanol, illetve benzol koncentrációja az oldószerkegyben, míg K_a állandó szám, amely feltehetően az aldehidre és az oldószerkegyre jellemző tényezőket foglalja magában.

A (3) egyenlet szerint, etanol-benzol-elegyben az aldehidmolekulák szolvatációs állapota — a vizsgált reakcióban mutatott reakciókészséget tekintve — olyan köztes értékeket vesz fel, melyeknél a szélső értékeket a tiszta oldószerben bekövetkező szolvatációs állapotok jelentik. E köztes értékeket — az oldószerösszetétel függvényében —, formailag a „szélső állapotban” levő molekulák koncentrációjának arányaként adja meg a fenti egyenlet. Figyelemre méltó, hogy az egyes anyagok koncentrációja első hatványon szerepel ezen egyenletben. Az ebből levonható következtetés azonban csak bizonyos fenntartással használható, miután valószínű, hogy a (3) egyenlet lényegében formálisan — a vizsgált reakcióban makroszkópiusan mutatott reakciókészség szempontjából — írja le az aldehidmolekulák szolvatációs állapotát.

A (3) összefüggéssel reprezentált egyensúly a vizsgált reakcióban előgyensúlynak tekinthető, és etanol-benzol-elegyben az aminnal bekövetkező reakció két párhuzamos folyamat összegeként fogható fel. A sebességi egyenletek:

$$v_1 = k_1[\text{Am.}][\text{Ald. B}_m] \quad (4)$$

$$v_2 = k_2[\text{Am.}][\text{Ald. E}_n], \quad (5)$$

illetve
$$v = v_1 + v_2 = [\text{Am.}](k_1[\text{Ald. B}_m] + k_2[\text{Ald. E}_n]), \quad (6)$$

ahol [Am.] az aminkomponens koncentrációját, k₁ a benzolban, és k₂ az etanolban közvetlenül mérhető sebességi állandót jelenti, miután tiszta oldószerkegyben csupán (4), illetve (5) érvényes.

Figyelembevéve, hogy

$$[\text{Ald. B}_m] + [\text{Ald. E}_n] = [\text{Ald.}], \quad (7)$$

ahol [Ald.] az aldehidkomponens mindenkori összkoncentrációja,

$$v = [\text{Am.}] \{k_1[\text{Ald.}] + (k_2 - k_1)[\text{Ald. E}_n]\}. \quad (8)$$

Az [Ald. E_n] (7) helyettesítésével (3)-ból kifejezhető:

$$[\text{Ald. E}_n] = \frac{K_a [\text{E}]}{[\text{B}] + K_a [\text{E}]} [\text{Ald.}] \quad (9)$$

s így

$$= \left\{ k_1 + \frac{(k_2 - k_1) K_a [\text{E}]}{[\text{B}] + K_a [\text{E}]} \right\} [\text{Am.}] [\text{Ald.}] \quad (10)$$

A kísérletileg meghatározott sebességi állandókat a

$$v = k[\text{Am.}][\text{Ald.}] \quad (11)$$

sebességi egyenletnek megfelelően számoltuk. A két egyenlet összehasonlításából látható, hogy a különböző etanolkoncentrációjú etanol-benzol-elegyben másodrendnek megfelelően számolt sebességi állandó:

$$k = k_1 + \frac{(k_2 - k_1) K_a [\text{E}]}{[\text{B}] + K_a [\text{E}]} \quad (12)$$

melyből

$$\frac{1}{k - k_1} = \frac{1}{\Delta k} = \frac{1}{(k_2 - k_1) K_a} \frac{[\text{B}]}{[\text{E}]} + \frac{1}{k_2 - k_1} \quad (13)$$

Ezen egyenlet azonos az (1) tapasztalati összefüggéssel etanol-benzol-elegyre alkalmazva. Így tehát (3) feltételezése, és a (13) levezetésénél alkalmazott gondolatmenet, a tapasztalattal megegyező eredményhez vezetett. A fenti összefüggések etanol-aceton, és metanol-víz-elegyre is érvényesek.

A 4., 5. ábrák egyenesének iránytangenséből és az y tengelyből kimetszett darabból (illetve a kísérletileg pontosabban meghatározható k_1 és k_2 értékekből), a (13) egyenletnek megfelelően kiszámítható az előegyensúlyra jellemző K_a érték. Metanol-víz-elegynél a vízre vonatkozó sebességi állandó (k_2) közvetlenül nem mérhető, így K_a értéke is csak jelentős hibával számítható ki.

A fenti reakciómechanizmus szerint K_a az aldehid szolvatációjára jellemző szám, amely függ az aldehid és az oldószerelegy minőségétől, de független az amin-komponenstől. A kísérleti eredményekből számított K_a értékek — melyeket az 5. táblázatban foglaltunk össze — megfelelnek e feltevésnek. Azonos aldehidkomponenst tartalmazó vegyületeknél, azonos oldószerelegyben, a K_a értékek jó közelítéssel állandónak tekinthetők, és jelentősen változnak mind az aldehidkomponens, mind az oldószerelegy minőségének megváltozásával. Az etanol-aceton-elegyben tapasztalható jelentős csökkenést, feltehetően az oldószerelegy komponenseinek kölcsönhatása okozza.

A (3) egyenlet szerint várható, hogy K_a annál nagyobb, minél valószínűbb az aldehid és etanolmolekulák között a hidkötés kialakulása. Az 5. táblázat utolsó két vegyületére számított K_a értékek megerősítik e feltevést. A metoxicsoport ugyanis a metilcsoportnál nagyobb elektronsűrűséget eredményez a karbonil-oxigéneken, így a p -metoxi-benzaldehid a p -metil-benzaldehidnél nagyobb valószínűséggel létesít az etanollal hidkötést, következésképpen nagyobb a K_a értéke.

5. táblázat

Vegyület	K_a	
	etanol-benzol	etanol-aceton
2-oxi-benzál-anilin	$3,92 \cdot 10^{-1}$	$1,09 \cdot 10^{-1}$
2-oxi-benzál-4'-metil-anilin	$3,96 \cdot 10^{-1}$	$1,25 \cdot 10^{-1}$
2-oxi-benzál-4'-metoxi-anilin	$4,28 \cdot 10^{-1}$	$1,23 \cdot 10^{-1}$
4-metil-benzál-4'-metil-anilin	$1,0 \cdot 10^{-1}$	
4-metoxi-benzál-4'-metil-anilin	$1,67 \cdot 10^{-1}$	

Kísérleti módszer

A SCHIFF — bázisokat a komponensek etanolos oldatának összeöntésével állítottuk elő. Tisztaságukat etanolból történő többszöri átkristályosítás után, op. alapján ellenőriztük. A méréseknél használt víz kétszer desztillált, míg a szerves oldószerek vízmentesek és p. a. tisztaságúak voltak. A koncentráció meghatározásokat Spektromom 201 spektrofotométerrel végeztük.

Összefoglalás

A vizsgált SCHIFF-bázisok többségének képződési sebességét jelentősen befolyásolja az alkalmazott oldószér. Különösen nagy az alkoholok és a víz reakciósebesség-növelő hatása. Etanol-benzol-, etanol-aceton-, metanol-víz-elegyben végzett vizsgálatok eredményeit azon feltevéssel, mely szerint a víz, illetve alkoholok mint savkatalizátor szerepelnek a képződési reakcióban, nem sikerült értelmezni.

Az oldószérösszetétel és a reakciósebesség közötti kapcsolat jól leírható egy tapasztalati összefüggéssel, amely szolvatációs előegyensúlyt feltételező reakciómechanizmussal értelmezhető. A vizsgálatok alapján valószínű, hogy a nevezett oldószérreakciósebességet növelő hatását, az aldehid- és oldószermolekulák között kialakuló hidrogénhid-kötések okozzák. A karbonil-oxigénnel kialakuló hidkötés ugyanis növeli a karbonil-C-atom pozitívitasát és így nagyobb az aminnal szemben mutatott reakciókészség. A kísérleti eredmények értelmezésére alkalmazott reakciómechanizmus megfelel e feltevésnek.

IRODALOM

- [1] NAGY P., MOLNÁR Zs.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 145, 1966.
- [2] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 153, 1966.
- [3] KRESZE G., BECKER K.: Z. Naturforsch. 12, 45, 1957.

КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ БАЗ-SCHIFF, VIII.:
ВОЗДЕЙСТВИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ БАЗ-SCHIFF

П. Надь

На скорость образования большинства рассмотренных баз-Schiff повлияет употребленный растворитель. Особенно большим является усиливающее скорость реакции влияние спиртов и воды. Результаты исследований в смеси этанол-бензол, этанол-ацетон-метанол-воды с условием по которому вода и спирты в образовании реакции выступают как катализатор кислоты, не удалось толковать.

Отношение состава растворителя и скорости реакции возможно хорошо описывать с опытным соотношением, которому можно давать толкование с механизмом реакции, предполагающим сольватационного предворительного равновесия. По исследованиям на-верное, что влияние, усиливающее скорость реакции указанных растворителей причиняют связи-гидрохида образовавшиеся между молекулами альдехида и растворителя. Мостовая связь карбонила с кислородом усиливает активность атома — С-карбонила и, таким образом, реактивность против амина больше. Механизм реакции употребляемый для толкования результатов исследования соответствует этому предположению.

KINETISCHE UNTERSUCHUNG VON SCHIFF-BASEN, VIII.:
LÖSUNGSMITTELWIRKUNG BEI DER BILDUNG VON SCHIFF-BASEN

Von

P. Nagy

Die Bildungsgeschwindigkeit der meisten untersuchten Schiff-Basen wird wesentlich beeinflusst durch das angewandte Lösungsmittel. Besonders gross ist die reaktionsgeschwindigkeitsbeschleunigende Wirkung der Alkohole und des Wassers. Die Ergebnisse der in Aethanol-Benzol-, Aethanol-Azeton- und Methanol-Wassergemischen vorgenommenen Untersuchungen konnten mit der Annahme, dass Wasser bzw. Alkohole als Säurekatalysatoren in der Bildungsreaktion teilnehmen, nicht gedeutet werden.

Die Zusammenhänge zwischen Lösungsmittelzusammensetzung und Reaktionsgeschwindigkeit sind mit einer empirischen Formel gut zu beschreiben, die sich mit einem — ein Solvatations-Vorgleichgewicht voraussetzenden — Reaktions-mechanismus interpretieren lässt. Auf Grund der Untersuchungen ist wahrscheinlich, dass die die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigende Wirkung der genannten Solventien durch die zwischen Aldehyd- und Lösungsmittelmolekülen entstehenden Wasserstoffbrücken-Bindungen verursacht ist. Die mit Karbonyl-Sauerstoff zustand kommende Brückenbindung erhöht nämlich die Positivität des Karbonyl-C-Atoms und so ist seine Reaktionsbereitschaft gegenüber dem Amin grösser. Der zur Deutung der Versuchsergebnisse angewandte Reaktionsmechanismus entspricht den Vermutungen.