

A SCHIFF-BÁZISOK ELNYELÉSI SZÍNKÉPÉBEN FELLEPŐ OLDÓSZERHATÁSRÓL, V.

A tapasztalt benzoid-kinoid egyensúly mennyiségi vizsgálata

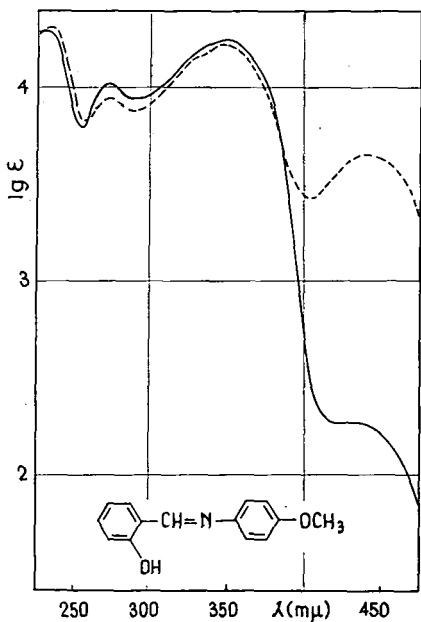
Írta: NAGY PÁL

Az aldehidkomponensen *o*-, vagy *p*-helyzetben OH-csoportot tartalmazó aromás SCHIFF-bázisok látható és ultraibolya színeképek vizsgálata alapján megállapítottuk, hogy a nevezett vegyületek elnyelési színeképeben tapasztalható oldószerhatás, a molekula benzoid-kinoid tautomer átrendeződésével kapcsolatos [1]. E megállapítást — röviddel közleményünk megjelenése után — LEDBETTER [2] és DUDEK [3] publikációi is megerősítették.

LEDBETTER 2-és 4-hidroxi-benzál-anilinek elnyelési színeképét vizsgálta különböző oldószerekben és a kísérleti tapasztalatokat enol imin-keto enamín tautomeria jelenlétével, vagyis kinoid struktúra kialakulásával értelmezi. Feltételezi, hogy a kinoid forma kialakulásában döntő szerepe van az alkalmazott oldószernek, amely ha hidrogénhid-kötés kialakítására képes a vizsgált vegyülettel, elősegíti a tautomer átrendeződéshez szükséges protonátmenetet. Megfigyelte továbbá, hogy a kinoid struktúra kialakulása annál valószínűbb, minél bázikusabb az azometin-nitrogén. E tapasztalatok megegyeznek az általunk korábban közölt eredményekkel, s így megerősítik azokat [1, 4].

DUDEK G. és DUDEK E. korábban ¹⁵N-izotópot tartalmazó SCHIFF-bázisoknál magmágneses rezonanciaspektrum vizsgálata alapján igazolták az *o*-hidroxi-származékok benzoid-kinoid egyensúlyát, mint a belső hidkötés következményét [5]. Vizsgálataikat később kiterjesztették a látható és ultra-

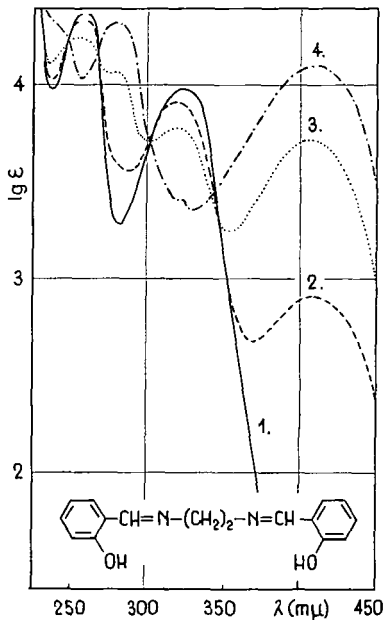
1. ábra



1. ábra.

Elnyelési görbe abs. etanolban (—),
1,5 mól/lit. CaCl₂ abs. etanolban (---)

2. ábra

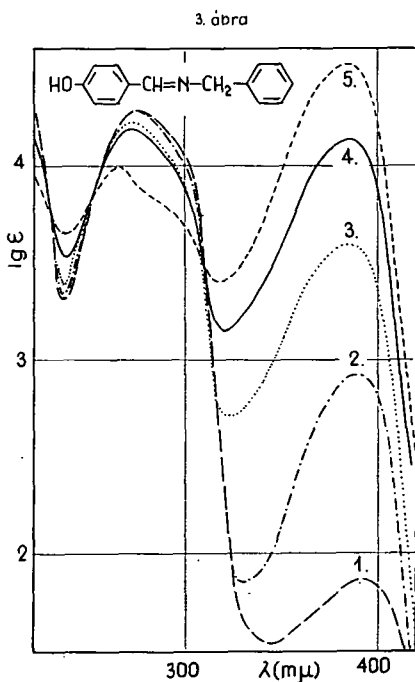


2. ábra. Elnyelési görbe hezánban (—),
abs. etanolban (---), 0,15 mól/lit. (...) és 1,5 mól/lit. (— · —) koncentrációjú abs. etanolos CaCl₂ oldatban

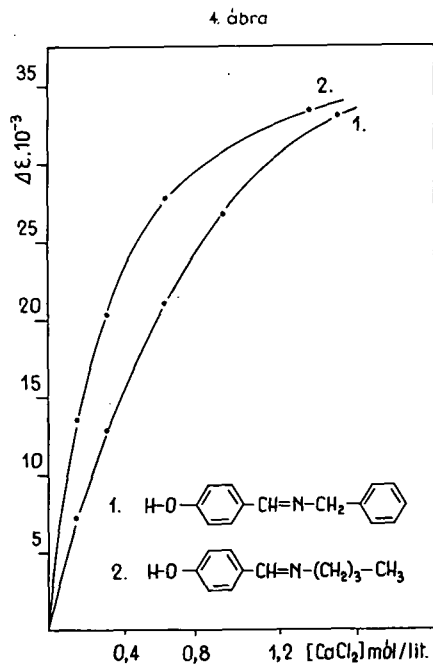
ibolya elnyelési színekben tapasztalható oldószerhatás tanulmányozására is, illetve egybevettették az ultraibolya és magmágneses rezonanciaspektrum vizsgálatának eredményeit [3]. Következtetések megfelelnek az előző dolgozatunkban tett megállapításoknak, illetve az alkalmazott két fajta vizsgálati módszer lehetővé tette a tautomer egyensúly kvantitatív definiálását is a vizsgált vegyületeknél. Erre az adott lehetőséget, hogy a magmágneses rezonanciaspektrumból meghatározható a kinoid formában lévő anyag mennyisége, majd ennek ismeretében a látható és ultraibolya spektrumból a kinoidforma moláris extinkciós koefficiense is, a kívánt hullámhosszaknál.

Tapasztalatunk szerint, az utóbbi csupán az elnyelési színek vizsgálata alapján is meghatározható egyes vegyületeknél, és így egyszerű módszerrel megállapítható a nevezett tautomer egyensúlyhelyzete. Jelen közleményünkben e módszert és annak alkalmazását mutatjuk be.

Előző dolgozatainkban már közöltük azon megfigyelésünket, hogy a nevezett oldószerhatás etanolos közegben sók hatására nagymértékben fokozódik [1, 6], vagyis a benzoid = kinoid egyensúly sók hatására a felső nyíl irányába tolódik el. A vizsgált sók közül (LiCl, KI, NaI, NaClO₄, Na-szalicilát, Mg-acetát, CaCl₂, NH₄I, (C₂H₅)₄NI) a CaCl₂ bizonyult a leghatásosabbnak. Tisztán aromás származékoknál azonban a különböző sók csak az elősáv területén — ahol a kinon forma nagy intenzitású sávval rendelkezik míg a benzoid forma fényelnyelése nullának tekinthető — okoznak jelentősebb változást (1. ábra). Ezeknél a vegyületeknél ugyanis a molekula konjugációja gátolja a kinoid átrendeződést, ezért az utóbbi koncentrációja még sók hatására is viszonylag kicsi. Az ilyen típusú vegyületeknél, az elősávmaximumnál mért sávintenzitás lényegében lineárisan változik a sókoncentráció függvényében [6].

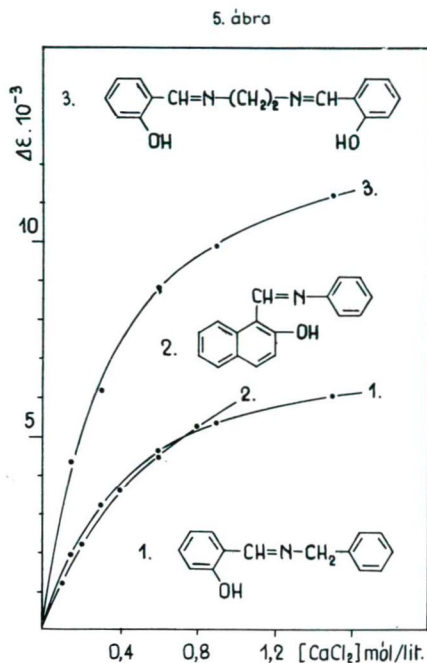


3. ábra. Elnyelési görbe 95% hexán-etanol elegyben (—), abs. etanolban (o—o), 40% víz -etanol elegyben (...), 0,3 mól/lit. (—) és 1,5 mól/lit. koncentrációjú (—) abs. etanolos CaCl₂ oldatban



4. ábra. A moláris extinkciós koefficiens változása ($\Delta\epsilon = \epsilon_{CaCl_2} - \epsilon_{etanol}$) a CaCl₂ koncentráció függvényében, az 1. vegyületnél 385 mμ-nál és a 2. vegyületnél 380 mμ-nál mért extinkciók alapján

Aromás aldehidekből és alifás aminekből — vagy pl. benzilaminból — képződő SCHIFF-bázisoknál azonban, a kinoid struktúra kialakulása lényegesen kedvezőbb, így ezeknél a vegyületeknél abs. etanos CaCl₂ oldatban csaknem teljessé tehető a kinoid forma kialakulása [1]. A különböző oldószerekben meghatározott elnyelési



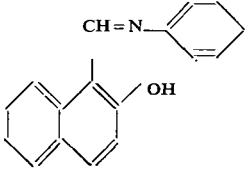
5. ábra. A moláris extinkciós koefficiens változása ($\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{CaCl}_2} - \epsilon_{\text{etanol}}$) a CaCl₂ koncentráció függvényében, az 1. vegyületnél 405 m μ -nál, a 2. vegyületnél 439 m μ -nál és a 3. vegyületnél 408 m μ -nál mért extinkciók alapján

1. táblázat

Vegyület	λ (m μ)	ϵ					
		[CaCl ₂] mól/lit. abs. etanolban					
		0	0,15	0,3	0,6	0,9	1,5
	405	540	2500	3800	5200	5880	6600
	385	835	8200	13 700	22 000	27 600	34 000
	380	1810	15 350	22 200	29 800	—	—

görbék szisztematikus változást mutatnak és jól definiált metszéspontokkal rendelkeznek, melyek egyensúlyi rendszer jelenlétére utalnak. Az elnyelési görbék a növekvő sókoncentráció sorrendjében egy határgörbéhez, a kinonforma elnyelési görbéjéhez tendálnak (2., 3. ábra). Ha ezeknél a vegyületeknél, a CaCl_2 hatására bekövetkező sávintenzitás-növekedést (az elősávmaximumnál mérve) a só koncentráció függvényében ábrázoljuk, határértékhez tartó „telítési” görbéket nyerünk (4., 5. ábra). Néhány vegyületre a különböző sókoncentrációnál mért elősávintenzitásokat az 1. és 2. táblázatban gyűjtöttük össze.

2. táblázat

Vegyület	λ ($\mu\mu$)	ϵ					
		[CaCl_2] mól/lit. abs. etanolban					
		0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
	439	12 150	13 300	14 350	15 800	16 600	17 400

A fenti adatokra a vártak megfelelően (figyelembe véve a 4., 5. ábra görbéit) jó közelítéssel érvényes az alábbi összefüggés:

$$\Delta\epsilon = \frac{[s\acute{o}]}{a + b [s\acute{o}]} \quad (1)$$

ahol $\Delta\epsilon$ az elősávmaximumnál mért moláris extinkciós koefficiens változása ($\Delta\epsilon = \epsilon_{s\acute{o}} - \epsilon_{\text{etanol}}$).

A fenti egyenletből:

$$\frac{1}{\Delta\epsilon} = \frac{a}{[s\acute{o}]} + b \quad (2)$$

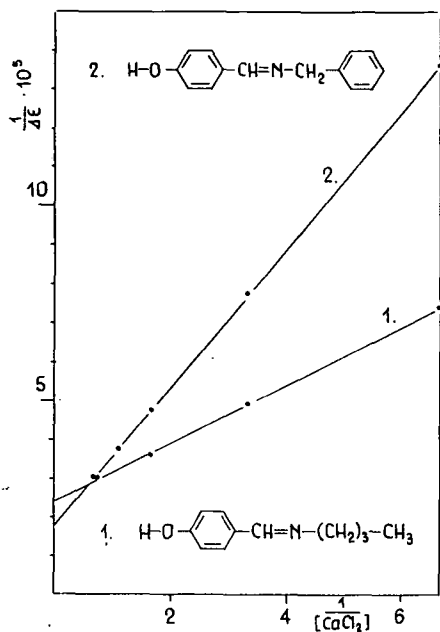
melyben $1/b$ egyenlő a $\Delta\epsilon$ határértékével (elvileg a végtelen nagy sókoncentrációhoz tartozó $\Delta\epsilon$ értékkel). E határértékből — figyelembe véve az egyensúlyi rendszert — közvetlenül adódik a kinonforma moláris extinkciós koefficiense (ϵ_c) az adott hullámhossznál, mert e területen a másik komponensnek (benziod formának) nincs számottevő elnyelése. Így

$$\frac{1}{b} = \Delta\epsilon_{\infty} \quad \text{és} \quad \Delta\epsilon_{\infty} + \epsilon_{\text{etanol}} = \epsilon_c \quad (3)$$

A (2) egyenletnek megfelelően, a különböző CaCl_2 koncentrációjú abs. etanos oldatokban meghatározott $\Delta\epsilon$ értékek reciprokát a sókoncentráció reciprokának függvényében ábrázolva, a mérési pontok jó közelítéssel egyenesre esnek (6., 7. ábra) és az egyenesek által az y tengelyből kimetszett darabokból a b értékek, illetve a (3) egyenlet alapján az ϵ_c értékek meghatározhatók.

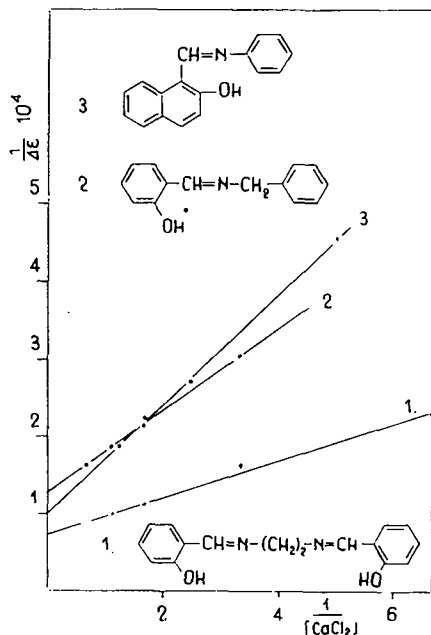
Az összetartozó $\Delta\epsilon$ és [CaCl_2] értékekből az a és b konstansok és így az ϵ_c érték a legkisebb hibanégyzetek módszerével is meghatározható. Az így számított ϵ_c értékeket a 3. táblázatban tüntettük fel.

6. ábra



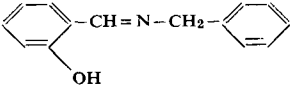
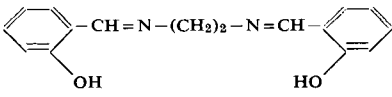
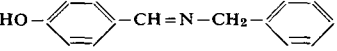
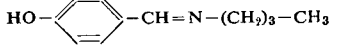
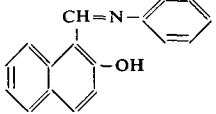
6. ábra A 380 (1.) és 385 (2.) $m\mu$ -nál mért $\Delta\epsilon$ értékek reciprokának változása a $CaCl_2$ koncentráció reciprokának függvényében

7. ábra



7. ábra A 408 (1.) 405 (2.) és 439 $m\mu$ -nál mért $\Delta\epsilon$ értékek reciprokának változása a $CaCl_2$ koncentráció reciprokának függvényében

3. táblázat

Sorsz.	Vegyület	a	b	λ ($m\mu$)	ϵ_c
1.		$5,16 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	405	8130
2.		$2,33 \cdot 10^{-5}$	$7,46 \cdot 10^{-5}$	408	14210
3.		$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	385	55930
4.		$7,45 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	380	43270
5.		$7,68 \cdot 10^{-5}$	$8,76 \cdot 10^{-5}$	430	23500

Az 5. számú vegyület ϵ_c értékét DUDEK magmágneses rezonanciaspektrum segítségével határozta meg különböző oldószerekben [3]. Az általa közölt eredményeket a 4. táblázatban tüntettük fel.

4. táblázat

Oldószer	λ (m μ)	ϵ_c
CCl ₄	435	22 400
CHCl ₃	438	22 500
CH ₃ C \equiv N	433	23 400

E táblázatból megállapítható, hogy az ϵ_c értékét az alkalmazott oldószer nem befolyásolja jelentősen, és így az általunk abs. etanolban meghatározott 23 500 érték helyesnek tekinthető. Az ismertetett módszer tehát alkalmazható a kinonforma moláris extinckiókoefficiensének meghatározására.

Az ϵ_c értékek ismeretében kiszámítható, hogy az egyes vegyületeknél hogyan változik a benzoid \rightleftharpoons kinoid egyensúly helyzete a különböző oldószerekben. Az 5. táblázatban a kinoid formában lévő anyag mennyiségét tüntettük fel, a bemért azometin %-ában. A vegyületeket jelentő számok azonosak a 3. táblázatban lévő sorszámokkal.

5. táblázat

Vegyület	A kinon formában levő azometin %-ban					
	abs. etanol	0,15 mól CaCl ₂	0,3 mól CaCl ₂	0,6 mól CaCl ₂	0,9 mól CaCl ₂	1,5 mól CaCl ₂
1.	6,64	30,75	46,74	63,96	72,32	81,18
2.	5,68	36,31	48,98	67,84	75,02	84,45
3.	1,49	14,66	24,49	39,33	49,35	60,79
4.	4,18	35,47	51,30	68,87	—	—
5.	54,93	—	—	75,045	—	—

Az elmondottak alapján megállapítható, hogy az ismertetett sóhatás jól használható a SCHIFF-bázisok egyes típusainak elnyelési színeképében tapasztalható benzoid \rightleftharpoons kinoid egyensúly vizsgálatára. Megjegyzendő azonban, hogy e módszer a tisztán aromás azometineknél az eddigi vizsgálatok szerint nem alkalmazható, mert e vegyületeknél a nevezett egyensúly erősen az alsónyíl irányába tolódott, így a CaCl₂ hatására bekövetkező sávintenzitás — változás a sókoncentráció közel lineáris függvénye, ezért a sávintenzitás határértéke nem állapítható meg.

Kísérleti módszer

A vizsgált SCHIFF-bázisokat a komponensek etanolos oldatának elegyítésével állítottuk elő, majd tisztaságukat etanolból történt átkristályosítás után op. alapján ellenőriztük. Az etanol p. a. tisztaságú kereskedelmi abs. etanol volt, melyet szükség szerint további vízmentesítés, illetve a savnyomok eltávolítása céljából fém Ca-ról desztilláltunk le. Az alkalmazott sók p. a. tisztaságú vízmentes készítmények voltak.

Az abs. etanolos sóoldatok készítésénél gyakran opálos, kissé zavaros oldatot nyertünk, ezeket megszürtük, majd a koncentrációt titrimetriásan határoztuk meg.

Extinkció mérésre Spektromom 201 spektrofotométert használtunk 1, 0,2 és 0,1 cm-es küvettákkal.

Összefoglalás

A SCHIFF-bázisok egyes típusainál tapasztalható benzoid=kinoid egyensúly helyzetét abs. etanolban oldott sók nagymértékben befolyásolják. A vizsgált sók közül leghatásosabbnak a CaCl_2 bizonyult, melynek jelenlétében a fenti egyensúly nagymértékben a felső nyíl irányába tolódik. A kinonforma 400 m μ környezetében jelentkező elnyelési sávjának a sókoncentrációtól való függését meghatározva, kiszámítható a kinonforma moláris extinkciós koefficiense és így annak koncentrációja.

Köszönetet mondok Ládi Mária és Kristóf Mária IV. éves kémia szakos hallgatóknak, a mérések végzésében nyújtott értékes segítségükért.

IRODALOM

- [1] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 72, 108, 1966
- [2] J. W. LEDBETTER.: J. Phys. Chem, 70., 2245., 1966.
- [3] G. O. DUDEK, E. P. DUDEK.: J. Amer. Chem. Soc. 88., 2407. 1966.
- [4] NAGY P.: Kandidátusi disszertáció, 89—107. 1966. Szeged.
- [5] G. O. DUDEK, E. P. DUDEK.: J. Amer. Chem. Soc. 86., 4283, 1964.
- [6] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 167. 1965.

О ВОЗДЕЙСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ, ПОЯВЛЯЮЩЕМСЯ В СПЕКТРЕ
ПОГЛОШЕНИЯ БАЗ- SCHIFF, V. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ОПЫТНОГО РАВНОВЕСИЯ БЕНЗОИД-КИНОИДА

П. Надь

У некоторых типов баз- Schiff на положение равновесия бензоида \rightleftharpoons киноида в большой степени воздействуют соли, растворенные в абсолютном этаноле. Из рассмотренных солей наиболее эффективной оказалась CaCl_2 при наличии которой вышеуказанное равновесие подвинулось в направлении верхней стрели. Определив зависимость полоса абсорбции, появляющейся в среде 400 μ формы-кинона, возможно вычислять молярный абсорбционный коэффициент и его концентрацию.

ÜBER DIE IM ABSORPTIONSSPEKTRUM DER SCHIFF-BASEN AUFTRETENDE
LÖSUNGSMITTEL-WIRKUNG. V.

Quantitative Untersuchungen über das beobachtete Benzoid-Chinoid-Gleichgewicht

Von

P. Nagy

Die Situation des bei einigen Schiff-Basen-Typen zu beobachtenden Benzoid \rightleftharpoons Chinoid-Gleichgewichtes wird durch in absolutem Aethanol gelöste Salze weitgehend beeinflusst. Als das wirksamste der untersuchten Salze hat sich das CaCl_2 erwiesen, bei dessen Anwesenheit das obige Gleichgewicht eine Verschiebung in Richtung des oberen Pfeiles erfährt. Nach Bestimmung der Salzkonzentration, von der die bei 400 μ erscheinende Absorptionsbande der Chiniform abhängt, lässt sich der molare Extinktionskoeffizient der Chiniform- und so deren Konzentration-errechnen.