

A SCHIFF-BÁZISOK ELNYELÉSI SZÍNKÉPÉBEN FELLÉPŐ OLDÓSZERHATÁSRÓL, VI.

**Adatok a benzoid = kinoid egyensúly helyzetét befolyásoló
sóhatás értelmezéséhez**

Írta: NAGY PÁL

A SCHIFF-bázisok egyes típusainál tapasztalható — és nagyrészt oldószerhatás-ként jelentkező — benzoid = kinoid egyensúlyt a különböző abs. etanolban oldott sók nagymértékben befolyásolják. Az egyensúly eltolódik a felső nyíl irányába és így a 400 m μ környezetében lévő elnyelési sáv (amely jellemző a kinonformára) intenzitása nagymértékben nő. A sávintenzitásváltozás és a sókoncentráció közötti kapcsolatot az alábbi összefüggés fejezi ki:

$$\Delta\varepsilon = \frac{[\text{só}]}{a + b [\text{só}]} \quad (1)$$

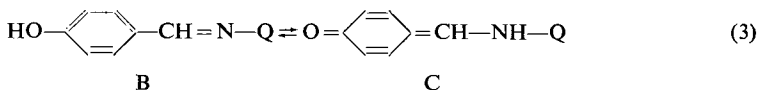
ahol $\varepsilon\Delta$ az adott sókoncentrációjú oldatban, ill. abs. etanolban mért moláris extinkciós koefficiens különbsége ($\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{CaCl}_2} - \varepsilon_{\text{etanol}}$), míg a és b a vegyületre jellemző konstans értékek. Az (1) egyenlet átalakításával

$$\frac{1}{\Delta\varepsilon} = \frac{a}{[\text{só}]} + b \quad (2)$$

összefüggés nyerhető. A fenti egyenletekből a kísérleti adatok alapján az a és b konstansok meghatározhatók és ezek ismeretében kiszámítható a vizsgált hullámhossznál a kinonforma moláris extinkciós koefficiense, illetve koncentrációja [1].

Az (1) egyenlet érvényessége a vizsgált folyamatnál az alábbiak szerint értelmezhető:

Tiszta etanolban pl. p-hidroxi-származékokra a benzoid—kinoid egyensúly



formában írható fel. Só hatására az egyensúly a felső nyilirányába tolódik, vagyis nő a kinonforma koncentrációja és e változással (ΔC) a só tart egyensúlyt. Így felírható, hogy

$$B + \text{só} \rightleftharpoons \Delta C \quad (4)$$

ahol ΔC a só hatására keletkező kinonformában lévő anyagot jelenti, vagyis

$$[\Delta C] = [C] - [C]_0 \quad (5)$$

ha $[C]$ -vel, ill. $[C]_0$ -vel a kinonformában lévő Schiff-bázis koncentrációját jelöljük az adott sóoldatban ill. tiszta etanolban. A benzoid formában lévő anyag koncentrációja természetesen

$$[B] = [B]_0 - [C] \quad (6)$$

ha $[B]_0$ jelenti a Schiff-bázis kiindulási koncentrációját. A (4) egyenletre (5) és (6) figyelembevételével alkalmazva a tömeghatás törvényét, a

$$K = \frac{[C] - [C]_0}{([B]_0 - [C])[s\acute{o}]} \quad (7)$$

összefüggés nyerhető, ahol $[s\acute{o}]$ ez esetben a CaCl_2 egyensúlyi koncentrációját jelenti. A leírt vizsgálatoknál azonban a $[\text{CaCl}_2]$ általában három nagyságrenddel nagyobb volt, mint a Schiff-bázis koncentrációja, ezért az egyensúlyi $[s\acute{o}]$ azonosnak vehető a CaCl_2 kiindulási koncentrációjával.

Figyelembevéve előző közleményünket [1], amely szerint 400 m μ környezetében (elősáv) csak a kinonformának van számottevő elnyelése, az elősávmaximumokra a következő összefüggések írhatók fel.

$$[C]_e \varepsilon_c = \varepsilon_e [B]_0 \quad (8)$$

$$[C] \varepsilon_c = \varepsilon [B]_0 \quad (9)$$

ahol ε_c a kinonforma moláris extinkciós koefficiense (a különböző oldószerekben közelítőleg állandónak tekinthető [1]), míg ε_e az etanolban és ε az adott sókoncentrációjú oldatban az egyensúlyi rendszer moláris extinkciós koefficiense az elősávmaximumnál.

A (7) összefüggésből $[C]$ -t kifejezve a

$$[C] = \frac{K [B]_0 [s\acute{o}] + [C]_0}{1 + K [s\acute{o}]} \quad (10)$$

ill. (8) és (9) figyelembevételével az

$$\varepsilon = \frac{K [s\acute{o}] \varepsilon_c + \varepsilon_e}{1 + K [s\acute{o}]} \quad (11)$$

kifejezést nyerjük. (11) némi átalakítással

$$\varepsilon - \varepsilon_e = \Delta \varepsilon = \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_e) K [s\acute{o}]}{1 + K [s\acute{o}]} \quad (12)$$

ill.

$$\frac{1}{\Delta \varepsilon} = \frac{1}{(\varepsilon_c - \varepsilon_e) K [s\acute{o}]} + \frac{1}{\varepsilon_c - \varepsilon_e} \quad (13)$$

formába írható fel. Látható, hogy (12) és (13) azonos az (1) ill. (2) összefüggéssel, ahol

$$a = \frac{1}{(\varepsilon_c - \varepsilon_e) K}, \quad b = \frac{1}{\varepsilon_c - \varepsilon_e} \quad (14)$$

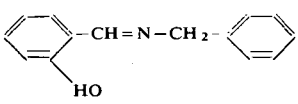
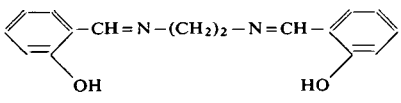
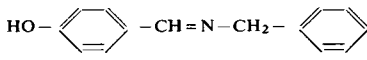
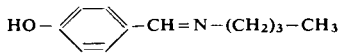
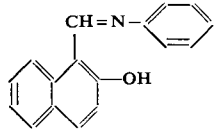
ill.

$$\frac{b}{a} = K \quad (15)$$

A fentiek alapján tehát az (1) tapasztalati összefüggést értelmeztük és bizonyítottuk hogy a b konstansból az előző dolgozatban leírtak szerint a kinonforma moláris extinkciós koefficiense (ε_c) meghatározható.

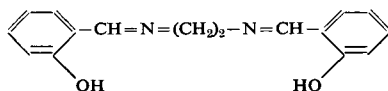
Az elmondottak szerint a SCHIFF-bázisok benziod \rightleftharpoons kinoid egyensúlya sók hatására eltolódik és a só a kinonkoncentráció változásával tart egyensúlyt. (15) alapján az a és b konstansokból e folyamat egyensúlyi állandója is meghatározható. A vizsgált vegyületekre az így számított egyensúlyi állandókat az 1. táblázatban tüntettük fel.

1. táblázat

Vegyület	a	b	$K = \frac{b}{a}$
	$5,16 \cdot 10^{-5}$	$1,32 \cdot 10^{-4}$	2,56
	$2,33 \cdot 10^{-5}$	$7,46 \cdot 10^{-5}$	3,20
	$1,77 \cdot 10^{-5}$	$1,81 \cdot 10^{-5}$	1,02
	$7,45 \cdot 10^{-6}$	$2,41 \cdot 10^{-5}$	3,23
	$7,68 \cdot 10^{-5}$	$8,76 \cdot 10^{-5}$	1,14

A kinonforma moláris extinkciós koefficiensének ismeretében viszont (8) ill. (9) alapján kiszámítható annak koncentrációja is a különböző oldatokban és így (7) alapján az egyensúlyi állandó közvetlenül is meghatározható. Az így számított egyensúlyi állandókat gyűjtöttük össze néhány vegyületre a 2., 3., 4. táblázatban.

2. táblázat

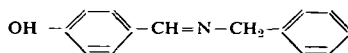


oldószer: abs. etanol

[CaCl ₂] mól/lit.	[C] %	[C] ₀ —[C] _e %	[B] ₀ —[C] %	K
0	5,68	—	—	—
0,15	36,31	30,63	63,69	3,206
0,30	48,98	43,30	51,02	(2,828)
0,60	67,84	62,16	32,16	3,220
0,90	75,02	69,34	24,98	3,084
1,50	84,45	78,77	15,55	3,373

Középérték: 3,220

3. táblázat

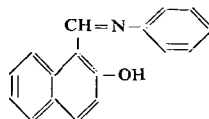


oldószer: abs. etanol

[CaCl ₂] mól/lit]	[C] %	[C]—[C] _e %	[B] _o —[C] %	K
0	1,49	—	—	—
0,15	14,66	13,17	85,34	1,029
0,30	24,49	23,00	75,51	1,015
0,60	39,33	37,84	60,67	1,039
0,90	49,35	47,86	50,65	1,050
1,50	60,79	59,30	39,21	1,007

középérték: 1,028

4. táblázat



oldószer: abs. etanol

[CaCl ₂] mól/lit.	[C] %	[C]—[C] _e %	[B] _o —[C] %	K
0	51,70	—	—	—
0,10	56,59	4,89	43,41	1,126
0,20	61,06	9,36	38,94	1,201
0,40	67,23	15,53	32,77	1,185
0,60	70,64	18,94	29,36	1,075
0,80	74,04	22,34	25,96	1,076

középérték: 1,133

A táblázatok adatai alapján megállapítható, hogy a különböző sókoncentrációjú oldatokra meghatározott egyensúlyi állandók jó közelítéssel konstansnak tekinthetők, vagyis a (4) egyenlet helyesen írja le a vizsgált folyamatot.

Feltehető, hogy az ismertetett sóhatás a SCHIFF-bázis és a só közötti komplex képződésre vagy azzal analóg kölcsönhatásra vezethető vissza. Alátámasztja ezt Bamfield közleménye, mely szerint a 2-hidroxi-benzálanilin és CoCl₂ reakciójában keletkező komplex vegyületben, kinoid (keto) formában vesz részt a SCHIFF-bázis [2, 3]. E kérdés tisztázására vonatkozó vizsgálataink folyamatban vannak.

Kísérleti módszer

A Schiff-bázisokat a komponensek etanolos oldatának elegyítésével állítottuk elő. Etanolból történő átkristályosítás után tisztaságukat op. alapján elleőrítettük. Oldószerként kereskedelmi p. a. abs. etanolt, és az abs. etanolos CaCl₂ oldat készítéséhez vízmentes p. a. CaCl₂-ot használtunk. A sóoldatot megszürtük és a koncentrációt titrimetriásan határoztuk meg.

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

A méréseket 25 °C körüli szobahőmérsékleten végeztük.

Összefoglalás

Az aldehidgyűrűn o,- vagy p-helyzetben OH-csoportot tartalmazó aromás Schiff-bázisok benzoid \rightleftharpoons kinoid egyensúlya abs. etanolban oldott sók hatására a felsőnyíl irányába tolódik. A só és kinonforma koncentrációja közötti összefüggést leíró tapasztalati egyenletet egy egyensúlyi folyamattal értelmeztük. A különböző sókoncentrációjú oldatokra meghatározott egyensúlyi állandók jó közelítéssel konstansnak tekinthetők. Feltehető, hogy a sóhatás komplex vegyület képződésével kapcsolatos.

IRODALOM

- [1] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tudományos Közleményei, 1968.
[2] P. BAMFIELD.: J. Chem. Soc. (A) 804. 1967.
[3] P. BAMFIELD.: J. Chem. Soc. (A) 81. 1968.

О ВОЗДЕЙСТВИИ РАСТВОРИТЕЛЯ, ПОЯВЛЯЮЩЕМСЯ В СПЕКТРЕ ПОГЛОШЕНИЯ БАЗ- SCHIFF, VI. ДАННЫЕ К ТОЛКОВАНИЮ ВОЗДЕЙСТВИЯ СОЛИ, ВЛИЯЮЩЕЙ УРАВНОВЕШЕННОСТЬ БЕНЗОИД \rightleftharpoons КИНОИДА

П. Надь

На альдегидном кольце в положении-о, или -р уравниваемость бензоида \rightleftharpoons киноида ароматических баз- SCHIFF содержащих группу OH, под влиянием растворенных в этаноле солей в направлении верхней стрелы подвинется. Опытному уравнению, описывающему соотношение между солей и концентрацией формы кинона, мы дали толкование с равновесным процессом. Равновесные постоянные, определены для растворителей с разными соленными концентрациями, можно с достаточным сближением рассмотреть константным. Предполагается, что соленое влияние связано с образованием комплексного соединения.

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

Ein Beitrag zur Interpretation der das Benzoid \rightleftharpoons Chinoid-Gleichgewicht beeinflussenden Salzwirkung

Von

P. Nagy

Das Benzoid \rightleftharpoons Chinoid-Gleichgewicht der am Aldehydring in o- oder p-Stellung OH-Gruppen enthaltenden aromatischen SCHIFF-Basen erfährt auf die Wirkung von in absolutem Aethanol gelösten Salzen eine Verschiebung in Richtung des oberen Pfeiles. Die den Zusammenhang zwischen den Konzentrationsverhältnissen von Salz und Chinonform darstellende empirische Formel wurde mit einem Gleichgewichtsvorgang erklärt. Die für Lösungen mit verschiedenen Salzkonzentrationen ermittelten Gleichgewichtskonstanten sind mit guter Annäherung als konstant zu betrachten. Es ist anzunehmen, dass die Salzwirkung mit der Entstehung einer komplexen Verbindung zusammenhängt.