

## BENZILIDÉN-ANILIN AMINCSERÉJE HIDROXIL-AMINNAL

Írta: NAGY PÁL, PUSKÁS ESZTER és TÖRŐCSIK IBOLYA

Előző közleményeinkben [1—6] megállapítottuk, hogy az aldehid-, illetve anilingyűrűn szubsztituált benzilidén-anilin származékoknál az aromás aminkomponens alifás aminnal kicserélhető. A 60% víz-etanol, pufferolt rendszerben végzett vizsgálatok alapján javasolt reakciómechanizmus, a kísérleti tapasztalattal jó összhangban van. Absz. etanolban, szubsztituált anilin származékokkal vizsgálva a folyamatot megállapítottuk, hogy aromás aminok között is bekövetkezik a csere úgy, hogy a bázikusabb amin kicseréli a kevésbé bázikust, s a reakció jól mérhető egyensúlyi állapothoz vezet. A szubsztituenshatás megfelel a *Hammett*-féle egyenletnek. Ezzel kapcsolatban olyan kísérleti adatokhoz jutottunk, melyekből arra következtettünk, hogy az amincsere a „saját” aminnal is bekövetkezik. A szubsztituenshatást vizsgálva megállapítottuk, hogy az aldehid-, vagy anilingyűrűn orto-helyzetben levő hidroxilcsoport, a belső hídkötés miatt nagymértékben növeli a reakciósebességet.

Jelen dolgozatunkban a benzilidén-anilin és hidroxil-amin közötti amincsere kinetikáját vizsgáljuk. Munkánk célja annak eldöntése, hogy a korábban javasolt reakciómechanizmus alkalmas-e a folyamat leírására. A hidroxil-amin ugyanis lényegesen gyengébb bázis, mint az eddigi vizsgálatoknál alkalmazott benzil-amin, butil-amin, propil-amin és ammónia.

### Kísérleti módszer

A korábban leírtakhoz hasonlóan, a kinetikai méréseket 60% víz-etanol oldószert tartalmazó, pufferolt rendszerben 25 °C-on végeztük. *Britton—Robinson*-féle pufferoldatot alkalmaztunk úgy, hogy NaCl-oldattal konstans ionerősséget ( $6 \cdot 10^{-2}$  mól/dm<sup>3</sup>) biztosítottunk. A pH mérésre *Radelkis* OP—203 típusú pH-mérőt használtunk üveg és kalomel elektródákkal. A pH-mérő hitelesítésére NBS pufferoldatokat alkalmaztunk. A mért pH adatokból  $p_{\text{H}}^*$  értékeket számoltunk, a GELSEMA és munkatársai [7] mérési adataiból nyert  $\rho=0,21$  figyelembevételével.

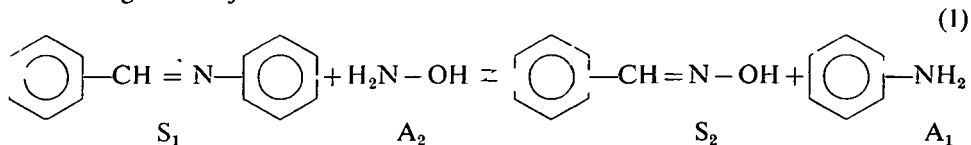
A reakció követésére spektrofotometriás módszert (Spektromom 201 spektrofotométert) alkalmaztunk. A megfelelő hullámhossznál mértük a reakcióelegy extinkcióját, s ebből meghatároztuk a benzilidén-anilin mindenkori koncentrációját.

A benzilidén-anilint  $1 \cdot 10^{-4}$  mól/dm<sup>3</sup> koncentrációban alkalmaztuk, míg a hidroxil-amin-hidroklorid koncentrációját  $5 \cdot 10^{-4}$  mól/dm<sup>3</sup> és  $5 \cdot 10^{-3}$  mól/dm<sup>3</sup> között változtattuk.

A vizsgálatokhoz használt benzilidén-anilint a komponensek etanos oldatának összeöntésével állítottuk elő, majd átkristályosítás után op. alapján ellenőriztük a tisztaságát. A kereskedelemben kapható alt. minőségű hidroxil-amin-hidrokloridot átkristályosítás, illetve az absz. etanolt nátriumról történő desztillálás után használtuk.

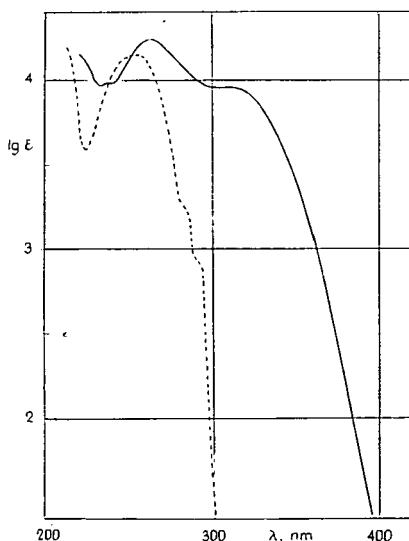
## Kísérleti eredmények

A Schiff-bázisok amincseréjével kapcsolatos korábbi eredmények alapján feltételezhető, hogy a benziliden-anilin és hidroxil-amin közötti reakció az alábbi egyenletnek megfelelően játszódik le:



E feltételezés helyességének igazolása céljából megvizsgáltuk, hogy az  $S_2$  és  $A_1$  termékek vannak-e az oldtában a reakció lejátszódása után. Ennek érdekében az (1) folyamatot úgy kellett megvalósítani, hogy az amincsere után, illetve azzal párhuzamosan ne következzen be az  $S_1$ ,  $S_2$  vegyületek hidrolízise. Ezért a hidroxil-amin-hidroklorid absz. etanos oldatához a sósav megkötése céljából vízmentes nátrium-karbonátot adtunk, majd az oldat „tisztáját” elegyítettük a benzilidén-anilin ugyancsak absz. etanos oldatához. A reakció lejátszódása után, 220 és 320 nm között megmértük az oldat fényelnyelését. Összehasonlítóként a hidroxil-amin-hidroklorid savmentesített oldatát alkalmaztuk a megfelelő koncentrációban. Feltételezve, hogy az amincsere teljesen lejátszódott, az egyes hullámhosszaknál mért elnyelésből levontuk a keletkező anilin abszorpcióját, majd a megmaradó extinkciókból  $\lg \epsilon$ -okat számoltunk. Az így nyert értékeket összehasonlítva az  $\alpha$  benzaldoximra vonatkozó irodalmi adatokkal [8], jó egyezést kaptunk (1. táblázat). Megállapítható tehát, hogy a vizsgált amincsere az (1) folyamatnak megfelelően és az alkalmazott körülmények mellett gyakorlatilag teljesen lejátszódik.

Az amincsere sebességi állandójának meghatározása céljából, 60% víz-etanol pufferolt oldószerben, 320 nm-nél (1. ábra) mértük a benzilidén-anilin és hidroxil-



1. ábra. Benzilidén-anilin (—) és  $\alpha$ -benzaldoxim (---) elnyelési görbéje absz. etanolban

-amin-hidroklorid elegyének extinkció-változását. A benzilidén-anilin mindenkori koncentrációját az

$$a_0 - x = \frac{E - E_v}{E_k - E_v} a_0 \quad (2)$$

összefüggéssel számoltuk, ahol  $E$  a reakció ideje alatt mért,  $E_k$  a  $t=0$  időre extrapolált és  $E_v$  a reakció lejátszódása után mért extinkció, 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztatva. A vizsgálati körülmények mellett azonban az amincserevel párhuzamosan a benzilidén-anilin hidrolízise is lejátszódik, s így koncentrációcsökkenésének sebességére a

$$w = w_{cs} + w_h = k_{cs}[S_1][A_2] + k_h[S_1] \quad (3)$$

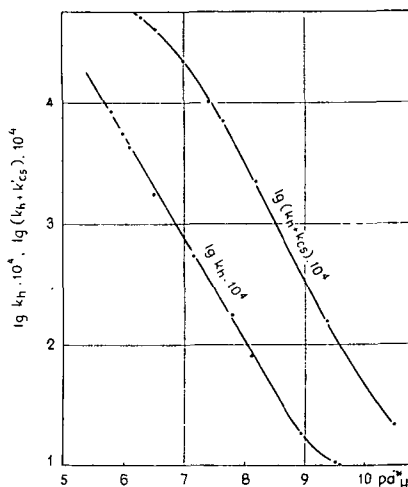
összefüggés érvényes. Miatán méréseinknél  $[A_2]$  legalább 20-szor nagyobb mint  $[S_1]$ ,  $[A_2] \approx \text{konst}$  és

$$k_{cs}[A_2]_0 = k'_{cs} \quad (4)$$

illetve

$$w = (k'_{cs} + k_h)[S_1] \quad (5)$$

Az amincsere és a hidrolízis sebességi állandója tehát első rendnek megfelelően számítható. Ennek alapján a korábbi közleményeinkben [2, 3] leírt módon meghatároztuk a benzilidén-anilin hidrolízisének sebességi állandóját ( $k_h$ ), majd hidroxil-amin-hidroklorid jelenlétében az amincsere és a hidrolízis sebességi állandóját ( $k_h + k'_{cs}$ ). A mérési eredményeket a 2. ábra szemlélteti.



2. ábra. A  $k_h$  és  $(k_h + k'_{cs})$  logaritmusának változása a  $\text{pH}^*$  függvényében, benzilidén-anilin és hidroxilamin reakciójában

A  $k_h$  és  $(k_h + k'_{cs})$  különbségéből  $k'_{cs}$  adódik, melyből a hidroxil-amin-hidroklorid koncentrációjának figyelembevételével kiszámítottuk az amincsere másodrendnek megfelelő sebességi állandóját ( $k_{cs}$ ). A számításhoz szükséges azonos  $\text{pH}^*$ -hoz tartozó  $k_h$  és  $(k_h + k'_{cs})$  értékeket a 2. ábra görbéiről olvastuk le. Az így számított sebességi állandókat a 2. táblázatba gyűjtöttük össze.

1. táblázat

$\alpha$ -benzoldoxim közvetlenül mért [8], és az [1] folyamat lejátszódása után a reakcióelegy fényelnyeléséből számított  $\lg \epsilon$  értékei

$\lambda$ nm	$\lg \epsilon$	
	mért	számított
224	3,58	3,57
228	3,68	3,71
232	3,82	3,85
236	3,94	3,95
240	4,03	4,04
244	4,10	4,10
248	4,14	4,14
252	4,16	4,15
256	4,15	4,14
260	4,10	4,09
264	4,03	4,01
268	3,91	3,89
272	3,72	3,71
276	3,53	3,51
280	3,33	3,31
284	3,24	3,25
288	2,98	2,99
292	2,94	2,97
296	2,40	2,46
300	1,61	1,65

2. táblázat

Az amincsere sebességi állandójának ( $k'_{cs}$ ,  $k_{cs}$ ) változása a  $p_{\text{H}}^*$  függvényében, benzilidén-analín és hidroxil-amin-hidroklorid reakciójában  
 $[A_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,  $t = 25$  °C

$p_{\text{H}}^*$	$k'_{cs}$ min <sup>-1</sup>	$k_{cs}$ dm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
6,50	3,97	$1,99 \cdot 10^3$
6,75	2,82	$1,41 \cdot 10^3$
7,00	2,01	$1,00 \cdot 10^3$
7,25	1,33	$6,66 \cdot 10^2$
7,50	$8,21 \cdot 10^{-1}$	$4,10 \cdot 10^2$
7,75	$5,19 \cdot 10^{-2}$	$2,59 \cdot 10^2$
8,00	$2,98 \cdot 10^{-1}$	$1,49 \cdot 10^2$
8,25	$1,60 \cdot 10^{-1}$	$8,02 \cdot 10^1$
8,50	$7,73 \cdot 10^{-2}$	$3,86 \cdot 10^1$
8,75	$3,70 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^1$
9,00	$1,97 \cdot 10^{-2}$	9,85
9,25	$1,10 \cdot 10^{-2}$	5,52
9,50	$6,34 \cdot 10^{-3}$	3,17
9,75	$3,58 \cdot 10^{-3}$	1,79

## A kísérleti eredmények értelmezése

A 2. ábra alapján valószínűnek látszik, hogy a vizsgált folyamatra a korábbi közleményeinkben [3, 5] leírt reakciómechanizmus alkalmazható, vagyis az amin-csere sebességi állandója:

$$k_{cs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \frac{a_H^*}{K'_{S_1H^+} + a_H^*} \frac{K'_{A_2H^+}}{K'_{A_2H^+} + a_H^*} \quad (6)$$

A (6) egyenlet szerint  $k_{cs}$  maximum görbe mentén változik  $a_H^*$ , illetve  $pa_H^*$  függvényében és a maximumhelynél

$$K'_{S_1H^+} \cdot K'_{A_2H^+} = (a_H^*)_{max}^2 \quad (7)$$

(7)-et (6)-ba helyettesítve és átrendezve:

$$\frac{1}{k_{cs}} = a \left( \frac{a_H^*}{(a_H^*)_{max}^2} + \frac{1}{a_H^*} \right) + b \quad (8)$$

ahol

$$a = \frac{K'_{S_1H^+}}{k}, \quad b = \frac{(a_H^*)_{max}^2 + K'_{S_1H^+}}{k (a_H^*)_{max}^2} \quad (9)$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (10)$$

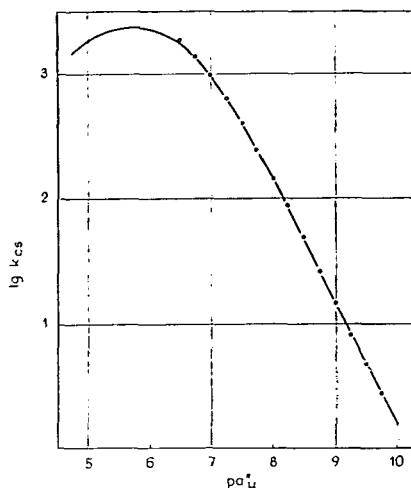
A kísérleti adatok kiértékelése azonban a (8), (9), (10) egyenletekkel a vizsgált folyamatra nem lehetséges, mert a maximális  $k_{cs}$ -t és a hozzá tartozó  $pa_H^*$  értéket az alkalmazott kísérleti módszerrel nem tudtuk meghatározni. A 6  $pa_H^*$  közelében ugyanis mind a hirdolízis, mind a csere annyira felgyorsul, hogy nem tudtuk a sebességi állandókat elfogadható pontossággal megmérni. Ezért a (7) egyenlet segítségével az  $(a_H^*)_{max}^2$  értékét számítással határoztuk meg.

A számításhoz a benzilidén-anilin korábban megállapított disszociációállandóját alkalmaztuk ( $K'_{S_1H^+} = 1,31 \cdot 10^{-6}$ ) [5]. A hidroxil-amin 60% víz-etanol elegyre vonatkozó disszociációállandójára irodalmi adatot nem találtunk. Ezért a  $K'_{A_2H^+}$  értékre a vizes oldatra vonatkozó adatból [9], valamint GELSEMA és munkatársai [10] víz-etanol elegyben, más aminokra közölt kísérleti adataiból következtettünk. Az utóbbi adatokból ugyanis megállapítható, hogy a különböző aminok disszociációállandójának logaritmusai alkohol-víz elegyben, jó közelítéssel lineárisan változik az alkohol koncentrációval és az azonos típusú aminoknál az egyenesek iránytan-gense nem különbözik jelentősen. Így a hidroxil-amin vizes oldatra vonatkozó adataból extrapolációval határoztuk meg a 60% víz-etanol elegyre érvényes savi disszociációállandót ( $K'_{A_2H^+} = 2,72 \cdot 10^{-6}$ ).

A benzilidén-anilin és a hidroxil-amin disszociációállandójával a (7) egyenlet szerint:

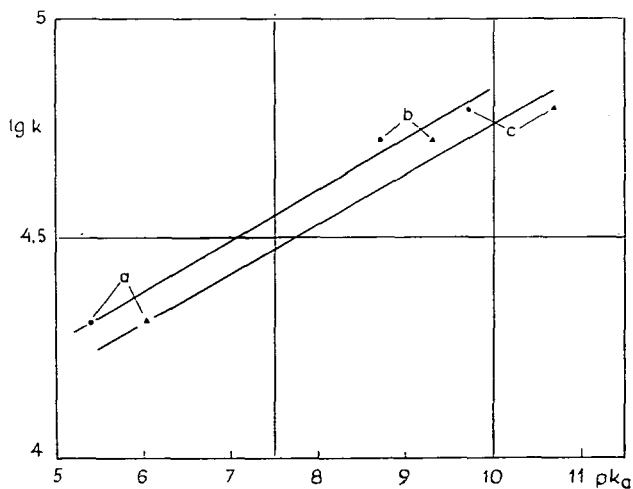
$$(a_H^*)_{max}^2 = K'_{A_2H^+} \cdot K'_{S_1H^+} = 3,56 \cdot 10^{-2} \quad (11)$$

Az  $(a_H^*)_{max}^2$  ismeretében két kísérletileg meghatározott  $k_{cs}$  érték felhasználásával a (8) egyenletből kiszámítottuk  $a$  és  $b$  értékét, majd ezek alkalmazásával a 4,75–10,0  $pa_H^*$  tartományban számítással határoztuk meg az amincsere sebességi állandóit ( $k_{cs}$ ). A 3. ábra folyamatos görbéje a számított értékek logaritmusát szemlélteti, míg a pontok a kísérleti adatokból meghatározott (2. táblázat) értékek. Mint látható, az egyezés igen jó, tehát a (6)–(10) egyenletek alkalmasak a benzilidén-anilin és hidroxil-amin közötti amincsere törvényszerűségeinek leírására.



3. ábra. A számított (—) és mért (o)  $k_{cs}$  értékek logaritmusának változása a  $pK_a^*$  függvényében, benzilidén-anilin és hidroxil-amin reakciójában

A (10) egyenlettel definiált sebességi állandót a (9) összefüggésből határoztuk meg ( $k = 1,98 \cdot 10^4$ ). A benzilidén-anilin és az eddig vizsgált hidroxil-amin, benzil-amin [3], propil-amin [5] közötti amincsere  $k$  értékeit összehasonlítva megállapítható, hogy a csere sebességét jellemző  $k$  érték annál nagyobb, minél bázikusabb a cserélő amin. Ezt bizonyítja 4. ábra, melyen a  $\lg k$  értékeket a cserélő aminok  $pK_a$  értékének függvényében ábrázoltuk. E tapasztalat szintén megerősíti a korábban feltételezett reakciómechanizmus [3] helyességét.



4. ábra. Benzilidén-anilin és hidroxil-amin (a); benzil-amin (b); propil-amin (c) között lejátszódó amincsere  $k$  sebességi állandójának logaritmusának az aminok vízre (▲) és 60% víz-etanol elegyre (●) vonatkozó  $pK_a$  értékének függvényében

## Összefoglalás

Benzilidén-anilin és hidroxil-amin közötti amincsere kinetikáját vizsgáltuk 60% víz-etanol pufferolt oldószerelegyen. Megállapítottuk, hogy a kísérleti tapasztalatok összhangban vannak a korábban feltételezett reakciómechanizmussal. A különböző alifás aminokkal nyert kísérleti eredményeket összehasonlítva bebizonyítottuk, hogy az amincsere annál gyorsabb, minél bázikusabb a cserélő amin.

## IRODALOM

- [1] NAGY P.: *Magy. Kém. Folyóirat*, 77, 53, 1971.
- [2] NAGY P.: *Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl.*, 147, 1971.
- [3] NAGY P.: *Magy. Kém. Folyóirat*, 78, 158, 1972.
- [4] NAGY P.: *Magy. Kém. Folyóirat*, 79, 147, 1973.
- [5] NAGY P.: *Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl.*, 133, 1973.
- [6] NAGY P.: *Magy. Kém. Folyóirat*, 1974 (megjelenés alatt).
- [7] W. J. GELSEMA, C. L. LIGNY, A. G. REMIJNSE, H. A. BLIJLEVEN: *Rec. Trav. Chim.* 85, 647, 1966.
- [8] L. LÁNG: *Absorption spectra in the ultraviolet and visible region*. Akadémiai Kiadó Bp. II, 110, 1970.
- [9] *Handbook of Chemistry and Physics*, 53. The Chemical Rubber CO. Cleveland, D—117.
- [10] W. J. GELSEMA, C. L. LIGNY and G. F. WISSERMANN: *Rec. Trav. Chim.* 84, 1129, 1965.

## AMINAUSTAUSCH DES BENZILYDIN-ANILIN MIT HYDROXYL-AMIN

*P. Nagy, E. Puskás und I. Törőcsik*

Verfasser haben die Kinetik des Aminaustausches zwischen Benzilyden-anilin und Hydroxyl-amin in einem gepufferten 60%igen Wasser-Aethanol-Lösungsmittelgemisch untersucht. Es zeigte sich, dass die experimentellen Befunde im Einklang mit dem früher vermuteten Reaktionsmechanismus stehen. Der Vergleich der mit verschiedenen aliphatischen Aminen erhaltenen experimentellen Ergebnisse lieferte den Beweis, dass der Aminaustausch um so schneller vor sich geht, je basischer das Austauscher-Amin ist.

## АМИНОВЫЙ ОБМЕН БЕНЗИЛИДЕН-АНИЛИНА С АМИНОМ-ГИДРОКСИЛЕМ

*П. Надь, Э. Пушкаш и И. Тёрёчик*

Мы исследовали кинетику аминного обмена между бензилиден-анилином и амином гидроксидом в смеси растворителя содержащей буфера, имеющей 60% воды-этанола. Мы определили, что экспериментальные опыты соответствуют уже ранее предположенному механизму реакции. Сопоставляя результаты наблюдений, полученных различными алифатическими аминами, доказали, что аминный обмен происходит тем быстрее чем богаче обменивающийся амин.