

## AMINCSERE VIZSGÁLATA 2-NAFTILIDÉN-ANILIN ÉS BENZIL-AMIN REAKCIÓJÁBAN

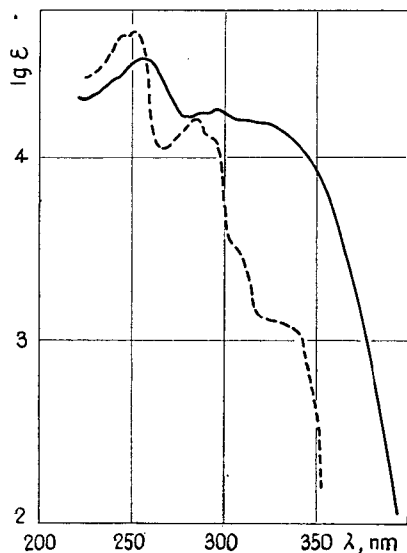
Írta: NAGY PÁL és PINTÉR ZSUZSANNA

Előző közleményeinkben [1—7] az aldehid, illetve anilingyűrűn szubsztituált benzil-anilin származékok és különböző alifás aminok közötti amincsere kinetikáját vizsgáltuk. A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk a szubsztituensek, illetve a cserélő amin bázicitásának hatását. Pufferolt közegben vizsgálva az amincsere sebességét, leírtuk a folyamat feltételezhető mechanizmusát, mellyel a kísérleti tapasztalatok jól értelmezhetők.

Jelen dolgozatunkban vizsgálatainkat kiterjesztettük a 2-naftaldehiddől és anilinból keletkező *Schiff*-bázis benzil-aminnal lejátszódó amincserejére. A kísérleti tapasztalatokat a korábban javasolt reakciómechanizmusnak megfelelően dolgoztuk fel.

### Kísérleti módszer

A kinetikai méréseket a korábbi dolgozatainkban [2, 3] leírtakhoz hasonlóan, 60% víz-etanol oldószert tartalmazó pufferolt rendszerben, állandó ionerősség mellett végeztük.



1. ábra. 2-naftilidén-anilin (—) és 2-naftilidén-benzil-amin (---) elnyelési görbéje absz. etanolban.

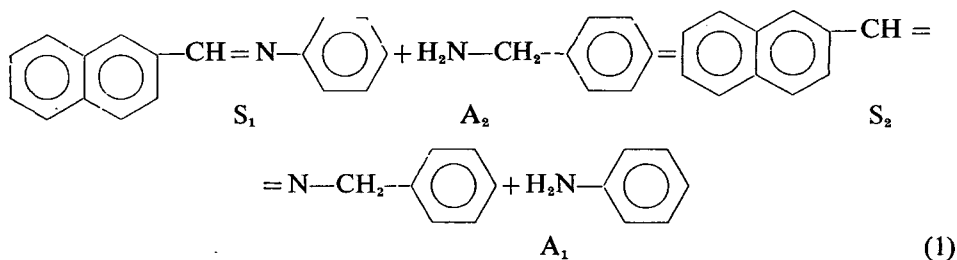
A reakció követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk. Az 1. ábrának megfelelően 350 nm körül mértük a reakcióelegy extinkcióját, s ebből meghatároztuk a 2-naftilidén-anilin mindenkori koncentrációját. A 2-naftilidén-anilint  $1 \cdot 10^{-4}$  mól/dm<sup>3</sup> és a benzil-amint  $5 \cdot 10^{-3}$  mól/dm<sup>3</sup> koncentrációban alkalmaztuk. A méréseket 25 °C-on végeztük.

A vizsgálatokhoz használt Schiff-bázist a komponensek etanos oldatának összeöntésével állítottuk elő, majd átkristályosítás után, op. alapján ellenőriztük a termék tisztaságát.

A benzil-amint felhasználás előtt frissen desztilláltuk.

### Kísérleti eredmények

A benzilidén-anilin származékok és alifás aminok közötti amincsere vizsgálata alapján feltételezhető, hogy a 2-naftilidén-anilin és benzil-amin reakciója az alábbi egyenletnek megfelelően játszódik le:



A folyamatra jellemző sebességi állandó meghatározása céljából 60% víz-etanol puffertölt oldószerben, 352 nm-nél (1. ábra), az idő függvényében mértük a 2-naftilidén-anilin és benzil-amin elegyének extinkcióját. Az  $S_1$  vegyület mindenkori koncentrációját az

$$a_0 - x = \frac{E - E_v}{E_k - E_v} a_0 \tag{2}$$

összefüggéssel számoltuk, ahol  $E_k$  a  $t=0$  időre extrapolált,  $E_v$  a  $t=\infty$  időhöz tartozó és  $E$  az egyes  $t$  időkhöz tartozó extinkció.

Az alkalmazott vizsgálati körülmények mellett azonban az amincserevel párhuzamosan a 2-naftilidén-anilin hidrolízise is lejátszódik. E folyamat eredményeként szintén csökken a 350 nm körüli sáv intenzitása. Így  $S_1$  koncentráció-csökkenésének sebessége:

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

ahol a  $cs$  index az amincsereére és a  $h$  a hidrolízisre vonatkozik. Méréseinknél viszont  $[A_2] \gg [S_1]$ , ezért  $[A_2] \approx \text{konstans}$ , s így összvonható  $k_{cs}$ -vel:

$$k_{cs}[A_2]_0 = k'_{cs} \tag{4}$$

tehát  $w_{cs} = k'_{cs}[S_1]$  (5)

illetve  $w = (k'_{cs} + k_h)[S_1]$  (6)

Közvetlen mérésrel meghatározva  $k_h$ -t, majd benzil-amin jelenlétében  $(k'_{cs} + k_h)$ -t,  $k'_{cs}$ , illetve  $k_{cs}$  is kiszámítható.

Az 1. táblázatban a mért  $k_h$ , a 2. táblázatban a  $(k'_{cs} + k_h)$  értékeket tüntettük fel a  $pa_H^*$  függvényében. A  $pa_H^*$  értékeket a kísérletileg meghatározott  $pa_H$ -ból számítottuk a GELSEMA és munkatársai [8] által etanol-víz elegyre közölt átszámítási faktorial.

1. táblázat

2-naftilidén-anilin hidrolízisének sebességi állandói  
( $k_h$ ) 60% víz-etanol oldószerelgyben 25 °C-on

$pa_H^*$	$k_h \text{ min}^{-1}$
5,57	$4,45 \cdot 10^{-1}$
6,00	$2,20 \cdot 10^{-1}$
6,20	$1,49 \cdot 10^{-1}$
7,20	$1,56 \cdot 10^{-2}$
8,35	$2,65 \cdot 10^{-3}$
9,15	$9,80 \cdot 10^{-4}$
11,05	$2,72 \cdot 10^{-4}$

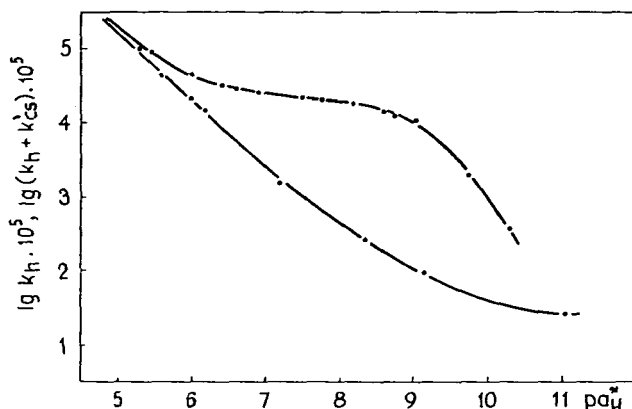
2. táblázat

Az amincsere és hidrolízis sebességi állandói ( $k'_{cs} + k_h$ )  
2-naftilidén-anilin és benzil-amin reakciójában, 60% víz-  
etanol oldószerelgyben 25 °C-on.

$pa_H^*$	$(k'_{cs} + k_h) \text{ min}^{-1}$
5,30	$9,95 \cdot 10^{-1}$
5,45	$9,42 \cdot 10^{-1}$
6,00	$4,85 \cdot 10^{-1}$
6,42	$3,17 \cdot 10^{-1}$
6,61	$2,98 \cdot 10^{-1}$
6,88	$2,73 \cdot 10^{-1}$
7,50	$2,23 \cdot 10^{-1}$
7,75	$2,14 \cdot 10^{-1}$
8,20	$1,86 \cdot 10^{-1}$
8,60	$1,45 \cdot 10^{-1}$
8,75	$1,27 \cdot 10^{-1}$
9,05	$1,17 \cdot 10^{-1}$
9,25	$1,09 \cdot 10^{-1}$
9,75	$1,96 \cdot 10^{-2}$
10,30	$3,91 \cdot 10^{-3}$

A 2. ábrán a mért sebességi állandók logaritmusát ábrázoltuk a  $pa_H^*$  függvényében. A görbéről leolvasott adatokból kiszámítottuk a  $k'_{cs}$ , illetve a benzil-amin koncentráció felhasználásával a  $k_{cs}$  értékeket. Az így nyert adatokat a 3. táblázat és a 3. ábra szemlélteti.

A sebességi állandók maximális értékét ( $k'_{cs} = 2,39 \cdot 10^{-1}$ ,  $k_{cs} = 47,8$ )  $pa_H^* = 6,60$ -nál találtuk.



2. ábra.  $\lg k_H$  és  $\lg(k'_{cs} + k_h)$  változása a  $p_{a_H}^*$  függvényében, 2-naftilidén-anilin és benzil-amin reakciójában.

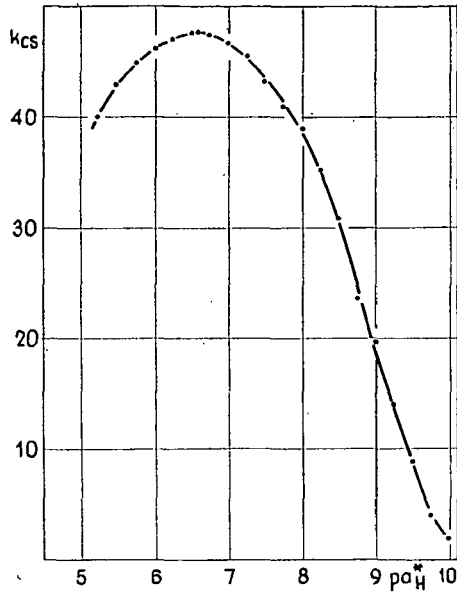
3. táblázat

$k'_{cs}$  és  $k_{cs}$  értékek változása a  $p_{a_H}^*$  függvényében, 2-naftilidén-anilin és benzil-amin reakciójában, 60% víz-etanol oldószerkeletben, 25 °C-on

$p_{a_H}^*$	$k'_{cs} \text{ min}^{-1}$	$k_{cs} \text{ dm}^3 \text{ mól}^{-1} \text{ min}^{-1}$
5,25	$2,00 \cdot 10^{-1}$	40,0
5,50	$2,14 \cdot 10^{-1}$	42,8
5,75	$2,24 \cdot 10^{-1}$	44,8
6,00	$2,31 \cdot 10^{-1}$	46,2
6,25	$2,35 \cdot 10^{-1}$	47,0
6,50	$2,38 \cdot 10^{-1}$	47,6
6,75	$2,37 \cdot 10^{-1}$	47,4
7,00	$2,33 \cdot 10^{-1}$	46,6
7,25	$2,28 \cdot 10^{-1}$	45,6
7,50	$2,17 \cdot 10^{-1}$	43,4
7,75	$2,06 \cdot 10^{-1}$	41,2
8,00	$1,95 \cdot 10^{-1}$	39,0
8,25	$1,76 \cdot 10^{-1}$	35,2
8,50	$1,55 \cdot 10^{-1}$	31,0
8,75	$1,18 \cdot 10^{-1}$	23,6
9,00	$9,90 \cdot 10^{-2}$	19,8
9,25	$7,02 \cdot 10^{-2}$	14,0
9,50	$3,94 \cdot 10^{-2}$	7,9
9,75	$1,95 \cdot 10^{-2}$	3,9
10,00	$9,60 \cdot 10^{-2}$	1,9

### A kísérleti eredmények értelmezése

A 2. ábra görbéiről megállapítható, hogy a 2-naftilidén-anilin és benzil-amin közötti amincsera a korábban vizsgált folyamatokhoz [1, 2, 3, 5, 7] hasonlóan játszódik le. Feltételezhető, hogy ez esetben és az előző közleményünkben [3] leírt reakciómechanizmus alkalmazható, vagyis



3. ábra.  $k_{cs}$  változása a  $p a_H^*$  függvényében 2-naftilidén-anilin és benzil-amin reakciójában.

$$k_{cs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \frac{a_H^*}{K'_{S_1H^+} + a_H^*} \frac{K'_{A_2H^+}}{K'_{A_2H^+} + a_H^*} \quad (7)$$

A reakciópartnerek savi disszociációállandójára érvényes, hogy

$$K'_{S_1H^+} \cdot K'_{A_2H^+} = (a_H^*)_{\max}^2 \quad (8)$$

ahol  $(a_H^*)_{\max}$  a maximális  $k_{cs}$  értéknél mért hidrogén-ion-aktivitás. A [7] és [8] egyenletből az

$$\frac{1}{k_{cs}} = a \left( \frac{a_H^*}{(a_H^*)_{\max}^2} + \frac{1}{a_H^*} \right) + b \quad (9)$$

összefüggés adódik, melyben

$$a = \frac{K'_{S_1H^+}}{k}, \quad b = \frac{(a_H^*)_{\max}^2 + K'_{S_1H^+}}{k(a_H^*)_{\max}^2} \quad (10)$$

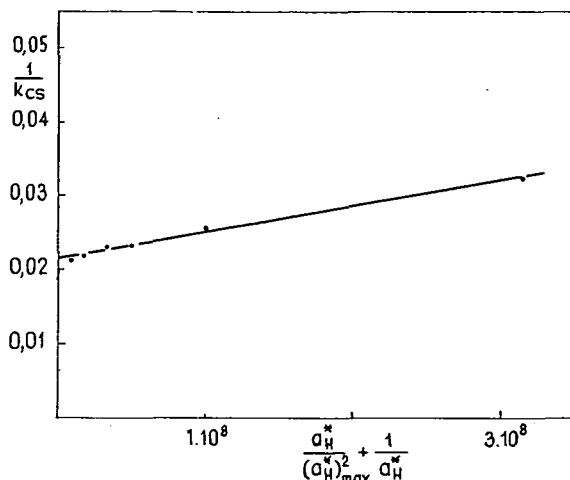
$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \quad (11)$$

A 3. táblázat adatait a [9] egyenletnek megfelelően ábrázolva (4. ábra), a pontok jó közelítéssel egyenest definiálnak, melynek iránytangenséből  $a$  és a kimetszett darabból  $b$  értéke adódik.  $a$  és  $b$  ismeretében a [10] egyenletből  $K'_{S_1H^+}$  és a [8]-ből  $K'_{A_2H^+}$  értéke, illetve a közepes aktivitási koefficiens ( $\gamma_{\pm} = 0,6925$ ) figyelembevételével  $K_{S_1H^+}$  és  $K_{A_2H^+}$  is kiszámítható. Pontosabb eredményhez lehet jutni a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva. Az így számított savi disszociációállandók:

$$K_{S_1H^+} = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ mól} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$K_{A^2H^+} = 1,94 \cdot 10^{-9} \text{ mól} \cdot \text{dm}^{-3}$$

A benzil-aminra meghatározott savi disszociációállandó ( $K_{A^2H^+}$ ) jól egyezik a közvetlen mérésrel, illetve a benzál-anilin származékok amincseréjéből számított értékkel [3].



4. ábra. Az (1) folyamatra meghatározott sebességi állandók változása a (9) egyenletnek megfelelően.

### Összefoglalás

2-naftilidén-anilin és benzil-amin közötti amincserét vizsgáltuk 60% víz-etanol pufferolt oldószerben. A kísérleti adatok a korábban feltételezett reakciómechanizmussal értelmezhetők. A benzil-aminnak a kinetikai adatokból számított disszociációállandója jól egyezik a közvetlen mérésrel nyert értékkel.

### 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, 80, 92, 1974.
- [7] NAGY P.: PUSKÁS E., TÖRŐCSIK I.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 107, 1074.
- [8] GELSEMA, W. J., C. L., LIGNY, A. G. REMIJNSE, H. A. BLIJLIVEN: Rec. Trav. Chim., 85, 647, 1966.

### ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОВОГО ОБМЕНА В РЕАКЦИИ 2-НАФТИЛИДЕНА-АНИЛИНА И БЕНЗИЛЯ-АМИНА

*П. Надь и Ж. Пинтер*

Мы исследовали аминный обмен между 2-нафтилидена-анилина и бензиля-амина в растворительном веществе 60% воды-этанола, содержащем буфера. Экспериментальные данные можно объяснить механизмом реакции, уже ранее предполагаемым. Постоянная диссоциации бензиля-амина высчитанная из кинетических данных вполне совпадает с результатом, полученным непосредственным измерением.

# UNTERSUCHUNG DES AMINAUSTAUSCHES IN DER REAKTION VON 2-NAPHTHYLIDEN-ANILIN UND BENZYL-AMIN

*P. Nagy und Zs. Pintér*

Es wurde der Aminaustausch zwischen 2-Naphthyliden-anilin und Benzyl-amin in einem 60-proz. gepufferten Wasser-Aethanol-Solvens untersucht. Die Versuchsbefunde lassen sich mit dem früher vermuteten Reaktionsmechanismus interpretieren.

Die aus den kinetischen Daten errechnete Dissoziations-konstante des Benzyl-amin stimmt gut mit dem bei der Direktmessung erhaltenen Wert überein.