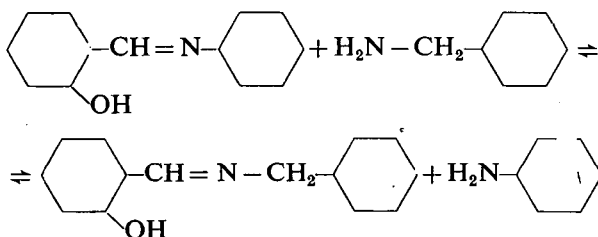


**OLDÓSZERHATÁS A SCHIFF-BÁZISOK AMINC SERÉJÉNÉL, I.  
A SEBESSÉGI ÁLLANDÓ VÁLTOZÁSA ETANOL-BENZOL,  
ETANOL-CIKLOHEXÁN ELEGYBEN**

NAGY PÁL

Preparatív és kinetikai vizsgálatok bizonyítják, hogy Schiff-bázisok és primer aminok kölcsönhatásában a Schiff-bázisok aminkomponense kicserélődhet [1, 2, 3]. KOEHLER és munkatársai megállapították, hogy a reakció sebessége másodrendnek megfelelően írható le. A folyamatot savak katalizálják, melynek törvényszerűségeit az aldehidgyűrűn szubsztituált benzál-anilinek és benzil-, ill. n-butil-amin reakciójában vizsgáltuk [5, 6]. Megállapítottuk a sebességi állandó pH-függését, és a kísérleti adatokkal összhangban levő reakciómechanizmust írtunk le. Vizsgáltuk a Schiff-bázisok szubsztituenseinek és a primer aminok bázicitásának a reakcióra gyakorolt hatását is [7, 8]. A Schiff-bázisok „elektronküldő” szubsztituense csökkenti, a cserélő amin nagyobb bázicitása növeli a cserélési reakció sebességi állandóját. E tapasztalat megfelel annak a feltételezésnek, hogy a Schiff-bázis elektrofil reagensként vesz részt a folyamatban.

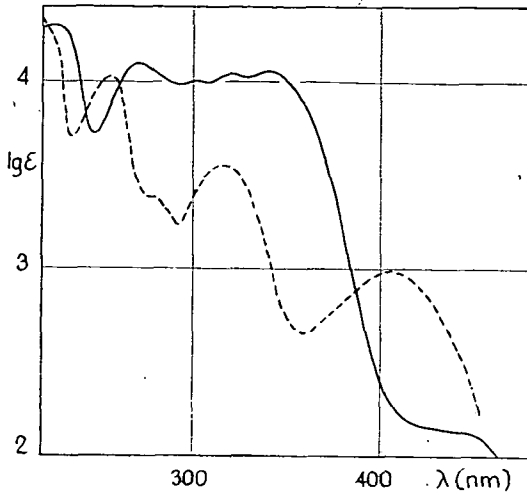
Jelen dolgozatunkban szalicilidén-anilin, N(2-hidroxi-1-naftilidén)-anilin és benzil-, ill. butil-amin között etanol-benzol és etanol-ciklohexán elegyben lejátszódó reakciók vizsgálati eredményét ismertetjük. Sztoichiometriailag a szalicilidén-anilin és benzil-amin reakciója az alábbi egyenlettel jellemezhető:



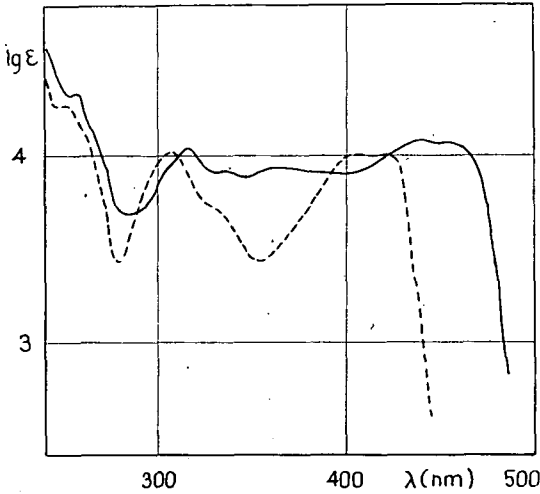
Hasonlóan írható le a szalicilidén-anilin és butil-amin, az N(2-hidroxi-1-naftilidén)-anilin és benzil-amin, ill. butil-amin reakciója is. A kísérleti eredmények alapján választ kívánunk adni arra, hogy miként függ a reakció sebességi állandója az oldószer-elegyek összetételétől. Az adatok segítséget nyújtanak a cserélési reakció mechanizmusának további megismeréséhez, ill. hasznosíthatók az oldószer-elegyek tulajdonságainak leírásánál is.

**Kísérleti rész**

A kinetikai méréseket 25 °C-on végeztük, és a reakció követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk, miután a kiindulási és a keletkező Schiff-bázisok elnyelési görbéje jelentősen különbözik egymástól (pl. 1., 2. ábra). Szalicilidén-anilin vizsgálatakor 350 nm-nél, N(2-hidroxi-1-naftilidén)-anilin vizsgálatakor 460 nm-nél



1. ábra. Szalicilidén-anilin (—) és szalicilidén-butil-amin (---) elnyelési görbéje abs. etanolban



2. ábra. N-(2-hidroxi-1-naftiliden)-anilin (—) és N-(2-hidroxi-1-naftiliden)-benzil-amin (---) elnyelési görbéje abs. etanolban

mértük a reakcióelegy abszorpcióját. A keletkező Schiff-bázis mindenkori koncentrációját az

$$x = \frac{(E_k - E) b_0}{E_k - E_v}$$

összefüggéssel számoltuk, ahol  $E_k$  a  $t=0$  időhöz tartozó,  $E$  a reakció alatt és  $E_v$  a reakció végén mért fényelnyelés. A kiindulási Schiff-bázist  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>, a benzil-, ill. n-butyl-amin  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> körüli koncentrációban alkalmaztuk. Így miután a

primer amin feleslegben volt, a reakció gyakorlatilag teljesen lejáródott. A sebességi állandókat másodrendnek megfelelő egyenlettel számoltuk.

A Schiff-bázisokat a komponensek etanolos oldatának összeöntésével állítottuk elő, majd átkristályosítás után a tisztaságukat op-méréssel ellenőriztük. A kereskedelemben kapható benzil-, ill. n-butil-amint minden méréshez frissen desztilláltuk. Az oldószereket a spektroszkópiában szokásos módszerekkel tisztítottuk és víztelemtettük.

### Kísérleti eredmények

A másodrend szerint számított sebességi állandók az időtől független, jó egyezést mutatnak a vizsgált oldószerelegyekben, amit példaként az 1. táblázat adatai szemléltetnek.

1. táblázat

N(2-HIDROXI-1-NAFTILIDÉN)-ANILIN ( $b_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) ÉS  
n-BUTIL-AMIN ( $a_0 = 8,641 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>) REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI  
ÁLLANDÓJA, 8,563 mol/dm<sup>3</sup> ETANOLKONCENTRÁCIÓJÚ ETANOL-BENZOL  
ELEGYBEN, 25 °C-ON

t min	x mol/dm <sup>3</sup>	k dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>
8,60	$1,01 \cdot 10^{-5}$	14,40
13,86	$1,57 \cdot 10^{-5}$	14,38
19,10	$2,13 \cdot 10^{-5}$	14,69
30,58	$3,14 \cdot 10^{-5}$	14,53
37,79	$3,70 \cdot 10^{-5}$	14,47
47,10	$4,37 \cdot 10^{-5}$	14,50
58,58	$5,04 \cdot 10^{-5}$	14,31
75,32	$5,91 \cdot 10^{-5}$	14,29
91,88	$6,61 \cdot 10^{-5}$	14,26
114,40	$7,37 \cdot 10^{-5}$	14,24
135,45	$7,96 \cdot 10^{-5}$	14,41
158,85	$8,42 \cdot 10^{-5}$	14,34

középérték:

14,40

A különböző etanolkoncentrációjú oldószerelegyekben a sebességi állandó az etanolkoncentráció függvényében nő. A kísérleti adatokat a 2.—6. táblázatokban gyűjtöttük össze.

A sebességi állandók változását az etanolkoncentráció függvényében a 3.—6. ábrák szemléltetik.

A kísérleti adatokból megállapítható, hogy benzolban, ciklohexánban az amin-csere sebességi állandója 3—4 nagyságrenddel kisebb, mint etanolban. A folyamat mechanizmusát [4, 5] figyelembe véve e tapasztalat magyarázata minden bizonnyal az, hogy aprotónos oldószerekben az azometincsoport kevésbé poláris — gyenge az azometin-C-atom elektrofil jellege —, s így az alifás amin nukleofil nitrogénje nem tudja

2. táblázat

SZALICILIDÉN-ANILIN ÉS n-BUTIL-, ILL. BENZIL-AMIN  
REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI ETANOL-BENZOL ELEGYBEN,  
25 °C-ON

[etanol] mol/dm <sup>3</sup>	k, dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>	
	n-butil-amin*	benzil-amin**
0,000	8,55 · 10 <sup>-2</sup>	4,46 · 10 <sup>-2</sup>
0,856	8,54	4,01
1,713	15,55	8,30
3,425	32,25	14,50
5,138	42,07	22,42
6,850	61,06	33,40
8,563	86,47	46,13
10,276	124,32	66,75
11,988	161,84	93,01
13,701	200,80	124,06
15,413	258,26	177,18
17,126	343,85	237,00

\* A mérések egy részét Fekete János,

\*\* a mérések egy részét Karip Laura kémia szakos főiskolai hallgatók végezték.

3. táblázat

N(2-HIDROXI-1-NAFTILIDÉN)-ANILIN ÉS n-BUTIL-, ILL. BENZIL-AMIN  
REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI ETANOL-BENZOL ELEGYBEN,  
25 °C-ON

[etanol] mol/dm <sup>3</sup>	k, dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>	
	n-butil-amin*	benzil-amin**
0,000	5,59 · 10 <sup>-2</sup>	3,08 · 10 <sup>-2</sup>
0,856	3,30	2,08
1,713	4,82	2,83
3,425	7,35	4,52
5,138	9,41	6,39
6,850	12,28	10,09
8,563	14,42	11,51
10,276	21,73	16,15
11,988	22,13	18,33
13,701	29,40	24,68
15,413	41,13	31,29
17,126	51,29	41,20

\* A mérések egy részét Kovács Krisztina,

\*\* a mérések egy részét Gulyás Irén kémiászakos főiskolai hallgatók végezték.

azt elég eredményesen támadni. Alkohol hatására a reakció sebessége nő, mert az alkoholmolekulákkal kialakuló szolvatáció (hidrogénkötés) növeli a C-atom elektrofil jellegét, ill. elősegíti az azomatin-N protonfelvételt.

A 3—6. ábrák szerint a sebességi állandó változását az alkoholkoncentráció függvényében többé-kevésbé a Schiff-bázis és az aprotoson oldószer milyensége is befolyásolja. Ez arra enged következtetni, hogy az oldószerhatás kvantitatív értelmezé-

## 4. táblázat

SZALICILIDÉN-ANILIN ÉS n-BUTIL-, ILL. BENZIL-AMIN REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI ETANOL-CIKLOHEXÁN ELEGYBEN, 25 °C-ON

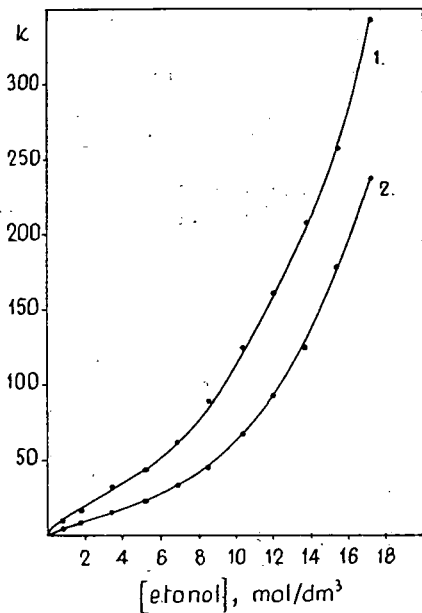
[etanol] mol/dm <sup>3</sup>	k, dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>	
	n-butil-amin	benzil-amin
0	1,5 · 10 <sup>-2</sup>	1,5 · 10 <sup>-2</sup>
0,428	32,69	—
0,856	51,39	33,47
1,713	87,31	57,34
3,425	135,19	90,86
5,138	166,10	113,60
6,850	192,62	129,63
8,563	215,00	146,78
10,276	237,96	169,31
11,988	261,52	179,81
13,701	294,42	203,24
15,413	320,04	214,12
17,126	343,85	237,00

## 5. táblázat

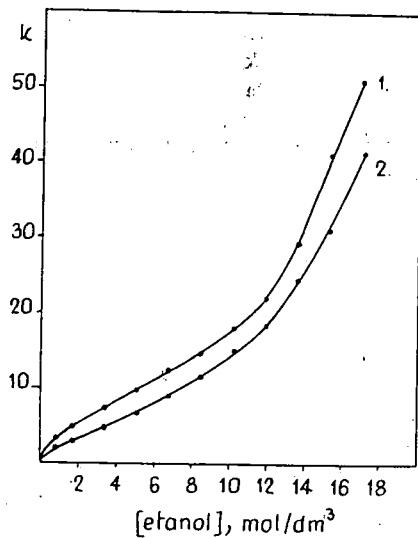
N(2-HIDROXI-1-NAFTILIDÉN)-ANILIN ÉS n-BUTIL-, ILL. BENZIL-AMIN REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI ETANOL-CIKLOHEXÁN ELEGYBEN, 25 °C-ON

[etanol] mol/dm <sup>3</sup>	k, dm <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> · min <sup>-1</sup>	
	n-butil-amin	benzil-amin
0	1 · 10 <sup>-2</sup>	1 · 10 <sup>-2</sup>
0,428	21,41	15,41
0,856	29,44	23,36
1,713	37,75	29,70
3,425	42,13	33,07
5,138	43,15	34,19
6,850	43,64	34,39
8,563	43,90	34,24
10,276	44,35	34,53
11,988	45,80	36,69
13,701	48,23	37,91
15,413	50,96	40,31
17,126	52,19	41,68

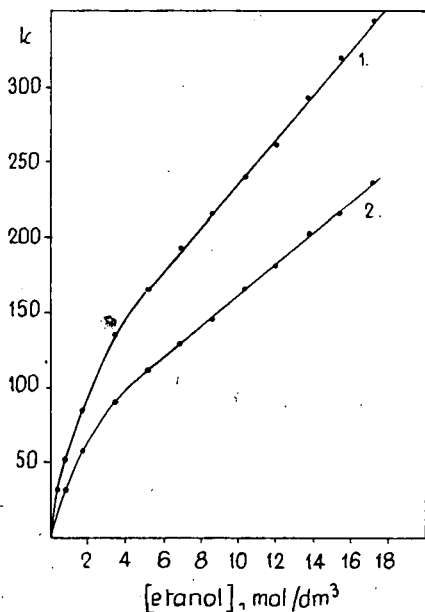
séhez nem elegendő csak a Schiff-bázis és az etanol kölcsönhatását figyelembe venni. Kisebb-nagyobb mértékben az azonos és különböző oldószermolekulák közötti, az aprotonos oldószer és a reakciópartnerek közötti, továbbá az etanol és az alifás amin közötti kölcsönhatás is szerepet játszik a folyamatban. Így a vizsgált oldószerek hatás pontos matematikai leírása mai ismereteink szerint nem látszik lehetségesnek, már csak azért sem, mert az alkalmazott oldószerkeverégek tulajdonságait, szerkezeti jellemzőit sem ismerjük elég pontosan. Várható azonban, hogy a kölcsönhatások közül kiválaszthatók azok, melyek az adott körülmények között dominálnak, s így egyszerűsített formában kvantitatív összefüggések is megadhatók. Dolgozatunk következő részében ezzel kívánunk foglalkozni.



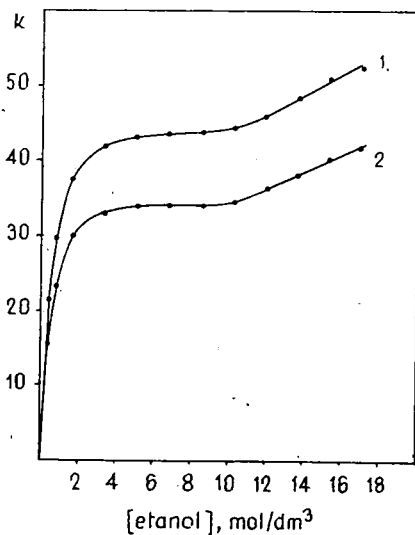
3. ábra. Az amincsere sebességi állandójának változása az etanolkoncentráció függvényében etanol-benzol elegyben, szalicilidén-anilin és n-butil-amin (1), ill. benzil-amin (2) reakciójában 25 °C-on



4. ábra. Az amincsere sebességi állandójának változása az etanolkoncentráció függvényében etanol-benzol elegyben, N-(2-hidroxi-1-naftilidén)-anilin és n-butil-amin (1), ill. benzil-amin (2) reakciójában 25 °C-on



5. ábra. Az amincsere sebességi állandójának változása az etanolkoncentráció függvényében etanol-ciklohexán elegyben, szalicilidén-anilin és n-butil-amin (1), ill. benzil-amin (2) reakciójában 25 °C-on



6. ábra. Az amincsere sebességi állandójának változása az etanolkoncentráció függvényében etanol-ciklohexán elegyben, N-(2-hidroxi-1-naftilidén)-anilin és n-butil-amin (1), ill. benzil-amin (2) reakciójában 25 °C-on.

## Összefoglalás

Salicylidén-anilin és N-(2-hidroxi-1-naftiliden)-anilin benzil-aminnal, ill. n-butil-aminnal lejátszódó amincseréjét vizsgáltuk etanol-benzol és etanol-ciklohexán oldószerkegyben. A reakció sebességi állandója az alkoholkoncentráció függvényében nő, és etanolban 3—4 nagyságrenddel nagyobb, mint az aprotomos oldószerben. E tapasztalat az alkoholemolekulákkal létrejövő solvatációval (hidrogénkötésekkel) értelmezhető. A sebességi állandónak az oldószerkegy összetételétől függő változását következő dolgozatunkban próbáljuk értelmezni.

## IRODALOM

- [1] E. H. CORDES and W. P. JENCKS: J. Amer. Chem. Soc., 84. 226. 1962; Biochemistry, 1. 773. 1968.
- [2] A. LAWSON and J. O. STEVENS: J. Chem. Soc. C. Org. 12. 1514. 1968.
- [3] H. KANATOMI and I. MURASE: Bull. Chem. Soc. Japan, 42. 1329. 1969.
- [4] K. KOEHLER, W. SANDSTOM and E. H. CORDES: J. Amer. Chem. Soc., 86. 2413. 1964.
- [5] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 77. 53. 1971; 78. 158. 1972.
- [6] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 133. 1973.
- [7] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79. 145. 1973; 80. 92. 1974.
- [8] NAGY P. és HERZFELD R.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 1979. (megjelenés alatt).

## LÖSUNGSMITTELWIRKUNG BEIM AMINAUSTAUSCH DER SCHIFF-BASEN, I. VERÄNDERUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE IN AETHANOL-BENZOL- UND AETHANOL-CYCLOHEXAN-GEMISCHEN

PÁL NAGY

In Aethanol-Benzol- und Aethanol-cyclohexan-Lösungsmittelgemischen wurde der sich bei Salicyliden-Anilin und N-(2-Hydroxy-1-naphthyliden)-anilin mit Benzylamin bzw. n-Butylamin abspielende Aminaustausch untersucht. Die Geschwindigkeitskonstante nimmt in Abhängigkeit von der Alkoholkonzentration zu und ist in Aethanol um 3-4 Größenordnungen grösser als im aprotomischen Lösungsmittel. Diese Wahrnehmung lässt sich mit der Solvation (Wasserstoffbindungen) mit den Alkoholmolekülen erklären.

Die von der Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches abhängende Veränderung der Geschwindigkeitskonstante trachten wir in einer folgenden Arbeit zu interpretieren.

## ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРИ АМИНООБМЕНЕ ШИФФОВ, 1. ИЗМЕНЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА СКОРОСТИ В СМЕСИ ЭТАНОЛА-БЕНЗОЛА И ЭТАНОЛА-ЦИКЛОГЕКСАНА

НАДЬ ПАЛ

Нами был проанализирован аминокобмен в реакции салицилиденаанилина и N-(2 — гидроксидна — 1 — нафтилиден) — анилин бензиламина и n — бутил — амина в растворителе этанола — бензола и этанола — циклогексана.

Коеффициент скорости реакции постоянно растёт в зависимости от концентрации алкоголя. В этаноле коеффициент скорости реакции в 3-4 раза выше, чем в апрононовом растворителе. Это объясняется солватацией (водородной связью) с молекулами алкоголя. Изменения коеффициента скорости реакции в зависимости от состава растворителя нами будут подробно изложены во второй части нашей работы.