

**OLDÓSZERHATÁS A SCHIFF-BÁZISOK AMINCSERÉJÉNÉL, III.
A SEBESSÉGI ÁLLANDÓ VÁLTOZÁSA
1,2-DIKLÓRETÁN-BENZOL OLDÓSZERELEGYBEN**

NAGY PÁL

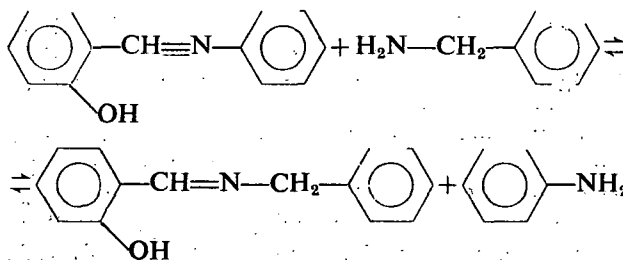
Előző közleményeinkben [1, 2] etanol-benzol és etanol-ciklohexán elegyben vizsgáltuk szalicilidén-anilin, illetve N-(2-hidroxi-1-naftilidén)-anilin butil-aminnal és benzil-aminnal lejátszódó amincseréjét. A reakciók sebességi állandója az oldószer-elegy etanolkoncentrációjának függvényében nő és tiszta etanolban 3—4 nagyságrenddel nagyobb, mint aprotinos oldószerben. A sebességi állandó és az oldószer-elegy összetétele közötti kapcsolatot részletesen vizsgáltuk etanol-ciklohexán elegyben [2]. Megállapítottuk, hogy a különböző összetételű oldószer-elegyekben mért sebességi állandók (k) igen jól leírhatók az alábbi egyenlettel:

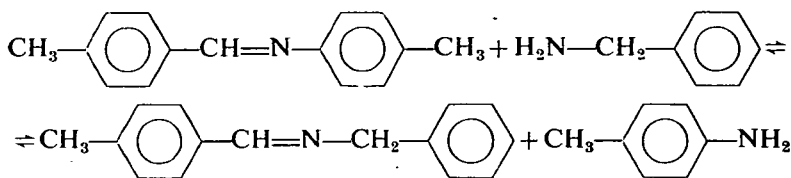
$$\lg k = x_1 \lg k_1^* + x_2 \lg k_2^* + (a + b\gamma_1)x_1x_2 \quad (1)$$

ahol k_1^* , k_2^* az etanolban, illetve ciklohexánban mért sebességi állandó, x_1 , x_2 az etanol, illetve ciklohexán móltörtje, γ_1 az etanol aktivitási koefficiense az elegyben, a és b a rendszerre jellemző állandók. A mérési adatokból az $a + b\gamma_1 = B$ tényező a különböző összetételű elegyekre kiszámítható. A B értékek γ_1 függvényében igen jó közelítéssel egyenest határoznak meg, s így az a és b állandók is kiszámíthatók.

Az (1) egyenlet érvényessége, vagyis a sebességi állandó és az etanol aktivitási koefficiense közötti kapcsolat arra utal, hogy az amincsere sebességét — a vizsgált oldószer-elegyben — döntően az etanol és a Schiff-bázis molekulák között kialakuló hidrogénkötés határozza meg. Ez a kötés feltehetően a Schiff-bázis o-helyzetű OH-csoportjának oxigénjével alakul ki, figyelembe véve, hogy az ilyen típusú Schiff-bázisoknál az azometin-N-el létrejövő viszonylag erős intramolekuláris hídkötéssel is számolni kell. A hidrogénkötésekkel együttjáró elektroneltolódás érthetővé teszi az amincsere sebességének nagymértékű változását az oldószer-elegy etanolkoncentrációjának függvényében.

Jelen dolgozatunkban az amincsere lejátszódásának aprotinos oldószer-elegyben nyert vizsgálati eredményeit ismertetjük az alábbi folyamatoknál:





A kísérleti tapasztalatok alapján arra kívánunk választ adni, hogy miként befolyásolja az amincsere sebességét az oldószerkelet relatív permittivitása.

Kísérleti módszer

A kinetikai méréseket 1,2-diklóretán-benzol oldószerkeletben, 25°C-on végeztük. A reakciók követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk, miután a kiindulási és keletkező Schiff-bázisok elnyelési görbéje jelentősen különbözik egymástól. Szalicilidén-anilin vizsgálatakor 350 nm-nél, 4-metil-benzál-4'-metil-anilin vizsgálatakor 320 nm-nél mértük a reakciókeletkező abszorpciójának csökkenését. A keletkező Schiff-bázis mindenkori koncentrációját az

$$x = \frac{(E_k - E) b_0}{E_k - E_v} \quad (2)$$

összefüggéssel számoltuk, ahol E_k a $t=0$ időhöz tartozó, E a reakció alatt és E_v a reakció végén mért fényelnyelés, míg b_0 a kiindulási Schiff-bázis kezdeti koncentrációja. A kiindulási Schiff-bázist $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, a benzil-amint $1 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ körüli koncentrációban alkalmaztuk. Így a cserélő amin nagy feleslege miatt a reakció gyakorlatilag teljesen lejátszódott. 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-amint minden méréshez frissen desztilláltuk. Az oldószerkeletet a spektroszkópiában szokásos módszerekkel tisztítottuk és víztelenítettük.

Kísérleti eredmények

A másodrend szerint számított sebességi állandók az időtől független jó egyezést mutatnak az alkalmazott oldószerkeletekben, amit példaként az 1., és 2. táblázat adatai szemléltetnek.

A sebességi állandók a különböző összetételű 1,2-diklóretán-benzol oldószerkeletekben a 3. táblázat adatainak, illetve az 1. és 2. ábrának megfelelően változnak. (Tiszta 1,2-diklóretánban oldhatósági problémák miatt a mérést nem tudtuk elvégezni.)

Korábbi méréseinknél — amikor különböző típusú Schiff-bázisok amincserejét etanolban vizsgáltuk [3] — megállapítottuk, hogy az aldehidgyűrűn o-helyzetben OH-csoportot tartalmazó Schiff-bázisok amincsereje 2—3 nagyságrenddel gyorsabban játszódik le mint az egyéb típusoké. A 3. táblázat adatai szerint viszont benzolban megváltozik a sorrend; a szalicilidén-anilinnél mért sebességi állandó közel tízszer kisebb, mint a 4-metil-benzál-4'-metil-anilinnél mért érték. Valószínű, hogy ennek

1. táblázat

SZALICILIDÉN-ANILIN ($b_0=1\cdot 10^{-4}$ mol/dm³) ÉS BENZIL-AMIN ($a_0=1\cdot 10^{-2}$ mol/dm³) REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓJA 1,2-DIKLÓRETÁN-BENZOL ELEGYBEN 25°C-ON. [1,2-DIKLÓRETÁN]=10,153 mol/dm³

t min	x mol/dm ³	k dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹
100	$1,28\cdot 10^{-5}$	$1,37\cdot 10^{-1}$
160	$1,93\cdot 10^{-5}$	$1,34\cdot 10^{-1}$
233	$2,68\cdot 10^{-5}$	$1,34\cdot 10^{-1}$
373	$4,07\cdot 10^{-5}$	$1,40\cdot 10^{-1}$
460	$4,84\cdot 10^{-5}$	$1,44\cdot 10^{-1}$
510	$5,15\cdot 10^{-5}$	$1,42\cdot 10^{-1}$
1360	$8,32\cdot 10^{-5}$	$1,32\cdot 10^{-1}$
1540	$8,69\cdot 10^{-5}$	$1,33\cdot 10^{-1}$
közéérték:		$1,37\cdot 10^{-1}$

2. táblázat

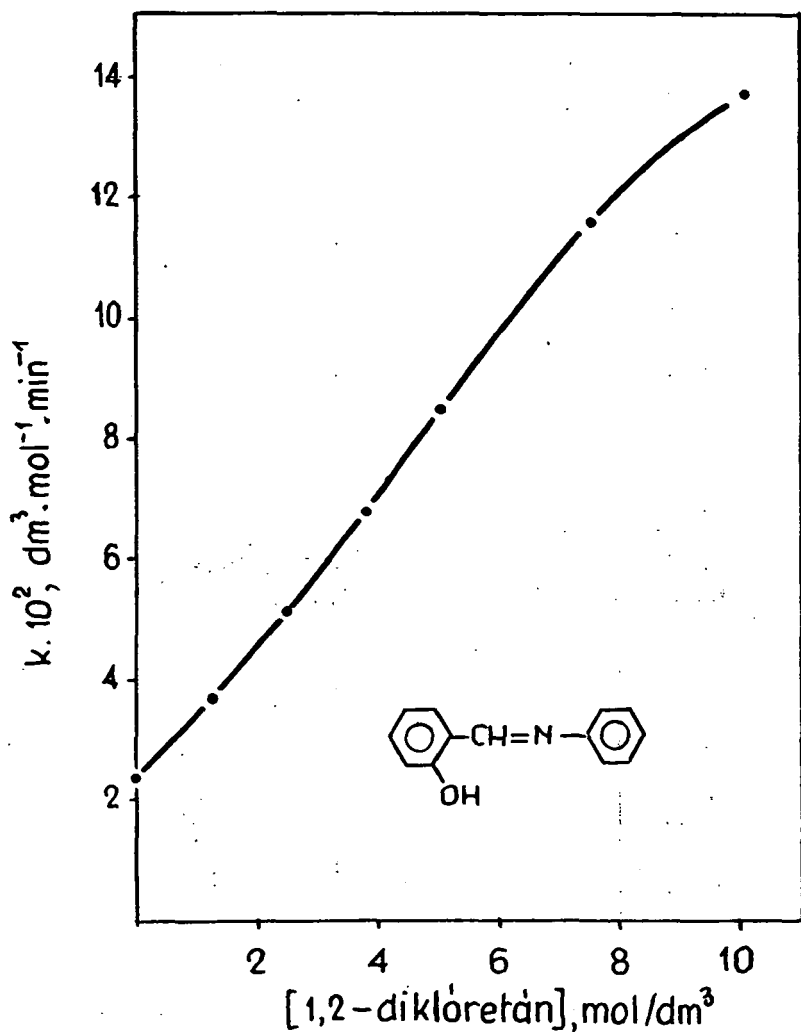
4-METIL-BENZÁL-4'-METIL-ANILIN ($b_0=1\cdot 10^{-4}$ mol/dm³) ÉS BENZIL-AMIN ($a_0=1,058\cdot 10^{-2}$ mol/dm³) REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓJA 1,2-DIKLÓRETÁN-BENZOL ELEGYBEN 25°C-ON. [1,2-DIKLÓRETÁN]=6,345 mol/dm³.

t min	x mol/dm ³	k dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹
7,88	$1,16\cdot 10^{-5}$	1,48
15,95	$2,15\cdot 10^{-5}$	1,44
31,16	$3,76\cdot 10^{-5}$	1,43
40,40	$4,56\cdot 10^{-5}$	1,43
57,29	$5,83\cdot 10^{-5}$	1,45
73,62	$6,77\cdot 10^{-5}$	1,45
98,20	$7,83\cdot 10^{-5}$	1,48
122,80	$8,51\cdot 10^{-5}$	1,47
közéérték:		1,45

3. táblázat

SZALICILIDÉN-ANILIN, ILLETVE 4-METIL-BENZÁL-4'-METIL-ANILIN ÉS BENZIL-AMIN REAKCIÓJÁNAK SEBESSÉGI ÁLLANDÓI 1,2-DIKLÓRETÁN-BENZOL OLDÓSZERELEGYBEN 25°C-ON

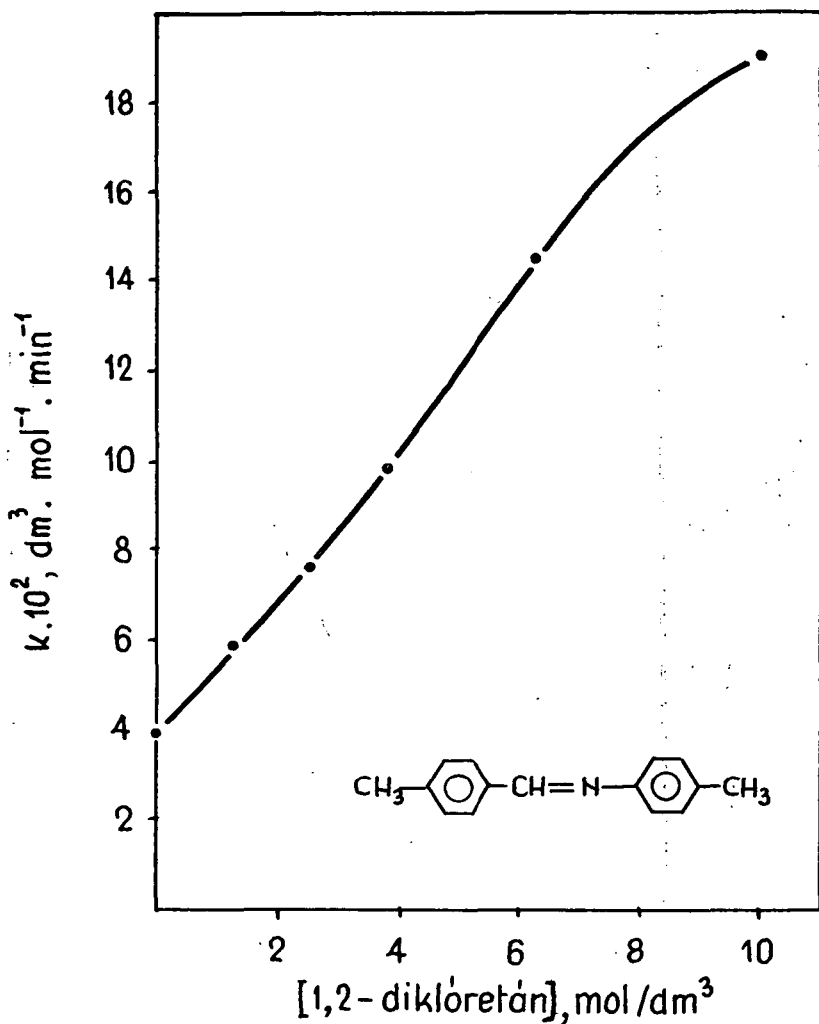
[1,2-diklórétán] mol/dm ³	k , dm ³ ·mol ⁻¹ ·min ⁻¹	
	Szalicilidén-anilin	4-metil-benzál-4'-metil-anilin
0	$2,48\cdot 10^{-2}$	$3,88\cdot 10^{-1}$
1,269	$3,68\cdot 10^{-2}$	$6,03\cdot 10^{-1}$
2,538	$5,06\cdot 10^{-2}$	$7,58\cdot 10^{-1}$
3,807	$6,74\cdot 10^{-2}$	$9,90\cdot 10^{-1}$
5,076	$8,39\cdot 10^{-2}$	—
6,345	—	1,45
7,614	$1,15\cdot 10^{-1}$	—
10,153	$1,37\cdot 10^{-1}$	1,90



1. ábra. A benzil-aminnal lejátszódó amincsere sebességi állandójának változása 1,2-diklóretán-benzol elegyben, 25 °C-on

oka a szalicilidén-anilin származékoknál kialakuló intramolekuláris hidrogénkötés [4]. Ez ugyanis a kis relatív permittivitású benzolban stabilizálja a molekulát, akadályozza az azometin-N-en az amincserehez szükséges protonfelvételt, ezért az amincsere sebessége kicsi. Etanolos oldatban viszont az o-helyzetű OH-csoport oxigénje és az oldószermolekulák között létrejövő hidrogénkötés elősegíti a N-atom protonfelvételét a belső hídkötésből, s így lényegesen nagyobb az amincsere sebessége, mint az egyéb típusú Schiff-bázisoknál.

A 3. táblázat, illetve az 1., 2. ábra adatai szerint a vizsgált oldószerelegyen az amincsere sebessége az 1,2-diklóretán koncentrációjának függvényében nő. A se-

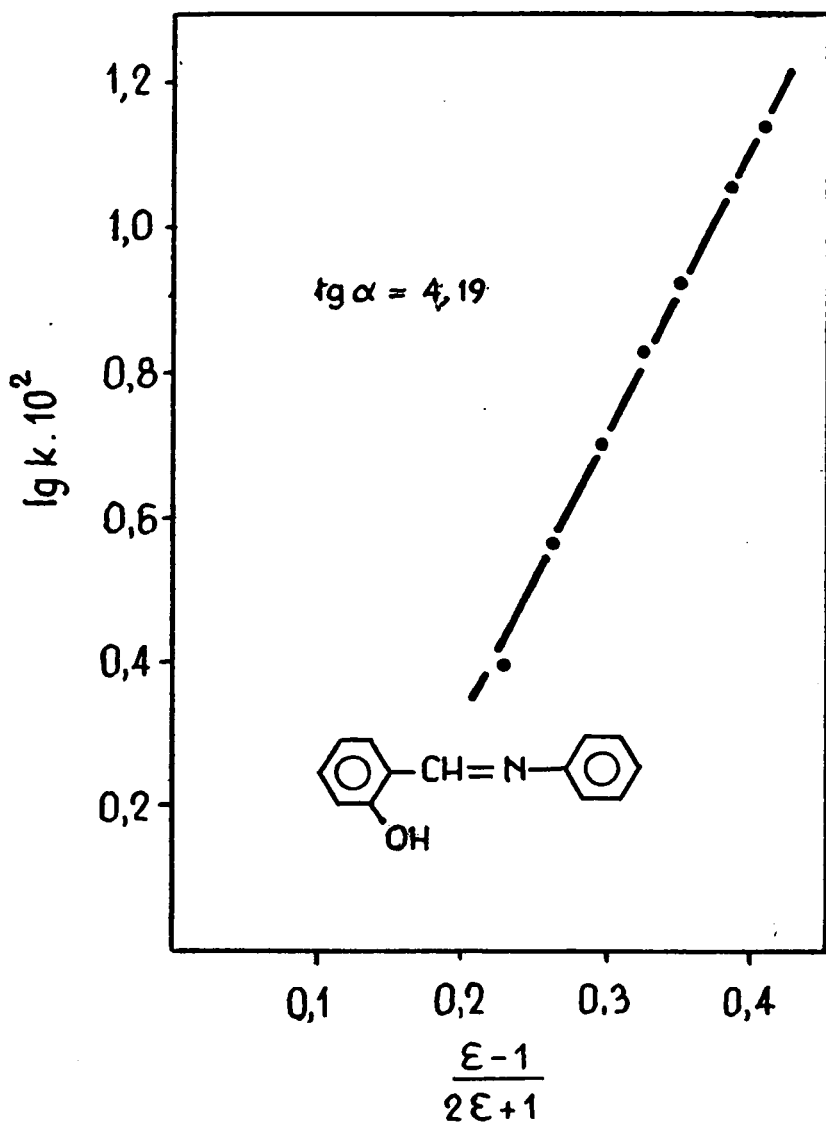


2. ábra. A benzil-aminnal lejátszódó amincsere sebességi állandójának változása 1,2-diklóretán-benzol elegyben, 25 °C-on

bességi állandó változását véleményünk szerint a reakcióközeg relatív permittivitásának növekedése okozza. Megfelel e feltevésnek a 3., 4. ábra, melyeken a mérési adatokat a

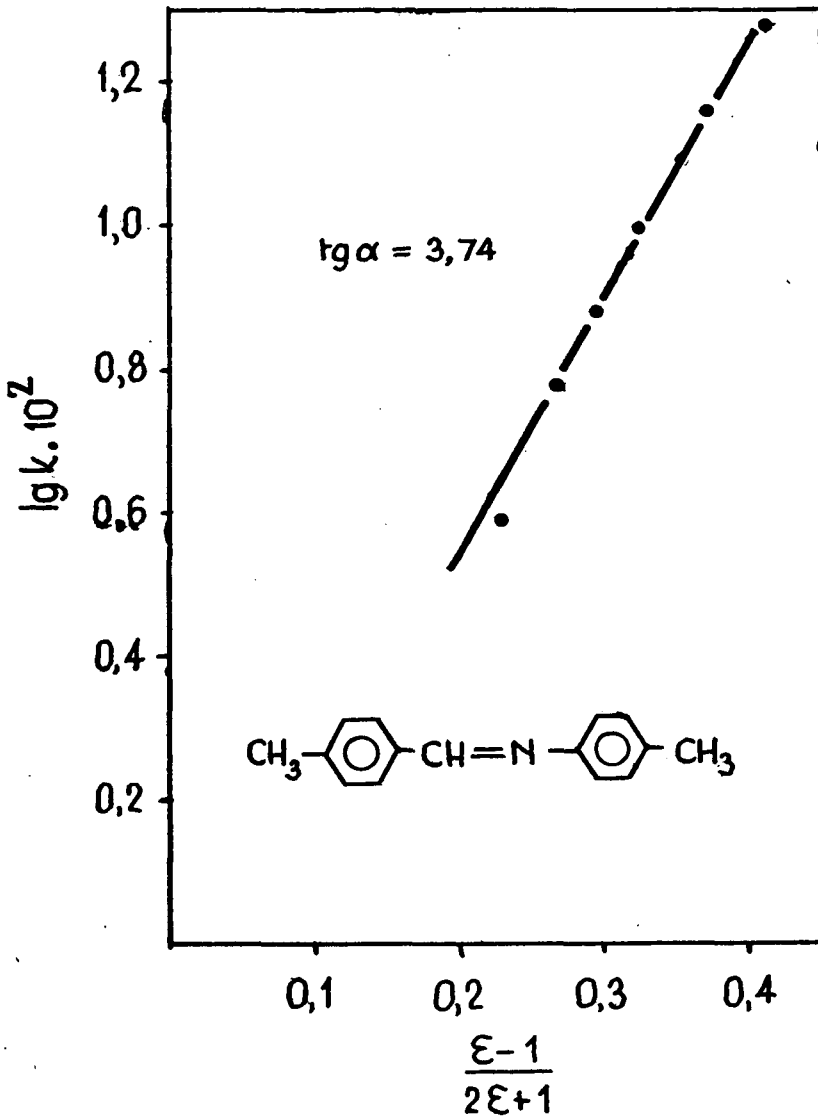
$$\lg k = \lg k_0 + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot A \quad (3)$$

összefüggésnek [5] megfelelően ábrázoltuk. Mint látható, a mérési pontok igen jó közelítéssel egyenest határoznak meg. Az egyenes meredeksége a két Schiff-bázisnál közel azonos (4,19, 3,74).



3. ábra. A benzil-aminnal lejátszódó amincsere sebességi állandójának változása az oldószerelegy relatív permittivitásának [6] függvényében, a (3) egyenletnek megfelelően

Az ismertetett kísérleti eredmények alapján megállapítható, hogy aprotónos oldószerek elegyében az amincsere sebessége a (3) egyenletnek megfelelően változik az oldószerelegy relatív permittivitásával. A sebességi állandó változása azonban sokkal kisebb mértékű, sokkal kevésbé függ az elegy összetételétől, mint etanol-benzol, vagy etanol-ciklohexán elegyben. Ez megerősíti azt a korábbi feltevésünket, hogy az utóbbi elegyekben tapasztalt igen jelentős oldószerhatást lényegében hidrogénkötések kialakulása okozza, és mellette a relatív permittivitás szerepe elhanyagolható.



4. ábra. A benzil-aminnal lejátszódó amincsere sebességi állandójának változása az oldószerkeleg relatív permittivitásának [6] függvényében, a (3) egyenletnek megfelelően

Összefoglalás

Szalicilidén-anilin, illetve 4-metil-benzál-4'-metil-anilin és benzil-amin reakcióját vizsgáltuk különböző összetételű 1,2-diklóretán-benzol oldószerkelegyekben. A mért sebességi állandók az alábbi egyenletnek megfelelően lineárisan változnak az oldószerkeleg relatív permittivitásával:

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{\epsilon-1}{2\epsilon+1} \cdot A$$

Az egyenes meredeksége 4,19, illetve 3,74.

IRODALOM

- [1] NAGY P.: Juhász Gyula Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 114. 1982.
- [2] NAGY P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 112. 461. 1983.
- [3] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 92. 1974.
- [4] KAZIČUNA, L. A., KUPLETZKAJA, N. B., KUKOTY, B. SZ., POLSZTJANKÓ, L. L., KOLESZNYIK, JU. A., MISCSENKÓ, V. V.: Fiziceszkie probl. spektroskopij, 1. 279. 1962.
- [5] LADLER, K. J., EYRING, H.: Ann. New York Acad. Sci., 39. 303. 1940.
- [6] LANDOLT—BÖRNSTEIN: Physikalische-chemische Tabellen, 1959. Zweiter B., 6. Teil. I. 792.

LÖSUNGSMITTELEFFEKT BEIM AMINAUSTAUSCH DER SCHIFF-BASEN, III. VERÄNDERUNG DER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTE IN 1,2-DICHLORAETHAN-BENZOL-LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN

PÁL NAGY

Es wurde die Reaktion von Salicyliden-Anilin- bzw. 4-Methyl-benzal-4'-methyl-anilin und Benzyl-amin in verschiedenen zusammengesetzten 1,2-Dichloräthan-Benzol-Lösungsmittelgemischen

untersucht. Die gemessenen Geschwindigkeitskonstanten wechseln der nachstehenden Formel gemäss linear mit der relativen Permittivität des Lösungsmittelgemisches:

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot A$$

Die Steilheit der Geraden beträgt 4,19 bzw. 3,74.

ВЛИЯНИЕ РАЗБАВИТЕЛЯ ПРИ АМИНООБМЕНЕ БАЗИСОВ Schiff, III (ИЗМЕНЕНИЕ КОНСТАНТА СКОРОСТИ РЕАКЦИИ В СМЕСИ РАЗБАВИТЕЛЯ 1, 2 ДИХЛОЭТАН-БЕНЗОЛА

ПАЛ НАДЬ

Нами были проанализированы реакции салицилиден-анилина, 4-метил-бензал-4'-метиланилина и бензил-амин в различном по своему составу смеси разбавителя 1,2 дихлорэтан-бензола. Установленные нами константы скорости реакции линейно изменяются с релятивной пермиттивностью смеси разбавителя по формуле:

$$\lg k = \lg k_0 + \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} \cdot A$$

Крутизна прямой составляет 4,19 и 3,74.