

## OLDÓSZERHATÁS VIZSGÁLATA A SCHIFF-BÁZISOK AMINCSERÉJÉNÉL, IV.

### N-(2-HIDROXI-1-NAFTILIDEN)ANILIN ÉS n-BUTIL-AMIN REAKCIÓJÁNAK AKTIVÁLÁSI PARAMÉTEREI ETANOL-BENZOL OLDÓSZERELEGYBEN

NAGY PÁL és HERZFELD ROZÁLIA

Korábbi közleményeinkben [1, 2, 3, 4] beszámoltunk az aldehidgyűrű o-helyzetben OH-csoportot tartalmazó Schiff-bázisok és alifás primer aminok között oldószeranyagban, 25 °C-on lejártszódó amincsere vizsgálati eredményeiről. Etanol-benzol és etanol-ciklohexán elegyben végzett mérésekkel [1, 2, 3] megállapítottuk, hogy apoláris oldószerben a reakció sebessége igen kicsi, de az etanolkoncentráció növelésével a sebességi állandó gyorsan nő. A vizsgált oldószeranyagok összetétele és a sebességi állandó közötti kapcsolat igen jól leírható az alábbi egyenlettel:

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

ahol  $k_1^*$ ,  $k_2^*$  az etanolban és benzolban, illetve ciklohexánban mért sebességi állandó;  $x_1$ ,  $x_2$  az etanol és benzol, illetve ciklohexán móltörtje;  $\gamma_1$  az etanol aktivitási koefficiense az elegyben. Az (1) egyenlet érvényességét úgy értelmeztük, hogy a tapasztalt, igen jelentős oldószerhatást hidrogénkötésekkel kialakuló solvatáció okozza.

1,2 diklóretán-benzol elegyben vizsgálva az amincserét [4], a sebességi állandó változása az elegy relatív permittivitásával hozható kapcsolatba [5]:

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

Az eddigi eredményeket, tapasztalatokat vizsgálva megállapítható, hogy az (1) egyenlet formailag megfelel a

$$Y = x_1 Y^* + x_2 Y^* + x_1 x_2 B \quad (3)$$

empirikus összefüggésnek, melyet gyakran használnak az elegyek összetétele és valamely termodinamikai jellemzője ( $Y$ ) közötti kapcsolat leírására. Az Eyring egyenletet [6] figyelembe véve viszont a sebességi állandó logaritmus a aktiválási szabadentalpiával helyettesíthető, s így az (1)-ből nyert összefüggés az aktiválási szabadentalpia és az etanol aktivitási koefficiense közötti kapcsolatot fejezi ki a vizsgált oldószeranyagban. Ilyen összefüggést eddig még nem írtak le, márpedig ez fontos új adatot jelenthet az oldószerhatás további megismeréséhez. Ezért vizsgáltuk az amincsere hőmérsékletfüggését és a kísérleti adatokból meghatároztuk az amincsere aktiválási paramétereit, illetve azok függését az oldószeranyag összetételétől.

## Kísérleti módszer

A reakciót spektrofotometriás módszerrel követtük, miután az N-(2-hidroxi-1-naftiliden)anilin és a reakcióban keletkező N-(2-hidroxi-1-naftiliden)butilamin elnyelési görbéje jelentősen különbözik [1]. 460 nm-nél mértük a reakcióelegy abszorbancióját és a keletkező Schiff-bázis mindenkori koncentrációját az

$$x = \frac{(E_k - E) b_0}{E_k - E_0} \quad (4)$$

egyenlettel számoltuk, ahol  $b_0$  a kiindulási Schiff-bázis kezdeti koncentrációja,  $E_k$  a  $t=0$ ,  $E$  a reakcióban és  $E_0$  a reakció végén mért fényelnyelés. A méréshez használt anyagokat a reakció beindítása előtt a megfelelő hőmérsékleten temperáltuk és a fényelnyelést fűthető küvetartóban VSU 2P spektrofotométerrel mértük.

A n-butyl-amint a kiindulási Schiff-bázisnál tízszer nagyobb koncentrációban alkalmaztuk, így a reakció gyakorlatilag teljesen lejártszódot. A sebességi állandókat másodrendnek megfelelően számoltuk.

A Schiff-bázist a komponensek etanolos oldatának összeöntésével állítottuk elő, majd átkristályosítással tisztítottuk. A „Merck” gyártmányú n-butyl-amint minden beméréshez frissen desztilláltuk. A kereskedelemben kapható abs. etanolt és benzolt tovább tisztítottuk és víztelenítettük.

## Kísérleti eredmények

A különböző összetételű etanol-benzol elegyekben 298,16; 303,16; 308,16; 313,16 K-en meghatározott sebességi állandókat az 1. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat

N-(2-HIDROXI-1-NAFTILIDEN)ANILIN ÉS n-BUTYL-AMIN KÖZÖTTI REAKCIÓ  
SEBESSÉGI ÁLLANDÓJA ETANOL-BENZOL OLDÓSZERELEGYSÉKBEN,  
KÜLÖNBÖZŐ HŐMÉRSÉKLETEN

$x_{\text{etanol}}$	$k, \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$			
	298,16 K	303,16 K	308,16 K	313,16 K
0,000	$8,83 \cdot 10^{-4}$	—	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$1,39 \cdot 10^{-3}$
0,038	—	$3,15 \cdot 10^{-2}$	$3,82 \cdot 10^{-2}$	$4,30 \cdot 10^{-2}$
0,074	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$6,52 \cdot 10^{-2}$	$7,70 \cdot 10^{-2}$	$(8,22 \cdot 10^{-2})$
0,145	$8,48 \cdot 10^{-2}$	$9,97 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-1}$	$1,37 \cdot 10^{-1}$
0,276	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$1,52 \cdot 10^{-1}$	$1,76 \cdot 10^{-1}$	$2,11 \cdot 10^{-1}$
0,395	$1,74 \cdot 10^{-1}$	$2,09 \cdot 10^{-1}$	$2,59 \cdot 10^{-1}$	$2,75 \cdot 10^{-1}$
0,504	$2,15 \cdot 10^{-1}$	$2,71 \cdot 10^{-1}$	$3,22 \cdot 10^{-1}$	$3,54 \cdot 10^{-1}$
0,604	$2,86 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	$4,11 \cdot 10^{-1}$	$4,69 \cdot 10^{-1}$
0,696	$3,82 \cdot 10^{-1}$	$4,51 \cdot 10^{-1}$	$5,29 \cdot 10^{-1}$	$6,29 \cdot 10^{-1}$
0,781	$4,69 \cdot 10^{-1}$	$5,62 \cdot 10^{-1}$	$(6,91 \cdot 10^{-1})$	$7,81 \cdot 10^{-1}$
0,859	$6,36 \cdot 10^{-1}$	$7,36 \cdot 10^{-1}$	$8,83 \cdot 10^{-1}$	1,05
0,932	$7,75 \cdot 10^{-1}$	$9,25 \cdot 10^{-1}$	1,12	1,28
1,000	$9,60 \cdot 10^{-1}$	1,20	1,45	1,68

A különböző hőmérsékleten meghatározott sebességi állandók ismeretében a reakció aktiválási entalpiáját és entrópiáját a legkisebb négyzet módszert alkalmazva az alábbi egyenlettel [6]:

$$k = \frac{RT}{N_A h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (5)$$

illetve

$$\lg \frac{k}{T} = 10,319 + \frac{\Delta S^\ddagger}{19,145} - \frac{\Delta H^\ddagger}{19,145 T} \quad (6)$$

majd a 298,16 K-re vonatkozó aktiválási szabadentalpiát a

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - 298,16 \Delta S^\ddagger \quad (7)$$

összefüggéssel számítottuk. Az eredményeket a 2. táblázatban tüntettük fel. A (6) egyenlet igen jó érvényességét az 1. ábra szemlélteti.

2. táblázat

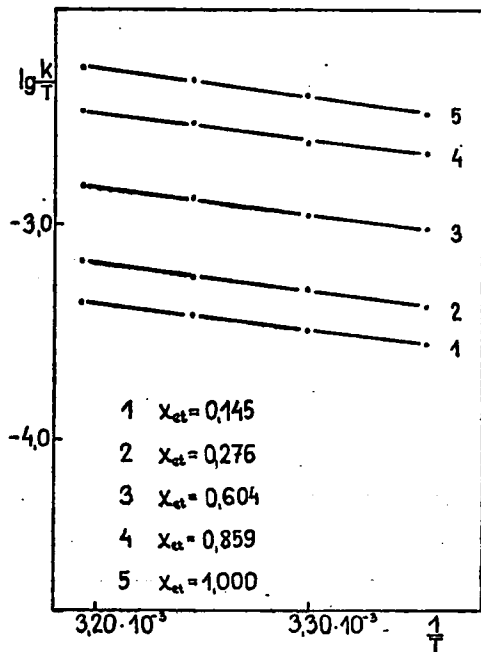
N-(2-HIDROXI-1-NAFTILIDEN)ANILIN n-BUTIL-AMINNAL  
LEJÁTSZÓDÓ AMINCSERÉJÉNEK AKTIVÁLÁSI PARAMÉTEREI  
ETANOL-BENZOL OLDÓSZERELEGYBEN

$x_{\text{etanol}}$	$\Delta H^\ddagger$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$-\Delta S^\ddagger$ J · mol <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup>	$-298,16 \cdot \Delta S^\ddagger$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta G^\ddagger$ kJ · mol <sup>-1</sup>
0,000	21,01	233	69,47	90,48
0,038	21,89	202	60,23	82,12
0,074	23,19	191	56,95	80,14
0,145	22,36	190	56,65	79,01
0,276	24,17	181	53,97	78,14
0,395	22,19	185	55,16	77,35
0,504	23,34	179	53,37	76,71
0,604	23,48	177	52,77	76,25
0,696	23,06	176	52,48	75,54
0,781	23,72	172	51,28	75,00
0,859	23,52	170	50,69	74,21
0,932	23,69	168	50,09	73,78
1,000	26,45	156	46,51	72,96

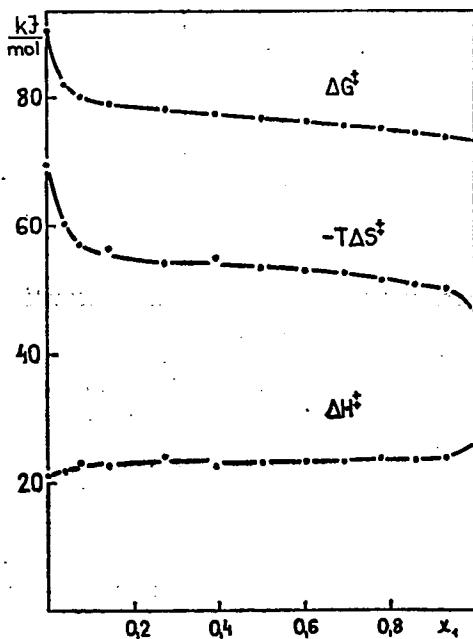
Az aktiválási paraméterek változását az oldószerkeleg összetételével a 2. ábra szemlélteti.

A 2. ábráról, illetve a 2. táblázatból megállapítható, hogy az amincsere aktiválási entalpiája 22—23 kJ · mol<sup>-1</sup> körüli értékkel csaknem független az oldószerkeleg összetételétől. Csupán a tiszta benzolban, illetve etanolban meghatározott adatok térnek el kissé ettől az értéktől.

A reakció aktiválási entropiája jelentős nagyságú, negatív előjelű és az etanol-koncentráció növelésével egyértelműen nő, vagyis mind kisebb negatív értéke. A negatív aktiválási entropia összhangban van azzal, hogy a reakció bimolekulás. Az additive keletkező átmeneti komplexben ugyanis a kiindulási anyagokhoz képest csökken a mozgási lehetőség, s így csökken a rendszer entropiája [7].  $\Delta S^\ddagger$  függése az oldószerkeleg összetételétől azzal magyarázható, hogy az átmeneti komplex polárisabb, mint a kiindulási anyagok, s ez növeli az oldószer rendezettségét, ami további jelentős entropia csökkenést eredményez. A rendezettség viszonylagos növekedése legnagyobb a különben kevésbé rendezett apoláris oldószerben és legkisebb a már eleve is



1. ábra. A (6) egyenlet alkalmazása *N*-(2-hidroxi-1-naftiliden)anilin és *n*-butil-amin reakciójára, különböző összetételű etanol-benzol oldószerkezegekben



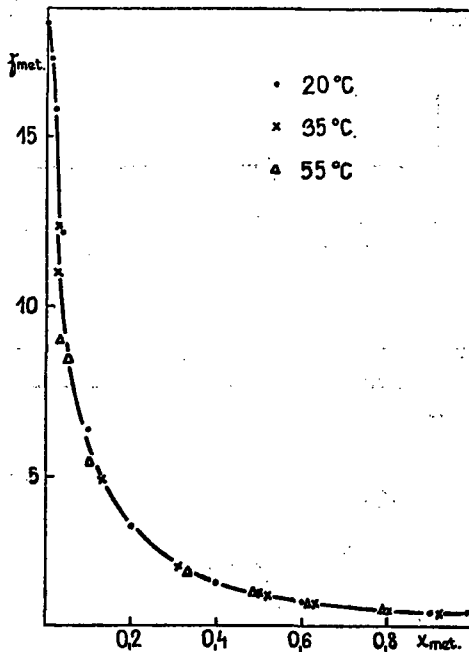
2. ábra. *N*-(2-hidroxi-1-naftiliden)anilin és *n*-butil-amin közötti amincseré aktiválási paramétereinek változása az etanol móltörtjének függvényében, etanol-benzol oldószerkezegekben.  $T = 298,16 \text{ K}$

jelentős mértékben rendezett etanolban [8]. Így etanol-benzol elegyekben  $\Delta S^\ddagger$  annál kisebb negatív érték, minél nagyobb az etanolkoncentráció.

Az aktiválási szabadentalpia az etanol-koncentráció növelésével csökken, ami  $\Delta H^\ddagger$  és  $\Delta S^\ddagger$  értékét figyelembe véve a (7) egyenletből is következik.  $\Delta G^\ddagger$  csökkenését — s így a sebességi állandó növekedését — a Hughes—Ingold szabály szerint [9] az okozza, hogy az átmeneti komplex erősebben szolvatálódik, mint a kiindulási anyagok. Ez összhangban van az előzőekkel és megfelel a javasolt reakciómechanizmusnak is [10]. A feltételezett geminális diamin átmeneti komplex ugyanis polárisabb, mint a kiindulási anyagok, és ezért különösen protonos oldószerekben azoknál jobban szolvatálódik.

A továbbiakban megvizsgáltuk, hogy az (1) egyenlet érvényessége függ-e a hőmérséklettől. Ennek eldöntéséhez természetesen ismerni kellene etanol-benzol elegyben az etanol aktivitási koefficiensét különböző hőmérsékleten. Ilyen adatokat azonban nem találtunk az irodalomban. Vannak viszont mérési eredmények metanol-benzol elegyre [11] és e szerint a metanol aktivitási koefficiense lényegében független a hőmérséklettől (3. ábra). Míután az etanol-benzol és a metanol-benzol elegy sok szempontból hasonló tulajdonságú, feltételeztük, hogy etanol-benzol elegyben az etanol aktivitási koefficiense számottevően szintén nem függ a hőmérséklettől. Ezért az 1. táblázat adataiból, az (1) egyenletnek megfelelően számított

$$\frac{\lg k - (x_1 \lg k_1^* + x_2 \lg k_2^*)}{x_1 x_2} = \frac{\delta \lg k}{x_1 x_2} \quad (8)$$



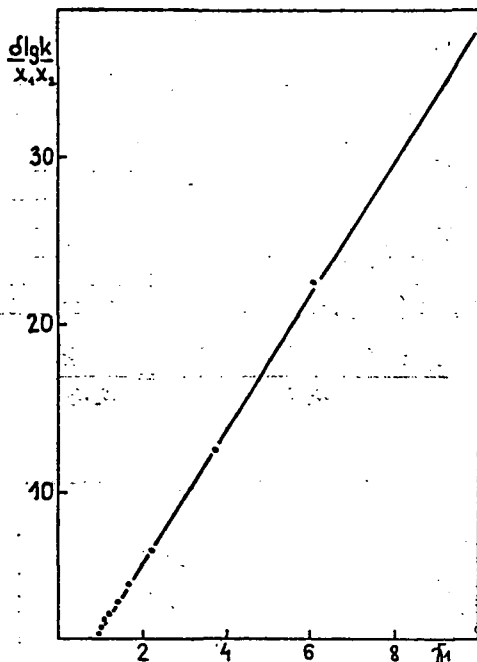
3. ábra.

A metanol aktiválási koefficiense különböző hőmérsékleten, metanol-benzol oldószerelegyen [11]

értékeket az etanol 25 °C-ra meghatározott aktivitási koefficiensének [12] függvényében vizsgáltuk. Az adatok a

$$\frac{\delta \lg k}{x_1 x_2} = a + b\gamma_1 \quad (9)$$

összefüggés szerint igen jó közelítéssel egyenest határoznak meg (4. ábra) és a különböző hőmérsékletre vonatkozó adatok egy egyenesre esnek. Ennek megfelelően



4. ábra. A (9) egyenlet alkalmazása *N*-(2-hidroxi-1-naftiliden)anilin és *n*-butil-amin reakciójára, etanol-benzol oldószerkeletben.  $T=313,3 \text{ K}$

nagyon jó korrelációt mutatnak a legkisebb négyzet módszerrel számított regressziós egyenletek is, illetve a különböző hőmérsékletre vonatkozó adatokból számított egyenletek közel azonosak.

$$298,16 \text{ K} \quad \frac{\delta \lg k}{x_1 x_2} = -2,333 + 4,078\gamma_1 \quad n = 10$$

$$r = 0,9991$$

$$303,16 \text{ K} \quad \frac{\delta \lg k}{x_1 x_2} = -2,298 + 4,042\gamma_1 \quad n = 11$$

$$r = 0,9997$$

$$308,16 \text{ K} \quad \frac{\delta \lg k}{x_1 x_2} = -2,308 + 4,028\gamma_1 \quad n = 11$$

$$r = 0,9996$$

$$313,16 \text{ K} \quad \frac{\delta \lg k}{x_1 x_2} = -2,291 + 4,001 \gamma_1 \quad n = 11$$

$$r = 0,9999$$

Az (1), illetve a (8), (9), valamint a

$$k = \frac{RT}{N_A h} \cdot e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}} \quad (10)$$

egyenletek alapján, az etanol-benzol oldószerkeletben lejátszódó amincsere aktiválási szabadentalpiája is korrelációban van az etanol aktivitási koefficiensével. (10)-et (8)-ba helyettesítve, a regressziós egyenlet:

$$\frac{\delta \Delta G^\ddagger}{2,3RTx_1 x_2} = a + b\gamma_1 \quad (11)$$

ahol

$$-\delta \Delta G^\ddagger = \Delta G^\ddagger - (x_1 \Delta G_1^\ddagger + x_2 \Delta G_2^\ddagger) \quad (12)$$

és  $\Delta G_1^\ddagger$  a tiszta etanolban,  $\Delta G_2^\ddagger$  a tiszta benzolban,  $\Delta G^\ddagger$  az elegyben lejátszódó reakció aktiválási szabadentalpiája. Ezek értékét a vizsgált hőmérsékletekre a 2. táblázat adataiból a (7)-nek megfelelő egyenlettel számítottuk ki. A (11) egyenlet  $a$  és  $b$  állandóját az előzőekhez hasonlóan a legkisebb négyzet módszerrel határoztuk meg és az adatokat a 3. táblázat szemlélteti.

3. táblázat

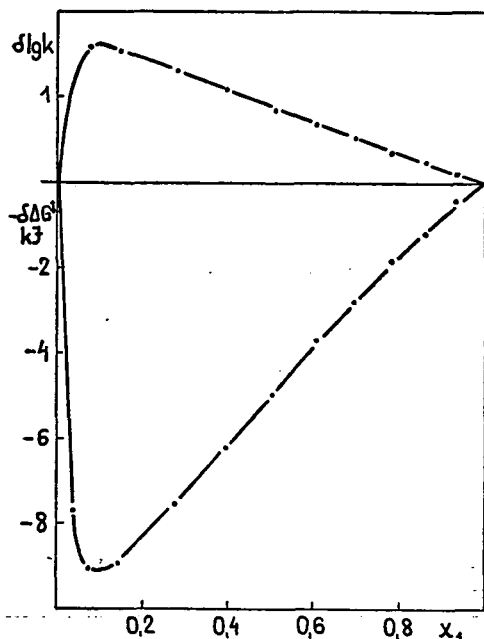
A (11) REGRESSZIÓS EGYENLET  $a, b$  KONSTANSZAI ÉS A KORRELÁCIÓS EGYÜTTMUTATÓ ( $r$ ) KÜLÖNBÖZŐ HŐMÉRSÉKLETRE SZÁMITVA

K	$a$	$b$	$n$	$r$
298,16	-2,329	3,989	11	0,9996
303,16	-2,370	4,004	11	0,9991
308,16	-2,411	4,014	11	0,9989
313,16	-2,456	4,030	11	0,9989

Látható, hogy a korreláció igen jó, illetve az  $a, b$  állandók jól egyeznek a (9) összefüggés szerint meghatározott értékekkel.

A továbbiakban megvizsgáltuk  $\delta \lg k$  és  $\delta \Delta G^\ddagger$  változását az oldószerkelet összetételének függvényében. A (10) egyenlet alapján az nyilvánvaló, hogy ha  $\delta \lg k$  értéke pozitív, akkor  $\delta \Delta G^\ddagger$  negatív előjelű és  $\Delta G^\ddagger$  kisebb, mint ami az additivitásból adódnék. Sajátosan változnak azonban e mennyiségek az etanol móltörtjének függvényében, amint ezt az 5. ábra szemlélteti. Látható, hogy az additivitástól való eltérés maximum, illetve minimum görbe mentén változik és a szélsőértékek  $x_1 = 0,1$  körül vannak. E tapasztalat az etanolmolekulák asszociációjának változásával hozható kapcsolatba. Ismeretes ugyanis, hogy etanolhoz benzolt (általában alkoholhoz apoláris oldószert) adva, csökken az etanolmolekulák asszociációja, s így nő a „sza-

bad” alkoholmolekulák viszonylagos koncentrációja. Ez viszont a vizsgált folyamatban növeli a Schiff-bázis és az oldószer közötti hidrogénkötés kialakulásának lehetőségét, s ennek eredményeként az amincsere sebessége nagyobb lesz, mint ami az etanolkoncentráció nagyságából az additivitás szerint következne. Megjegyzendő, hogy etanol-benzol elegyben az etanol parciális gőznyomásának eltérése az ideálistól, szintén az 5. ábrának megfelelően változik, ami összhangban van a fentiekkel, illetve az (1) egyenlet érvényességével.



5. ábra.  $\delta \lg k$  és  $-\delta \Delta G^+$  változása az etanol móltörtjének függvényében *N*-(2-hidroxi-1-naftiliden)anilin és *n*-butil-amin reakciójánál, etanol-benzol oldószer elegyben.  $T = 298,16 \text{ K}$

### Összefoglalás

*N*-(2-hidroxi-1-naftiliden)anilin és *n*-butil-amin reakcióját vizsgáltuk etanol-benzol oldószer elegyben, különböző hőmérsékleten. Kiszámítottuk az aktiválási paramétereket és értelmeztük az oldószer összetételétől függő változásukat. Kapcsolatot állapítottunk meg a reakció aktiválási szabadentalpiája és az oldószer elegyben az etanol aktivitási koefficiense között.



- [1] NAGY P.: Juhász Gyula Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 114. 1982.  
 [2] NAGY P.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 112. 461. 1983.  
 [3] GULYÁS I., NAGY P.: Magy. Kém. Lapja, 39. 234. 1984.  
 [4] NAGY P.: Acta Acad. Paed. Szeged Ser. Phys.-Chem.-Math. 35. 1983.  
 [5] LAIDLER K. J., EYRING H.: Am. New York Acad. Sci., 39. 303. 1940.  
 [6] EYRING H.: J. Chem. Physics, 3. 107. 1935.  
 [7] SCHWETLICH K.: Reakciómechanizmusok kinetikai vizsgálata, Műszaki Könyvkiadó, Bp. 1978. 105. old.  
 [8] COX H. E.: J. Chem. Soc. (London), 119. 142. 1921.  
 [9] HUGHES E. D., INGOLD C. K.: J. Chem. Soc. (London), 244. 1935.  
 [10] KOEHLER K., SANDSTROM W., CORDES E. H.: J. Amer. Chem. Soc. 86. 2413. 1964.  
 [11] LANDOLT—BÖRNSTEIN: Physikalische-chemische Tabellen, 6. auflage, Zweiter band, 2 Teil, Bandteil a, 475.  
 [12] NAGY L. GY., SCHAY G.: Magy. Kém. Folyóirat, 70. 33. 1964.

## UNTERSUCHUNG DER LÖSUNGSMITTELWIRKUNG BEIM AMINAUSTAUSCH DER SCHIFF-BASEN, IV.

### DIE AKTIVIERUNGSPARAMETER DER REAKTION VON N-(2-HYDROXY-1-NAPHTHYLIDEN)ANILIN UND n-BUTYL-AMIN IN AETHANOL-BENZOL-LÖSUNGSMITTELGEMISCHEN

PÁL NAGY UND ROZÁLIA HERZFELD

Es wurden die Reaktion von N-(2-Hydroxy-1-Naphthyliden)anilin und n-Butyl-amin im Aethanol-Benzol-Lösungsmittelgemisch bei verschiedenen Temperaturen untersucht, die Aktivierungsparameter errechnet und deren von der Lösungsmittelzusammensetzung abhängige Veränderung bewertet. Dabei ergab sich ein Zusammenhang zwischen der freien Aktivierungsenthalpie der Reaktion und dem Aktivitätskoeffizienten des Aethanol im Lösungsmittelgemisch.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ НА АМИНООБМЕН. IV.

### ПАРАМЕТРЫ АКТИВАЦИИ РЕАКЦИИ n(2-ГИДРООКИСЬ-1- НАФТИЛИДЕН)АНИЛИН И n-БУТИЛ-АМИНА В СМЕСИ РАСТВОРИТЕЛЯ ЭТАНОЛ-БЕНЗОЛА

ПАЛ НАДЬ—РОЗАЛИЯ ХЕРЦФЕЛЬД

В различных температурных условиях мы проводили исследование реакции N(2-гидроокись-1-нафтилиден)анилин и n-бутил-амин в смеси растворителя этанол-бензола. Мы высчитали параметры активации и определяли изменения в зависимости от состава растворителя. Мы установили связь между свободной энтальпией и коэффициентом активации этанола в смеси растворителя.