

## SCHIFF-BÁZISOK HIDROLÍZISE ETANOL—VÍZ ÉS METANOL—VÍZ OLDÓSZERELEGYBEN

NAGY PÁL—HERZFELD ROZÁLIA

A Schiff-bázisok hidrolízisének fontos szerepe van számos biokémiai folyamatban, enzimatis reakcióban. Így érthető, hogy különböző körülmények között széleskörűen tanulmányozták a reakció lejátszódását [1—11]. Ennek ellenére a folyamat mechanizmusa még ma sem tekinthető minden szempontból tisztázottnak. A p- és o-hidroxi-benzál-anilinek hidrolízisét vizsgálva pl. több kutató e vegyületcsoport „rendellenes” viselkedéséről számol be. Az anilingyűrűn szubsztituált o-hidroxi-benzál-anilinek hidrolízisével korábban már mi is foglalkoztunk [12]. Különböző vízkoncentrációjú pufferolatlan etanol—víz és metanol—víz elegyben mértük a hidrolízis sebességét azzal a céllal, hogy felderítsük a hidrolizáló közeg vízkoncentrációja és a hidrolízis sebessége közötti összefüggést. Jelen dolgozatunkban ezen vegyületeknél a hidrolízis sebessége és az oldószeranyag aciditási, illetve bázicitási paramétere ( $E_T^N$ ,  $B_{KT}$ ) közötti kapcsolatot vizsgáljuk, újabb adatokat szolgáltatva a hidrolízis mechanizmusának jobb megismeréséhez.

### Kísérleti módszer

A vizsgált Schiff-bázisokat a komponensek etanos oldatának összeöntésével állítottuk elő. Tisztaságukat, etanolból történő átkristályosítás után olvadáspont mérésével ellenőriztük. A hidrolízist pufferolatlan etanol—víz és metanol—víz oldószeranyagban, 25 °C-on végeztük. A Schiff-bázisok kezdeti koncentrációja  $10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> nagyságrendű volt. A mérésekhez kétszer desztillált, minden esetben közel azonos vezetőképességű vizet használtunk. Az etanol és metanol a spektroszkópiában szokásos tisztaságú, gondosan víztelenített volt. A reakciók lejátszódását spektrofotometriás módszerrel követtük, mérve a bázisok elnyelési színeképében 440 nm környezetében jelentkező sáv intenzitását. Miután e sáv intenzitása függ az alkalmazott oldószer vízkoncentrációjától, a moláris abszorpciós koefficienseket minden mérésben a nulla időre extrapolált elnyelésből határoztuk meg.

A hidrolízis sebessége — miután a vízkoncentráció változása elhanyagolható — kinetikusan pszeudó elsőrendűnek adódott. A folyamat azonban egyensúlyra vezet, ezért  $k_h$  értékét a

$$k_h = \frac{2,3 x_e}{t(2a_0 - x_e)} \log \frac{a_0 x_e + x(a_0 - x_e)}{a_0(x_e - x)} \quad (1)$$

összefüggéssel számoltuk, ahol az  $e$  index az egyensúlyi koncentrációra utal.

Az oldószeranyag aciditásának jellemzésére a Reichardt által bevezetett

$E_T^N$  [13], a bázicitás jellemzésére a Krygowski által módosított [14] Kamlet—Taft-féle  $B_{KT}$  paramétert alkalmaztuk. A különböző összetételű etanol—víz és metanol—víz elegyek  $E_T^N$ , illetve  $B_{KT}$  értékeit, a Krygowski és munkatársai által közölt [15] adatokból nyertük, a hidrolízisnél alkalmazott vízkoncentrációra interpolálva.

### Kísérleti eredmények

A különböző összetételű, etanol—víz és metanol—víz elegyekben mért és az (1) egyenlettel számított  $k_n$  értékeket, a megfelelő aciditási, illetve bázicitási paraméterrel együtt az 1. és 2. táblázatban foglaltuk össze.

1. táblázat  
ETANOL—VÍZ ELEGY

[H <sub>2</sub> O] mol/dm <sup>3</sup>	$E_T^N$	$B_{KT}$	$k_n$ (min <sup>-1</sup> )		
			2-hidroxi-benzál- -anilin	2-hidroxi-benzál- -4'-metil-anilin	2-hidroxi-benzál- -4'-metoxi-anilin
5,55	0,68	0,69	$8,00 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-4}$	$3,60 \cdot 10^{-4}$
11,11	0,70	0,65	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$1,22 \cdot 10^{-3}$	$8,90 \cdot 10^{-4}$
16,68	0,72	0,61	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$2,10 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^{-3}$
22,22	0,74	0,58	$5,62 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$
27,80	0,76	0,54	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$7,50 \cdot 10^{-3}$	$4,20 \cdot 10^{-3}$
33,35	0,79	0,50	$2,23 \cdot 10^{-2}$	$1,36 \cdot 10^{-2}$	$7,60 \cdot 10^{-3}$
36,10	0,82	0,42	$3,40 \cdot 10^{-2}$	$1,90 \cdot 10^{-2}$	—
38,90	0,84	0,36	$4,45 \cdot 10^{-2}$	$2,58 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-2}$
41,70	0,87	0,31	$6,08 \cdot 10^{-2}$	$4,17 \cdot 10^{-2}$	—
44,40	0,89	0,28	—	$5,55 \cdot 10^{-2}$	$2,80 \cdot 10^{-2}$

2. táblázat  
METANOL—VÍZ ELEGY

[H <sub>2</sub> O] mol/dm <sup>3</sup>	$E_T^N$	$B_{KT}$	$k_n$ (min <sup>-1</sup> )		
			2-hidroxi-benzál- -anilin	2-hidroxi-benzál- -4'-metil-anilin	2-hidroxi-benzál- -4'-metoxi-anilin
5,55	0,78	0,54	$1,30 \cdot 10^{-3}$	$6,30 \cdot 10^{-4}$	$6,00 \cdot 10^{-4}$
11,11	0,79	0,55	$5,00 \cdot 10^{-3}$	$1,68 \cdot 10^{-3}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$
16,68	0,81	0,53	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$4,45 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^{-3}$
22,22	0,82	0,50	$2,20 \cdot 10^{-2}$	$8,56 \cdot 10^{-3}$	$5,80 \cdot 10^{-3}$
27,80	0,84	0,45	$3,75 \cdot 10^{-2}$	$1,55 \cdot 10^{-2}$	$1,02 \cdot 10^{-2}$
33,35	0,86	0,39	$5,50 \cdot 10^{-2}$	$3,00 \cdot 10^{-2}$	$1,77 \cdot 10^{-2}$
38,90	0,89	0,34	—	$5,55 \cdot 10^{-2}$	$3,20 \cdot 10^{-2}$

A különböző reakciók sebessége és az alkalmazott oldószer polaritási paramétere közötti kapcsolat leírására igen sok példa van az irodalomban. Különösen gyakran vizsgálták a sebességi állandó logaritmusát és az  $E_T(30)$  aciditási paraméter korrelációját [16—19]. A multiparaméteres egyenlet alkalmazását az oldószerhatás leírására Katritzky és munkatársai vezették be [20]. Az eddigi fontosabb eredmények összefoglalása Svoboda és munkatársai közleményében található [21].

A Schiff-bázisok amincseréjénél tapasztalható oldószerhatás leírására mi is sikeresen alkalmaztuk a

$$\log k = a + b_1 E_T^N + b_2 B_{KT} \quad (2)$$

regressziós egyenletet. Ezt használtuk a hidrolízisre megállapított oldószerhatás jellemzésére is. Az 1., 2. táblázatban közölt mérési adatokkal a legkisebb négyzet módszer alkalmazásával meghatároztuk a (2) egyenlet állandóit és kiszámítottuk a többszörös korrelációs együtthatót ( $R$ ). Az aciditás és bázicitás hatásának jobb összehasonlítása céljából, a regressziós együtthatókat ( $b_1, b_2$ ) átszámítottuk ún. „béta együtthatókra” ( $\beta_1, \beta_2$ ) az alábbi egyenletek szerint [22]:

$$\beta_1 = |b_1| \left( \frac{\sum_{i=1}^n (E_{T(i)}^N - \overline{E_T^N})^2}{\sum_{i=1}^n (\log k_i - \overline{\log k})^2} \right)^{1/2}, \quad \beta_2 = |b_2| \left( \frac{\sum_{i=1}^n (B_{KT(i)} - \overline{B_{KT}})^2}{\sum_{i=1}^n (\log k_i - \overline{\log k})^2} \right)^{1/2} \quad (3)$$

ahol „ $i$ ” az adott oldószerben mért adatokat jelöli;  $\overline{E_T^N}$ ,  $\overline{B_{KT}}$ ,  $\overline{\log k}$  az  $n$  mérési pontra vonatkozó átlagérték.  $\beta_1$  és  $\beta_2$  normálásával [22]

$$\beta'_1 = \frac{100 \beta_1}{\beta_1 + \beta_2}, \quad \beta'_2 = \frac{100 \beta_2}{\beta_1 + \beta_2} \quad (4)$$

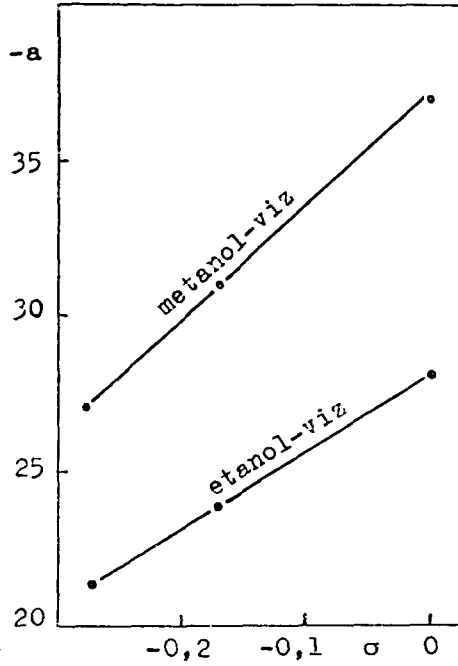
százalékban nyerjük az oldószerre jellemző aciditás és bázicitás hatásának megoszlását a vizsgált reakcióra. Az így számított adatokat a 3. táblázatban foglaltuk össze.

3. táblázat

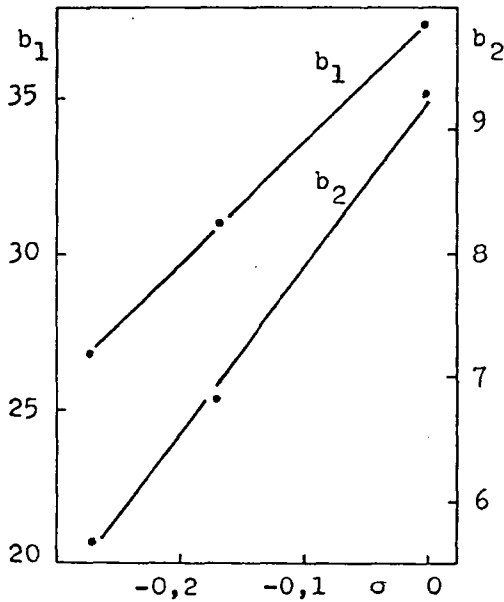
A (2)–(4) EGYENLETEK ALKALMAZÁSA AZ 1., 2. TÁBLÁZAT ADATAIRA

Schiff-bázis	Oldószer-elegy	$a$	$b_1$	$b_2$	$\beta'_1$	$\beta'_2$	$n$	$R$
2-hidroxi-benzál-anilin	etanol-víz elegy	-28,15	27,93	8,98	60,79	39,21	9	0,991
2-hidroxi-4'-metil-benzál-anilin		-23,83	23,32	7,08	62,29	37,71	10	0,985
2-hidroxi-4'-metoxi-benzál-anilin		-21,38	20,54	6,06	63,12	36,88	8	0,983
2-hidroxi-benzál-anilin	metanol-víz elegy	-37,04	37,41	9,29	66,11	33,89	6	0,994
2-hidroxi-4'-metil-benzál-anilin		-31,00	31,00	6,82	68,62	31,88	7	0,986
2-hidroxi-4'-metoxi-benzál-anilin		-27,06	26,75	5,69	69,38	30,62	7	0,988

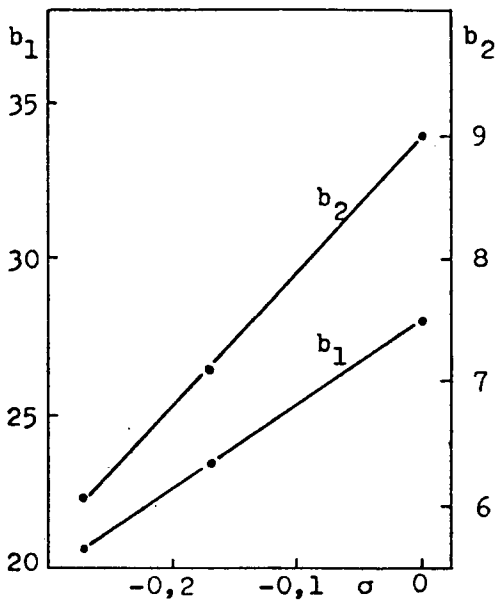
Megállapítható a táblázatból, hogy a korreláció mindegyik folyamatnál jó, tehát a (2) egyenlet megfelelően írja le a vizsgált Schiff-bázisok hidrolízisének függését az alkalmazott oldószer aciditásától, illetve bázicitásától. Figyelemre méltó a táblázatban lévő adatok szisztematikusan változása az anilinyűrűn lévő szubsztituensektől függően. Az  $a$  és  $\beta'_1$  annál nagyobb, minél elektronküldőbb a szubsztituens, míg  $b_1, b_2, \beta_2$  ellentétesen változik. Az 1–4. ábrán a 3. táblázat adatait ábráztuk a szubsztituensek  $\sigma$ -konstansainak függvényében. A linearitás jó, s ez a (2) összefüggést figyelembe véve a Hammett-egyenlet érvényességét jelenti a vizsgált vegyületek hidrolízisére.



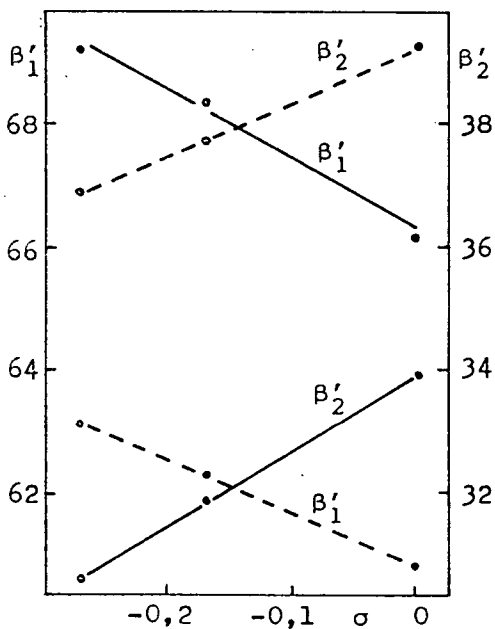
1. ábra. Az  $a$  konstans változása a vizsgált reakcióknál (3. táblázat), a szubsztituensek  $\sigma$ -értékének függvényében metanol-víz és etanol-víz elegyben



2. ábra. A  $b_1$  és  $b_2$  állandók változása a vizsgált reakcióknál (3. táblázat), a szubsztituensek  $\sigma$ -értékének függvényében metanol-víz elegyben

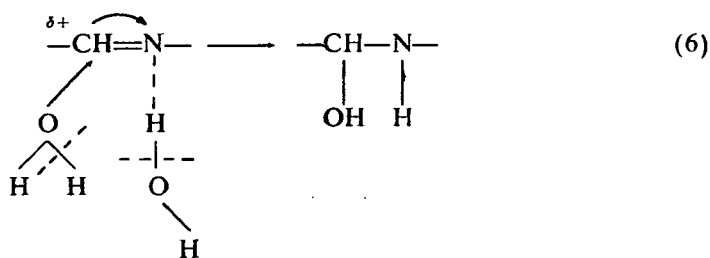
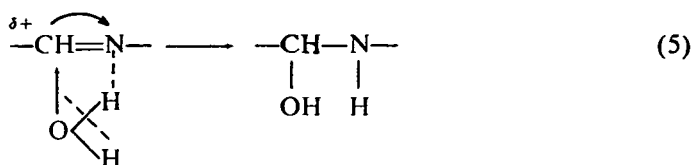


3. ábra. A  $b_1$  és  $b_2$  állandók változása a vizsgált reakcióknál (3. táblázat), a szubsztituensek  $\sigma$ -értékének függvényében etanol—víz elegyben



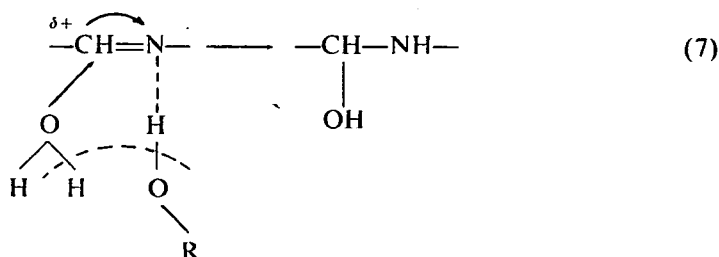
4. ábra. Az aciditás ( $\beta'_1$ ) és bázicitás ( $\beta'_2$ ) hatásának változása a vizsgált reakciókra (3. táblázat) a szubsztituensek  $\sigma$ -értékének függvényében metanol—víz (—) és etanol—víz (---) elegyben

Korábbi dolgozatunkban [12] feltételeztük, hogy az alkohol—víz elegyben lejátszódó hidrolízist az azometin-nitrogén és az oldószermolekulák közötti hidrogénkötés kialakulásával egy előegyensúly vezeti be. A vízzel asszociált Schiff-bázis molekuláknál ezt a hidrolízis sebességmeghatározó lépése, amely az alábbi két módon lehetséges:



A karbonil-amin köztitermék bomlásából végül a hidrolízis termékek keletkeznek. Annak eldöntésére, hogy az (5), (6) folyamatok közül melyik a valószínűbb, a jelzett korábbi vizsgálatok nem adtak elég támpontot, csupán feltételeztük, hogy számottevő mértékben a (6) reakció játszódik le. A jelenlegi vizsgálati eredmények ezt a feltételezést megerősítik. A (2) egyenlet, illetve a 3. táblázat szerint ugyanis az oldószernek mind az aciditása, mind a bázicitása növeli a reakciósebességet, ami a (6) egyenletnek felel meg. A bázicitás kisebb arányú érvényesülése ( $\beta_2 < \beta_1'$ ) is összhangban van ezzel, mert várható, hogy az oldószermolekulák nagyobb valószínűséggel kötődnek az azometin-nitrogénhez, mint az azometin szénatomhoz. Látható továbbá, hogy a  $\text{---H}$ ,  $\text{---CH}_3$ ,  $\text{---OCH}_3$  szubsztituensek sorrendjében az oldószer aciditásának szerepe nő, a bázicitásé csökken. Ez is a (6) folyamatot valószínűsíti, hiszen az elektronküldőbb szubsztituens növeli a nitrogén elektron-donáló képességét, de ugyanakkor csökkenti az azometin szénatom elektrofil jellegét.

Az 1., 2. táblázatban az oldószerelegyre vonatkozó  $E_T^N$  és  $B_{KT}$  értékek szerepelnek és ezeket használtuk a (2) regressziós egyenlet állandóinak meghatározásánál is. Úgy véljük ebből az következik, hogy a hidrolízis lejátszódásánál nem csupán a vízzel, hanem az alkohollal asszociált bázismolekuláknak is szerepe van, ami az alábbi folyamat szerint lehetségesnek látszik:



A fentiek alapján továbbá valószínű, hogy a nevezett vizsgálati körülmények között a hidrolízis mellett alkoholízis [23, 24] is lejátszódik.

## Összefoglalás

Az anilingyűrűn szubsztituált szaliciliden-anilinek hidrolízisét vizsgáltuk etanol—víz és metanol—víz elegyben, az oldószer aciditási és bázicitási paraméterének ( $E_T^N$ ,  $B_{KT}$ ) függvényében. A kísérleti adatokra az alábbi regressziós egyenlet érvényességét állapítottuk meg:

$$\log k = a + b_1 E_T^N + b_2 B_{KT}.$$

A szubsztituensek szisztematikusan befolyásolják az  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  konstansokat, amiből következtetéseket vonhatunk le a reakciómechanizmusra.

## IRODALOM

- [1] B. A. PORAJ—KOSIC, E. M. POZNANSZKAJA, V. SZ. SZEVCSENKO, L. A. PAVLOVA: Zs. Obsej. Himij. 17. 1774, 1947.
- [2] A. V. WILLI, R. E. ROBERTSON: Canad. J. Chem. 31. 361. 1953.
- [3] A. V. WILLI: Helv. Chim. Acta, 39, 1193, 1956.
- [4] B. KASTENING, L. HOLLECK, G. A. MELKONIAN: Z. Elektrochem, 60, 130, 1956.
- [5] R. L. REEVES: J. Amer. Chem. Soc. 84, 3332, 1962.
- [6] E. H. CORDES, W. P. JENCKS: J. Amer. Chem. Soc. 84, 832, 1962., 85, 2843, 1963.
- [7] K. KOEHLER, W. SANDSTROM, E. H. CORDES: J. Amer. Chem. Soc. 86, 2413, 1964.
- [8] J. CHARETTE, C. DECOENE, G. FALTILHAUSL, Ph. TEYSSIE: Bull. Soc. Chim. Belg. 74, 518, 1965.
- [9] W. BRUYNEEL, J. CHARETTE, E. HOFFMANN: J. Amer. Chem. Soc. 88, 3808, 1966.
- [10] A. V. WILLI, J. F. SIMAN: Canad. J. Chem. 46, 1589, 1968.
- [11] J. CHARETTE, E. HOFFMANN: J. Org. Chem. 44, 2256, 1979.
- [12] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 197, 1969.
- [13] C. REICHARDT, E. HARBUSCH-GÖRNERT: Liebigs. Ann. Chem. 721, 1983.
- [14] T. M. KRYGOWSKI, E. MILCZAREK, P. K. WRONA: J. C. S. Perkin II. 1563, 1980.
- [15] T. M. KRYGOWSKI, P. K. WRONA, U. ZIELKOWSKA: Tetrahedron 41. 4519, 1985.
- [16] H. ELIAS, G. GUMBEL, S. NEITZEL, H. VOLZ: Fresenius Z. Anal. Chem. 306, 240, 1981.
- [17] H. ELIAS, K. J. WANNOWIUS: Inorg. Chim. Acta 64, L 157, 1982.
- [18] C. REICHARDT: Pure Appl. Chem. 54, 1867, 1982.
- [19] C. REICHARDT: Molecular Interactions, Wiley, Chichester, New York, Vol. 3, p. 241. 1982.
- [20] F. W. FOWLER, A. R. KATRITZKY, R. J. D. RUTHERFORD: J. Chem. Soc. B 460, 1971.
- [21] P. SVOBODA, O. PYTELA, M. VECERA: Collection Czechoslovak Chem. Commun, 48, 3287, 1983.
- [22] T. M. KRYGOWSKI, W. R. FAWCETT: J. Amer. Chem. Soc. 97, 2143, 1975.
- [23] HIRES J: Kandidátusi disszertáció, Szeged, 1959.
- [24] Nagy P.: Kandidátusi disszertáció, Szeged, 1966, p. 77—78.

## DIE HYDROLYSE DER SCHIFFBASEN IN ETHANOL—WASSER UND METHANOL—WASSERLÖSCHGEMISCH

NAGY, PÁL—HERZFELD, ROZÁLIA

Die Verfasser haben die Hydrolyse der auf dem Anilinring substituierten Saliziliden-Anilinen in Ethanol—Wasser und Methanol—Wasserlöschgemisch im Zusammenhang mit dem Aziditäts- und Basizitätsparameter ( $E_T^N$ ,  $B_{KT}$ ) des Löschgemisches untersucht. Im Bezug auf die Messergebnisse wurde die Gültigkeit der folgenden Regressionsgleichung festgestellt:

$$\log k = a + b_1 E_T^N + b_2 B_{KT}.$$

Die Substituenten beeinflussen systematisch die  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  Konstanten, woraus bezüglich des Reaktionsmechanismus Schlussfolgerungen gezogen wurden.

**ГИДРОЛИЗ ШИФФ-БАЗИСОВ В РАСТВОРИТЕЛЬНОЙ СМЕСИ  
ЭТАНОЛ—ВОДЫ И МЕТАНОЛ—ВОДЫ  
НАДЬ, ПАЛ — ХЕРЦФЕЛДЬ, РОЗАЛИЯ**

Нами был исследован гидролиз салицилиден-анилинов, полученных путём субституции в анилиновом кольце, в смеси этанол—воды и метанол—воды, в зависимости от параметров кислотности и щёлочности ( $E_T^N$ ,  $B_{KT}$ ). Было установлено, что экспериментальные данные удовлетворяют следующему регрессивному уравнению:

$$\log k = a + b_1 E_T^N + b_2 B_{KT}.$$

Заменители систематически влияют на постоянные  $a$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ . Из этого мы сделали соответствующие выводы относительно механизма реакции.