

NÉHÁNY OLDÓSZERELEGY ACIDITÁSI ÉS BÁZICITÁSI PARAMÉTERÉNEK (E_T^N , B_{KT}) VÁLTOZÁSA AZ ELEGY ÖSSZETÉTELÉVEL

HERZFELD ROZÁLIA—NAGY PÁL—MAHLER HAJNALKA

A folyadékfázisban lejátszódó kémiai reakciók sebességét a reagáló anyagok természetén, koncentrációján, a rendszer hőmérsékletén és az esetleg jelenlevő katalizátoron túl jelentős mértékben befolyásolhatja az a közeg is, amelyben végbemegy. Az oldószerek reakciósebességre, reakciómechanizmusra, egyensúlyi állapotra kifejtett hatását azonban — a probléma összetettsége miatt — a széleskörű vizsgálatok ellenére sem tudjuk általánosan leírni. Ezért az utóbbi időben az oldószert hatás jellemzésére elterjedten használnak különböző empirikus paramétereket, melyek meghatározására gyakran spektroszkópiai módszert alkalmaznak. Így definiálta pl. Kosower [1] a Z -értéket, illetve Zelinszkij és munkatársai [2] az S -paramétert. Igen széleskörűen alkalmazható a Dimroth—Reichardt [3] által bevezetett $E_T(30)$ -skála, amely az alkalmazott oldószert aciditási viszonyait tükrözi. A bázicitás jellemzésére jól használható a Krygowski és munkatársai által módosított [4] Kamlet—Taft-féle [5] B_{KT} paraméter.

Előző közleményeinkben [6—8] etanol—benzol, etanol—hexán, etanol—ciklohexán, etanol—víz és metanol—víz oldószerelegyekben vizsgáltuk az aciditási és bázicitási paraméterek változását az elegyek összetételével. E vizsgálatok célja a Schiff-bázisoknál tapasztalható amincsere és hidrolízis reakciómechanizmusának jobb megismerése volt, illetve kapcsolatot kerestünk az oldószert-paraméterek, a reakciósebesség és az etanol aktivitási koefficiense között [9]. Az alábbi, igen jó korrelációt kifejező regressziós egyenletek érvényességét állapítottuk meg:

$$\log k = x_1 \log k_1 + x_2 \log k_2 + (a_k + b_k \gamma_1) x_1 x_2 \quad (1)$$

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

$$E_T^N = x_1 (E_T^N)_1 + x_2 (E_T^N)_2 + (a_E + b_E \gamma_1) x_1 x_2 \quad (3)$$

$$B_{KT} = x_1 (B_{KT})_1 + x_2 (B_{KT})_2 + (a_B + b_B \gamma_1) x_1 x_2 \quad (4)$$

ahol k a vizsgált Schiff-bázisok amincserejének, illetve hidrolízisének sebességi állandója az oldószerelegyen, k_1 az etanolban, k_2 az aprotonos oldószertben, E_T^N az elegyen, $(E_T^N)_1$ az etanolban, $(E_T^N)_2$ az aprotonos oldószertben mért aciditási paraméter, B_{KT} az elegyen, $(B_{KT})_1$ az etanolban, $(B_{KT})_2$ az aprotonos oldószertben mért bázicitási paraméter; x_1 , x_2 a megfelelő móltörtek, a , a_k , a_E , a_B illetve b_1 , b_2 , b_E , b_B állandók és γ_1 az etanol aktivitási koefficiense a vizsgált elegyenben. Ezek az összefüggések újabb adatokat szolgáltatottak a Schiff-bázisok amincserejének és hidrolízisének mechanizmusához, és az oldószerelegyek tulajdonságainak további megismeréséhez. A megfigyelt törvényszerűségek érvényességi körének megállapítása cél-

jából etanol—n-heptán, etanol—széntetraklorid, metanol—benzol és n-butanol—benzol oldószeranyagokban is meghatároztuk az aciditási és bázicitási paramétereket és vizsgáltuk azok kapcsolatát az alkohol aktivitási koefficiensével. Dolgozatunkban az így nyert eredményekről számolunk be.

Kísérleti módszer

A vizsgált oldószeranyagok aciditásának jellemzésére a Dimroth—Reichardt-féle $E_T(30)$ [3], illetve E_T^N [10] értékeket alkalmaztuk. Ezen értékek meghatározásához a 2,6-difenil-4-(2,4,6-trifenil-1-piridinio)fenolat — erősen szolvatokrom festék — abszorpciós sávmaximumának helyét vizsgáltuk. Az oldószeranyag polaritásának növekedésével a festék hosszuhullámú abszorpciós sávja a rövidebb hullámhossz felé tolódik. Meghatározva a sávmaximum helyét (λ, nm), az $E_T(30)$ érték az alábbi összefüggéssel számolható [3]:

$$E_T(30) = \frac{2,859 \cdot 10^4}{\lambda} \text{ kcal} = \frac{1,197 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ kJ} \quad (5)$$

$E_T(30)$ normálásával nyerjük a praktikusabban használható, dimenzió nélküli E_T^N értéket [10], amely a vizsgált oldószerben:

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{oldószer}) - E_T(TMS)}{E_T(\text{víz}) - E_T(TMS)} \quad (6)$$

ahol $E_T(\text{víz})$ a vízben és $E_T(TMS)$ a tetra-metil-szilánban mért $E_T(30)$ érték. Így az E_T^N skála két végpontja a víz ($E_T^N=1$) és a tetra-metil-szilán ($E_T^N=0$). Irodalmi adatok felhasználásával [10].

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{oldószer}) - 30,7}{32,4} \quad (7)$$

Az oldószeranyagok bázicitásának jellemzésére a módosított Kamlet—Taft-féle B_{KT} paramétert határoztuk meg, mérve a p-nitro-anilin (pNA) és N,N-dietil-p-nitro-anilin (DEpNA) hosszuhullámú sávmaximumának helyét. A mért adatokból a B_{KT} értékek kiszámítását a Krygowski és munkatársai [4] által leírt módszerrel végeztük.

Az abszorpciós sávmaximumok helyének meghatározását VSU 2P, illetve Spektromom 195-ös spektrofotométerrel végeztük. Az oldószeranyagot a spektroszkópiában szokásos módszerekkel tisztítottuk és gondosan víztelenítettük. A festékek koncentrációja az oldószeranyagokban 10^{-4} mol/dm³ volt. A méréseket 25 °C-on, illetve etanol—n-heptán oldószeranyagban 50 °C-on is elvégeztük a megfelelő hőmérsékleten termostált körülmények között.

Kísérleti eredmények és értelmezésük

Az (5), (7) egyenlettel, illetve a [4] alapján számított aciditási és bázicitási paramétereket az 1—3. táblázatban foglaltuk össze.

Az aciditási és bázicitási paraméterek változását az alkohol móltörtjének függvényében az 1—4. ábra szemlélteti. Korábbi vizsgálatainkkal összhangban az aciditási

1. táblázat

ETANOL—n-HEPTÁN ÉS ETANOL—SZÉNTETRAKLORID ELEGYEK
 E_T^N ÉS B_{KT} PARAMÉTEREI 25 °C-ON

[etanol] mol/dm ³	etanol—n-heptán		etanol—széntetrazklorid	
	E_T^N	B_{KT}	E_T^N	B_{KT}
0,000	0,049*	0,00*	0,090*	0,00*
0,426	—	—	0,379	0,30
0,852	0,515	0,70	0,402	0,38
1,704	0,528	0,87	0,444	0,53
3,409	0,549	0,91	0,483	0,69
5,113	0,570	0,88	0,505	0,73
6,818	0,573	0,90	0,539	0,75
8,522	0,594	0,85	0,558	0,75
10,226	0,601	0,84	0,570	0,75
11,931	0,617	0,82	0,591	0,75
13,635	0,625	0,80	0,606	0,75
15,340	0,634	0,79	0,620	0,75
17,044	0,655	0,78	0,650	0,77

* irodalmi adat [4, 10].

2. táblázat

METANOL—BENZOL ELEGY
 E_T^N ÉS B_{KT} PARAMÉTEREI 25 °C-ON

[metanol] mol/dm ³	E_T^N	B_{KT}^{**}
0,000	0,127*	0,07
0,614	0,444	—
1,228	0,492	—
2,455	0,532	0,35
4,910	0,571	0,45
7,365	0,602	0,49
9,820	0,621	0,52
12,275	0,638	0,54
14,730	0,661	0,55
17,185	0,687	0,56
19,640	0,706	0,56
22,096	0,730	0,58
24,551	0,771	0,62

* irodalmi adat [10].

** irodalmi adatokból [11] extraponált értékek

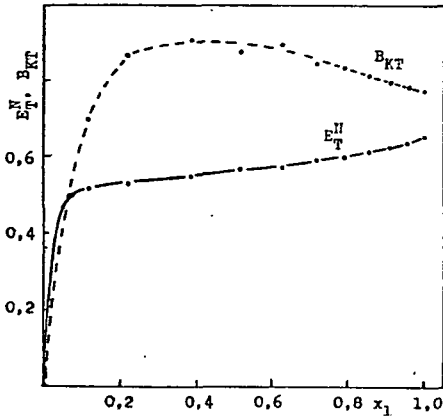
3. táblázat

n-BUTANOL—BENZOL ELEGY
 E_T^N ÉS B_{KT} PARAMÉTEREI 25 °C-ON

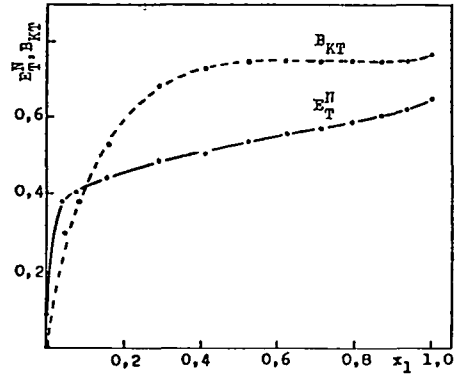
[n-butanol] mol/dm ³	E_T^N	B_{KT}
0,000	0,127*	0,08
0,546	0,346	0,17
1,093	0,385	0,24
2,185	0,422	0,38
3,278	0,452	0,46
4,370	0,476	0,55
5,463	0,501	0,59
6,555	0,517	0,66
7,648	0,524	0,72
8,740	0,540	0,79
9,833	0,557	0,83
10,925	0,607	0,86

* irodalmi adat [10]

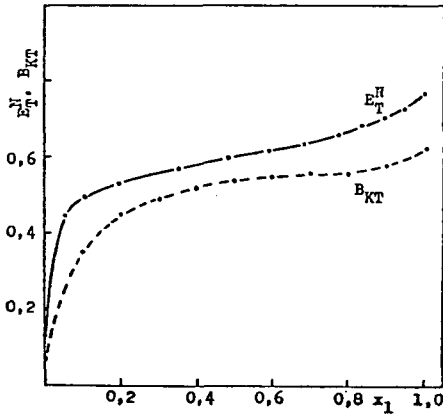
paraméterek a vizsgált oldószerkegyekben kis alkoholkoncentrációnál meredeken emelkednek, majd kb. 15%-nál nagyobb alkoholtartalom esetén a görbék ellaposodnak és közel lineárisan változnak. A bázicitási paraméterek az etanol—n-heptán oldószerkegy kivételével ugyancsak monoton változnak az alkohol móltörtjével, azonban kis alkoholtartalomnál az előzőeknél kisebb a görbék meredeksége és az n-butanol—benzol oldószerkegy esetében nagyobb alkoholtartalomnál sem változik



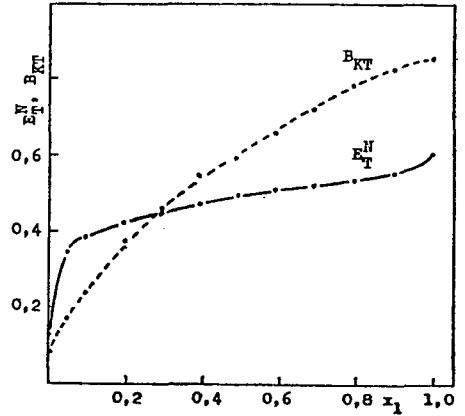
1. ábra. Az E_T^N és B_{KT} értékek változása etanol-n-heptán elegyben az etanol móltörtjének függvényében



2. ábra. Az E_T^N és B_{KT} értékek változása etanol-széntetraklorid elegyben az etanol móltörtjének függvényében



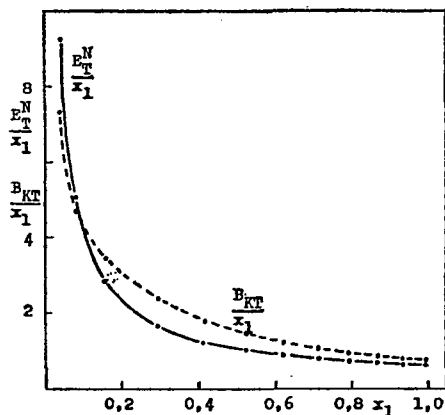
3. ábra Az E_T^N és B_{KT} értékek változása metanol-benzol elegyben a metanol móltörtjének függvényében



4. ábra Az E_T^N és B_{KT} értékek változása n-butanol-benzol elegyben a n-butanol móltörtjének függvényében

az jelentősen. Az etanol—n-heptán oldószerkeletben viszont a bázicitási paraméterek maximumgörbe mentén változnak az etanol móltörtjének függvényében. Összességében jellemző az 1—4. ábrák görbéire, hogy kis alkoholkoncentrációnál igen meredeken emelkednek, ami az elegyek belső szerkezetének az összetételtől függő változásával értelmezhető. A vizsgált oldószerkelet mindegyike két meglehetősen eltérő polaritású komponensből tevődik össze. Az alkoholfémek között — mint ismeretes — az alkilcsoport nagyságától függően különböző erősségű hidrogénkötések alakulnak ki, aminek következtében az alkoholfémek asszociálódnak. Az apoláris komponens koncentrációjának növekedésével viszont az eredeti szerkezet felbomlik és egyre kisebb mértékűvé válik az alkoholfémek asszociációja. Ezért csekély alkoholtartalomnál többnyire csak „szabad alkoholfémek” vannak, melyeknek így mind az aciditása, mind a bázicitása jól érvényesülhet. Összhangban van ezzel,

hogy az $\frac{E_T^N}{x_1}$ és $\frac{B_{KT}}{x_1}$ értékek (melyek lényegében az alkohol „fajlagos” aciditásának, illetve bázicitásának tekinthetők az elegyben) az alkoholkoncentráció csökkenésével minden esetben rohamosan nőnek, mint példaként az 5. ábrán látható.



5. ábra. $\frac{E_T^N}{x_1}$ és $\frac{B_{KT}}{x_1}$ változása az etanol móltörtjének függvényében etanol-széntetraklorid elegyben

A görbék menetét továbbá a komponensek kölcsönhatása is befolyásolja. A vizsgált apoláris komponenseknek pl. nagyobb az aciditása, mint a bázicitása, ezért kis alkoholkoncentrációnál az alkoholoknak kevésbé érvényesül a bázicitása, mint az aciditása (1—4. ábrák).

Kiszámítottuk az elegyekben mért E_T^N és B_{KT} értékek additivástól való eltérését az alábbi összefüggésekkel:

$$\Delta E_T^N = E_T^N - [x_1(E_T^N)_1 + x_2(E_T^N)_2] \quad (8)$$

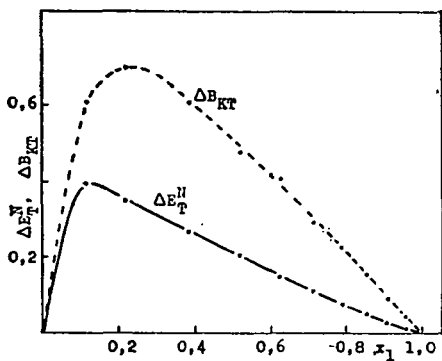
$$\Delta B_{KT} = B_{KT} - [x_1(B_{KT})_1 + x_2(B_{KT})_2] \quad (9)$$

ahol E_T^N , B_{KT} az elegyben, $(E_T^N)_1$, $(B_{KT})_1$ az alkoholban, $(E_T^N)_2$, $(B_{KT})_2$ az apoláris komponensben mért érték és x_1 , x_2 a komponensek móltörtje az elegyben. A 6—9. ábrákon az így számított adatokat ábráztuk az alkohol móltörtjének függvényében. Mint látható az additivástól való eltérés kis alkoholkoncentrációnál a legnagyobb, ami összhangban van az előzőekkel és korábbi vizsgálatainkkal is [6].

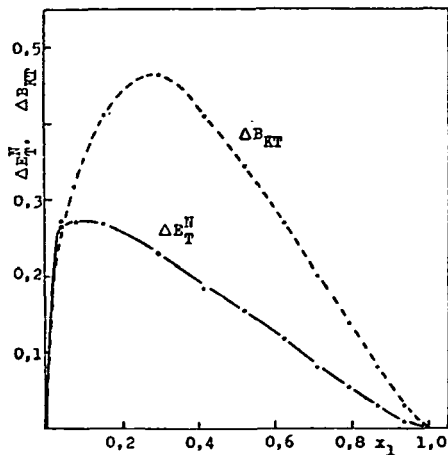
Előző közleményeinkben [7, 9, 12, 13] aromás Schiff-bázisok és alifás aminok etanol—ciklohexán, etanol—benzol és etanol—n-hexán elegyben lejátszódó amincseréjével foglalkoztunk és megállapítottuk, hogy a sebességi állandó az (1), illetve a (2) egyenlet szerint igen szoros kapcsolatban van az etanol aktivitási koefficiensével, illetve az oldószer elegy aciditási és bázicitási paraméterével. Az (1) és (2) regressziós egyenletet összevetve várható, hogy a (8), (9) egyenlettel számított ΔE_T^N -re és ΔB_{KT} -ra alkalmazható a következő összefüggés:

$$b_1 \Delta E_T^N + b_2 \Delta B_{KT} = x_1 x_2 (a_k + b_k \gamma_1) \quad (10)$$

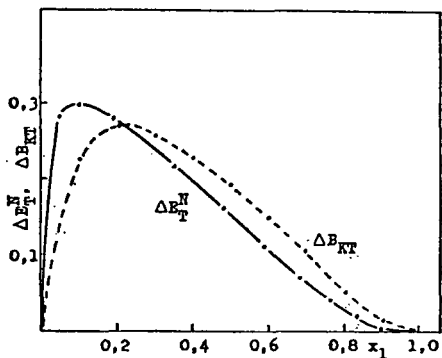
ahol γ_1 az alkohol aktivitási koefficiense az elegyben. Átrendezve (10)-et és az állan-



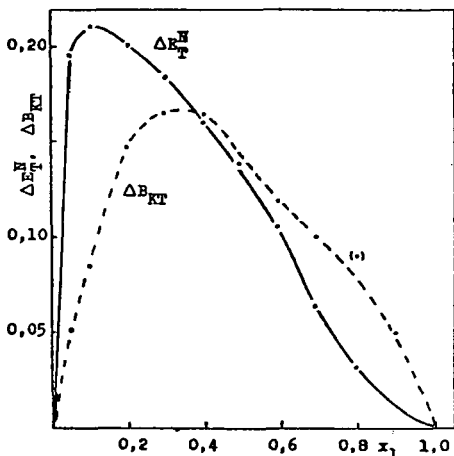
6. ábra. E_T^N és B_{KT} változása az etanol móltörtjének függvényében etanol-n-heptán elegyben



7. ábra. E_T^N és B_{KT} változása az etanol móltörtjének függvényében etanol-széntetraklorid elegyben



8. ábra. E_T^N és B_{KT} változása a metanol móltörtjének függvényében metanol-benzol elegyben



9. ábra. E_T^N és B_{KT} változása a n-butanol móltörtjének függvényében n-butanol-benzol elegyben

dókat B_1 -gyel, B_2 -vel, és A -val jelölve a

$$\gamma_1 = B_1 \frac{\Delta E_T^N}{x_1 x_2} + B_2 \frac{\Delta B_{KT}}{x_1 x_2} + A \quad (11)$$

multiparaméteres egyenletet nyerjük. Az irodalomból [14] vett γ_1 és a mérési adatainkból számított ΔE_T^N és ΔB_{KT} értékekkel a legkisebb négyzet módszert alkalmazva kiszámítottuk a (11) egyenlet állandóit és a többszörös korrelációs együtthatót (R). ΔE_T^N és ΔB_{KT} hatásának jobb összehasonlítása céljából a regressziós együtthatókat ún. „béta együtthatókra” (β_1, β_2) számítottuk át [15]. β_1 és β_2 normálá-

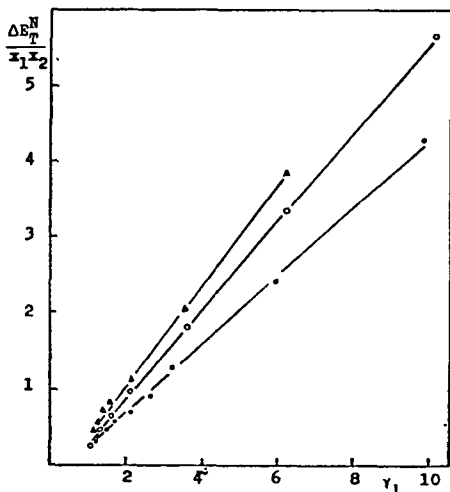
sával százalékban (β'_1, β'_2) nyertük az aciditás és bázicitás hatásának megoszlását a (11) összefüggésben. Az így számított adatokat a 4. táblázatban foglaltuk össze.

Mint látható, a korreláció mind a négy oldószerkelet esetében igen jó, tehát a (11) egyenlet megfelelően írja le az alkohol aktivitási koefficiensének kapcsolatát az elegy aciditási és bázicitási paraméterével. E tapasztalat feltehetően azzal értelmez-

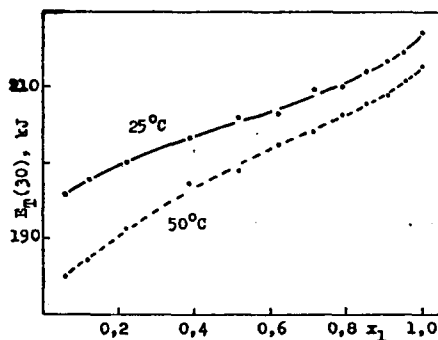
4. táblázat

A (11) ÖSSZEFÜGGÉS ALKALMAZÁSA AZ 1—3. TÁBLÁZAT ADATAIRA

	etanol—n-heptán	etanol—széntet- raklorid	metanol—benzol	n-butanol—benzol
B_1	1,285	1,941	1,775	2,109
B_2	0,116	-0,245	-0,190	0,145
A	0,507	0,647	0,745	0,610
β_1	0,884	1,132	0,630	0,986
β_2	0,112	0,136	0,061	0,012
β'_1	88,76	89,27	91,17	98,77
β'_2	11,24	10,73	8,83	1,23
n	10	11	10	10
R	0,9949	0,9982	0,9986	0,9977



10. ábra. $\frac{\Delta E_T^N}{x_1 x_2}$ változása az alkohol aktivitási koefficiensének (γ_1) függvényében etanol-n-heptán (\blacktriangle), metanol-benzol (\circ) és n-butanol-benzol (\bullet) elegyben



11. ábra. $E_T(30)$ változása 25 °C és 50 °C-on az etanol móltörtségének függvényében etanol-n-heptán elegyben

hető, hogy a vizsgált oldószerelegyekben az alkoholmolekulák asszociációja, illetve annak mértéke játszik jelentős szerepet mind az aktivitási koefficiensnek, mind az aciditási és bázicitási paraméternek az összetételtől függő változásában. Látható továbbá a táblázatból, hogy az aktivitási koefficiens és az aciditási, illetve bázicitási paraméter kapcsolatában lényegesen nagyobb szerepe van az aciditási paraméternek ($\beta'_1 > \beta'_2$). Így érthető, hogy mindegyik elegendően jó korrelációt fejez ki a (10)-nél egyszerűbb

$$\Delta E_T^N = x_1 x_2 (a + b \gamma_1) \quad (12)$$

összefüggés is (10. ábra), hasonlóan mint a korábban vizsgált etanol—ciklohexán és etanol—benzol elegynél. ΔB_{KT} és γ_1 között a páros korreláció különösen az alkohol—benzol elegyeknél az előzőnél rosszabb, amit feltehetően az alkohol- és benzolmolekulák kölcsönhatása magyaráz. Figyelembe véve elsősorban azt, hogy a benzolnak viszonylag nagy az aciditási paramétere és ezért némileg gátolja az alkohol bázicitásának érvényesülését.

Etanol—n-heptán elegyben meghatároztuk az E_T (30) értékeket 50 °C-on is. Mint a 11. ábrán látható az alacsonyabb hőmérsékleten mért értékek nagyobbak. A hőmérséklet emelése ugyanis gyengíti a festék és az oldószer között kialakuló hidrogénkötést, és így kisebb energiával gerjeszhető a molekula.

Összefoglalás

Az E_T^N és B_{KT} paramétereket különböző összetételű etanol—n-heptán, etanol—széntetraklorid, metanol—benzol és n-butanol—benzol elegyekben határoztuk meg. Mindegyik elegyre érvényes korrelációs összefüggést állapítottunk meg az alkoholok aktivitási koefficiensre, illetve az aciditási és bázicitási paraméter között. Vizsgálataink szerint valószínűsíthető, hogy a tapasztalt összefüggés alkohol és hidrogénkötésre nem képes oldószerek elegyére általános érvényű.

IRODALOM

- [1] M. E. KOSOWER: J. Amer. Chem. Soc. 80, 3253, 1958.
- [2] I. A. ZMIREVA, V. V. ZELINSZKIJ, V. P. KOLOBKOV, N. D. KRASNICKAJA: Doklady Akad. Nauk SzSzsR 129, 1089, 1959.
- [3] K. DIMROTH, C. REICHARDT, T. SIEPMANN, F. BOHLMANN: Liebigs. Ann. Chem. 661, 1, 1963.
- [4] T. M. KRYGOWSKI, E. MILCZAREK, P. K. WRONA: J. C. S. Perkin II. 1563, 1980.
- [5] M. J. KAMLET, R. W. TAFT: J. Amer. Chem. Soc. 98, 377, 1977.
- [6] NAGY P., HERZFELD R.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 31, 735, 1985.
- [7] NAGY P., HERZFELD R.: Acta Phys. et Chem. Szeged, 32, 1987. (megjelenés alatt)
- [8] NAGY P., HERZFELD R.: Juhász Gy. Tanárképző Főisk. Tud. Közl. (megjelenés alatt)
- [9] NAGY P.: Acta Chim. Hung. 112, 461, 1983.
- [10] C. REICHARDT, E. HARBUSCH-GÖRNERT: Liebigs. Ann. Chem. 721, 1983.
- [11] T. M. KRYGOWSKI, C. REICHARDT, P. WRONA, C. WYSZOMIRKSA, U. ZIELKOWSKA: J. Chem. Research 116, 1983.
- [12] NAGY P.: Juhász Gy. Tanárképző Főisk. Tud. Közl. 114, 1982.
- [13] GULYÁS I., NAGY P.: Magy. Kém. Lapja, 39, 234, 1984.
- [14] Landolt-Börnstein, 6. Auflage, 2/a Band, p. 475, 490, 558, 588.
- [15] T. M. KRYGOWSKI, W. R. FAWCETT: J. Amer. Chem. Soc. 97, 2143, 1975.

**VERÄNDERUNG DES AZIDITÄTS — UND BASIZITÄTSPARAMETERS
(E_T^N , B_{KT}) NACH DER ZUSAMMENSETZUNG
DES LÖSCHGEMISCHES**

HERZFELD, ROZÁLIA; NAGY, PÁL; MAHLER, HAJNALKA

Die Verfasser haben die Parameter (E_T^N und B_{KT}) in Ethanol-n-Heptan, Ethanol-Tetra-
chlorid, Methanol-Benzol und n-Butanol-Benzolgemischen verschiedener Zusammensetzung
bestimmt. Es wurde ein für alle Gemische gültiger Korrelationszusammenhang zwischen dem Ak-
tivitätskoeffizienten der Alkohole, beziehungsweise den Aziditäts — und Basizitätsparametern fest-
gestellt. Den Untersuchungen nach besteht eine reale Wahrscheinlichkeit, dass der festgestellte
Zusammenhang im Falle der zu einer Alkohol- und Wasserstoffbindung unfähigen Lösungsmit-
telgemische für allgemeingültig zu halten sei.

**ИЗМЕНЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ
НЕКОТОРЫХ РАСТВОРИТЕЛЬНЫХ СМЕСЕЙ (E_T^N , B_{KT})
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОСТАВА СМЕСИ**

ХЕРЦФЕЛЬД, РОЗАЛИЯ; НАДЬ, ПАЛ; МАЛЕР, ХАЙНАЛКА

Нами были определены параметры E_T^N и B_{KT} в смесях разного состава этанол-*n*-гептан,
этанол-углететрахлорид, метанол-бензол и *n*-бутанол-бензол. Для каждой смеси было ус-
тановлено корреляционное соотношение между коэффициентом активности спиртов и па-
раметрами кислотности и щелочности. На основании исследований кажется вероятным, что
данное соотношение является универсальным для растворительных смесей, не способных
образовывать связи со спиртами и водородом.