B3299

N-MONOSZUBSZTITUÁLT KARBONSAVAMIDOK ASSZOCIÁCIÓS FOLYAMATAINAK SPEKTROSZKÓPIAI VIZSGÁLATA

EGYETEMI DOKTORI ÉRTEKEZÉS

RÓZSA TARJÁNI MÁRIA

JÓZSEF ATTILA TUDOMÁNYEGYETEM

SZERVES KÉMIAI TANSZÉK

SZEGED, 1994

A LEGGYAKRABBAN HASZNÁLT RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

NMR	Nuclear Magnetic Resonance (mag mágneses rezonancia)
IR	infravörös
UV	ibolyántúli
NEA	N-etil-acetamid
NMP	N-meti-propil-amid
N*n*BA	N-n-butil-acetamid
N*iBA*	N-*i*-butil-acetamid
N*s*BA	N-*s*-butil-acetamid
N*t*BA	N-*t*-butil-acetamid
N*n*BBA	N-n-butil-benzamid
N*iBBA*	N-*i*-butil-benzamid
N*t*BBA	N-*t*-butil-benzamid
pm	pikométer

TARTALOMJEGYZÉK

1	**ELMÉLETI RÉSZ**	3
1.1	BEVEZETÉS	3
1.2	HIDROGÉNKÖTÉS ELMÉLETEK	7
1.3	A HIDROGÉNHÍD SPEKTROSZKÓPIAI VIZSGÁLATA	10
1.3.1	RAMAN ÉS IR-SPEKTRUMOK	10
1.3.2	NMR-SPEKTRUMOK	13
1.3.3	UV-SPEKTRUMOK	14
1.4	A REZGÉSI SÁV INTENZITÁSA ÉS AZ ÁTMENETI MOMENTUM	14
1.5	AZ AMIDOK ASSZOCIÁCIÓJÁNAK TERMODINAMIKAI MODELLJE	18
1.6	CÉLKITŰZÉSEK	24
2	**KÍSÉRLETI RÉSZ**	25
2.1	MÉRÉSI KÖRÜLMÉNYEK	25
2.2	AZ IR-SÁVOK DEKONVOLÚCIÓJA	27
3	**EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK**	29
3.1	NEA ÉS NMP ÖNASSZOCIÁCIÓJA	29
3.2	NEA ÉS NMP N-H...π HIDROGÉNKÖTÉSEI	32
3.3	N*n*BA, N*i*BA, N*s*BA ÉS N*t*BA ÖNASSZOCIÁCIÓJA	39
3.4	N*n*BBA, N*i*BBA, N*t*BBA ÖNASSZOCIÁCIÓJA	42
4	**ÖSSZEFOGLALÁS**	47
4.1	NEA ÉS NMP	47
4.2	N*n*BA, N*i*BA, N*s*BA ÉS N*t*BA	48
4.3	N*n*BBA, N*i*BBA ÉS N*t*BBA	48
5	**IRODALOMJEGYZÉK**	50
6	**AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBŐL KÉSZÜLT PUBLIKÁCIÓK**	52
6.1	KÖZLEMÉNYEK	52
6.2	ELŐADÁSOK	52
7	**KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS**	53

1 ELMÉLETI RÉSZ

1.1 BEVEZETÉS

A *hidrogén* vegyületeiben általában kovalens kötésű. Mivel atomjának elektronburka egy elektron felvételével nemesgáz-konfigurációjúvá válik, ezért vegyületeiben egyvegyértékű. Ugyanakkor a H-atomból egy elektron leszakításával pozitív ion keletkezik, e tekintetben az alkálifémekhez hasonló. Az elektronburok nélküli H^+ ion azonban más atomok jelenlétében nem marad különálló, hanem valamelyik atommal közös elektronburkot alakít ki, vagyis lényegében ekkor is kovalens kötéssel kapcsolódik.

A hidrogén általában egyvegyértékű, mégis számos vegyületben két atomhoz kapcsolódik. Ilyen kapcsolat különösen a viszonylag kis méretű és nagy elektronvonzó képességű F-, O- és N-atomokkal gyakori. Példa erre az alkáli-hidrogén-fluoridok (pl. KHF_2) oldataiban disszociáció folytán keletkező FHF^--ion, amelyben a H-atom két F-atomot köt össze. A H-atom közvetítésével létrejövő kötésmódra, melyet hidrogénkötésnek vagy hidrogénhídnak nevezünk, elsőként Iljinszkij (1887), Huggins (1919), Latimer és Rodebusch (1920), hívták fel a figyelmet.[1]

Már régóta ismert, hogy a víz, a hidrogén-fluorid és az ammónia sokkal magasabb forráspontúak, mint a velük azonos csoportba tartozó más nemfémes-hidridek.

1.1.1. táblázat
Az izoelektronos vegyületek forráspontértékei

Elektronok száma a molekulában	CH_4		NH_3		H_2O		HF	
10	CH_4	-164°C	NH_3	-33°C	H_2O	100°C	HF	20°C
18	SiH_4	-112°C	PH_3	-87°C	H_2S	-61°C	HJ	-35°C
36	GeH_4	-90°C	AsH_3	-55°C	H_2Se	-41°C	HCl	-85°C
54	SnH_4	-52°C	SbH_3	-18°C	H_2Te	-2°C	HBr	-67°C

A vízszintes sorokban található vegyületek elektronszáma azonos, míg az oszlopokban fentről lefelé haladva az elektronszám nő. Ha a molekulák között csak van der Waals erők hatnának, az egyes oszlopokban fokozatosan növekedne a forráspont. Ilyen fokozatos növekedést csak a CH_4-SiH_4-GeH_4-SnH_4 oszlopban észlelünk. Az NH_3, H_2O és HF viszonylag magas forráspontja csak úgy magyarázható, ha elfogadjuk, hogy e molekulák között nem csak van der Waals erő hat, hanem más interakció is.

W. M. Latimer és W. H. Rodebusch (1920) bizonyították be, hogy az asszociáció hidrogénhídon keresztül valósul meg. Megfigyelték ugyanis, hogy a disszociáció foka növekszik az ammóniumhidroxid, mono-, di-, tri- és tetraalkil-ammónium-hidroxid sorban, mert az N-atomon csökken az OH-csoporttal asszociációra képes H-atomok száma. A hidrogénhíd létezését bizonyítják W.H.Bragg (1922) kísérletei is, aki röntgendiffrakciós módszerrel bizonyította, hogy a jégben az oxigénatomok ugyanolyan elrendeződést mutatnak, mint a cink- és kénatomok a vurcit kristályrácsában.[2]

A hidrogénkötés jellege még nincs minden tekintetben egyértelműen tisztázva. Kovalens kötés nem lehet, mert a Pauli-elv szerint a H-atomhoz alapállapotban nem kapcsolódhat kettőnél több elektron, gerjesztett állapotának pedig túl nagy az energiája ahhoz, hogy stabilis legyen. Tisztán ion kötés sem lehet, mert nem ionok között jön létre. Mégis inkább ionos jellegűnek tekintjük, mintsem kovalensnek, mert erősen elektronegatív atomokat kapcsolhat össze, és a kötés annál erősebb, minél kisebb méretűek és minél elektronegatívabb jellegűek az összekapcsolt atomok. Nem elektronegatív atom (pl. C) H-donorként viselkedhet, de csak ha erősen elektronegatív atomokkal van kötésben (pl. $CHCl_3$). Az atomok nagyságának hatása mutatkozik meg abban, hogy Cl-atommal sokkal ritkább a hidrogénhíd, mint F-atommal, mivel az utóbbi lényegesen kisebb, közelebb juthat a H-atomhoz és közvetlen környezetében nagyobb a térerősség, mint a nagyobb Cl-atom körül.[3]

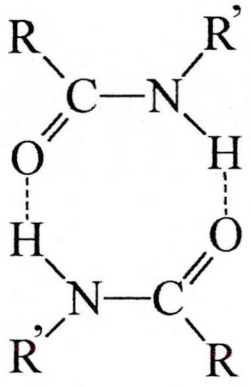
A hidrogénkötés energiája 8,38-33,50 $kJmol^{-1}$, ami lényegesen kisebb a kovalens kötésénél (O-H-kötés energiája 461 $kJmol^{-1}$, N-H-kötésé 389 $kJmol^{-1}$). A hidat létesítő H-atom tehát az összekapcsolt atomok egyikéhez sokkal lazábban kapcsolódik, mint a

másikhoz. Ezzel magyarázható, hogy a hidrogénkötések aránylag könnyen felbomlanak. A lazább kapcsolódást pontozott vegyértékvonallal szokás jelezni:

X-H...Y

A kötés lazább volta a kötéstávolságok (atomtávolságok) különbözőségében is megmutatkozik. Pl. az O-H kötéstávolság 100 pm, az O...H pedig 180pm.

A hidrogénhídnak két típusa ismert: az intermolekuláris kötés két molekula között, az intramolekuláris kötés egy molekulán belül jön létre. Az O-H...O intermolekuláris hidrogénkötés miatt a hidroxiltartalmú vegyületek sok szempontból különleges sajátságúak. Számos szerves sav, valamint a nitrogénen helyettesített amidmolekulák között a hidrogénhíd elég erős ahhoz, hogy ne csak tiszta folyékony állapotban, hanem a forráspont közelében, gőzállapotban, illetve nempoláros oldószerekben (pl. benzol, szén-tetraklorid) is megmaradjon. Olyan oldószerekben viszont, amelyek molekulái aránylag erős hidrogénkötés kialakítására képesek (éter, aceton, alkohol) a kettős molekulák hidrogénkötései felbomlanak, helyettük az oldott anyag, valamint az oldószer molekulái között jönnek létre hidrogénhidak. Ha az asszociáció folyamán a két kapcsolódó molekula gyűrűt alkot, pl.



az anyag dielektromos állandója viszonylag kicsi, mert a két komponens dipólusmomentuma kompenzálja egymást.

A hidrogénkötések sok anyagban nem sztöchiometriai arányú asszociációt okoznak, hanem lineáris vagy gyűrű alakú komplexeket (HF) vagy térbeli hálózatokat

alkotnak (víz, alkoholok). Az ilyen asszociáció miatt megnő a dielektromos állandó, a folyadék párolgáshője valamint viszkozitása.[3]

Az intramolekuláris hidrogénhíd létrejöttéhez az szükséges, hogy legyen a molekulában egy polárisan kötött hidrogén (OH,NH,NH_2) és egy elektronegatív atom (O,N stb), amellyel a kötés kialakulhat. Az intramolekuláris hidrogénkötés gyűrűképződéshez vezet, s az ilyen vegyületeket kelátoknak nevezik. Kelátgyűrű képződése csak *orto*-szubsztituensek között lehetséges, az egyszerű *meta*- és *para*-származékok esetén a szubsztituensek térbeli elhelyezkedése nem teszi lehetővé a gyűrűzáródást. Ezért pl. az *o*-fenol származékok kevésbé polárisak, illékonyabbak és jobban oldódnak nempoláris oldószerekben, mint a *m*- és *p*-származékok. Az utóbbiak inkább hajlamosak intermolekuláris asszociációra, amely csökkenti illékonyságukat.[1]

Az X-H...Y kötés lehet lineáris vagy nemlineáris. A lineáris kötések az erősebbek. A hidrogénhíd a rendszer nagyobb fokú rendezettségét eredményezi és állandó kedvező orientációt tart fenn a molekulák között. Jónéhány fizikai paraméter értékét befolyásolja, pl. olvadáspont, forráspont, gőznyomás és párolgáshő, viszkozitás, felületi feszültség, keveréshő, dielektromos állandó stb. A hidrogénhíd létrejöhet gáz, folyadék és szilárd halmazállapotban is.

A hidrogénkötés tanulmányozásának azért nagy a jelentősége, mert ez a kötés nemcsak egyszerű modell rendszerekben jöhet létre, hanem sok biológiai szempontból fontos természetes anyagban is. A fehérjék tulajdonságait jelentősen befolyásolja a polipeptid-láncok közötti N-H...O kötés . Ez a 279 pm hosszú hidrogénkötés felelős a peptidlánc térszerkezetéért, ez határozza meg a fehérjék másodlagos szerkezetét. Az N-H...N és N-H...O kötések felelősek a kromoszóma alapanyagának, a *dezoxiribonukleinsav*nak a kettős hélix szerkezetéért. N-H...π kötések jönnek létre, amikor a *DNS* komplexet képez valamely aromás molekulával. Ez egy nagyon fontos kölcsönhatás, mert igen súlyos biológiai következményei a mutagén és karcinogén elváltozások.[4]

A hidrogénkötések eredményesen tanulmányozhatók más egyéb módszerek mellett, infravörös valamint mágneses magrezonancia-spektroszkópiával.

1.2 HIDROGÉNKÖTÉS ELMÉLETEK

ELEKTROSZTATIKUS MODELL: Az X-atom nagy elektronegativitása miatt deformálja a közte és a H-atom közötti elektronfelhőt, így az elektronsűrűség X közelében nagyobb, tehát az X–H kötés erősen poláris. Ugyanilyen módon válik polárissá az Y–Z kötés is az Y nagyobb elektronegativitásának eredményeként. A hidrogénhidat az X^{-}– H^{+} és Y^{-}– Z^{+} dipólusok vonzása hozza létre. Mivel a hidrogén közelében az elektronsűrűség nagyon kicsi, az Y-atom elektronfelhője jobban meg tudja közelíteni, mint az a van der Waals rádiuszok additivitása alapján várható lenne.

VEGYÉRTÉKKÖTÉS MODELL: Heitler és London (1927) több határszerkezettel ábrázolták a hidrogénkötésben levő molekulák közötti elektroneloszlást és így próbálták a valóságos elektronszerkezetet megközelíteni.

$$X - H...Y \leftrightarrow X^{-} H^{+}...Y \leftrightarrow X^{-} H...Y^{+}$$

A kovalens kötés hányada nagyobb azokban a szerkezetekben, melyekben a hidrogénhíd rövidebb. Ez a modell meglehetősen pontatlan, mert sok tényezőt figyelmen kívül hagy.

MOLEKULAPÁLYA-MÓDSZER: Hund, Mulliken (1928), Jones (1929) és Hückel (1930) szerint a hidrogénkötést alkotó három atomi pálya lineáris kombinációjával molekulapályák keletkeznek. A stabilizáló energia akkor maximális, amikor X és Y azonos elem atomjai, azaz a hidrogénhíd szimetrikus. Ilyen pl. a hidrogén-difluorid-ion. A hidrogén-, a fluoratom és a fluorion pályáinak energiaszintjei, valamint az e pályákból létrejövő molekulapályák a következők:

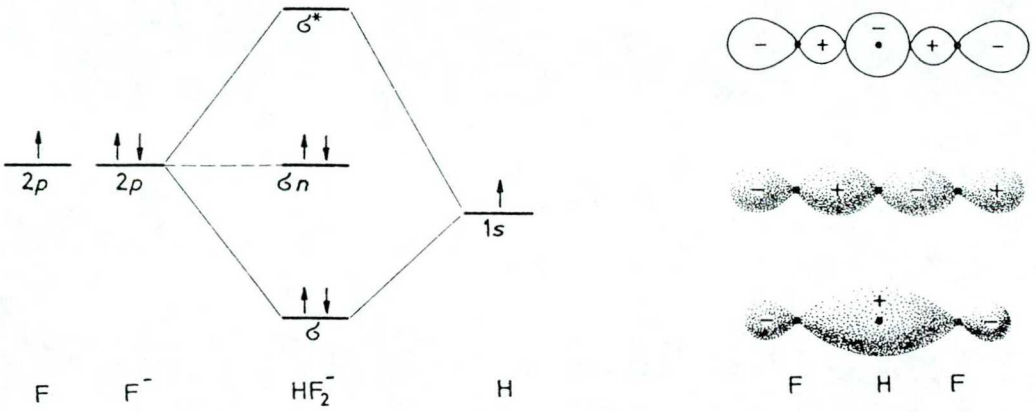
Ψ_1 (kötőpálya) $= \Psi_{Xp} + \Psi_{Yp} + a_1 \Psi_s$

Ψ_2 (nemkötőpálya) $= \Psi_{Xp} + \Psi_{Yp}$

Ψ_3 (lazítópálya) $= \Psi_{Xp} + \Psi_{Yp} - a_2 \Psi_s$

a_1, a_2-koefficiensek

A hidrogén-difluorid-ion pályái



Ma a hidrogénkötést van der Waals, elektrosztatikus és más kölcsönhatások eredményének tekintjük. Briegleb szerint a hidrogénkötés potenciális energiája az elektrosztatikus, az indukciós és a diszperziós kölcsönhatások, valamint a magok közötti taszító energia összegével adható meg.

TÖLTÉSÁTVITEL MODELL: Egyike a legkorszerűbb hidrogénkötés elméleteknek. A modellt Mulliken[5] alkotta meg, Tsubomura[6], Puranik és Kumar[7] pedig továbbfejlesztették. A hidrogénhidat tartalmazó rendszer alapállapotát a Ψ hullámfüggvénnyel írhatjuk le:

$$\Psi = a\,\Psi_o + b\,\Psi_1$$

Ψ_o - a nemkötő X--H Y szerkezet hullámfüggvénye

Ψ_1 - az ionos $(X\text{--}H)^- Y^+$ szerkezet hullámfüggvénye

A b koefficiens leírható, mint

$$b = \frac{H_{o1} - SW_o}{\Delta W} \cong \frac{e\,S}{I_D - E_A - C}$$

W_o - a nemkötő szerkezet energiája

ΔW - az ionos és a nemkötő szerkezet energiakülönbsége

I_D - az elektrondonor ionizációs potenciálja

E_A - az akceptor elektronaffinitása

C - az ionpár elektrosztatikus energiája

A Hamilton operátor (H_{o1}), valamint a donor és az akceptor közötti átfedési integrál (S), a következő egyenletekkel definiálhatók:

$$H_{o1} = \int \Psi_o H \Psi_1 d\tau \cong cS$$

$$S = \int \Psi_o \Psi_1 d\tau \cong \int \theta_D \theta_A d\tau$$

θ_D, θ_A- a donor és az akceptor pályái

Definiálnunk kell még az akceptor kötőpályáját (σ_{XH}) és lazítópályáját (σ^*_{XH}):

$$\sigma_{XH} = N_1 (\theta_H + \lambda\theta_x)$$

$$N_1 = [1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{XH}]^{-1/2}$$

$$\sigma_{XH}^* = N_2 (\theta_X - \lambda\theta_H)$$

$$N_2 = [1 + \lambda^2 - 2\lambda_{XH}]^{-1/2}$$

θ_x, θ_H - az X- és H-atompályái

A λ paramétert az X-H kötés dipólusmomentuma alapján lehet megbecsülni, a Coulson[8] összefüggésből. Az S_{XH} átfedési integrál értéke OH- és NH-csoportra 0,3[9].

A töltésátvitel modell feltételezi, hogy a hidrogénkötés kialakulásakor az elektron töltése átvivődik az elektrondonor pályáról az X-H csoport lazító pályájára. Így az X-H kötés erőssége csökken és az X-H vegyértékrezgés frekvenciája kisebb lesz. A töltésátvitel, többlet dipólusmomentumot (μ_t) eredményez, az X-H kötésben már meglevő μ_o mellett. Ez a többlet dipólusmomentum arányos az ionos szerkezet relatív hányadával,

$$\mu_t = \mu_p b^2$$

$$\mu_p = e R$$

μ_p - az ionpár dipólusmomentuma

R - a donor és az akceptor pályák középpontja közti távolság

1.3 A HIDROGÉNHÍD SPEKTROSZKÓPIAI VIZSGÁLATA

A rendelkezésünkre álló különböző molekulaspektroszkópiai módszerek lehetővé teszik, hogy tanulmányozzuk:

1. a hidrogénhíd kialakulását
2. a hidrogénatom specifikus kovalens átmérőjének változását
3. az akceptorcsoportok részvételének arányát a kötés kialakulásában.

A legtöbbet használt technikák az infravörös, a Raman, az abszorpciós és a fluoreszcens spektroszkópia UV és látható tartományban, valamint a mágneses magrezonancia-spektroszkópia.

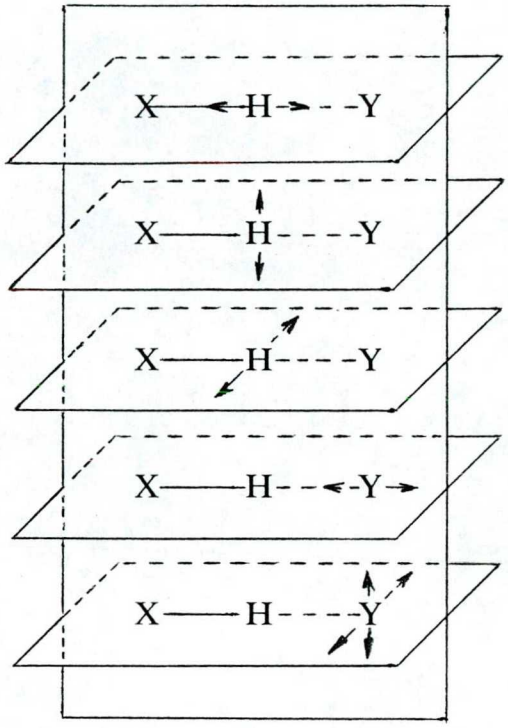
1.3.1 RAMAN és IR- SPEKTRUMOK

A hidrogénkötés a donor-, illetve az akceptorcsoport kötéseinek erősségét és ezzel együtt deformációs és vegyértékrezgéseinek frekvenciáját megváltoztatja. Az X-H kötés a hidrogénhíd kialakulásakor gyengül, ezért a vegyértékrezgéshez tartozó sáv frekvenciája akár több száz hullámszámmal is csökken, intenzitása megnő és a sáv kiszélesedik. Az X-H deformációs rezgés sávja ezzel szemben a magasabb hullámszámok felé tolódik el, mert a két atom erőterében lévő hidrogénatom kötésirányára merőleges elmozdulása nagyobb energiát igényel. A sáveltolódás azonban a deformációs rezgés esetében lényegesen kisebb, megközelítően 20 cm^{-1} . Hasonlóan kismértékű hullámszámcsökkenés tapasztalható az akceptorcsoport vegyértékrezgési sávjánál is.

Az X-H...Y komplex lehetséges rezgéseit és ezek spektroszkópiai jelöléseit az 1.3.1. ábra mutatja be (a Sohár, Holly, Varsányi[10] által javasolt elnevezéseket és jelölésrendszert használom).

1.3.1. ábra

Az X-H...Y komplex lehetséges rezgései és ezek spektroszkópiai jelölése



ν X-H vegyértékrezgés

β X-H síkdeformációs rezgés

γ X-H síkra merőleges deformációs rezgés

ν H...Y vegyértékrezgés

β H...Y síkdeformációs és

γ H...Y síkra merőleges deformációs rezgés

A Raman spektrumok további információt nyújtanak az X-H kötés és az akceptorcsoport vegyérték- és deformációs rezgéseiről.

A töltésátvitel modell lehetővé teszi a hidrogénkötésű rendszerek kvantitatív leírását a mért IR- (és Raman) adatok segítségével.

A töltésátvitel modell közvetlen összefüggést feltételez a többlet dipólusmomentum X-H kötéshossz szerinti első deriváltja és ($d\mu_t/dr$) és a komplex νXH sávjának relatív eltolódása ($\Delta\nu / \nu_o$) között.[5]

$$\frac{d\mu_t}{dr} = \frac{8}{5} \frac{1 + \lambda^2 - 2\lambda S_{XH}}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{XH}} \mu_p \frac{1}{S^2} \frac{dS^2}{dr} \frac{\Delta\nu}{\nu_o} \qquad 1.3.1.1$$

Ha egy XH elektronakceptor különböző, de hasonló tulajdonságú Y donorokkal képez komplexeket, az előző egyenletben $d\mu_t/dr$ és $\Delta\nu/\nu_o$ kivételével a többi tag

állandónak tekinthető. A töltésátvitel modell alapján, ilyen esetekben, lineáris összefüggést kapunk $d\mu_t/dr$ és $\Delta\nu/\nu_o$ között, adott szerkezetű X-H...Y komplexekre és adott R távolságra (a donor és az akceptorpályák középpontjának távolsága).

A modell tesztelhető, ha konkrét rendszerekre határozzuk meg a $d\mu_t/dr$ értéket a monomer és a komplex νXH sávjának kísérleti adataiból:

$$\frac{d\mu_t}{dr} = \left(\frac{d\mu}{dr}\right)^C - \left(\frac{d\mu}{dr}\right)^M$$

$(d\mu/dr)^C$, $(d\mu/dr)^M$ - az X-H kötés dipólusmomentumának első deriváltja a komplex illetve a monomer XH kötéshosszának függvényében.

Ha egy azonos elektronakceptorból, de különböző donorokból álló komplexek egy feltételezett R távolságra vonatkoztatott $d\mu_t/dr$ értékeit ábrázoljuk $\Delta\nu/\nu_o$ függvényében, ellenőrizhetjük, hogy lineáris-e az összefüggés és, hogy a hajlásszög megfelel-e az R alapján kiszámított értéknek. Ezzel egyben azt is eldönthetjük, hogy a modell sikeresen írja-e le az X-H...Y rendszert, illetve mekkora a legvalószínűbb távolság XH és Y között az adott komplex sorozatban.

A töltésátvitel modell megalkotói rámutattak, hogy összefüggés van az elektrondonor ionizációs potenciálja és a νXH sáv relatív eltolódása között:[5,6,7]

$$I_D \approx \left[\frac{5}{8}\ \frac{1 - \lambda^2 + 2\lambda S_{XH}}{1 + \lambda^2 + 2\lambda S_{XH}}\ C^2S^2\right]^{1/2} \left[\frac{\Delta\nu}{\nu_o}\right]^{1/2} + E_A + C$$

Amikor egy komplexsort vizsgálunk, amelyben az elektronakceptor azonos az elektrondonorok pedig rokon tulajdonságúak, a vizsgált komplexre lineáris összefüggést kapunk:

$$I_D = c_1 \left[\frac{\nu_o}{\Delta\nu}\right]^{1/2} + c_2 \qquad 1.3.1.2$$

Ha az I_D és a kísérletileg meghatározott ($\nu_o/\Delta\nu$)$^{1/2}$ között valóban lineáris összefüggést találunk, ez megfelelő bizonyíték arra, hogy az X-H...Y kötés kialakulásához jelentős mértékben hozzájárult a töltésátvitel.

1.3.2. NMR-SPEKTRUMOK

A hidrogénkötés hatására a kötésben résztvevő proton jele nagyobb δ-érték felé tolódik el a monomer molekulákra jellemző kémiai eltolódáshoz viszonyítva (kivételt képeznek az XH...π típusú kötések, ahol az eltolódás ellentétes irányú).[11] A δ-érték növekedésének fő oka az, hogy az X-H...Y szerkezetű hidrogénkötésben megnő az X-H kötéshossz ezért csökken a proton körüli elektronsűrűség. Az intramolekuláris asszociáció a kémiai eltolódások nagyobb növekedését eredményezi, mert az X-H és H...Y kötések anizotrópiája is jelentősen befolyásolja a proton árnyékoltságát. A lineáris X-H...Y kötés a hidrogénmag árnyékoltságát növeli, így részben kompenzálja az elektronsűrűség csökkenés ellenkező értelmű hatását. Érthető tehát, hogy a lineáris intermolekuláris hidrogénhídban résztvevő protonok kémiai eltolódása kisebb.

Mivel a hidrogénhidak magasabb hőmérsékleten és hígítás hatására megszűnnek, a vizsgált mintát melegítve, vagy az oldott anyag koncentrációját csökkentve a δXH jel diamágneses eltolódása észlelhető. Az asszociációra hajlamos molekulák NMR-spektruma ezért hőmérséklet- és koncentrációfüggő. Mivel a poláros oldószerekkel az oldott molekulák mindig asszociálnak, az oldószerek polárosságát növelve nő a δXH érték is.

Figyelemmel kell lennünk arra is, hogy monomer és asszociált molekulák egyidejű, egymás melletti előforulása is lehetséges. Az asszociáció okozta eltolódás közelítőleg arányos a hidrogénkötés erősségével. Tehát a δXH jel helyzetéből következtetni lehet az X-H...Y kötés erősségére és hosszára, vagy azonos XH-csoport esetén az Y csoportok donor jellegének erősségére, vagy azonos donort választva a hidrogénatom savasságára különböző X szubsztituensek esetén. Ennek megfelelően a νXH IR-frekvenciák és δXH kémiai eltolódások között arányosság áll fenn.

1.3.3 UV-SPEKTRUMOK

Mivel a hidrogénkötés kialakulása hatással van a vizsgált molekulák elektronszerkezetére, az UV-spektrumban is változásokat fog eredményezni. Kísérletileg bizonyították, hogy az elektronátmenet alacsonyabb hullámhossznál történik, mint a monomer molekulák esetén, ha a hidrogénkötésben résztvevő akceptor kromofór csoport. Ha viszont a donornak van kromofór jellege, az átmenet nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. (Kromofórok például a magános elektronokat vagy π-elektronokat tartalmazó csoportok vagy komplex vegyületek, ahol a ligandumok hatása folytán felhasadt energiaszintek közti átmenet a kívánt tartományba esik.)

A hullámhosszcsökkenést az okozza, hogy protikus közegben a kromofór csoport és az oldószer molekulák között vagy az oldott anyag két molekulája között hidrogénhíd alakul ki, amely az elektrongerjesztéskor felszakad, és a gerjesztési energiához a hidrogénkötés energiája is hozzáadódik.

Az apoláris és protikus közegben mért sáveltolódásból a hidrogénkötés energiája közelítőleg kiszámítható.[12]

1.4 A REZGÉSI SÁV INTENZITÁSA ÉS AZ ÁTMENETI MOMENTUM

Egy sáv intenzitásának nagyságát általában az alábbi jellemzőkkel szokták kifejezni:

- a sáv maximumánál mért extinkció (E) vagy abszorpció
- a sáv alatti terület (integrálabszorpció)
- oldatok esetén a moláris abszorpciós koefficiens.

A sávot jellemezhetjük még a félérték szélességgel ($\Delta\nu_{1/2}$), ami a maximális extinkció felénél mért sávszélesség cm^{-1} egységben kifejezve.

Lambert törvénye szerint egy párhuzamos, monokromatikus I_0 intenzitású sugárzás intenzitás csökkenése (dI) valamilyen homogén és infinitezimálisan vékony (dl) rétegen áthaladva a beeső sugárzás intenzitásával és a rétegvastagsággal arányos.

Beer megállapította, hogy adott rétegvastagság esetén a ln I_o/I érték arányos a koncentrációval (I_o a beeső, I az l rétegen áthaladt sugár intenzitása).

A két törvény összevonásával és a tízes alapú logaritmusra térve kapjuk a következő képletet, mely szerint az extinkció a koncentrációval (c), és a rétegvastagsággal (l) arányos:

$$E = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon \, c \, l$$

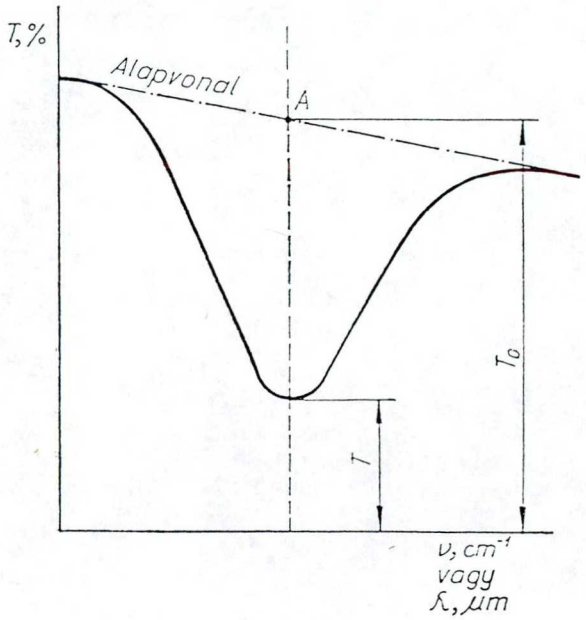
ε-abszorpciós koefficiens (régebbi elnevezés szerint extinkciós koefficiens), mértékegységét a koncentráció és a rétegvastagság mértékegysége határozza meg. Ha a koncentrációt mol·dm^{-3}-ban, a rétegvastagságot cm-ben adjuk meg, akkor moláris abszorpciós koefficiensről beszélünk, mértékegysége dm^3·mol^{-1}·cm^{-1}. Az ε értékek a hullámszámtól ill. hullámhossztól függnek. A maximális abszorpció a mai készülékek egy részén közvetlenül mérhető vagy a transzmisszióból (T) kiszámítható:

$$E = \log \frac{T_o}{T}$$

A kifejezésben szereplő T_o és T az 1.4.1. ábráról olvasható le.

1.4.1. ábra

Alapvonal módszer a sáv talppontjaihoz húzott érintő alkalmazásával



A készülék véges résszélessége a maximális extinkció értékét csökkenti és a félértékszélességet növeli. A vizsgált sáv pontosabb jellemzője az integrálabszorpció vagy integrálextinkció, amely független a készülék résszélességétől.

Ahhoz, hogy az abszorpciós sáv által fedett terület nagyságát meghatározzuk, be kell vezetnünk az integrálabszorpciós koefficienst (B).

$$B = \int \varepsilon \, \nu d\nu$$

$$B = \frac{1}{c\,l} \int \ln \frac{I_o}{I} \, d\nu$$

(Az integrál a sáv határain belül értendő).

Az integrál értékét meghatározhatjuk grafikusan is, vagy ha a sávalak szabályos Lorentz- vagy Gaussgörbe, matematikai integrálást végzünk. Esetünkben a sávok Lorentz típusúak, melyekre Ramsay[13] egy egyszerű egyenletet adott a moláris integrálabszorpciós koefficiens kiszámítására.

$$B = 1{,}57 \frac{1000}{c\,l} \Delta\nu_{1/2} \ln \left(\frac{I_o}{I} \right)_{max}$$

$\ln(I_o/I)_{max}$ - a maximális abszorpció

B - $cm \cdot mol^{-1}$ egységben

A moláris integrálabszorpciós koefficiens közvetlen összefüggést mutat a rezgési átmenet valószínűségével, azaz az átmeneti momentummal, μ_{lm} [14]:

$$B = \frac{8\,\pi^3\,N_A}{3000\,h\,c} \nu_{lm} \, (\mu_{lm})^2 \qquad 1.4.1$$

$$\mu_{lm} = \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi_l^* \, \mu \, \Psi_m \, dx$$

N_A - Avogadro állandó

h - Planck-féle állandó

c - fénysebesség

ν_{lm} - az abszorpciós sáv középpontja

Ψ_l^* , Ψ_m - a kezdeti és a végső rezgési szintek hullámfüggvényei

μ- a kötés dipólusmomentuma

Figyelembe véve, hogy alaprezgési átmenetek játszódnak le ($v = 0 \rightarrow v = 1$) és, hogy az N-H kötés oszcillációját vizsgáljuk, az átmeneti momentumot μ_{01}-gyel jelölhetjük és a továbbiakban kifejezhetjük, mint:

$$|\mu_{01}|^2 = \left(\frac{d\mu}{dr} \right)^2_{r=re} \frac{h}{8\,\pi^2\, m_{red}\, \nu\, c}$$

m_{red} - az NH-csoport redukált tömege

ν - az NH-csoport vegyértékrezgésének frekvenciája

Behelyettesítve $|\mu_{01}|^2$-et, az 1.4.1 egyenletbe a következőt kapjuk:

$$B = \frac{\pi\, N_A}{3000\, c^2\, m_{red}} \left(\frac{d\mu}{dr} \right)^2_{r=re}$$

Illetve ha a dipólusmomentum első távolság szerinti deriváltját fejezzük ki:

$$\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r=re} = \pm \sqrt{\frac{3000\, c^2\, m_{red}\, B}{\pi\, N_A}}$$

Ha az integrálabszorpciós koefficienst cm·mol^{-1} egységben fejezzük ki, és behelyettesítjük az állandók értékeit, akkor megkapjuk az egyensúlyi kötéshossz közelében fellépő dipólusmomentum első N-H távolság szerinti deriváltját coulombban.

$$\left(\frac{d\mu}{dr} \right)_{r=re} = 1{,}577\ 10^{-23} \sqrt{B}$$

Tehát, ha lemérjük az N-H sáv integrálintenzitását és meghatározzuk az integrálabszorpciós koefficienst, kiszámíthatunk egy olyan alapvetően fontos mennyiséget, mint amilyen a $d\mu/dr$.

1.5 AZ AMIDOK ASSZOCIÁCIÓJÁNAK TERMODINAMIKAI MODELLJE

ÖNASSZOCIÁCIÓ - Klotz, Franzen[15], Davis és Thomas[16] dolgozták ki azt az önasszociációs modellt, amelyet munkánkban felhasználtunk. A modell a következő feltételezéseken alapul:

- az amidok kapcsolódásával nyíltlánc multimerek (dimerek, trimerek, tetramerek stb.) keletkeznek

- a νNH vegyértékrezgés frekvenciáján az abszorpció, a monomerek és a multimerek láncvégi szabad NH-csoportjától ered:

$$A = \varepsilon_\infty (c_M + c_{M2} + c_{M3} + \dots) l$$

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty (c_M + c_{M2} + c_{M3} + \dots) / c_M^0$$

A - a νNH sáv frekvenciáján mért abszorpció

ε- formális abszorpciós koefficiens

ε_∞- az ε nulla koncentrációra való extrapolálásával kapott érték, mely a végtelen hígítású oldat abszorpciós koefficiensének felel meg.

- a nem kötött NH-csoportok hányadát az össz NH-csoport számához viszonyítva β-val jelöljük:

$$\beta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\infty}$$

$$\varepsilon = \frac{A}{c_M^0 \, l}$$

- feltételezzük, hogy a magasabb fokú asszociációs állandók egyenlőek, de értékük különbözik a dimerizációs állandóétól:

$$K_2 \neq K_3 = K_4 = \dots K_i = K$$

A K_2 és K állandók a következő egyensúlyi folyamatokra vonatkoznak:

$$M + M \xrightarrow{K_2} M_2 \qquad 1.5.1$$

$$M + M_n \xrightarrow{K} M_{n+1} \qquad n > 1 \qquad 1.5.2$$

Az előbbi feltételezések alapján a modell megalkotói a következő egyenletet kapták:

$$\frac{(1-\beta)^{1/2}}{(2\beta-1)\,c_M^{1/2}} = K_2^{1/2} + K\frac{\beta\,[(1-\beta)\,c_M^{0}]^{1/2}}{2\beta-1}$$

Ez tulajdonképpen egy lineáris egyenlet, ami a következő egyszerű formában írható fel:

$$Y = K\,X + K_2^{1/2} \qquad 1.5.3$$

Az Y tengelymetszetből megkapjuk a dimerizációs állandót (K_2), a hajlásszögből pedig a szukcesszív multimerizációs állandót (K).

Ezt a modellt Pralat és munkatársai[17,18] sikeresen alkalmazták több amid asszociációjának követésére, többek között a N-metil-acetamid esetében is.

N-H...π KOMPLEX KÉPZŐDÉS - Az amid monomer alakja és a π-donor között létrejövő komplex képződését a következő egyenlettel írhatjuk le:

$$M + D \rightarrow C$$

Az egyensúlyi folyamat termodinamikai állandója:

$$K = \frac{a_C}{a_M\,a_D} = \frac{c_C}{c_M\,c_D}\,\frac{\gamma_C}{\gamma_M\,\gamma_D}$$

a_i - aktivitás

c_i - koncentráció mol·dm^{-3}-ben kifejezve

γ_i - aktivitási együttható

Mivel $a_i \rightarrow c_i$ amikor $c_i \rightarrow 0$

$\gamma_i = 1$ ha $c_i = 0$

A koncentrációértékeket úgy választottuk, hogy:

$c_D^0 >> c_i^0,\ c_M\ , c_C$

c_i^0- az i komponens összkoncentrációja.

Ezek ismeretében a termodinamikai egyensúlyi állandó egyenletét módosíthatjuk:

$$K = \frac{c_C}{c_M\ c_D^0}\ \frac{1}{\gamma_D}$$

Több kísérlet is bizonyította, hogy aromás oldószerek szén-tetrakloridos oldatában (azaz, keverék oldószerekben) $\gamma_D \approx 1$ [19], így

$$K = \frac{c_C}{c_M\ c_D^0} = K_c \qquad 1.5.4$$

Tehát esetünkben az asszociációs folyamat termodinamikai és sztöchiometriai egyensúlyi állandói azonosak.

Mivel a monomer νNH vegyértékrezgésének sávját el tudtuk különíteni a komplex sávjától, Becker[20] módszerét használtuk fel az asszociációs állandók meghatározására.

$$A^0 = \varepsilon_M\ c_M^0\ l \qquad 1.5.5$$

$$A = \varepsilon_M\ c_M\ l \qquad 1.5.6$$

A módszer lényege, hogy először lemérjük a monomer sáv rezonanciafrekvenciáján az abszorpciót olyan szén-tetrakloridos oldatban, amely c_M^0 mól amidot tartalmaz 1 dm³-ben. Azután olyan szén-tetrakloridos oldatot készítünk, mely ugyanennyi amid molekulát tartalmaz, de emellett c_D^0 mól π-donor is van benne. Az első oldat IR-spektrumából megkapjuk az A^o, a másodikból az A értékét.

Az 1.5.4; 1.5.5. és 1.5.6. egyenletekből:

$$K_c = \frac{c_M^0 - c_M}{c_M \, c_D^0} = \frac{A^0 - A}{A \, c_D^0}$$

Ha az (A^o-A/A hányadost az aromás donor összkoncentrációjának függvényében ábrázoljuk, egy egyenest kapunk, melynek hajlásszöge megadja a K_c asszociációs állandót.

MÉRÉS VÁLTOZÓ HŐMÉRSÉKLETEN - Az asszociációs állandót a termodinamikai adatok (szabadenergia, entalpia, entrópiaváltozás) alapján is meghatározhatjuk.

A szabadentalpia-változás (ΔG) az asszociáció egyensúlyi állapotában nulla, az asszociáció folyamán pedig:

$$\Delta G^0 = \Delta G^0_{A-H\ldots B} - (\Delta G^0_{A-H} + \Delta G^0_B)$$

$$\Delta G^0 = -R \, T \, \ln K_c \qquad 1.5.7$$

Ha a méréseket megismételjük különböző hőmérsékleteken, meghatározhatjuk az asszociációs folyamat entalpia- és entrópiaváltozását is.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \, \Delta S^0 \qquad 1.5.8$$

Az 1.5.7 és 1.5.8 egyenletek kombinálásával:

$$\ln K_c = - \frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \qquad 1.5.9$$

Le Chatelier-elve alapján az egyensúlyi rendszer hőmérsékletének növelésével az egyensúly eltolódik abba az irányba, ahol a hő abszorbeálódik. Az általunk megfigyelt rendszerekben a hő a hidrogénkötés felszakadásával abszorbeálódhat, így a hőmérséklet növelésével a hidrogénkötések száma csökken, ami az asszociációs állandó értékének csökkenését eredményezi.

Hidrogénhidak létrejöttével a rendszer rendezettségi foka nő, mert a keletkezett kötés gátolja a molekulák hőmozgását az oldatban, tehát a rendszer entrópiája csökken. Így az 1.5.9. egyenletben szereplő entrópiatag az asszociáció folyamán csökkenti a K_c értékét, míg az egyenlet entalpiatagja nő. Minden konkrét asszociációs folyamatban e két faktor nagyságának aránya határozza meg K_c és ΔG° értékét.

NMR MÉRÉSEK - Az 1.5.1. és 1.5.2. egyenletekből a móltört bevezetésével a következő összefüggéseket kapjuk:

$$K_2 = \frac{y_2}{y_1^2}$$

$$K = \frac{y_{n+1}}{y_1 \, y_n}$$

Y_n - az n molekulából álló asszociátum móltörtje

$$y' = \sum_n y_n$$

$$y = \sum_n n \, y_n$$

Az amid sztöchiometriai koncentrációja (c) kifejezhető, mint:

$$c = \frac{\text{a monomer amid molekulák móljainak száma}}{\text{az oldószer (szabad és oldott anyaghoz kötött) móljainak száma}}$$

La Planche és munkatársai[21] a következő egyenletet adták:

$$F = (1 - K y_1)^2 . [y_1 (c + 1) - c] + K_2 y_1^2 [c (1 - K y_1) + (2 - K y_1)] = 0 \qquad 1.5.10$$

A feladat, hogy megtaláljuk az egyenletben szereplő y_1 pozitív értékét, amely kielégíti a következő feltételeket:

$K y_1 < 1$ és $y_1 < c$

Miután megkaptuk y_1 értékét, kiszámíthatjuk y' és y értékeket a következő egyenletek alapján:

$$y' = y_1 + \frac{K_2\, y_1^2}{(\,1 - K\, y_1\,)} \qquad 1.5.11$$

$$y = y_1 + \frac{K_2\, y_1^2 (\,2 - K\, y_1\,)}{(\,1 - K\, y_1\,)^2} \qquad 1.5.12$$

Közvetlen összefüggés van az NH proton kísérleti úton meghatározott rezonanciafrekvenciája (ν_e) és az y/y hányados között:

$$\nu_e = y'/y\ (\,\nu_M - \nu_D\,) + \nu_D \qquad 1.5.13$$

Mivel ez egy egyenes egyenlete a metszetből meghatározható a ν_D a hajlásszögből pedig kiszámítható ν_M

ν_M, ν_D - a monomer és a dimer molekulák NH protonjának rezonanciafrekvenciája.

Az előző egyenlet azon a tényen alapul, hogy a mért ν_e rezonanciafrekvencia függ a monomer és a multimer részecskék számának arányától:

$$y\,\nu_e = (y_1 + y_2 + \ldots)\,\nu_M + [\,y_2 + 2y_3 + \ldots + (\,n - 1\,)y_n + \ldots]\,\nu_D$$

Tehát az NMR mérési adatokból K_2 és K a következő lépésekkel határozható meg:

- különböző c koncentrációjú oldatokra megmérjük az NH proton rezonanciafrekvenciáját (ν_e)

- K_2 és K próbaértékeket választunk széles tartományban és meghatározzuk az 1.5.10. egyenlet y_1 gyökét minden koncentrációra.

- Minden K_2, K, c és y_1 kombinációra kiszámítjuk az y' és y értékeket.

- Létrehozzuk a $\nu_e = f(y'/y)$ összefüggést.

- Az egész eljárást megismételjük új K_2 és K próbaértékekkel.

- Legvégül kiválasztjuk azt az egyenest, melynek legnagyobb a lineáris regressziós kitevője és a hozzátartozó K_2 és K próbaértékeket elfogadjuk valódi értéknek.

1.6 CÉLKITŰZÉSEK

Munkánk célja volt egyrészt a már ismert NEA és NMP, másrészt néhány újonnan szintetizált karbonsavamid asszociációs állandóinak meghatározása útján megállapítani a következő tényezők hatását a karbonsavamidok asszociációs készségére:

-metil-/etilszubsztituens változása a karbonilcsoporton és a nitrogénen

-metil-/fenilszubsztituens változása a karbonilcsoporton változatlan N-szubsztituens esetén

-N-butilszubsztituens térszerkezetének változása

-különböző oldószerek alkalmazása .

További célunk volt:

-az N-H...π kötés erősségének tanulmányozása a benzolgyűrűn lévő szubsztituensek fajtájának és számának függvényében

-megvizsgálni a töltésátvitel mechanizmus hozzájárulását az N-H...π kötés létrejöttéhez

-és az IR- illetve az NMR-technikával kapott asszociációs paraméterek összehasonlítása.

2 KÍSÉRLETI RÉSZ

2.1 MÉRÉSI KÖRÜLMÉNYEK

A 2.1.1 táblázat rövid áttekintése a vizsgált rendszereknek, valamint tartalmazza a későbbiekben használatos rövidítéseket is:

2.1.1 Táblázat

A VIZSGÁLT AMIDOK	RÖVIDÍTÉSEK	OLDÓSZEREK	KOMPLEXKÉPZŐK[a]
N-etil-acetamid N-metil-propil-amid	NEA NMP	szén-tetraklorid benzol toluol	benzol toluol etil-benzol *n*-propil-benzol *o,p*-xilol mezitilén
N-*n*-butil-acetamid N-*i*-butil-acetamid N-*s*-butil-acetamid N-*t*-butil-acetamid	N*n*BA N*i*BA N*s*BA N*t*BA	szén-tetraklorid kloroform benzol	
N-*n*-butil-benzamid N-*i*-butil-benzamid N-*t*-butil-benzamid	N*n*BBA N*i*BBA N*t*BBA	szén-tetraklorid kloroform benzol	

[a] A komplexképzőket az amidok szén-tetrakloridos oldatához adtuk hozzá.

Az NEA és NMP gyári termékek (Fluka) voltak, melyeket vákuumdesztillációval tisztítottunk.

Az N*t*BA a Frinton Inc. terméke volt, dioxánból átkristályosítottuk, vákuum alatt szublimáltattuk. Az N*n*BA-ot, N*i*BA-ot, N*s*BA-ot N*n*BBA-ot, N*i*BBA-ot és N*t*BBA-ot Belgrádban a Természettudományi Karon állították elő és vákuumdesztillációval tisztították.

A felhasznált oldószerek spektroszkópiai tisztaságúak voltak. Habár a gyári adatok szerint az oldószerek nem tartalmaztak jelentős mennyiségű vizet, szárítás céljából 450 °C-on aktivált Al_2O_3 oszlopon engedtük át azokat.

A toluolt, etil-benzolt, *n*-propil-benzolt, *o,p*-xilolt és mezitilént desztillálással tisztítottuk.

Az oldószerek tisztaságát gázkromatográfiásan és az IR-spektrum alapján ellenőriztük.

Függetlenül attól, hogy az IR-spektroszkópiában nincs teljesen inert oldószer, az oldószer-oldott anyag kölcsönhatás szempontjából a szén-tetrakloridot inertnek tekintjük, és úgy vesszük, hogy nincs jelentős kölcsönhatás közte és az oldott anyag között.

Az IR-spektrumokat Carl Zeiss Specord 75 IR-készüléken vettük fel 25 ± 1 °C-on az N-H vegyértékrezgés tartományában. Egyes méréseket megismételtünk 20-50 °C tartományban, 5 °C-onként változtatva a hőmérsékletet.

Az elkészített amidoldatok koncentrációja 10^{-4}-10^{-2}mol·dm^{-3} volt. A koncentrációtól függően a következő küvettákat használtuk:

- kvarcból készült UVIRSIL, optikai úthossza 10, 40 mm
- kálium-bromidból készült, optikai úthossza 0,5 mm - 4 mm

A méréseket három-négyszer megismételtük, a kapott eredmények relatív standard deviációi a következők voltak:

- integrálabszorpciós együttható 5 %,
- dimerizációs állandó 3 %,
- N-H... π komplex keletkezési állandója 5 %.

Az NH sáv megjelenésének frekvenciája és a félértékszélesség reprodukálhatósága ±1 cm^{-1}. A spektrumokat tízszeresen széthúzott abszcisszára vettük fel, ami a sávok pontos analízisét tette lehetővé.

Az entalpia , és az entrópia értékeket 1,5 kJ·mol^{-1} illetve 3 J·mol^{-1}·K^{-1} átlagdeviációval határoztuk meg.

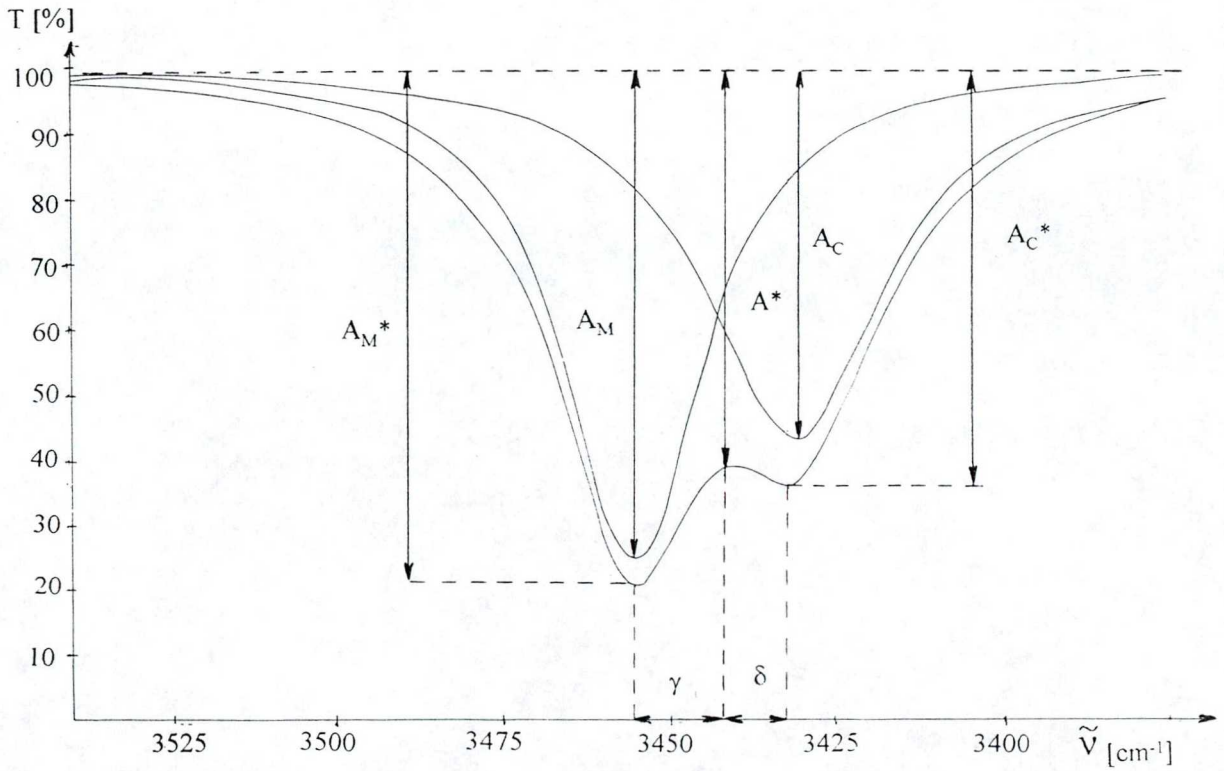
Az ^1H spektrumokat Bruker AC250 FT NMR-készüléken vettük fel, 20 ± 1 °C-on. A felvételeket szén-tetrakloridos és kloroformos oldatban végeztük tetrametil-szilán belső standard mellett. Az amidoldatokat 5 mm-es mérőcsőbe töltöttük. A rezonancia-frekvenciák reprodukálhatósága jobb 1 Hz-nél. Az NMR-méréssel meghatározott egyensúlyi állandók relatív standard deviációja 10 %.

2.2 AZ IR- SÁVOK DEKONVOLÚCIÓJA

Az IR-spektrum analízisét megnehezíti, hogy az N-H monomer és N-H...π komplex sávjai részben fedik egymást. Mivel ezek Lorentz sávok, a dekonvolúcióra Kakiuti módszere[22] jól alkalmazható (2.2.1 ábra).

2.2.1. ábra

Az N-H monomer és az N-H...π komplex sávjai



A monomerre és a komplexre is alkalmazhatók a következő képletek:

$$A_M = A_M^* - 1/2\ A^*\left[\frac{\delta}{\gamma + \delta}\right]^{3/2}$$

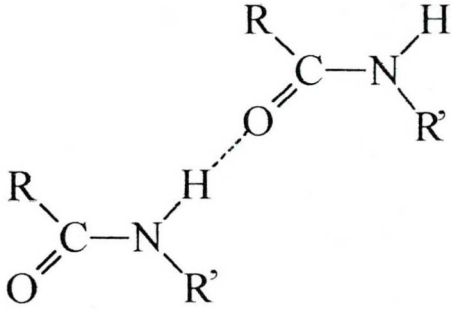
$$\Delta\nu_{1/2}(M) = 2\ \gamma\ \left[\frac{A^*}{2A_M - A^*}\right]^{1/2}$$

3 EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKELÉSÜK

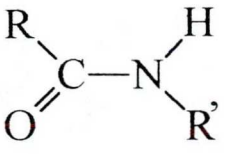
3.1 *NEA* ÉS *NMP* ÖNASSZOCIÁCIÓJA

Az amidok önasszociációját többféle módszerrel vizsgálták: spektroszkópiásan főleg IR és NMR[23,24,25], gőznyomáscsökkenés méréssel folyadék-gőz egyensúlyi rendszereknél[26], a dielektromos állandó vagy a dipólusmomentum meghatározásával[27], viszkozitás méréssel. Az irodalmat átnézve azt találtuk, hogy legtöbb adat az N-metil-acetamidra (NMA)[17,23,25,28] vonatkozik, míg a többi amidot alig vizsgálták.

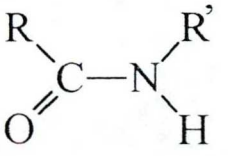
Sok évig vitatkoztak azon, milyen formában asszociálódnak az amidok. Ma már elfogadott az az álláspont, hogy a szekunder savamidok nyitott láncformában multimerizálódnak.



Természetesen az asszociátum szerkezete a monomer konfigurációjától függ, és az előbbi megállapítás a *transz* konfigurációjú amidokra érvényes.



transz



cisz

Az általunk tanulmányozott amidok *cisz* jele nem észlelhető vagy olyan kis intenzitású, amely a *cisz* forma 5%-nál kisebb mennyiségére utal. A láncszerkezetet igazolják az amidok oldatában mért dielektromos állandók kimondottan nagy értékei

(ε=170), illetve az a tény, hogy az apoláros oldószerekben mért dipólusmomentum az oldat koncentrációjának növelésével nő.[27]

Ha elfogadjuk, hogy az asszociátum láncszerkezetű, a szabad NH sáv frekvenciáján mért abszorbancia a monomer molekuláktól és az asszociátumok láncvégi szabad NH csoportjaitól ered. Az elméleti részben ismertetett termodinamikai modell ezen a feltevésen alapul. Ezt a modellt alkalmaztuk mi is a dimerizációs állandók (K_2) és a szukcesszív multimerizációs állandók (K) kiszámítására az amidok különböző koncentrtációjú oldatában mért abszorbancia értékek alapján. Minden esetben kielégítő lineáris korelációt találtunk az 1.5.3 egyenlet X és Y tagjai között (r>0,99).

A monomer és az asszociátum NH sávjának spektroszkópiai jellemzői a 3.1.1. táblázatban találhatók:

3.1.1. táblázat

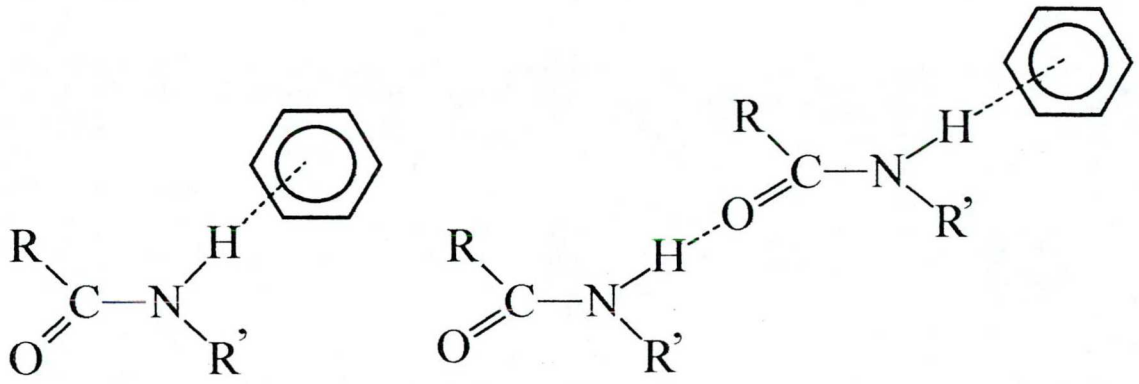
A monomer és az asszociátum NH sávjának spektroszkópiai jellemzői

		MONOMER		ASSZOCIÁTUM			
AMID	OLDÓSZER	νNH	$\Delta\nu_{1/2}$	νNH	$\Delta\nu_{1/2}$	K_2	K
NEA	CCL_4	3455	18	3331	123	5,06	20,60
	benzol	3436	21	3349	90	2,11	9,65
	toluol	3431	25	3351	85	1,70	6,90
NMP	CCl_4	3470	16	3350	122	5,81	20,10
	benzol	3451	19	3361	70	1,90	7,42
	toluol	3446	23	3366	80	1,57	5,44

A szén-tetrakloridos oldatra kapott eredmények jó egyezést mutatnak R.L. Jones[29] eredményeivel, míg az aromás oldószerekben lejátszódó önasszociációs folyamatokra vonatkozó adatokat nem tudjuk összehasonlítani, mivel ilyen rendszereket ezidáig nem vizsgáltak.

József Attila Tudományegyetem

Amikor az amidok aromás oldószerekben lejátszódó önasszociációjáról beszélünk, figyelembe kell vennünk a szolvatáció jelenlétét is N-H...π hidrogénkötés formájában. A monomer kifejezést csak feltételesen használhatjuk, helyesebb, ha szolvatált monomerekről és láncvégi szolvatált XH csoportokról beszélünk.



Az oldószer-oldott anyag kölcsönhatások természetesen mindig jelen vannak, még inertnek nevezett oldószerekben is, mint amilyen a szén-tetraklorid vagy a ciklohexán. A kutatások bizonyították, hogy a savamidok NH csoportja és a CCl_4 közötti kölcsönhatás nagyon kicsi[30]. A szén-tetrakloridban mért νNH alig különbözik a ciklohexánban mért értéktől, illetve mindkettő közel azonos a gázhalmazállapotban mért hullámszám értékkel.

Az egyensúlyi állandókat elemezve láthatjuk, hogy mindkét savamid esetében az önasszociáció kedvezményezettebb szén-tetrakloridban, mint aromás oldószerekben. Az aromás oldószerekben észlelt gátolt önasszociáció az oldószer és a savamidok között jelentkező N-H...π kötés jelenlétével magyarázható. A laboratóriumunkban korábban vizsgált amidok esetében is hasonló következtetésre jutottak[23,31] és megállapították, hogy az önasszociációs folyamat entalpiája NMA esetén, szén-tetrakloridban 4 kJ mol^{-1}-nel kisebb, mint benzolban[16]. Lindheimer és munkatársai[28] az NMA és NEA dimerizációs állandóját kalorimetriásan határozták meg:

NMA	szén-tetrakloridban	14,7 $dm^3 \cdot mol^{-1}$
	benzolban	4,9 $dm^3 \cdot mol^{-1}$
NEA	szén-tetrakloridban	12 $dm^3 \cdot mol^{-1}$
	benzolban	4 $dm^3 \cdot mol^{-1}$

Ezek az értékek nagyobbak a mi dimerizációs állandóinknál, de kisebbek mint az általunk meghatározott szukcesszív multimerizációs állandók. Mivel Lindheimer és munkatársai csak dimer asszociátumok jelenlétét feltételezték széles koncentrációtartományban, valószínű, hogy K_2 és K középértékét kapták eredményül. Ha az általunk mért állandók középértékét hasonlítjuk össze Lindheimerék eredményével, jó egyezést kapunk. Az általunk szén-tetrakloridban meghatározott K_2 értékek jó egyezést mutatnak más irodalmi adatokkal is[15,17,25], míg a K értékei valamennyivel alacsonyabbak a vártnál.

Az NEA adatait összehasonlítva az NMP önasszociációs paramétereivel nem találunk nagy különbséget, tehát megállapíthatjuk, hogy nemcsak az N-alkil szubsztituens, hanem a karbonil szubsztituens cseréje sem befolyásolja jelentősen az asszociációs folyamatokat.

3.2 *NEA* ÉS *NMP* N-H...π HIDROGÉNKÖTÉSEI

A laboratóriumunkban korábban végzett kutatásokból[23,30,31,32] valamint más szerzők munkáiból[24,28] is kitűnik, hogy az amidok képesek N-H...π kötés létrehozására aromás oldószerekkel.

Az elméleti részben ismertetett termodinamikai modellt használtuk a komplexképződés egyensúlyi állandójának (K_c) kiszámítására.

A 3.2.1. és 3.2.2. táblázatban közöltük az NEA-aromás protonakceptor rendszerek spektroszkópiai és termodinamikai paramétereit:

3.2.1. táblázat

Az NEA-aromás protonakceptor rendszerek spektroszkópiai és termodinamikai paraméterei

AROMÁS SZÉNHIDRO-GÉNEK	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	K_c(298 K)	$10^{-3}\varepsilon_\infty$	10^{-6} B
benzol	19	21	0,29	95,1	7,22
toluol	24	25	0,37	87,3	7,89
etil-benzol	25	26	0,38	85,4	8,03
n-propil-benzol	27	28	0,40	82,2	8,32
o,p-xilol	30	30	0,48	80,8	8,77
mezitilén	35	36	0,59	73,2	9,53

3.2.2. táblázat

Az NEA-aromás protonakceptor rendszerek termodinamikai paraméterei és az elektron donorok ionizációs potenciálja

AROMÁS SZÉNHIDRO-GÉNEK	$-\Delta G$	$10^{20}\frac{d\mu}{dr}$	$10^{20}\frac{d\mu_t}{dr}$	I_D
benzol	3,1	4,24	0,75	9,24
toluol	2,5	4,43	0,94	8,82
etil-benzol	2,4	4,47	0,98	8,76
n-propil-benzol	2,2	4,55	1,06	8,72
o,p-xilol	1,8	4,67	1,18	8,50
mezitilén	1,3	4,87	1,38	8,39

Az NEA monomer νNH sávjának adatai:

$\nu_o = 3455\ cm^{-1}$

$B = 4{,}89 \cdot 10^6\ cm \cdot mol^{-1}$

$\Delta\nu_{1/2} = 18\ cm^{-1}$

$(d\mu/dr) = 3{,}49 \cdot 10^{-20} C$

$\varepsilon_\infty = 99{,}5 \cdot 10^3\ cm^2 \cdot mol^{-1}$

3.2.3. táblázat

Az NMP-aromás protonakceptor rendszerek spektroszkópiai és termodinamikai paraméterei

AROMÁS SZÉNHIDRO-GÉNEK	$\Delta\nu$	$\Delta\nu_{1/2}$	K_c(298 K)	$10^{-3}\varepsilon_\infty$	10^{-6} B
benzol	19	19	0,23	104,7	7,19
toluol	24	23	0,28	94,5	7,86
etil-benzol	26	24	0,32	94,3	8,18
n-propil-benzol	28	26	0,35	89,4	8,40
o,p-xilol	31	29	0,38	83,6	8,77
mezitilén	36	34	0,48	77,9	9,58

3.2.4. táblázat

Az NMP-aromás protonakceptor rendszerek termodinamikai paraméterei és az elektron donorok ionizációs potenciálja

AROMÁS SZÉNHIDRO-GÉNEK	$-\Delta G$	$10^{20}\frac{d\mu}{dr}$	$10^{20}\frac{d\mu_t}{dr}$	I_D
benzol	3,6	4,23	0,70	9,24
toluol	3,2	4,42	0,89	8,82
etil-benzol	2,8	4,51	0,98	8,76
n-propil-benzol	2,6	4,57	1,04	8,72
o,p-xilol	2,4	4,67	1,14	8,50
mezitilén	1,8	4,88	1,35	8,39

Az NMP monomer νNH sávjának adatai:

$\nu_o = 3470\ cm^{-1}$

$B = 5{,}02 \cdot 10^6\ cm \cdot mol^{-1}$

$\varepsilon_\infty = 99{,}0 \cdot 10^3\ cm^2 \cdot mol^{-1}$

$\Delta\nu_{1/2} = 16\ cm^{-1}$

$(d\mu/dr) = 3{,}53 \cdot 10^{-20} C$

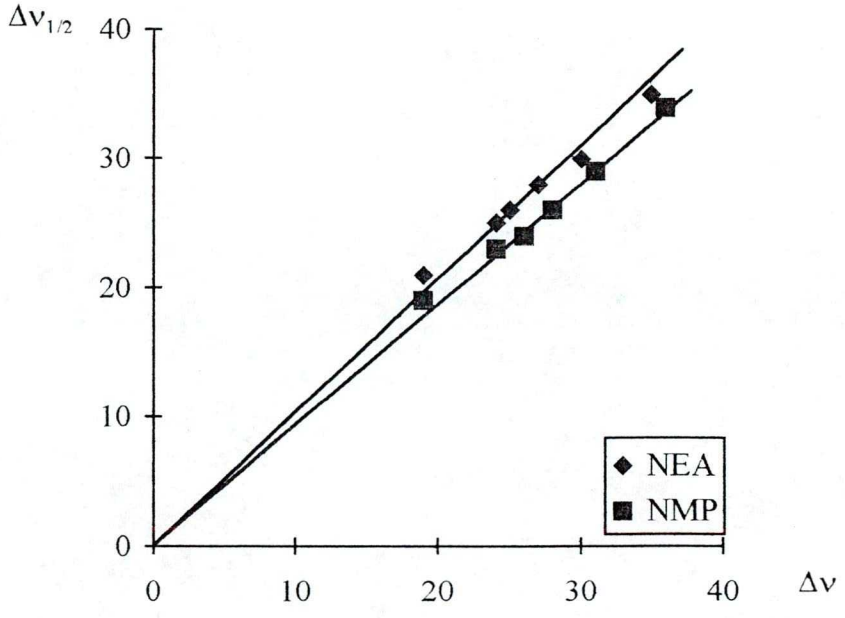
Az NMP-aromás protonakceptor rendszerek spektroszkópiai és termodinamikai paraméterei a 3.2.3. és 3.2.4. táblázatokban találhatók.

A spektroszkópiai adatok: $\Delta\nu$, $\Delta\nu_{1/2}$ és B hidrogénkötés jelenlétére utalnak. Mindhárom spektroszkópiai paraméter növekszik a következő sorrendben: benzol<xilol<mezitilén. A komplex νXH sávjára jellemző spektroszkópiai adatok ilyen viselkedését már észlelték más NH[24,30,32] és OH[33] protondonorokra megfelelő aromás protonakceptorok jelenlétében. Hasonló növekedést mutatnak a komplexek keletkezési állandói is.

Lineáris összefüggést találtunk a komplexek νNH sávjának a monomer hullámszámához viszonyított eltolódása ($\Delta\nu$) és a sáv félértékszélessége ($\Delta\ \nu_{1/2}$) között.

3.2.1. ábra

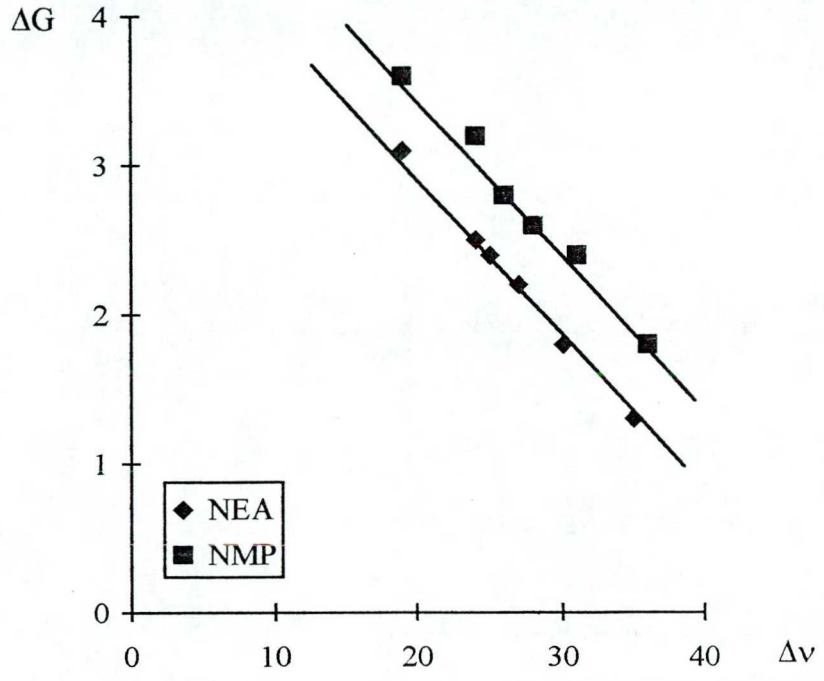
A komplex νNH sávjának a monomer hullámszámához viszonyított eltolódása és a sáv félértékszélessége közötti összefüggés



A 3.2.2. ábra igazolja, hogy a szabadentalpia-változás (ΔG) lineárisan csökken, a vizsgált komplexeknél, a νNH eltolódás függvényében.

3.2.2. ábra

A komplexek szabadentalpia-változása a νNH eltolódás függvényében



Krishna-murty és munkatársai[24] hasonló effektust észleltek az acetanilid aromás szénhidrogénekkel alkotott komplexei esetében, és a laboratóriumunkban korábban vizsgált szubsztituált formamidoknál[30,32] is hasonlót tapasztaltak.

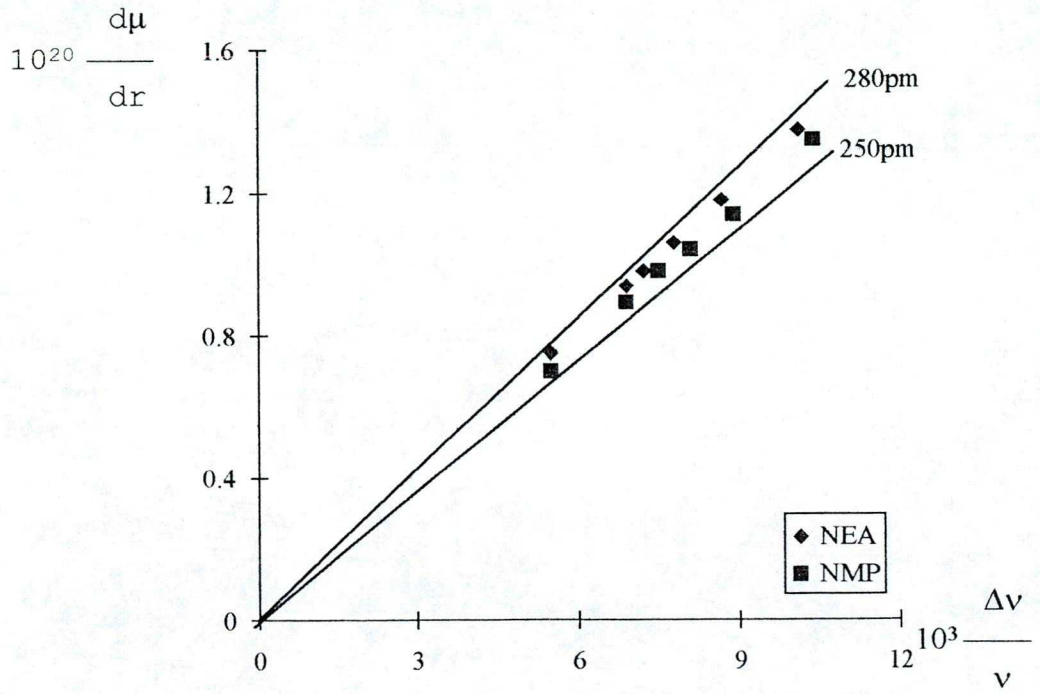
A spektroszkópiai és termodinamikai paraméterek viselkedésében észlelt tendenciák a gyűrűk π-elektronsűrűségének növekedésével magyarázhatók. n-Alkil-benzoloknál a gyűrű elektronsűrűsége enyhén növekszik az n-alkil szubsztituens lánchosszának növekedésével, ami a $-CH_3$<$-C_2H_5$<$-C_3H_7$ sorban észlelt pozitív induktív effektus növekedésétől ered. A Taft-féle poláris állandó (δ*) magában foglalja ezt a pozitív induktív effektust[34].

Ha megnézzük a toluol, xilol és mezitilén savamiddal alkotott komplexeinek adatait, láthatjuk, hogy a metil csoportok száma nagyobb mértékben befolyásolja az aromás gyűrű π-elektron sűrűségét, mint az alkillánc hossza. Minden metil csoport független pozitív induktív hatást gyakorol a gyűrűre, tehát ezek a hatások összeadódnak és ezért észlelhető nagy változás a komplex sor spektroszkópiai és termodinamikai paramétereiben.

A 3.2.2 és 3.2.4 táblázatokban feltüntettük az NH dipólusmomentumának első távolságderiváltjait (dμ/dr) is. Az elméleti részben ismertetett töltésátvitel modellnél láttuk, hogy dμ/dr közvetlenül összeköthető a νNH sáv relatív eltolódás értékével (1.3.1.1 egyenlet). Megpróbáltuk ezt az összefüggést megtalálni két feltételezett N-H...π kötéshosszra, 250 és 280 pm-re. Az 1.3.1.1 egyenlet megoldásához szükséges paramétereket Thyagarajan[9] munkájából vettük. A 3.2.3 ábrán feltüntettük a 250 és 280 pm-re kiszámított egyeneseket, illetve a mérési adatokból kapott pontokat.

3.2.3 ábra

A 250 és 280 pm-re kiszámított egyenesek és a mérési adatokból kapott pontok viszonya



Látható, hogy a NEA és NMP komplexeiben is az N-H...π kötéshossz 250-280 pm között található. A hidrogénkötés keletkezésének egyik feltétele:

$R_{(H...Y)} < r_{w(H)} + r_{w(Y)}$

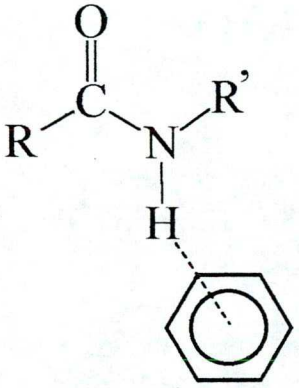
r_w - a hidrogén illetve a protonakceptor van der Waals átmérője.

A mi esetünkben $r_{w(H)} = 120$ pm, $r_{w(C)} = 170$ pm

$r_{w(H)} + r_{w(C)} = 290$ pm

tehát a 250-280 pm eredmény reális.

Szezpaniak[35] és Thyagarajan[9] munkáiban szereplő N-H...π és O-H...π komplexek szerkezetére hivatkozva feltételezzük, hogy az amid-aromás oldószer komplexek legvalószínűbb szerkezete az, amikor az NH proton a gyűrű egyik szénatomja felett helyezkedik el:

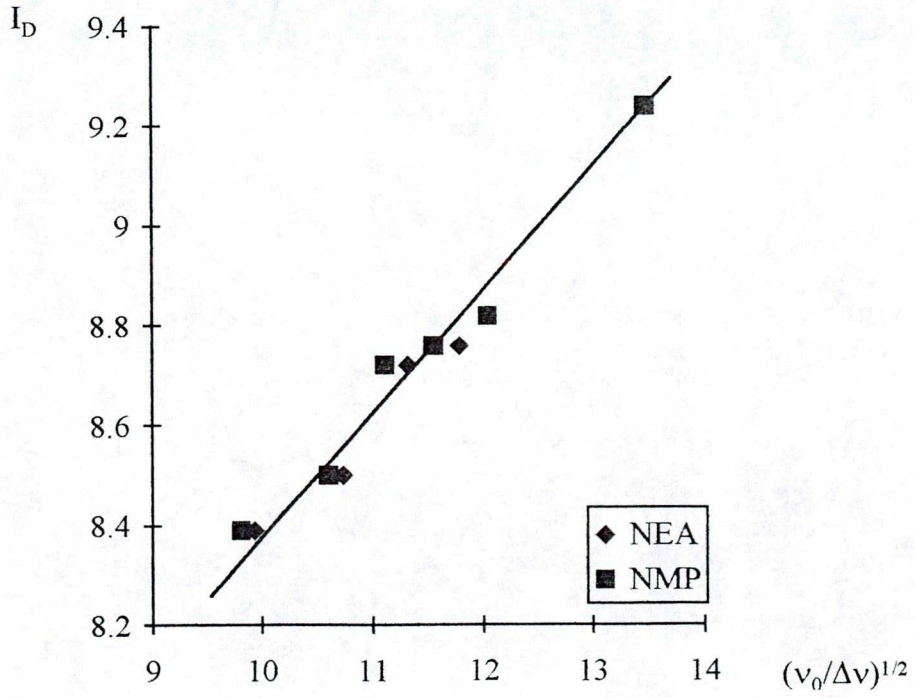


Természetesen oldatokban sem a komplex pontos szerkezetét, sem a hidrogénkötés pontos hosszát nem lehet meghatározni.

A töltésátvitel modell ismertetésénél láttuk hogy lineáris összefüggést feltételez az elektron donor ionizációs potenciálja és a komplex νNH sávjának relatív eltolódása között (1.3.1.2 egyenlet). A 3.2.4. ábrán ezt a lineáris összefüggést ábrázoltuk a vizsgált komplexekre:

3.2.4 Ábra

Az elektron donorok ionizációs potenciálja és a komplex νNH sávjának relatív eltolódása közötti összefüggés



Az eredmények alapján leszögezhetjük, hogy a töltésátvitel jelentős szerepet játszik az N-H...π hidrogénkötés kialakulásában mind NEA, mind NMP esetében.

3.3 N*n*BA,N*i*BA,NsBA ÉS N*t*BA ÖNASSZOCIÁCIÓJA

Az *NnBA*,N*i*BA,N*s*BA és N*t*BA esetén a *cisz* izomer jele nem detektálható, tehát elfogadhatjuk a feltételezést, hogy az asszociáció folyamán nyíltláncú multimerek keletkeznek.

3.3.1 táblázat

Az NBA monomer és asszociátum spektroszkópiai paraméterei

		MONOMER				ASSZOCIÁTUM	
AMID	OLDÓSZER[b]	νNH	$\Delta\nu_{1/2}$	$10^{-3}\varepsilon$[a]	$10^{-6}B^{o}$[a]	νNH[c]	$\Delta\nu_{1/2}$
N*n*BA	CCl_4	3462	19	56.4	4,49	3327	130
	kloroform	3456	21	82.5	6.80	3360	
	benzol	3437	25	77.7	12.7	3363	70
N*i*BA	CCl_4	3466	22	75.6	6.06	3366	76
	kloroform	3457	24	88.1	8.05	3370	
	benzol	3439	26	66.9	12.6	3370	58
N*s*BA	CCl_4	3455	19	78.1	5.90	3350	78
	kloroform	3447	20	94.6	7.10		
	benzol	3433	24	85.1	10.8	3360	60
N*t*BA	CCl_4	3452	14	84.2	4.11	3344	80
	kloroform	3446	16	98.1	6.50		
	benzol	3433	25	82.9	9.44	3352	65

[a] ε és B^{o} értéke végtelen nagy hígítású oldatra vonatkozik.
[b]kloroformban és benzolban a monomer és a multimer is asszociálódik az oldószer molekulákkal.
[c]kloroformban az asszociátum νNH sávja gyenge, néha nem is detektálható.

A monomer és az asszociátum spektroszkópiai paraméterei a 3.3.1. táblázatban találhatók. A CCl_4-oldatban kapott értékek jó egyezést mutatnak R.L. Jones[29] eredményeivel, míg a kloroformban és benzolban mért adatokhoz nincs megfelelő irodalmi összehasonlítási adat.

A termodinamikai modell alapján kiszámított K_2 és K értékek, valamint a termodinamikai paraméterek a 3.3.2. táblázatban találhatók.

3.3.2 táblázat

A termodinamikai modell alapján kiszámított K_2 és K értékek és a termodinamikai paraméterek

AMID	OLDÓSZER	K_2	$-\Delta H_2$	$-\Delta S_2$	K	$-\Delta H$	$-\Delta S$
N*n*BA	CCl_4	3.8	16	25	27	17	11
	kloroform	1.0	11	16	1.9	12	14
	benzol	1.8	13	19	7.8	14	11
N*i*BA	CCl_4	2.4	14	22	14	15	10
	kloroform	0.98	10	13	1.5	10	15
	benzol	1.6	12	17	7.5	12	4
N*s*BA	CCl_4	1.9	13	20	12	14	8
	kloroform[a]	0.50	8	12			
	benzol	1.2	12	19	5.8	12	6
N*t*BA	CCl_4	1.5	12	18	10	13	4
	kloroform[a]	0.43	6	6			
	benzol	0.80	9	16	4.6	11	5

[a]K értéket nem lehetett megállapítani

Mind a négy amidra jó lineáris összefüggést kaptunk az 1.5.3 egyenlet X és Y tagjai között.

Az önasszociációs egyensúlyi állandók értékeiből látható, hogy az önasszociáció szén-tetrakloridban játszódik le legkönnyebben. Benzolban az amidmolekulák

kapcsolódása gátolt, mivel a benzolmolekulák N-H...π kötést létesítenek az amid NH csoportjaival. A kloroform az amid CO csoportjára kötődve gátolja az interamid asszociációt. Az eredmények alapján azt a következtetést vonhatjuk le, hogy a kloroform sikeresebben akadályozza a savamidok önasszociációját, mint a benzol. Ezt a jelenséget, a C-H...O és N-H...π hidrogénkötések termodinamikai paraméterei alapján, könnyű értelmezni.

C-H...O $K_c(298K) = 0,7\ dm^3\ mol^{-1}$, $\Delta H = -8,5\ kJ\ mol^{-1}$ [10,13]

N-H...π $K_c(298) = 0,25\ dm^3\ mol^{-1}$, $\Delta H = -6,0\ kJ\ mol^{-1}$ [15,24,29]

A feltételezést, hogy az amid karbonilcsoportjának oxigénje hidrogénkötést alkot a kloroform protonjával, bizonyíthatjuk úgy, hogy az amid I sáv helyzetét νC=O meghatározzuk különböző oldószerekben. Kloroformban az amid I sáv ~20 cm^{-1}-el magasabb hullámszámnál jelentkezik, mint CCl_4-ben, míg a νNH sáv helyzete alig különbözik a két oldószerben. Ezt figyelembe véve elképzelhető, hogy kloroformban az amidok önasszociációja N-H...N típusú hidrogénhídon keresztül valósul meg.

A multimerizációs állandók mindhárom oldószerben jóval nagyobbak a dimerizációs állandóknál, Saroleo-Mathot elméletével[20] összhangban.

Az asszociátumok stabilitása növekszik az N*t*BA<N*s*BA<N*i*BA<N*n*BA sorban. Ha ez a viselkedés a butil-szubsztituensek induktív és térhatásától függ, akkor szén-tetraklorid oldatra, 293 K-en, érvényesek a következő egyenletek:

$\ln K_2 = 0,60\ \sigma^* + 0,73\ E_S + 1,68$

$\ln K = 0,96\ E_S + 3,69$

σ^*, E_S- Taft-féle induktív, illetve sztérikus faktor.

Látható, hogy a sztérikus faktor nagyobb mértékben befolyásolja az asszociációs egyensúlyi állandót, multimerizáció esetén pedig az N-szubsztituens induktív hatása akár el is hanyagolható.

Lin és Dannhauser[27] meghatározták az N*n*BA, N*i*BA és N*s*BA dimerizációs állandóját a tiszta amid dielektromosállandójának mérésével. 1,8-3,5 $dm^3 \cdot mol^{-1}$ közötti értékeket kaptak, amelyek hasonlítanak az általunk szén-tetrakloridban mért K_2 értékekhez (1,5-3,9 $dm^3 \cdot mol^{-1}$).

La Planche NMR-spektroszkópiásan határozta meg az N*t*BA dimerizációs állandóját kloroformban[21], 0,25 $dm^3\ mol^{-1}$ értéket kapott, amely valamivel alacsonyabb az általunk meghatározott értéknél.

3.4 N*n*BBA, N*i*BBA ÉS N*t*BBA ÖNASSZOCIÁCIÓJA

Az N*n*BBA, N*i*BBA és N*t*BBA IR-spektroszkópiai adatait a 3.4.1. táblázatban láthatjuk:

3.4.1 táblázat

Az N*n*BBA, N*i*BBA és N*t*BBA IR-spektroszkópiai adatai

		MONOMER				ASSZOCIÁTUM	
AMID	OLDÓSZER	νNH	$\Delta\nu_{1/2}$	$10^{-3}\varepsilon$	$10^{-6}B^o$	νNH	$\Delta\nu_{1/2}$
N*n*BBA	CCl_4	3462	28	55.8[a]	5.70[a]	3362	110
	kloroform[b]	3455	31	78.0	7.31	3370[c]	
	benzol[b]	3442	36	57.0	7.43	3360	100
N*i*BBA	CCl_4	3466	30	54.7	5.93	3376	120
	kloroform	3458	35	73.9	7.75	3380	
	benzol	3448	43	62.6	7.92	3370	110
N*t*BBA	CCl_4	3452	22	55.0	4.40	3380	100
	kloroform	3446	31	70.1	6.82	3380	
	benzol	3437	35	56.8	7.18	3370	90

[a] ε és B^o értéke végtelen nagy hígítású oldatra vonatkozik

[b] kloroformban és benzolban a monomer és a multimer is asszociálódik az oldószer molekulákkal

[c] az asszociátum νNH sávja kloroformban, és N*t*BBA esetén benzolban is, nagyon gyenge, esetünkben csak megközelítő értékekről beszélhetünk

Látható, hogy a νNH sáv kloroformban és benzolban alacsonyabb hullámszám-értékek felé tolódik el a szén-tetrakloridos oldathoz képest, ugyanakkor a sáv félértékszélessége benzolban és kloroformban nagyobb, mint szén-tetrakloridban. Az integrálabszorpciós koefficiens és a moláris abszorptivitás is hasonlóan viselkedik. Ezek a tények egyértelműen igazolják a hidrogénhídkötés jelenlétét a fenti rendszerekben. Az NBA-hoz hasonlóan C-H...O típusú hidrogénkötést feltételezünk az amid és a kloroform között, illetve N-H...π kötést az amid-benzol rendszerekben. Hogy kloroformban az amid karbonil csoportja vesz részt a hidrogénkötés kialakításában, az amid I sáv 16-18 cm^{-1}-es eltolódásával bizonyítottuk. Ez az eltolódás jóval nagyobb, mint az oldószerhatás következtében létrejövő néhány cm^{-1}-es sáveltolódás. A monomerνNH sávjának helyzete kloroformban alig különbözik a CCl_4-ben mérttől, míg benzolban ez az eltolódás jelentős. Ugyanakkor benzolban az amid I sáv helyzete változatlan a CCl_4-ben mérthez viszonyítva, tehát egyértelmű, hogy a benzol π-elektronfelhője az amid NH-csoportjához kötődik hidrogénhíddal. E kötés jelenlétét termodinamikai mérésekkel bizonyították, N*n*BBA benzolos oldatában. Az N*n*BBA benzolos oldata sokkal kisebb pozitív eltérést mutat a Rault-törvénytől, mint az inert ciklohexános oldat[26].

Tekintettel arra, hogy a végtelenül hígított N-butilbenzamid kloroformos oldatában az νNH sáv kiszélesedik, feltételezhetjük, hogy minden amid molekula körül van véve kloroform molekulákkal, melyek versengenek az amid elsődleges kötési centrumáért, de megmarad az a lehetőség is, hogy a kloroform molekulák egy része az amid másik elektron-donor központjához, az amid-csoportban levő nitrogénhez kapcsolódjék. Ez vezet a monomer NH sávjának kiszélesedéséhez és a sáv kissé alacsonyabb hullámszám értékéhez. Az utóbbi amid-kloroform kölcsönhatás nem várt az oldószer dielektromos hatása miatt.

A 3.2.4 táblázat tartalmazza az N-butil-benzamid önasszociációjának termodinamikai paraméterei, amelyeket az IR-mérések alapján számítottunk ki.

3.4.2. táblázat

Az N-butil-benzamid önasszociációjának termodinamikai paraméterei, az IR-mérések alapján (az egyensúlyi állandók 293 K-re vonatkoznak)

AMID	OLDÓSZER	K_2	$-\Delta H_2$	$-\Delta S_2$	K	$-\Delta$ H	$-\Delta$S
N*n*BBA	CCl_4	17	13	21	130	17	17
	kloroform	3.4	10	24	12	11	17
	benzol	7.8	11	20	28	12	13
N*i*BBA	CCl_4	18	13	20	170	15	9
	kloroform	1.5	9	29	10	10	15
	benzol	3.4	10	24	33	12	12
N*t*BBA	CCl_4	10	11	18	40	14	17
	kloroform	2.8	10	26	10	10	15
	benzol	3.0	10	25	15	13	22

A táblázatból kitűnik, hogy az N-butilbenzamid önasszociációja szén-tetrakloridban a leghatékonyabb, ami az amid-kloroform és amid-benzol hidrogénkötésekről előbb elmondottak alapján érthető. Kloroformban és benzolban versengés folyik az amidok közötti és az amid-oldószer hidrogénkötés létrejöttéért, amely az önasszociációs állandók csökkenését és a termodinamikai paraméterek negatív előjelét eredményezi a CCl_4 oldathoz viszonyítva.

Az adatokból az is látható, hogy az N-butil-benzamid esetében is a kloroform akadályozza hatékonyabban az önasszociációt. Ez a C-H...O és N-H...π kötések termodinamikai paramétereinek különbözőségével magyarázható, és már foglalkoztunk vele a N-butil-acetamidnál.

A termodinamikai paraméterek változása az N*n*BBA, N*i*BBA, N*t*BBA sorban megfelel az elvárásoknak és az N-butilszubsztituensek sztérikus hatásával magyarázható. A fenilcsoport sztérikus hatása miatt az N-butil-benzamid önasszociációjának termodinamikai paraméterei kisebbek, mint az N-butil-acetamidé.

József Attila Tudományegyetem

Az amidok hidrogénkötéseinek NMR-spektroszkópiai tanulmányozása sokáig problémát jelentett. A ^{14}N maggal létrejövő spin-spin csatolások okozta felhasadás csak ritkán figyelhető meg, mivel a - kvadrupólusmomentum miatt - nagyon rövid relaxációs idők a jelek kiszélesedését eredményezik, s a jelszélesség sokszor nagyobb, mint a csatolási állandó. A modern FT NMR-spektrométerek lehetővé teszik a rezonancia-frekvencia megbízható meghatározását és megfelelő intenzitású jelek regisztrálását, még híg oldatokban is.

A 3.4.3. táblázat az NBBA szén-tetrakloridos és kloroformos oldataiban mért önasszociációs állandókat illetve a monomer és a multimer rezonanciafrekvenciáit tartalmazza. A benzolos oldat vizsgálata nem volt megvalósítható, mivel a nagy intenzitású, széles benzoljelet nem tudtuk kompenzálni.

3.4.3. táblázat

Az NBBA szén-tetrakloridos és kloroformos oldataiban mért önasszociációs állandói valamint a monomer és a multimer rezonanciafrekvenciái

AMID	OLDÓSZER	K_2	K	$-\nu_D^a$	$-\nu_M^a$	$-\nu_M^{a,b}$
NnBBA	CCl_4	15	120	2333.5	1474.3	1453.4
	kloroform	3	10	2667.3	1537.9	1537.6
NiBBA	CCl_4	19	180	1983.5	1478.6	1468.2
	kloroform	1	10	2072.1	1553.2	1552.5
NtBBA	CCl_4	9	40	1795.0	1418.4	1416.6
	kloroform	3	10	1864.9	1481.5	1481.4

[a] TMS belső standardhoz viszonyítva 250 MHz-en
[b] A kisérleti értékek végtelenül nagy higításra való extrapolálása alapján

Az alkalmazott modell nemcsak K_2 és K kiszámítását teszi lehetővé, hanem a monomer és a multimer frekvenciájának meghatározását is. Egyébként a monomer molekula rezonanciafrekvenciáját csak gázállapotban vagy végtelen nagy higítású

oldatban lehetne meghatározni, míg az asszociált állapotra jellemző δ_a érték szilárd anyag NMR-mérésével állapítható meg. Rendszerint különböző koncentrációjú oldatok δ értékei alapján, extrapolálással határozzuk meg a monomer állapotra jellemző δ_o értéket, az asszociált állapotra jellemző δ_a értéket pedig az olvadásponthoz közeli hőmérsékleten, vagy az olvadékban mérik[11].

Az NMR-készülék nagy érzékenysége lehetővé tette, hogy híg oldatok spektrumait is felvegyük, egész $1 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3}-ig. Így a ν_M-t nemcsak számítás útján, hanem a mért frekvenciák nulla koncentrációra való extrapolálásával is meghatároztuk. A két különböző módon kapott ν_M értékek, ahogy az a táblázatból is látszik, jó egyezést mutatnak.

4 ÖSSZEFOGLALÁS

4.1 NEA ÉS NMP

Munkánk első részében az N-etil-acetamid és N-metil-propil-amid asszociációs tulajdonságait vizsgáltuk IR-spektroszkópiával az NH-csoport vegyértékrezgés tartományában. A vizsgálatok kiterjedtek a savamidok önasszociációjára különböző oldószerekben, valamint a savamidok és aromás π-elektron donorok kölcsönhatására. Az eredmények alapján megállapítható, hogy

1. az NEA és NMP önasszociációja szén-tetrakloridban kedvezőbb, mint az aromás oldószerekben, ami az N-H...O (amid-amid) és N-H...π (amid-aromás szénhidrogén) hidrogénkötések kialakításáért folyó versengésre utal.

2. Az eredmények azt mutatják, hogy az NEA és NMP viselkedésében nincsenek jelentős különbségek, sem az önasszociáció sem az N-H...π hidrogénkötés kialakítása tekintetében. Az eredmények jó egyezést mutatnak az N-metil-acetamid irodalmi értékeivel. Következtetésképp megállapíthatjuk, hogy a metil-/etilszubsztituens változása a karbonilcsoporton vagy a nitrogénen, nem befolyásolja jelentősen a savamid asszociációs képességeit.

3. Bizonyítottuk az NEA/NMP és aromás oldószerek között létrejövő N-H...π kötések jelenlétét. Az asszociációs állandó értéke nő a benzol<toluol<*o,p*-xilol<mezitilén sorban. A komplexek νNH sávjának spektroszkópiai adatai szintén növekedést mutatnak az előző sorrendben, ami a komplexek növekvő stabilitására utal, illetve az aromás gyűrű π-elektronsűrűségének növekedését bizonyítja.

4. Megvizsgáltuk a töltésátvitel mechanizmus hozzájárulását az N-H...π hidrogénkötések kialakulásához. A kapott összefüggések alapján arra a következtetésre jutottunk, hogy ez a mechanizmus jelentősen hozzájárul az NEA és NMP hidrogénkötéseinek létrejöttéhez. A modell alapján a N-H...π kötéshossz ($R_{H...\pi}$) értékét 250-280 pm-re becsüljük, ami megfelel a van der Waals rádiuszok alapján kiszámított feltételnek.

4.2 N*n*BA, N*i*BA, N*s*BA és N*t*BA

Az N-butil-acetamid négy izomerjének önasszociációját szén-tetrakloridban, kloroformban és benzolban vizsgáltuk. Az IR-spektrumok alapján meghatároztuk az önasszociáció spektroszkópiai és termodinamikai paramétereit.

1. Az interamid hidrogénkötés stabilitása és erőssége a következő sorrendben növekszik: N*t*BA<N*s*BA<N*i*BA<N*n*BA.

2. Benzolban és kloroformban kisebbek az önasszociációs állandók és az entalpia értékek, mint szén-tetrakloridban, az N-H...π és C-H...O (oldószer-savamid kötések) illetve az interamid N-H...O kötések kialakításáért folyó versengés miatt.

3. A vizsgált savamidok önasszociációs egyensúlyi állandója a butil-szubsztituensek induktív (poláris) és sztérikus hatásától függ. A sztérikus hatás a kifejezettebb és a multimerizációs folyamatoknál csak ez dominál.

4.3 N*n*BBA,N*i*BBA és N*t*BBA

A kutatás harmadik fázisában az N-butil-benzamid három izomerjét vizsgáltuk IR- és NMR-spektroszkópiával. Az eredmények alapján megállapítható, hogy

1. az N-butil-benzamid önasszociációja szén-tetrakloridban eredményesebb, mint kloroformban és benzolban. Ez az oldószerrel kialakított N-H...π és C-H...O illetve az amidok közt létrejövő N-H...O kötések kialakításáért folyó versengéssel magyarázható.

2. A kloroform sikeresebben gátolja az amid önasszociációját, mint a benzol, mert a C-H...O kötés termodinamikai jellemzői kedvezőbbek az N-H...π hidrogénkötésénél.

3. Az amidok kloroformban és benzolban mért önasszociációs állandóit ^{1}H FT NMR-módszerrel is meghatároztuk. Jó egyezést találtunk az IR- illetve NMR-spektrumok alapján kiszámított K_2 és K értékek között.

4. Az N-butil-benzamid önasszociációs egyensúlyi állandói kisebbek, mint az N-butil-acetamid esetében, amit az N-butil-benzamid fenilcsoportjának sztérikus zavaró hatásával magyarázhatunk.

5.IRODALOMJEGYZÉK

1. T. Erdei-Grúz, Az anyagszerkezet alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, (1961).
2. D. Grdenić, Molekule i kristali, Školska knjiga, Zagreb, (1987).
3. T. Erdei-Grúz, G. Schay, Elméleti fizika alapjai,Tankönyvkiadó, Budapest, (1962).
4. B. Pullman, ed., "Intermolecular Interactions: From Diatomics to Biopolymers", J. Wiley, New York, 1978.
5. R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff and H. Orloff, J. Chem. Phys., 17, 1248 (1949).
6. H. Tsubomura, J. Chem. Phys., 24, 927 (1956).
7. P.Gr. Puranik and N. Kumar, Proc. Indian Acad. Sci., A58, 29, 327 (1963).
8. C.A. Coulson, "Valence", Oxford University Press, London, 1961.
9. G. Thyagarajan and D.S.R. Rao, J. Phys. Chem., 255, 97 (1974).
10. P. Sohár, S. Holly, Kémiai Közlemények, 31, 197 (1969).
11. P. Sohár, Mágneses magrezonancia-spektroszkópia, Akadémiai Kiadó, Budapest, (1976).
12. F. Ruff, Szerves vegyületek szerkezetvizsgálata spektroszkópiai módszerekkel - Ultraibolya spektroszkópia, Tankönyvkiadó, Budapest, (1986).
13. D.A. Ramsay, J. Am. Chem. Soc., 74, 72 (1952).
14. G.M. Barrow, "Introduction to Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill Inc. NewYork, 1962.
15. I.M. Klotz and I.S. Franzen, J. Am. Chem. Soc., 84, 3461 (1962).
16. M. Davis and D.K. Thomas, J. Phys. Chem., 60, 763 (1956).
17. K. Pralat, I. Iadzyn and S. Balanicka, J. Phys. Chem., 87, 1385 (1983).
18. I. Iadzyn, K. Pralat and P. Kedziora, J. Phys. Chem., 90, 2981 (1986).
19. G. Schmack, J. Phys. Chem., 253, 401 (1973).
20. E.D. Becker, Spectrochim. Acta, 17, 436 (1961).
21. L.A. La Planche, H.B. Thompson and M.T. Rogers, J. Phys. Chem., 69, 1482 (1965).
22. Y. Kakiuti, T. Shimozawa and R. Suzuki, J. Mol. Spec., 23, 383 (1967).

23. O. Stojanović, A.D. Nikolić, B. Vojvodić i N. Kobilarov, Zbornik radova PMF, Novi Sad, 4, 47 (1974).

24. G.V.G. Krishna-murty and B. Subrahmanyam, Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci., 91, 57 (1982).

25. L. Graham and Chang, J. Phys. Chem., 75, 776 (1971).

26. A.D. Nikolić, N.V. Perišić-Janjić, S.D. Petrović and N.L. Kobilarov, J. Chem. Thermodyn., 17, 853 (1985).

27. R. Lin and W. Dannhauser, J. Chem. Phys., 67, 1805 (1963).

28. M. Lindheimer, G. Etienne et B. Brun, J. Chim Phys., 71, 135 (1974).

29. R.L. Jones, Spectrochim. Acta, 22, 1555 (1966).

30. A.D. Nikolić, S. Petrović, N. Perišić-Janjić and N. Kobilarov, J. Mol. Struct., 143, 329 (1986).

31. N. Kobilarov, A.D. Nikolić, V. Novaković i M. Popović, Zbornik radova PMF, Novi Sad, 8, 225 (1978).

32. A.D. Nikolić, N. Kobilarov and A. Brzić, J. Mol. Struct., 99, 179 (1983).

33. M.R. Basila, E.L. Saier and L.R. Consins, J. Am. Chem. Soc., 87, 1665 (1968).

34. M.S. Newman ed., "Steric Effects in Organic chemistry", I. Wiley, New York, (1956).

35. K. Szezpaniak and A. Tramer, J. Phys. Chem., 71, 3035 (1967).

6 AZ ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉBŐL KÉSZÜLT PUBLIKÁCIÓK

6.1 KÖZLEMÉNYEK

1. Nikolić A.D., *Rózsa Tarjáni M.*, Perišić-Janjić N. and Petrović S.D.: Hydrogen Bonding of N-Monosubtituted Amides. IR Study of N-Ethylacetamide and N-Methylpropionamide J. Mol. Struct., **174**, 129-134 (1988)
2. Nikolić A.D., *Rózsa Tarjáni M.*, Perišić-Janjić N., Petrik A. and Antonović D.G.: Hydrogen Bonding of N-Monosubtituted Amides. IR Study of N-Buthylacetamides J. Mol. Struct., ***219***, 245-250 (1990)
3. Nikolić A.D., *Rózsa Tarjáni M.*, Komáromi Á., Csanádi J. and Petrović S.D.: Hydrogen Bonding of N-Monosubtituted Amides. IR and NMR Study of N-Buthylbenzamides J. Mol. Struct., ***267***, 49-54 (1992)

6.2 ELŐADÁSOK

1. Nikolić A.D., *Rózsa Tarjáni M.*, Perišić-Janjić N. and Petrović S.D.: Hydrogen Bonding of N-Monosubtituted Amides. IR Study of N-Ethylacetamide and N-Methylpropionamide
   18th European Congress on Molecular Spectroscopy, Amsterdam, 1987
2. Nikolić A.D., *Rózsa Tarjáni M.*, Perišić-Janjić N., Petrik A. and Antonović D.G.: Hydrogen Bonding of N-Monosubtituted Amides. IR Study of N-Buthylacetamides
   XIX. European Congress on Molecular Spectroscopy, Dresden, 1989
3. Nikolić A.D., *Rózsa Tarjáni M.*, Komáromi Á., Csanádi J. and Petrović S.D.: Hydrogen Bonding of N-Monosubtituted Amides. IR and NMR Study of N-buthylbenzamides
   XXXIV. Savetovanje Srpskog Hemijskog Drustva, Beograd, 1992.

7 KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

Hálás köszönetemet szeretném kifejezni dr. Aleksandar Nikolićnak, az újvidéki Természettudományi és Matematikai Egyetem tanárának, aki hallgató korom óta segítette és figyelemmel kísérte munkámat. Dr. Aleksandar Nikolić kedveltette meg velem a spektroszkópiát és segített elsajátítani annak alapjait. Neki köszönhetem a mérések elvégzéséhez szükséges feltételek biztosítását, a témaadást, a témavezetést és azt, hogy az egyetemről való távozásom után is hozzájárult a közös eredmények felhasználásához és közléséhez.

Az újvidéki volt munkatársaim közül köszönet illeti dr. Csanádi Jánost, az NMR-felvételek elkészítéséért, Komáromi Ágnes és Petrik Anna vegyész hallgatókat pedig az IR-felvételek egy részének elkészítéséért.

Köszönetet mondok dr. Pálinkó István docensnek, aki szakmai hozzáértésével sokat segített az értekezés elkészítésében, valamint dr. Szendi Zsuzsának, dr. Meskó Eszternek és dr. Kiss Jánosnak gyakorlati tanácsaikért.

Hasonlóképpen köszönet illeti dr. Bartók Mihály tanszékvezető egyetemi tanárt, az MTA levelező tagját, aki lehetővé tette számomra, hogy ezt az értekezést a József Attila Tudományegyetem Szerves Kémiai Tanszékén írjam meg.