B 1617

A SZALICILALDEHID ÉS A MONOSZUBSZTITUÁLT ANILIN-SZÁRMAZÉKOKBÓL KÉPZŐDÖTT SCHIFF-BÁZISOK SZERKEZETÉNEK TANULMÁNYOZÁSA

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készitette:

Makáry Anna

Készült:

a József Attila Tudományegyetem Általános és Fizikai Kémiai Tanszékén

1978.

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtár
SZEGED
B 1617

TARTALOM

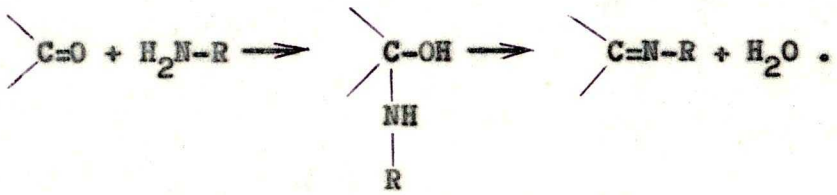
	Oldal
BEVEZETÉS	1
IRODALMI ÁTTEKINTÉS	4
KISÉRLETI RÉSZ	14
KISÉRLETI EREDMÉNYEK	18
Ultraibolya szinkép	18
Infravörös szinkép	32
Magnágneses rezonancia szinkép	4o
Dipólusmomentum-mérések és számitások	46
TÁRGYALÁS	52
Az ultraibolya elnyelési szinkép értelmezése	52
Az infravörös szinkép értelmezése	59
Az NMR spektrum értékelése	62
A dipólusmomentum-mérések és számitások értékelése	64
ÖSSZEFOGLALÁS	73
IRODALOMJEGYZÉK	75

SZEGED

BEVEZETÉS

Schiff-bázisok

Primer aminok oxovegyülettel alkotott kondenzációs termékét Schiff-bázisnak nevezzük. A kondenzáció két lépésben játszódik le. Először az amin addicionálódik a karbonil csoportra karbinolamin formában, majd dehidratációval kialakul a C=N kötés:



A reakciókészség attól függ, hogy alkil- vagy aromás-amin és alkil- vagy aromás-aldehid illetve -keton reagál-e egymással. Legkönnyebben az aromás-aldehidek lépnek reakcióba; szobahőmérsékleten, katalizátor nélkül is lejátszódik a kondenzáció. Ketonok és alkil-aldehidek rendszerint csak magasabb hőmérsékleten reagálnak aminokkal, sok esetben szükséges a keletkezett viz eltávolitása a rendszerből. A kondenzációt savakkal katalizálni lehet. A reakció sebességét jelentősen befolyásolja az amin- vagy az oxovegyületen levő szubsztituens elektronvonzó vagy -küldő hatása.

A Schiff-bázisok bázikus jellegü vegyületek; funkciós csoportjuk az azometin csoport. Bázikus tulajdonságukat a nitrogénatomon lévő kötetlen elektronpár és a kettős kötés általános elektrondonor sajátsága okozza. Protonfelvevő képességüket bizo-

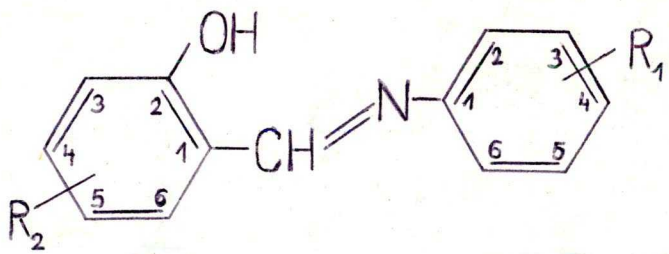
nyitja, hogy pl. hidroxilcsoportot tartalmazó komponensekkel hidrogénhid-kötést tudnak létrehozni. Bázikus jellegüket mutatja az a tény is, hogy fémionokkal szemben nagy a komplexképző hajlamuk.

A bázicitás függ a molekulában lévő szubsztituens/ek/től; ha a szubsztituens növeli a nitrogénatomon a töltés-sürüségét, nő a bázicitás is. A molekulán belüli konjugáció lehetősége csökkenti a bázicitást.

Az alkil-amin származékok bázikus jellege nagyobb, mint az aromás aminokból képződött Schiff-bázisoké.

Az azometin csoporton addiciós, cikloaddiciós és szubsztitúciós reakciók hajthatók végre, amelyek többsége ionos mechanizmus szerint játszódik le. A szén- és nitrogénatom közötti kettős kötés katalitikusan hidrogénezhető.

Külön figyelmet érdemelnek az aromás Schiff-bázisok, /többek között a 2-hidroxi-benzál-anilinek I. /, melyek az átmenetifém-ionokkal stabilis kelátkomplexeket képeznek [1-3].



I. szerkezet

E komplexek sajátságai nagymértékben függenek a kelátképző ligandum szerkezetétől. Ilyen szempont -ból meghatározó lehet a

ligandum-molekulákban lévő szubsztituensek jellege, száma és helyzete [4-10]. Dolgozatom célkitüzése ilyen kelátképző, szalicilidén-anilin tipusú ligandumok szerkezetének sokoldalú vizsgálata; a megismert összefüggések később megkönnyithetik a fém--kelátok sajátságainak értelmezését.

IRODALMI ÁTTEKINTÉS

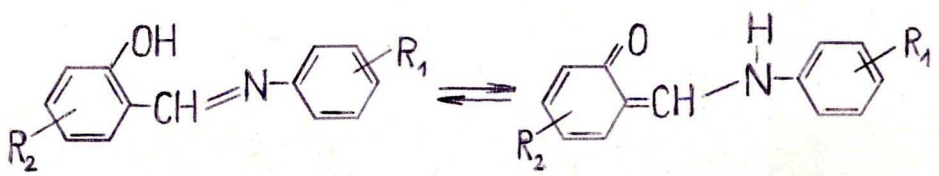
Az 1950-es évek óta egyre nagyobb figyelem fordul a benzál-anilin szerkezetének tanulmányozására. A kutatásokhoz számos mérőmódszert /pl. ultraibolya, látható, infravörös és NMR spektroszkópiai, mágneses és optikai forgatóképesség-méréseket/, valamint elméleti számitási eljárásokat /pl. LCAO-MO, EHMO módszereket/ alkalmaznak.

A 2-hidroxi-benzál-anilin származékokkal kapcsolatban a következő főbb kérdések merültek fel:

a./ Mennyire tekinthető bázikusnak az azometin-nitrogén; bázicitását milyen mértékben befolyásolják a szubsztituensek, milyen feltételek kellenek az intramolekuláris hidrogénhid-kötés kialakulásához?

b./ A kettő vagy több Schiff-bázis-molekula, vagy Schiff-bázis-molekula és oldószer között kialakuló intermolekulális hidrogénhid-kötés létrejöttének mi a feltétele?

c./ Lehetséges-e az oxo-enol tautomér átalakulás? Az oldószer szerepének tisztázása.



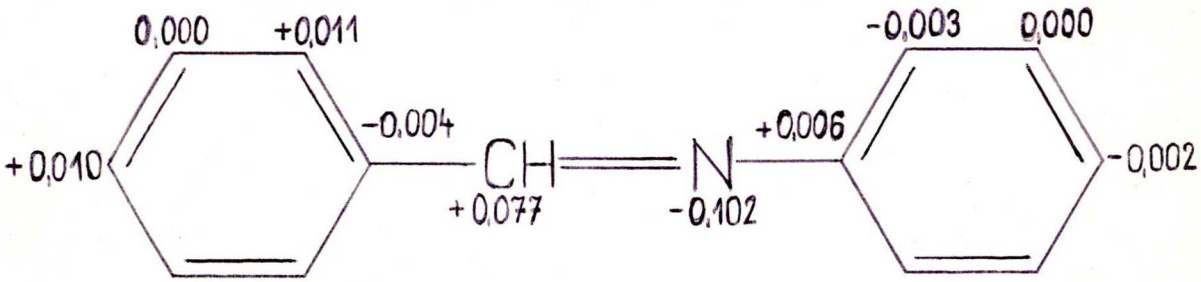
enol-imin forma /benzoidális szerkezet/ keto-amin forma /kinoidális szerkezet/

d./ Az egyes vegyületek fotokrom és termokrom sajátságának mi a magyarázata?

e./ A két aromás gyürü cisz vagy transz térállású-e?

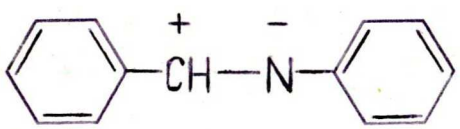
f./ Planárisnak tekinthetők-e a benzál-anilin származékok?

A benzál-anilin és származékai bázikus jellegét a kisérleti adatokon kivül elméleti számitások is igazolják. A benzál-anilin LCAO-MO módszerrel számitott töltéssürüségeloszlása /II. [11] a nitrogénatom bázikus jellegét egyértelmüen jelzi, a III. szerkezetü molekula a rezonanciahibridben jelentős szerepet tölt be.



II. szerkezet

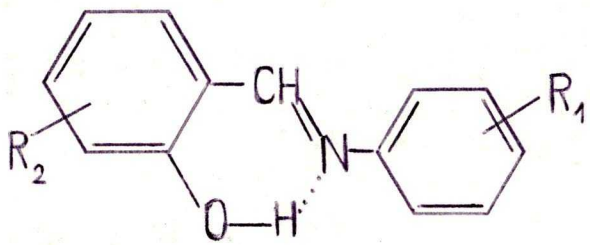
A benzál-anilin töltéssürüségeloszlása



III. szerkezet

A szalicilidén-anilinben kialakuló töltéseloszlásról hasonló módon készült molekulatérkép szerint [12] a nitrogénatomon kialakuló részleges negativ töltés nagysága a benzál-anilinnél számitott értéket is felülmúlja.

A szalicilidén-anilinben a nitrogénatom és a hidroxilcsoport hidrogénatomja között hidrogénhid-kötés kialakulásával hattagú kelátgyürü képződik /IV. szerkezet/ [pl. 13, 14].



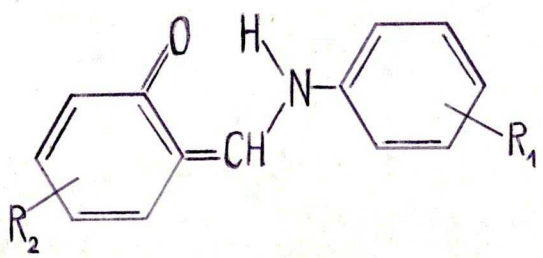
IV. szerkezet

A nitrogénatom bázicitására a kialakult intramolekuláris hidrogénhid-kötés erősségéből lehet következtetni. Az infravörös és mágmágneses rezonancia spektroszkópiai mérések azt bizonyitják, hogy mind az anilingyürün, mind az aldehidgyürün lévő elektronküldő szubsztituensek fokozzák a hidrogénhid-kötés erősségét, tehát növelik az azometin-nitrogén negativ polározottságát [15-17].

Azt a feltételezést, hogy a +M effektussal rendelkező szubsztituensek a nitrogénatomon jelentős mértékben növelhetik a töltéssürüséget, a szubsztituenseknek a 2- és 4-hidroxi-benzál-anilinek oxo-enol egyensúlyára kifejtett hatásával is igazolták [5, 18].

Az intramolekuláris hidrogénhid-kötésen kivül megfelelő körülmények között intermolekuláris hidrogénhid-kötések kialakulása sem zárható ki. Az intermolekuláris hidrogénhid-kötésnek két tipusa valósulhat meg; az egyik a Schiff-bázis-molekula és oldószer közötti, a másik, kettő vagy több Schiff-bázis-molekula közötti kölcsönhatás eredményeként. A benzál-anilin-származékokból és az oldószermolekulából hidrogénhid-kötéssel kialakuló adduktum létrejöttének feltétele, hogy az oldószer tartalmazzon protont és poláros jellegü legyen [19, 2o]. A szalicilidén-anilin és az oldószer között kialakult hidrogénhid-kötés az enol — oxo tautomer átrendeződésben jelentős szerepet tölt be [18, 21]. A szalicilidén-anilin-molekulák közötti asszociáció szilárd fázisban esetleg nem túl hig oldatban lehetséges hidrogénhid-kötés hatására [22, 23].

A 2- és 4-hidroxi-anilinek közül több származéknál lehetőség van oxo-enol tautomer átalakulásra. A lehetséges tautomer átrendeződés felismeréséhez az ultraibolya szinképek tanulmányozása vezetett. Az aldehidkomponensen orto- vagy/és para-helyzetben hidroxilcsoportot tartalmazó Schiff-bázisok poláros oldószerben mért ultraibolya szinképében megjelenő elősáv utal arra, hogy benzoid szerkezetü molekulán kivül kinoidális szerkezetü molekulafaj /V. szerkezet/ is jelen van.



V. szerkezet

Az ultraibolya tartományban az ismert három sávon kivül /~23o nm, ~27o nm, ~32o nm/ a 4oo-44o nm közötti tartományban megjelenő elősáv értelmezésére több elképzelés ismert.

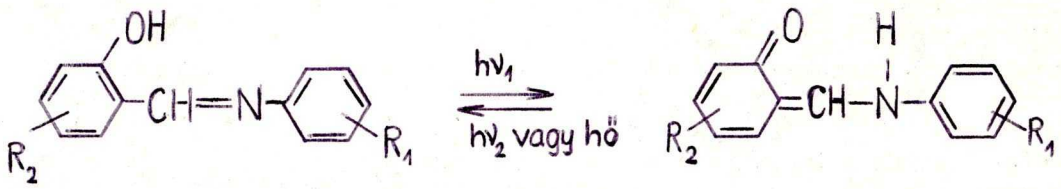
Kezdetben a sávot intramolekuláris hidrogénhid-kötéshez rendelték [24, 25]. Minkin és munkatársai dipólusmomentum-mérések és LCAO-MO számitások alapján jelenleg is ezt a nézetet tartják [23]. Más kutatók Schiff-bázis-oldószermolekula asszociátumok képződésével értelmezték az új sáv megjelenését [2o, 21], egyesek pedig benzoid-kinoid egyensúlyt tételeztek fel [26, 27]. Több oldalról bizonyitottnak látszik, hogy a jelenség egy intramolekulárisan kialakuló hidrogénkelát benzoid-kinoid egyensúlyának tulajdonitható [21, 28-3o]. Emellett szól - egyéb kisérleti tények mellett - az is, hogy elősáv csak 2-OH vagy/és 4-OH-származékoknál jelenik meg, tehát ott, ahol lehetséges a kinoidális szerkezet kialakulása.

A hidrogénhid-kötésre képes oldószermolekulák a fenolos oxigénnel való kölcsönhatás eredményeként csökkentik azon a töltéssürüséget, a hidrogénatom könnyebben átléphet az azometincsoport nitrogénatomjára, kialakulhat a kinoidális szerkezet.

A hidrogénhid-kötésen keresztül megvalósuló benzoid-kinoid egyensúlyt igazolják az o.r.d. mérések, valamint a ^{15}N-szalicilidén-anilin NMR vizsgálata is [29, 3o].

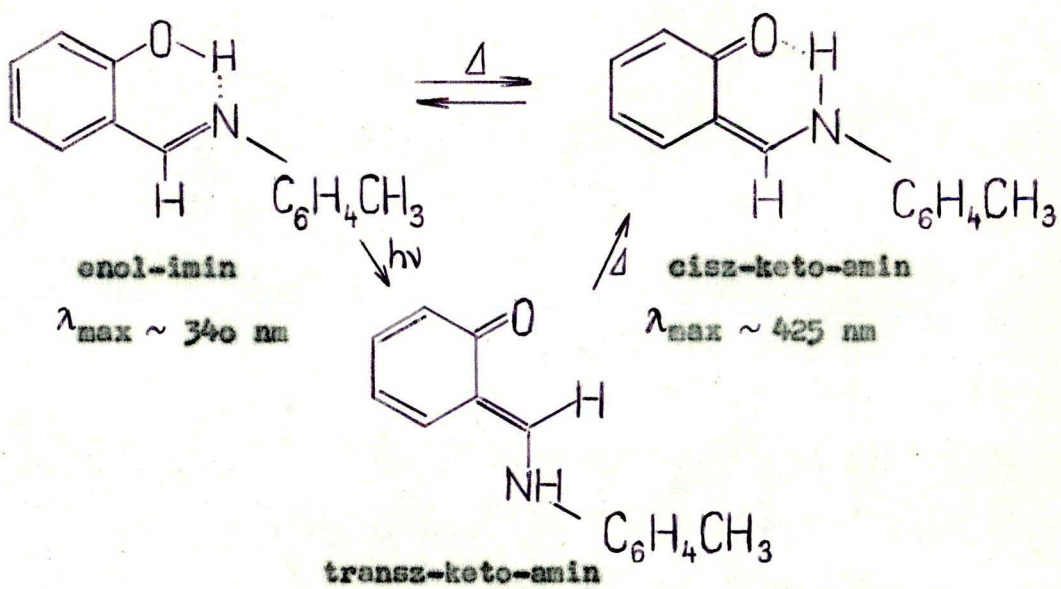
A benzoid-kinoid egyensúllyal értelmezhető a szalicilidén--anilin-származékok fotokrom sajátsága is; az a tulajdonság, hogy megfelelő hullámhosszúságú fény hatására szinváltozás következik be. A sárga ⟶ vörös szinváltozás kristályos és oldott formában játszódik le. A folyamat megforditható, hő vagy más hullámhosszú-

ságú fény hatására vörös kristályos forma ⟶ sárga kristályos forma irányban játszódik le az átalakulás [31, 32]. Megállapították, hogy tautomer átalakulásról van szó, a sárga forma benzoid, a vörös kinoidális szerkezetü alakhoz tartozik [33].



sárga forma vörös forma

A szalicilidén-p-toluidin fény hatására bekövetkező színváltozását, amely természetes megvilágitásban is megfigyelhető, fluoreszcencia-szinkép alapján részletesebben tanulmányozták [34]. Kiderült, hogy az enol-imin formából a fotoreakció eredményeként transz-keto-amin forma képződik. A transz-keto-amin sávja nagyobb hullámhosszúságú, mint a cisz-keto-aminé, hő hatására a cisz-keto-amin cisz-enol-iminné alakul át.



enol-imin

$\lambda_{max} \sim 340$ nm

cisz-keto-amin

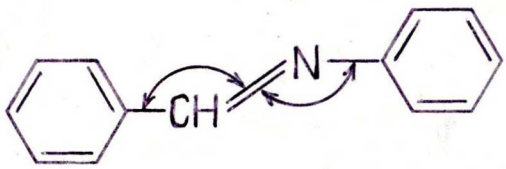
$\lambda_{max} \sim 425$ nm

transz-keto-amin

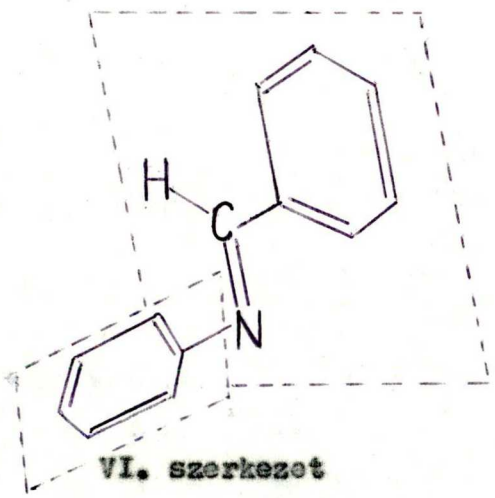
$\lambda_{max} \sim 465$ nm

A fotokrom átalakulást korábban cisz-transz izoméria val értelmezték [35].

Diólusmomentum-mérések alapján a benzál-anilin-származékok transz konfigurációjúaknak tekinthetők [36]. A feltételezést LCAO-MO számítások igazolják [11, 37], a kettős kötés és a $N-C_{ar}$, valamint a $C-C_{ar}$ kötés által közrezárt szögeket közelítőleg 12o °C-nak találták.



A benzál-anilin és szubsztituált származékai nem planáris szerkezetüek, az anilincsoport benzolgyürüje a molekula síkjához képest elfordul /VI. szerkezet/, [pl. 38-4o].

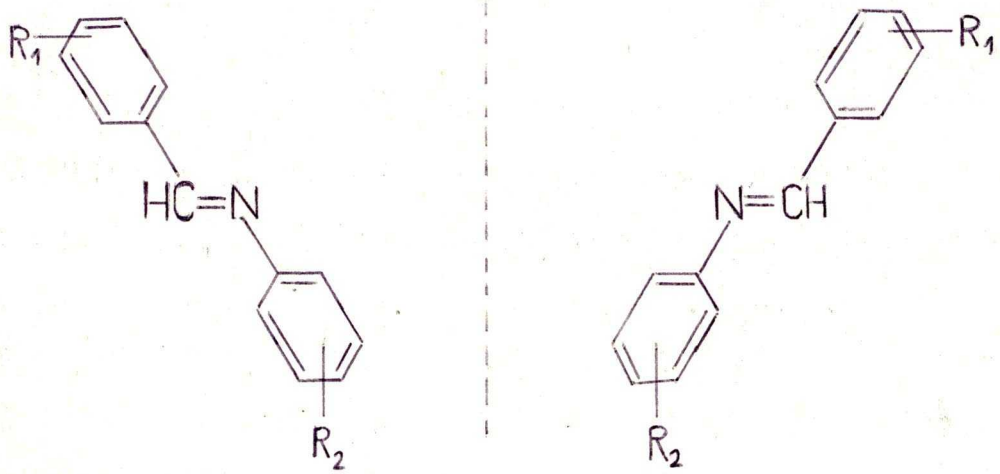


VI. szerkezet

A molekula nem planáris szerkezetét több kisérleti adat is alátámasztja.

Egyik legfontosabb bizonyitéknak a benzál-anilin-származékok optikai aktivitása tekinthető; Minkin és munkatársai [41]

diasztereomer vegyületpárképzéssel sikeresen különválasztották a jobbra és balra forgató módosulatokat. Meghatározták az optikai antipódok /VII./ racemizációs aktiválási energiáját is, amely 1o-15 kcal/mól, ha átmeneti állapotnak a planáris szerkezetü molekulát tekintik. NMR [42] és polarográfiás [43] adatok szerint a gyürüelfordulás aktiválási energiája 14-19 kcal/mól.



VII. szerkezet

Röntgendiffrakciós felvételek tanúsitják, hogy az anilingyürünek az azometincsoport sikjától való eltérése 4o-55 ° között változik, kivételt képez az orto-hidroxi-anilin-származék, amelyben a kialakuló hidrogénhid-kötés gátolja a gyürü elfordulását [44, 45]. Bürgi [46] arra a következtetésre jutott, hogy a benzál-anilin-származékokban /a szalicilidén-anilint kivéve/ az aldehidgyürü is elfordul 8-14 °-kal az azometincsoport sikjától.

Ha a benzál-anilin planáris szerkezetü volna, maximálisan érvényesülne a két benzolgyürü $\pi - \pi$ konjugációja, $n - \pi$ konjugáció viszont csak $\theta > 0^{\circ}$ esetén várható / θ az elfordulás szöge/. Az $n - \pi$ konjugáció tényleges megvalósulása a p,p'-diniżro--benzál-anilin példáján mutatható be; a vegyület dipólusmomentuma jelentős mértékben felülmúlja a benzál-anilinét, ami a nitrogénatom n elektronpárja és a nitrocsoport π elektronjai közötti kölcsönhatás eredménye.

A benzál-anilinek cisz-transz izomerizációs reakciójának aktiválási energiája /13,5-17,5 kcal/mól/ kb. fele akkora, mint a stilbénnél vagy alkil-imineknél megfigyelt érték /25-34 kcal/mól/. A különbséget az átmeneti állapot sajátossága okozza, a nem planáris szerkezet csökkenteni tudja az energiagátat [47].

Energetikai számitások eredményeként ugyancsak a nem planáris szerkezet adódik valószinübbnek.

Több dolgozat foglalkozik a gyürü elfordulási szögének meghatározásával és erre többféle eljárást ismernek.

A θ szög meghatározása röntgendiffrakcióval egyértelmü [44-46]. θ -t a dipólusmomentum-mérések alapján úgy kapják meg [48], hogy a különböző szögek alapján számitott értékeket összevetik a kisérleti értékkel. Minkin és Monetina [49] a benzál-anilinek elektromos térben mért kettős fénytörését használta fel a θ szög kiszámitásához. Az ultraibolya szinkép elemzése egy újabb eljárás az elfordulás szögének megadásához [5o, 51]. Végül, mint egy meghatározási módot, megemlitem az LCAO-MO számitásokat [11, 47].

Az emlitett számitások eredménye legtöbb esetben 4o-6o °, néhány szerző azonban [52, 53] a 9o °-os szöget tartja a legvalószánübbnek. A térbeli elhelyezkedés nem függ a szubsztituens minőségétől, a halmazállapot azonban befolyásolhatja az elfordulás mértékét [53].

KISÉRLETI RÉSZ

A Schiff-bázisok előállitása

A Schiff-bázisokat szalicilaldehidből és a megfelelő anilin-származékokból állitottuk elő. A komponenseket metanolos oldatban, 1:1 mólarányban elegyitettük. Az esetek többségében pillanatszerüen lejátszódott a reakció. A termékeket metanolból átkristályositottuk, tisztaságukat olvadáspont-méréssel ellenőriztük. Az alkalmazott metanol a.l.t. tisztaságú volt, a szalicilaldehidet desztillációval tisztitottuk.

A Schiff-bázisok analitikai adatai az I. táblázatban láthatók.

Az ultraibolya szinképek felvétele

Az ultraibolya szinképek Beckman-DU spektrofotométerrel, o,1 cm és 1,o cm-es küvették alkalmazásával készültek. A méréseket szobahőmérsékleten végeztük; az oldószereket az irodalomban leirtak [54] alapján tisztitottuk.

Az infravörös szinképek felvétele

Az infravörös spektrumokat UNICAM SP-1oo tipusú spektrofotométerrel vettük fel szobahőmérsékleten, KBr pasztilla módszerrel.

A protonrezonancia szinképek felvétele

A protonrezonancia szinképeket JEOL C-6o HL, 6o MHz-es

I. táblázat: 2-OH benzál-anilinek és származékaik analitikai adatai

No.	- N - szubsztituens	o.p.	N %		Szin
			szám.	tal.	
1.	2-oxibenzál- -2-OH-C_6H_4	187,o	6,57	6,52	téglavörös
2.	-3-OH-	128,9	6,57	6,53	tompanarancs
3.	-4-OH-	139,o	6,57	6,5o	sárga
4.	-2-OCH_3-	56,7	6,16	6,o9	narancs
5.	-3-OCH_3-	59,o	6,16	6,11	sárga
6.	-4-OCH_3-	84,1	6,16	6,14	zöldes-szürkés-sárga
7.	-2-CH_3-	51,o	6,63	6,6o	citrom = narancs
8.	-3-CH_3-	4o,3	6,63	6,58	zöldes-citrom-sárga
9.	-4-CH_3-	93,o	6,63	6,56	citromsárga
1o.	-H	49,o	7,1o	7,o6	sárga
11.	-2-F-	66,6	6,51	6,45	élénksárga
12.	-3-F-	45,8	6,51	6,5o	tompasárga
13.	-4-F-	83,o	6,51	6,48	sárga
14.	-2-Cl-	81,4	6,o5	6,oo	citromsárga
15.	-3-Cl-	95,6	6,o5	6,o7	sárga
16.	-4-Cl-	1o2,o	6,o5	6,o1	sárga
17.	-2-NO_2-	71,o	11,56	11,54	narancs
18.	-3-NO_2-	126,9	11,56	11,55	narancs
19.	-4-NO_2-	151,o	11,56	11,55	narancs

berendezéssel, tetrametil-szilán belső standarddal vettük fel. Az oldószer spektroszkópiai tisztaságú széntetraklorid néhány esetben CD_3OD, a hőmérséklet 298 K volt.

A dipólusmomentum meghatározása

A vizsgált Schiff-bázisok dipólusmomentumának meghatározására a Halverstadt-Kumler módszert találtuk a legmegfelelőbbnek.

Hig oldatok mólpolarizációja a

$$P_{old} = x_1P_1 + x_2P_2 = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{x_1M_1 + x_2M_2}{d}$$

összefüggéssel számítható /ha poláros anyagot nempoláros oldószerben oldunk/, ahol ε a dielektromos állandó, M a relativ molekulatömeg, x a móltört, P a mólpolarizáció, d pedig a sürüség; az 1. index az oldószerre, a 2. index pedig az oldott anyagra vonatkozik.

A fenti egyenletből adódik a Halverstadt-Kumler féle összefüggés. Alapja az a tapasztalati tény, hogy az oldat dielektromos állandója és fajtérfogata lineárisan változik a móltört függvényében:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \alpha x$$

$$V = V_1 + \beta x \qquad V \text{ a fajtérfogat}$$

Ezt figyelembevéve, az oldott anyag végtelen hig oldatra extrapolált mólpolarizációja:

$$P_{2\infty} = \frac{\varepsilon_1 - 1}{\varepsilon_1 + 2}\left(M_1\beta + M_2 V_1\right) + \frac{3\alpha M_1 V_1}{\left(\varepsilon_1 + 2\right)^2}$$

Az eltolódási polarizáció a kötésrefrakció értékekből számitható. Az eltolódási polarizáció és a $P_{2\infty}$ ismeretében kapott irányitási polarizációból a dipólusmomentum számitható:

$$\mu = 0{,}0128\sqrt{P_{ir}\,T}$$

T az abszolút hőmérséklet.

A Schiff-bázisok hig benzolos oldatának dielektromos állandóját határoztam meg, OH-302 tipusú preciziós dielektrométerrel. A koncentrációsorozatok hét oldatból álltak, az oldatok móltörtje 0,002-0,020 között változott. A méréseket 303 K-en végeztem, a használt benzol a.lt. tisztaságú volt. Az oldatok sürüségét piknométerrel mértem, értékét korrekciós görbe segitségével 303 K-re számoltam át.

A dipólusmomentum értékét számitógépi programmal számitottam, ENG-666 tipusú asztali számitógéppel. A dielektromos állandó /ε/ - móltört /x/ és a fajtérfogat /V/ - móltört /x/ összefüggések paramétereit a legkisebb hibanégyzet módszer alkalmazásával kaptam.

KISÉRLETI EREDMÉNYEK

Az ultraibolya, infravörös és magmágneses rezonancia spektroszkópiai mérések, valamint a dipólusmomentum-meghatározások célja a különböző szalicilidén-anilin származékok spektrális és egyéb sajátságainak jobb megismerése volt, melyek segitséget nyujthatnak a Schiff-bázisokból készült fém--komplexek tanulmányozásához.

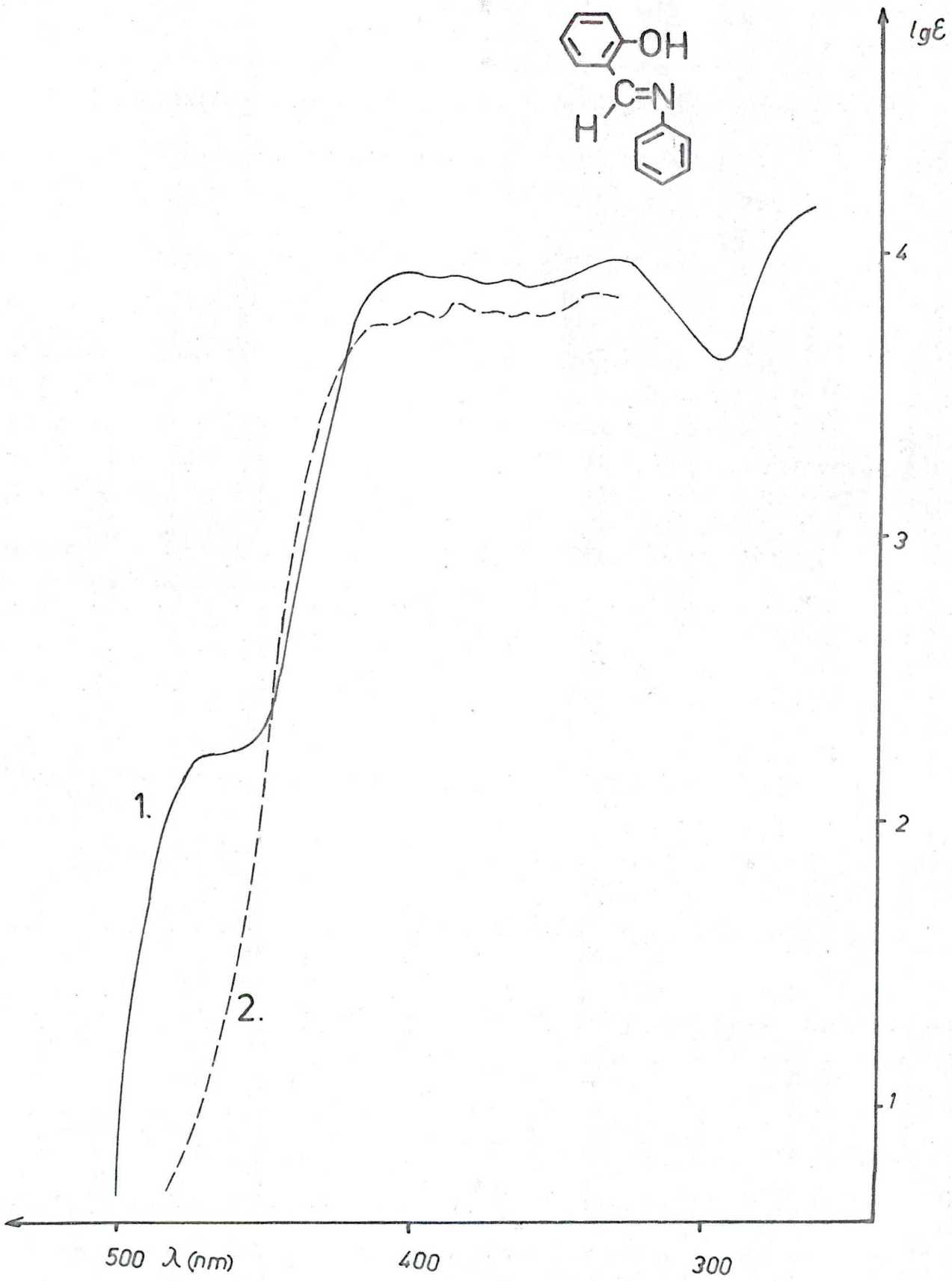
Az ultraibolya szinkép

A vizsgált 19 vegyület ultraibolya szinképét benzolban és metanolban mértük ki. A két oldószerben a szinkép szerkezete nem azonos; legjelentősebb eltérés az, hogy a benzolban megfigyelt jellegzetes sávok mellett /~ 27o nm, ~345 nm/ metanolban 43o-44o nm körül egy újabb, közepes intenzitású sáv is megjelenik.

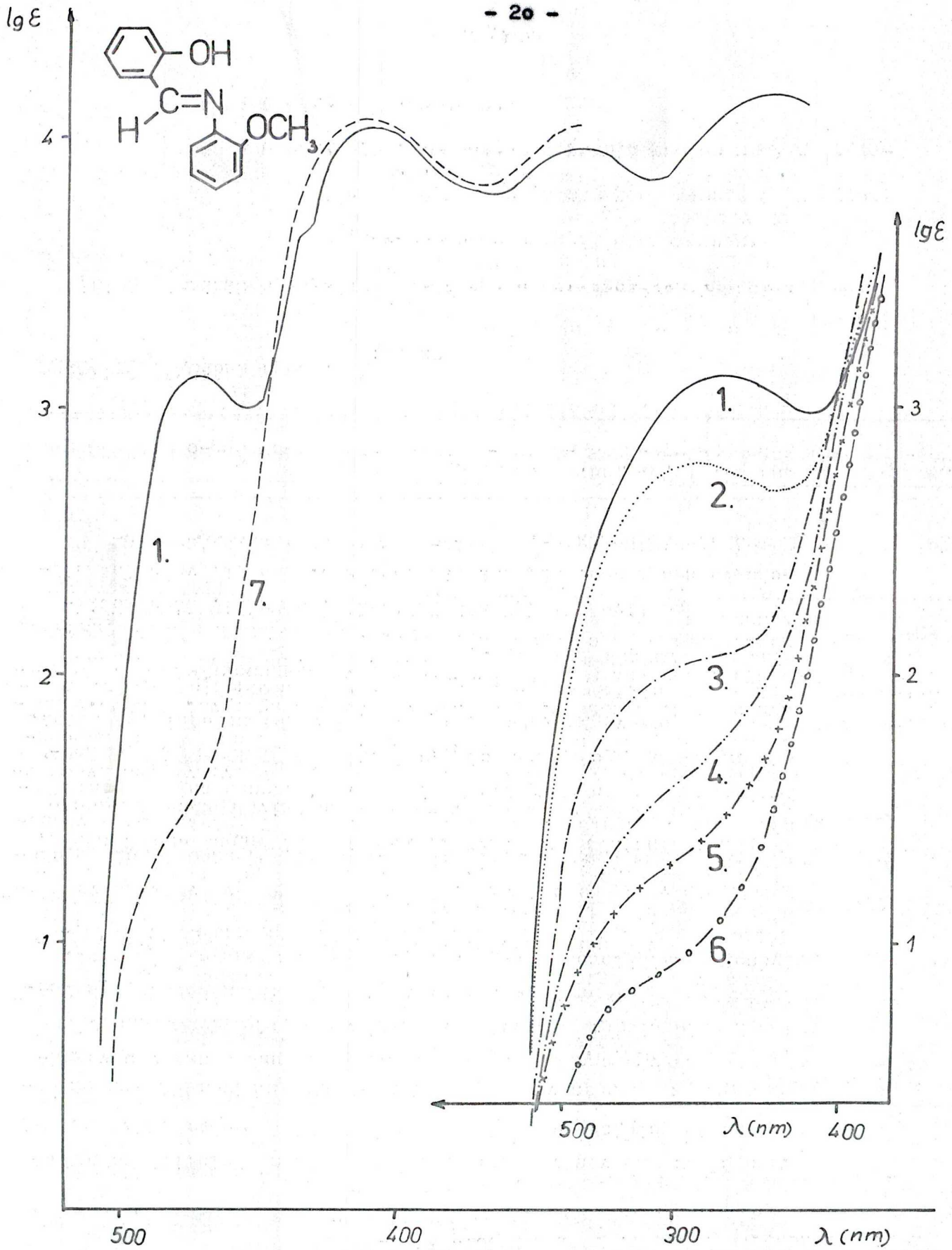
Az 1. ábra a szalicilidén-anilin metanolos és benzolos oldatban mért ultraibolya elnyelési szinképét szemlélteti.

A ~ 445 nm-es elősáv megjelenése és intenzitása egy adott vegyületnél az oldószer polaritásától függ, a változás a 2. ábrán látható.

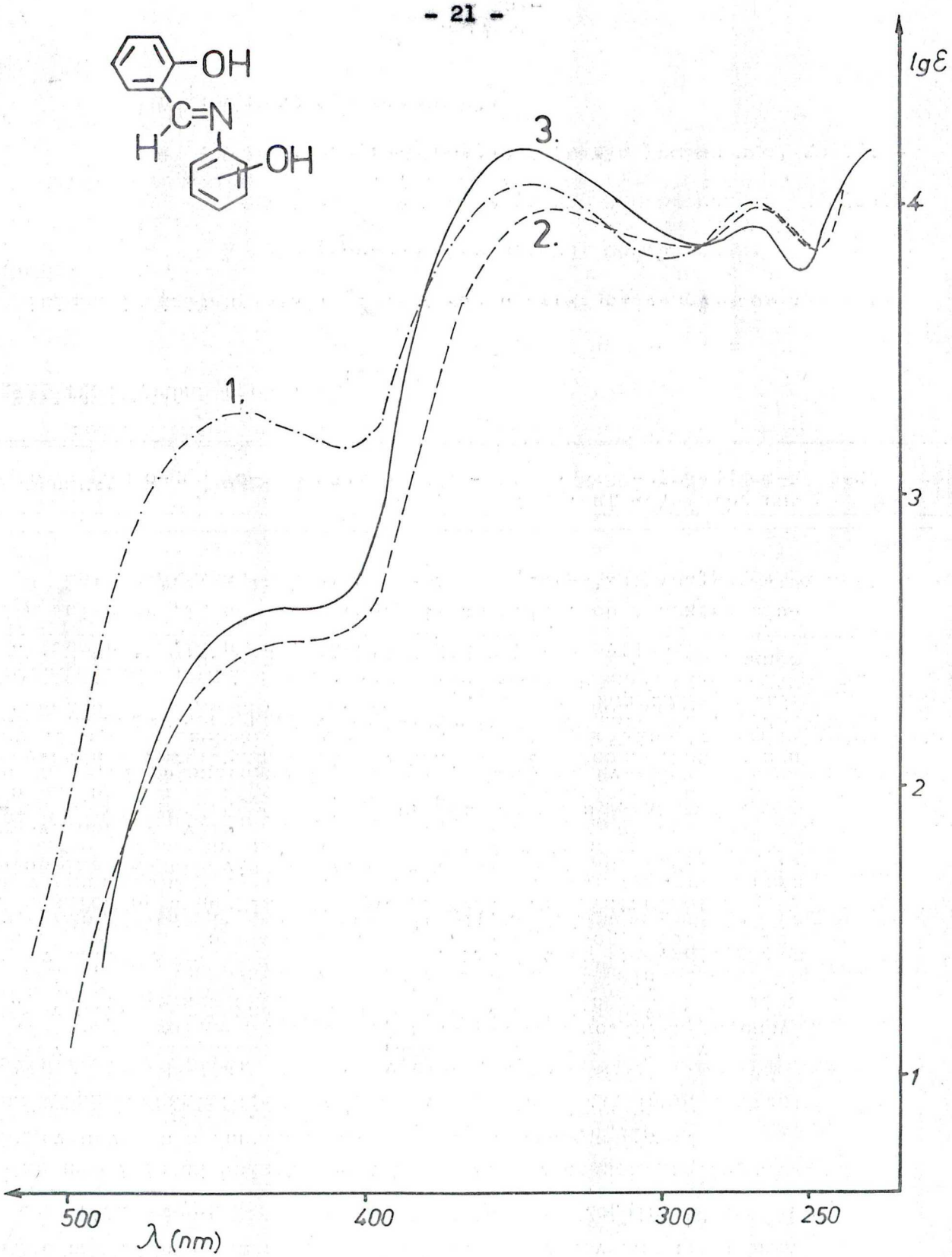
Legnagyobb extinkció értékeket metanolos oldatnál mértünk. Az oldószer relativ permittivitásával párhuzamosan csökken az extinkció értéke is; apoláros oldószerben pedig maximum helyett csak inflexiós pontot láthatunk. Az ábrán feltüntetett vegyülethez hasonlóan változik a többi Schiff-bázis elősávjának intenzitása is.



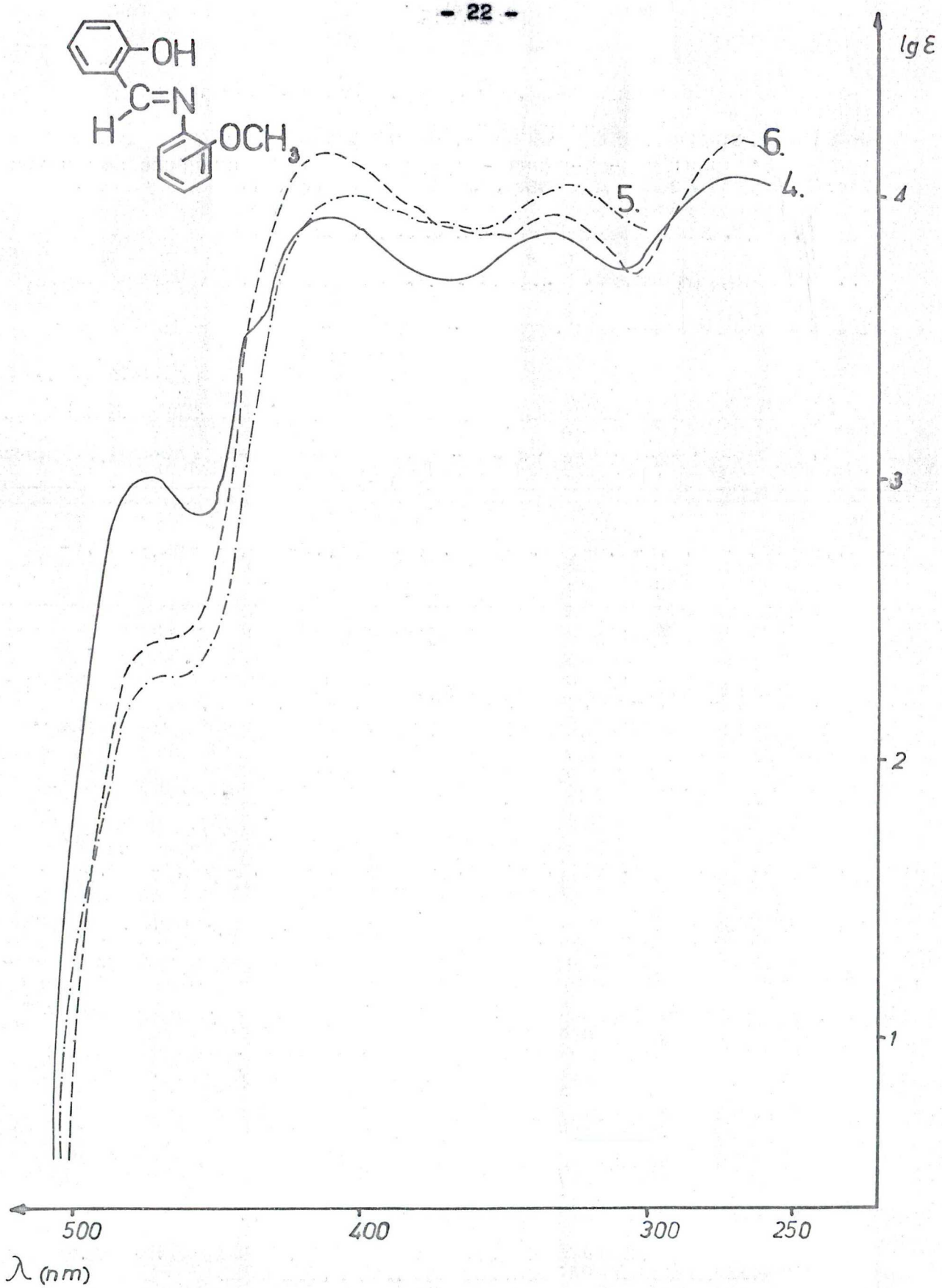
1. ábra: A 2-OH-benzál-anilin ultraibolya szinképe metanolos /1/ és benzolos /2/ oldatban



2. ábra: A 2-OH-benzál-2-OCH_3-anilin elősávjának változása különböző oldószerekben: 1-metanol, 2-ciklohexanol, 3-etilénklorid, 4-dioxán, 5-p-xilol, 6-xiklohexán, 7-benzol

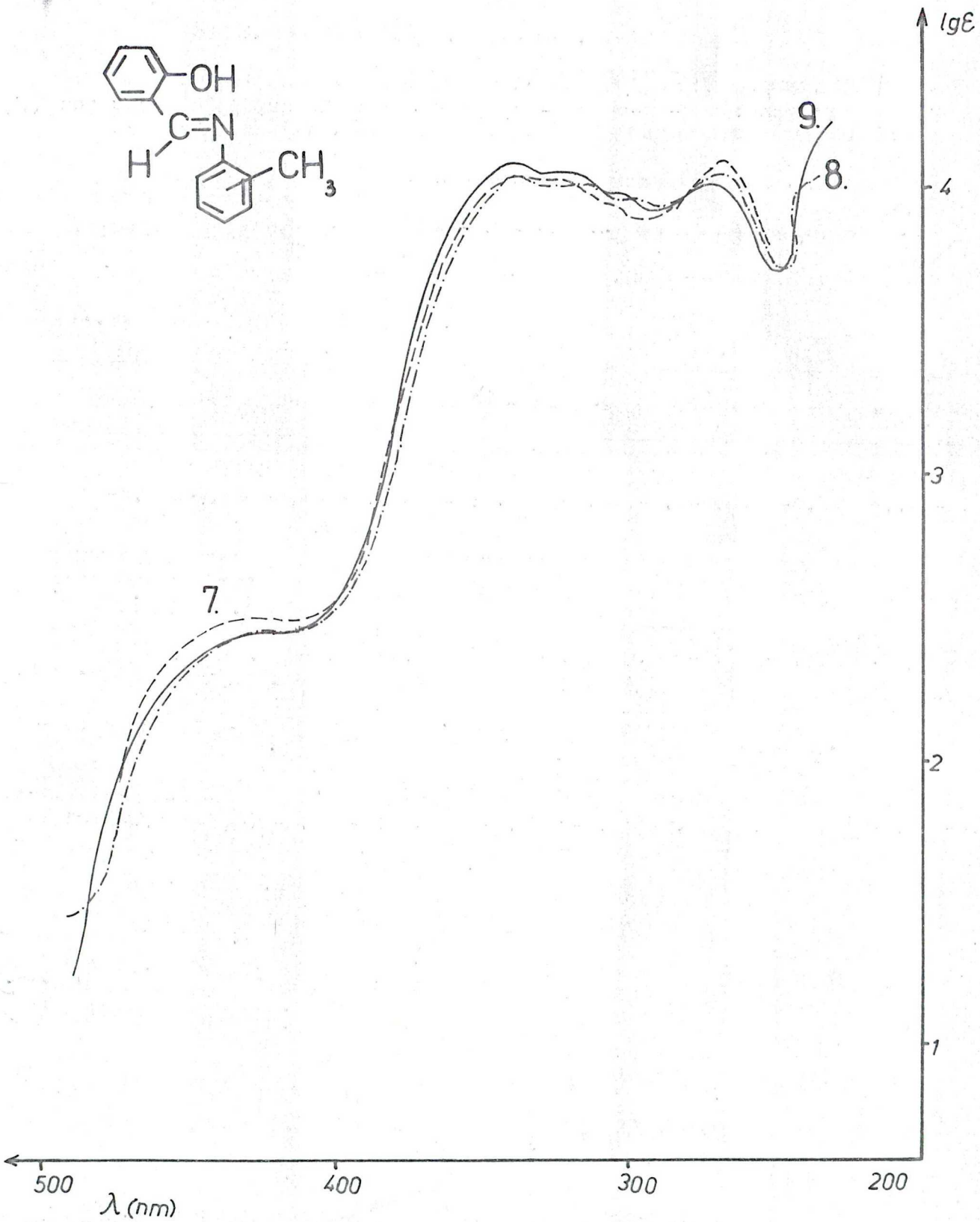


3. ábra: Az anilingyürün szubsztituált OH-származékok ultraibolya szinképe

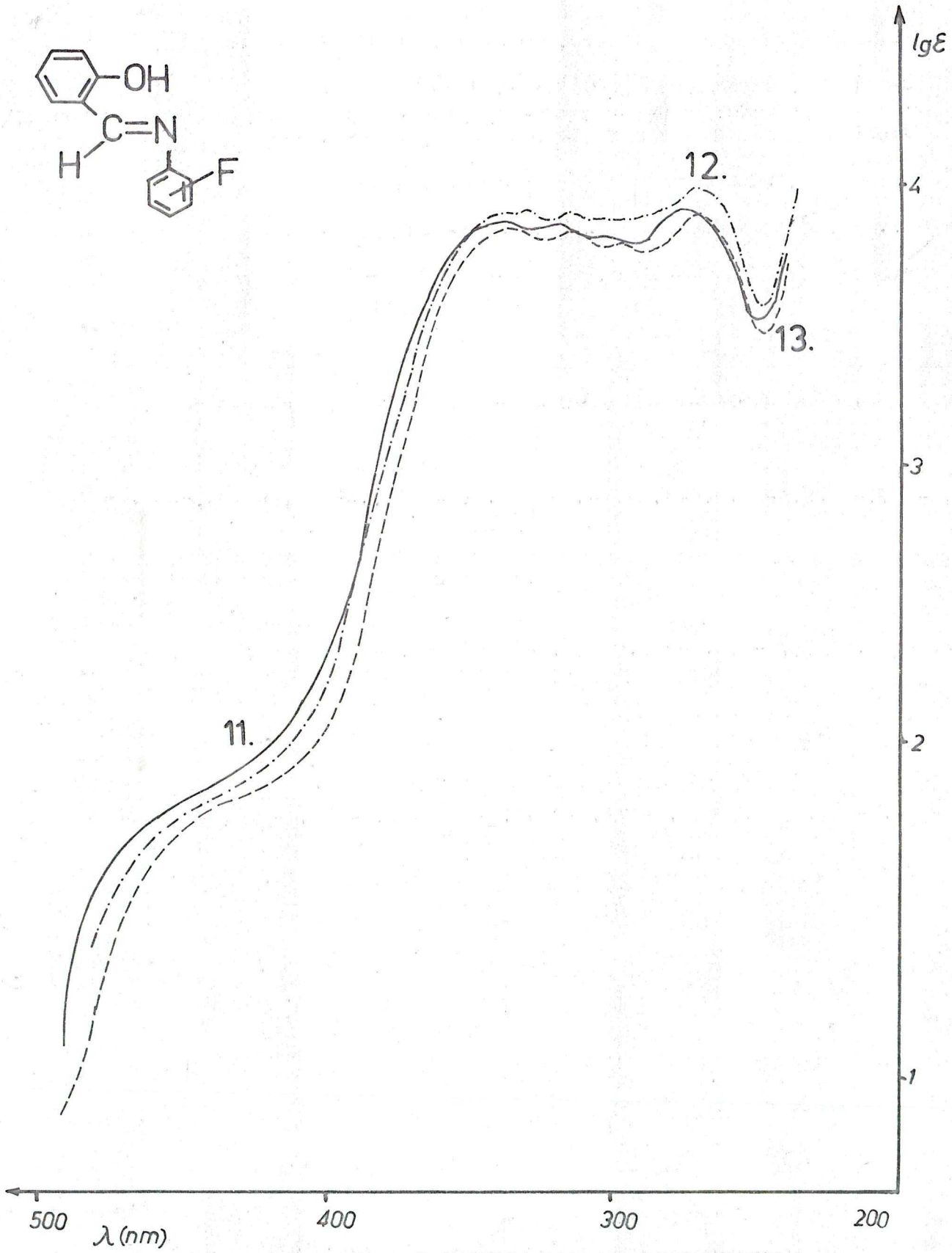


4. ábra: Az anilingyürün szubsztituált OCH_3-származékok ultraibolya szinképe

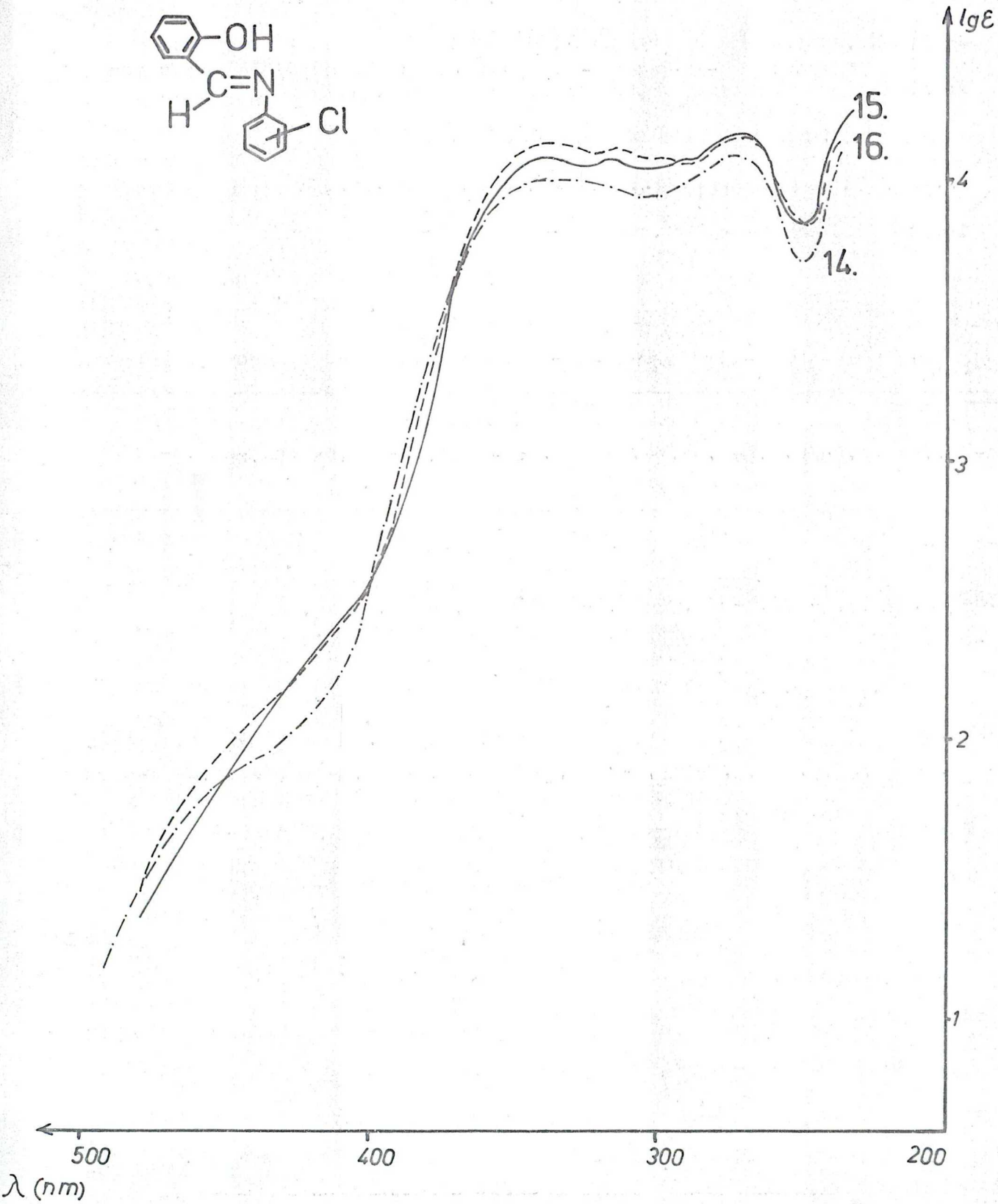
Jósef Attila Tudományegyetem Könyvtár SZEGED



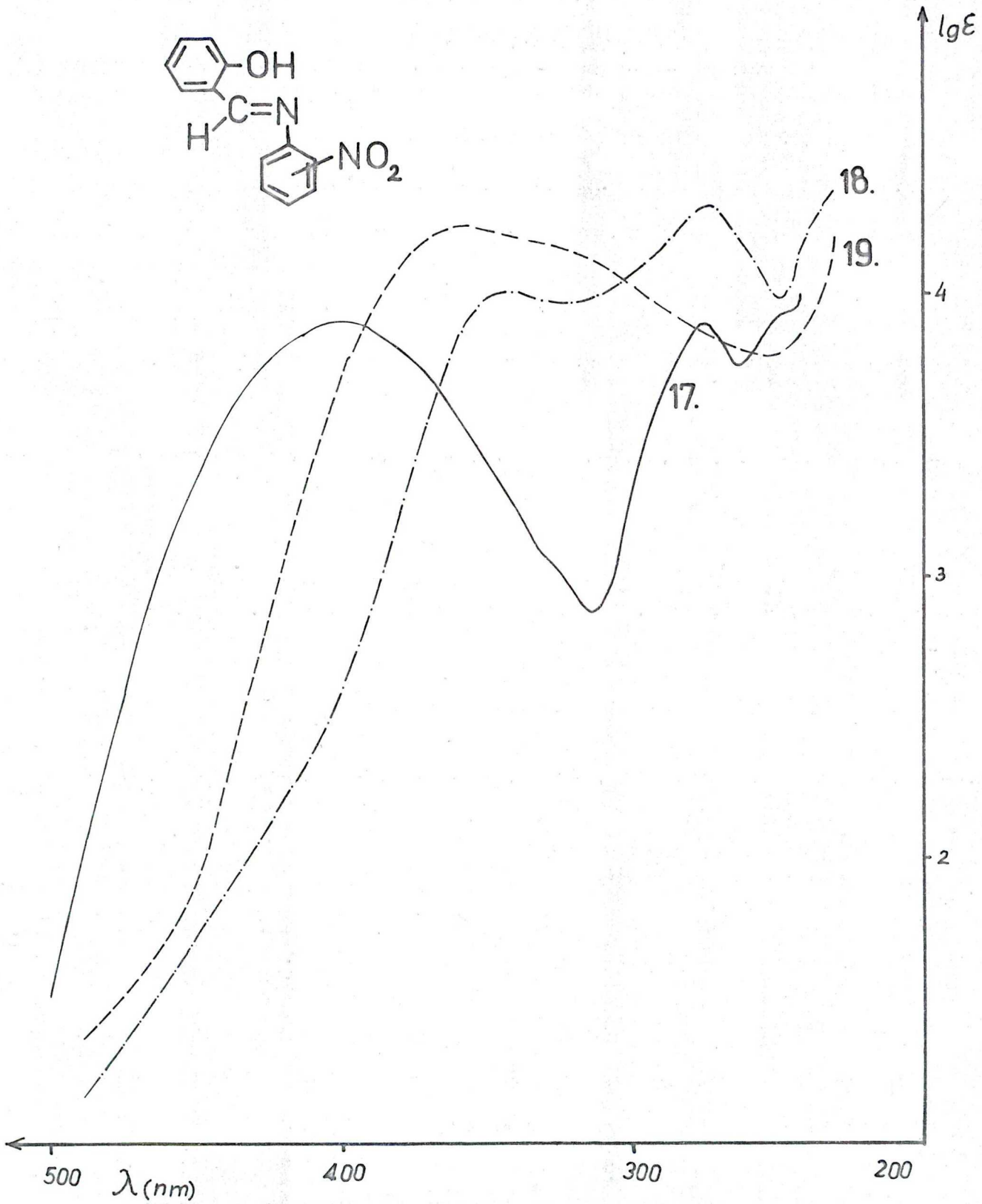
5. ábra: Az anilingyürün szubsztituált CH_3-származékok ultraibolya szinképe



6. ábra: Az anilingyürün szubsztituált F-származékok ultraibolya szinképe



7. ábra: Az anilingyürün szubsztituált Cl-származékok ultraibolya szinképe



8. ábra: Az anilingyürün szubsztituált NO_2-származékok ultraibolya szinképe

A szubsztituenshatás tanulmányozásához elsősorban a metanolos oldatok szinképeit vettük figyelembe. A 3-8. ábra az orto-, meta- és para-származékok elnyelési szinképeit szemlélteti.

A 445 nm körüli sávok hullámhossza a szubsztituenstől függően változik. A ~340 nm-es sáv kismértékben szintén eltolódik a különböző vegyületeknél, míg a ~270 nm-es sáv gyakorlatilag változatlan hullámszámnál jelenik meg.

A szalicilidén-anilinek metanolban és benzolban mért szinkép-adatait a II. táblázatban foglaltam össze.

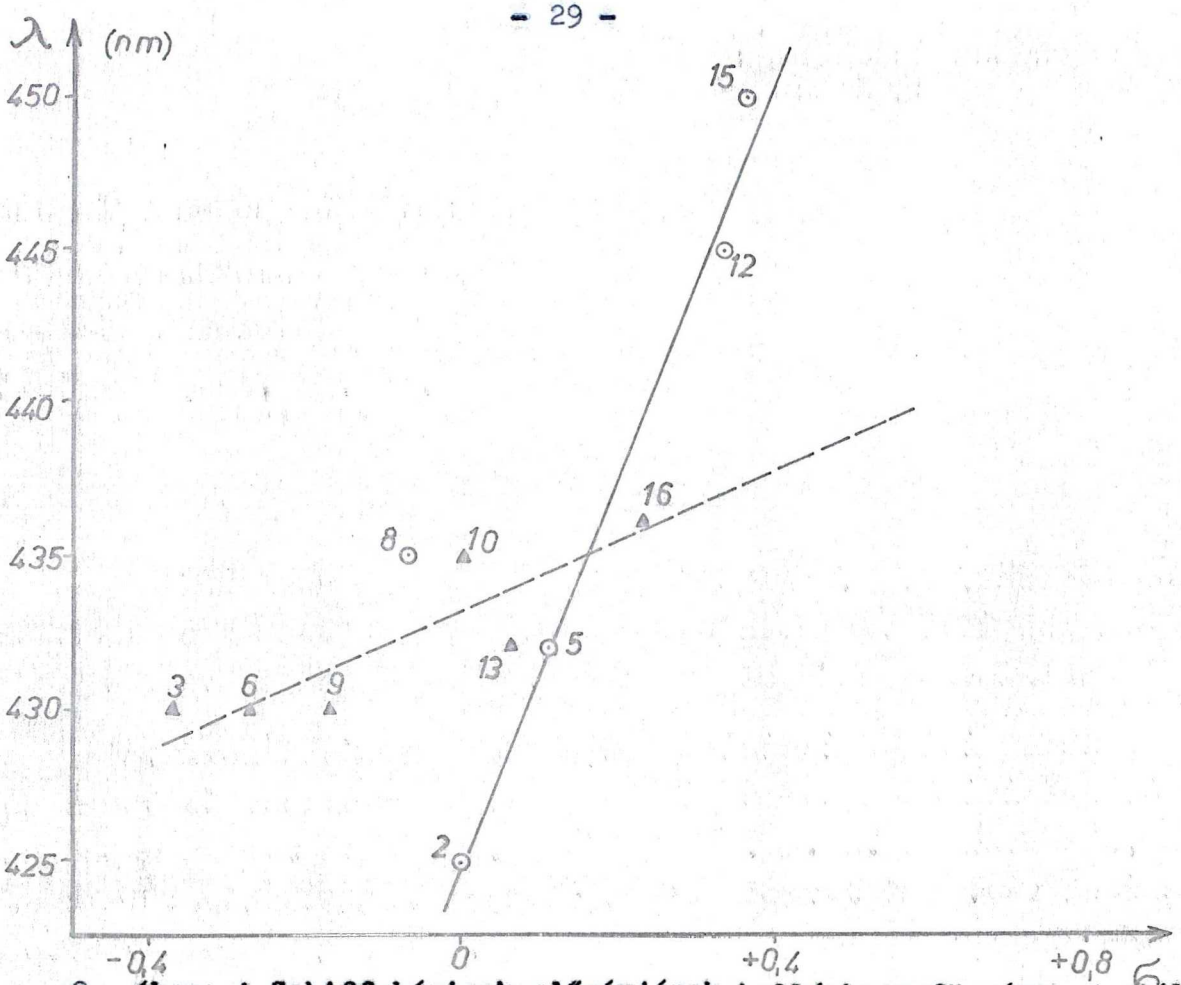
A szalicilidén-anilin származékoknál fellépő keto-enol tautomer egyensúly bizonyitásában és az egyensúlyi állandó értékének meghatározásában [18] jelentős szerepe van az emlitett elősávnak.

Fontos a szubsztituensek elősávra gyakorolt hatásának ismerete. Az elősáv hullámhossza és a szubsztituens elektronvonzó sajátsága között összefüggés mutatható ki. Nagyobb Hammet δ [55, 56] értékekkel rendelkező szubsztituensek esetén az elősáv a nagyobb hullámhosszak felé tolódik el. A változás a meta helyzetü szubsztituenseknél jelentősebb, mint a para helyzetüeknél /9. ábra/.

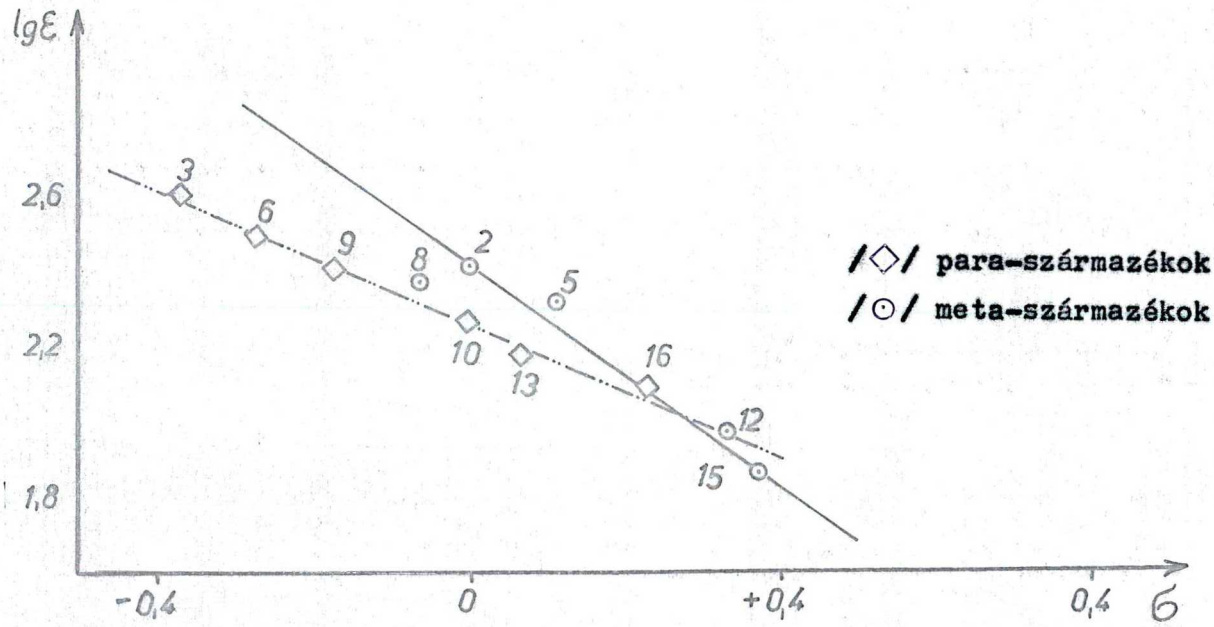
A δ értékek és a ~445 nm-es sáv intenzitása közötti összefüggés a 10. ábrán látható. A para- és meta-származékoknál egyaránt megfigyelhető, hogy a szubsztituens elektronküldő /+T/ hatásának csökkenése a sáv extinkciójának csökkenését eredményezi, a $\lg \varepsilon$ érték δ függvényében lineárisan változik.

II. táblázat: A szalicilaldehid és anilin-származékok Schiff-bázisainak ultraibolya szinkép-adatai

No.	metanolban /nm és lg ε /				benzolban /nm és lg ε /	
1.	442 /3,28/	347 /4,08/	269 /4,00/	230	357 /4,03/	270 /3,99/
2.	425 /2,50/	338 /3,98/	267 /3,98/	225	342 /4,07/	268 /4,05/
3.	430 /2,60/	348 /4,20/	270 /3,91/	230 /4,20/	350 /4,14/	268 /3,93/
4.	440 /3,12/	344 /4,04/	273 /3,97/	229 /4,18/	347 /4,07/	274 /4,05/
5.	432 /2,31/	337 /4,02/	268 /4,04/	216	343 /3,97/	270 /3,99/
6.	430 /2,48/	347 /4,21/	274 /3,95/	224 /4,19/	351 /4,09/	274 /3,89/
7.	434 /2,50/	338 /4,03/	268 /4,08/	220	362 /4,00/	270 /4,06/
8.	430 /2,45/	335 /4,04/	270 /4,06/	225	342 /4,00/	270 /3,98/
9.	430 /2,40/	340 /4,33/	269 /4,32/	228 /4,62/	345 /4,06/	269 /4,00/
10.	435 /2,26/	340 /4,00/	269 /4,11/	224 /4,47/	342 /3,76/	276 /3,86/
11.	440 /2,02/	340 /4,05/	271 /4,10/	228	343 /3,96/	268 /4,04/
12.	445 /1,96/	337 /4,09/	271 /4,17/	225	344 /3,96/	265
13.	432 /2,16/	337 /4,05/	272 /4,05/	220	342 /4,04/	270 /4,04/
14.	450 /1,85/	340 /4,00/	273 /4,08/	228	347 /4,01/	272 /4,08/
15.	450 /1,85/	340 /4,08/	270 /4,16/	230	343 /4,03/	270 /4,11/
16.	436 /2,04/	342 /4,38/	272 /4,40/	230 /4,64/	345 /4,07/	271 /4,06/
17.	402 /3,89/	376 /3,90/	250	230	390 /3,87/	267 /3,09/
18.		346 /4,02/	276 /4,31/	220	345 /3,97/	276 /4,00/
19.		358 /4,30/	320	220	350 /4,17/	



9. ábra: A Schiff-bázisok elősávjának hullámhosszfüggése σ -tól metanolos oldatban
/▲/ para-származékok, /⊙/ meta-származékok

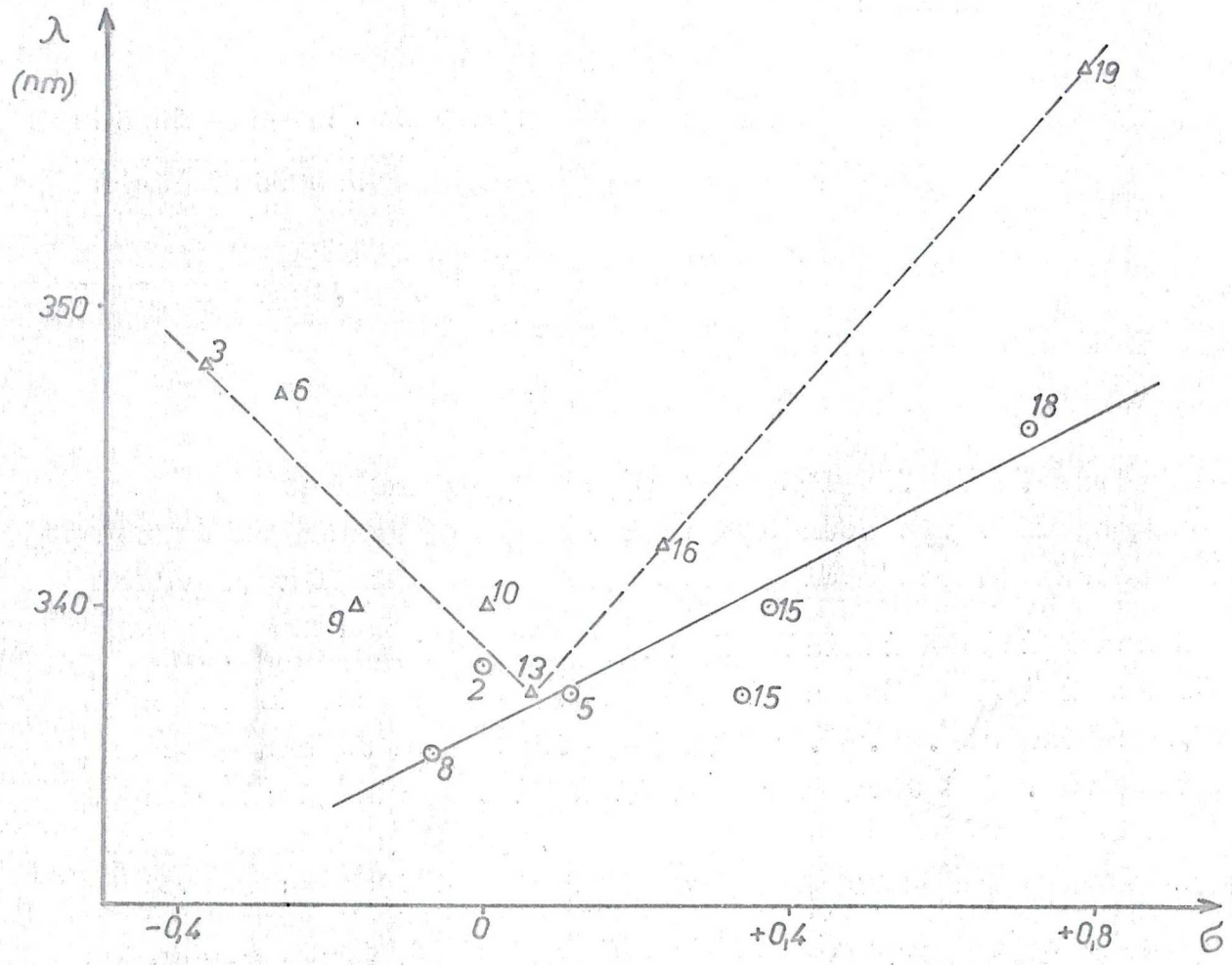


10. ábra: A Schiff-bázisok elősávja lg ε értéke és a σ közötti összefüggés

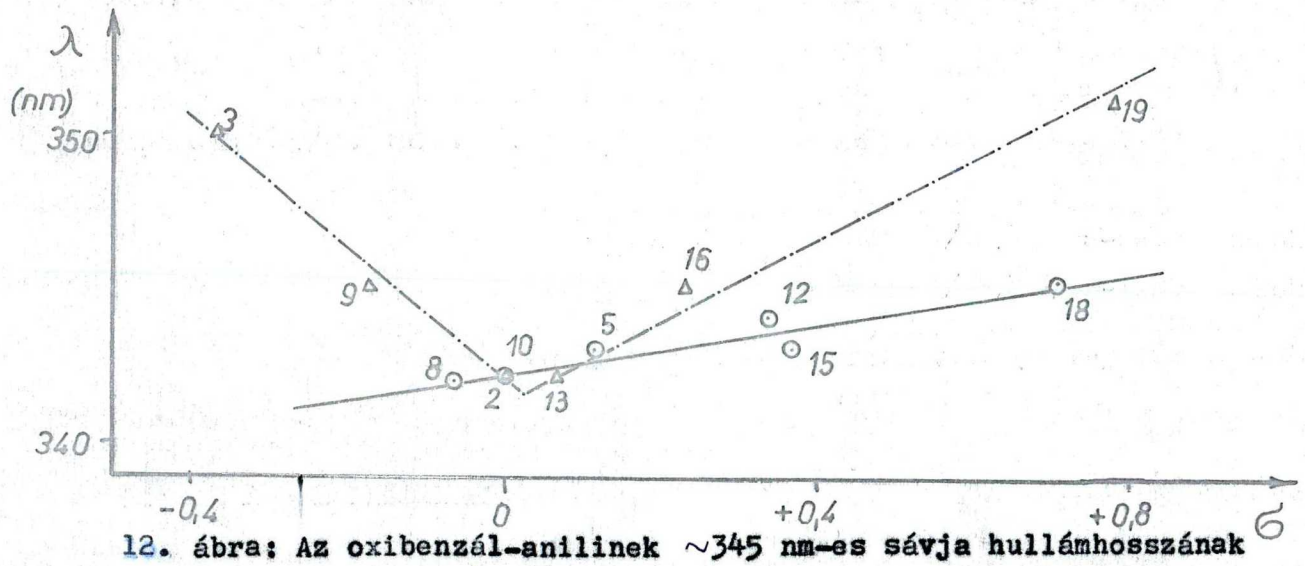
A hasonló szerkezetü benzál-anilin és származékai térszerkezetének vizsgálatánál az ultraibolya szinkép-adatok közül a ~ 34o nm-es sávot veszik alapul. Minkin és munkatársai [47] a 34o nm-es sáv hullámhossza és a δ közötti lineáris összefüggést a molekula nem planáris szerkezetével értelmezik. Houlden [37] Gauss-analizissel a sáv helyzetét pontosabban meghatározta, és éppen a lineáris kapcsolat hiányával, a görbe nulla δ érték körüli törésével támasztja alá nézetét, mely szerint a molekula egy sikban fekszik.

Méréseink alapján a meta helyzetü szubsztituensek δ értéke és a maximumhoz tartozó hullámhossz között egyenes arányosság található, míg a para szubsztituenseknél az egyenes megtörik /11, 12. ábra/. A leirt változás metanolos és benzolos oldat esetén teljesen hasonló.

Jelentősége van a ~ 34o nm-es sáv intenzitásának is, értékéből az anilin-gyürü elfordulási szögére próbálnak következtetni [5o, 51]. A II. táblázatban látható, hogy metanolban a moláris extinkciós koefficiens nagyobb, mint benzolban.



11. ábra: Az oxibenzál-anilinek ~345 nm-es sávja hullámhosszának függése σ -tól metanolos oldatban
/△/ para-származékok, /⊙/ meta-származékok



12. ábra: Az oxibenzál-anilinek ~345 nm-es sávja hullámhosszának függése σ -tól benzolos oldatban
/△/ para-származékok, /⊙/ meta-származékok

Infravörös szinkép

A vizsgált vegyületek infravörös szinképe sávokban igen gazdag. Példaként a szalicilidén-anilin és a szalicilidén-o-Cl--anilin szinképét mutatom be /13, 14. ábra/.

Látható, hogy a sávok élesek, viszonylag jól elkülöníthetők. A legintenzivebb sávok ~ 162o cm^{-1}, ~ 15oo cm^{-1}, ~ 127o cm^{-1} és ~ 75o cm^{-1} környékén jelennek meg.

A vizsgált vegyületek 7oo cm^{-1} - 2ooo cm^{-1} tartományban mért jellemző frekvenciáit a III. táblázatban tüntettem fel.

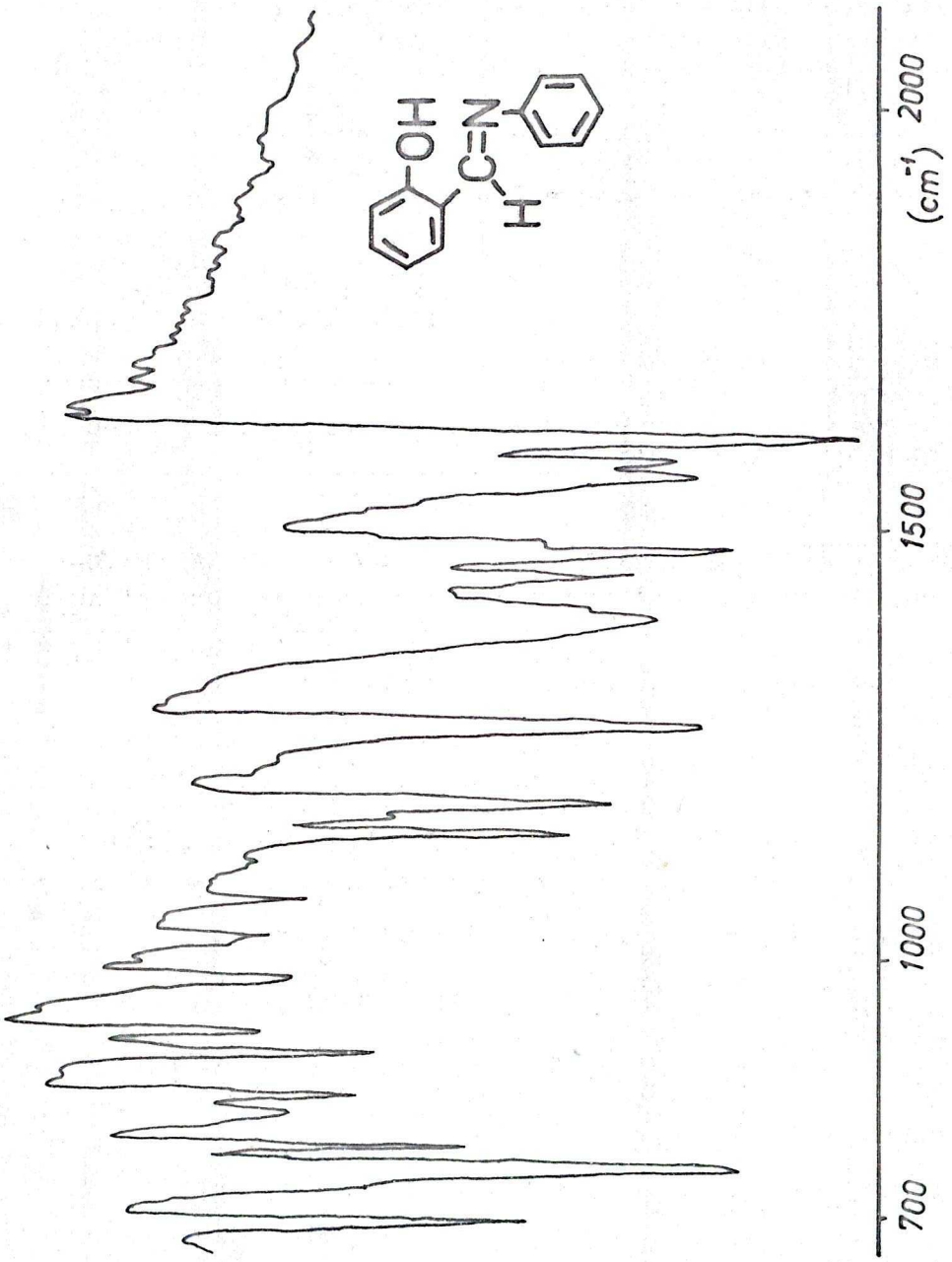
Az azometin-csoport egyik legjellemzőbb frekvenciája az 162o cm^{-1}-nél jelentkező vegyértékrezgés, $\nu_{C=N}$. A rezgés hullámszáma a szubsztituens elektronvonzó vagy elektronküldő hatásának megfelelően eltolódik. A karakterisztikus frekvencia és a σ között talált összefüggést a 15. ábra szemlélteti, a para-nitro és para-hidroxil-származék kivételével a pontok egy egyenesre esnek. A 15. ábrán az anilin-származékok pK értékeit is feltüntettem σ függvényében; a két görbe hasonló lefutású. Percy és Thornton [57, 58] ^{15}N-jelöléssel megállapitotta, hogy az 163o cm^{-1} - 157o cm^{-1} tartományban megjelenő három sáv közül a legnagyobb frekvenciájú sávon kivül a legkisebb intenzitású sáv is a $\nu_{C=N}$ vegyértékrezgéshez tartozik, a két sáv csatolt.

A szalicilidén-anilinek szerkezetének tanulmányozásához fontos információt nyujt a ν_{C-O} rezgés, melynek hullámszáma 127o cm^{-1} - 128o cm^{-1} között változik. A rezgés frekvenciáját a szubsztituensek befolyásolják; elektronküldő csoport növeli a sáv hullámszámát. A változás a 16. ábrán látható.

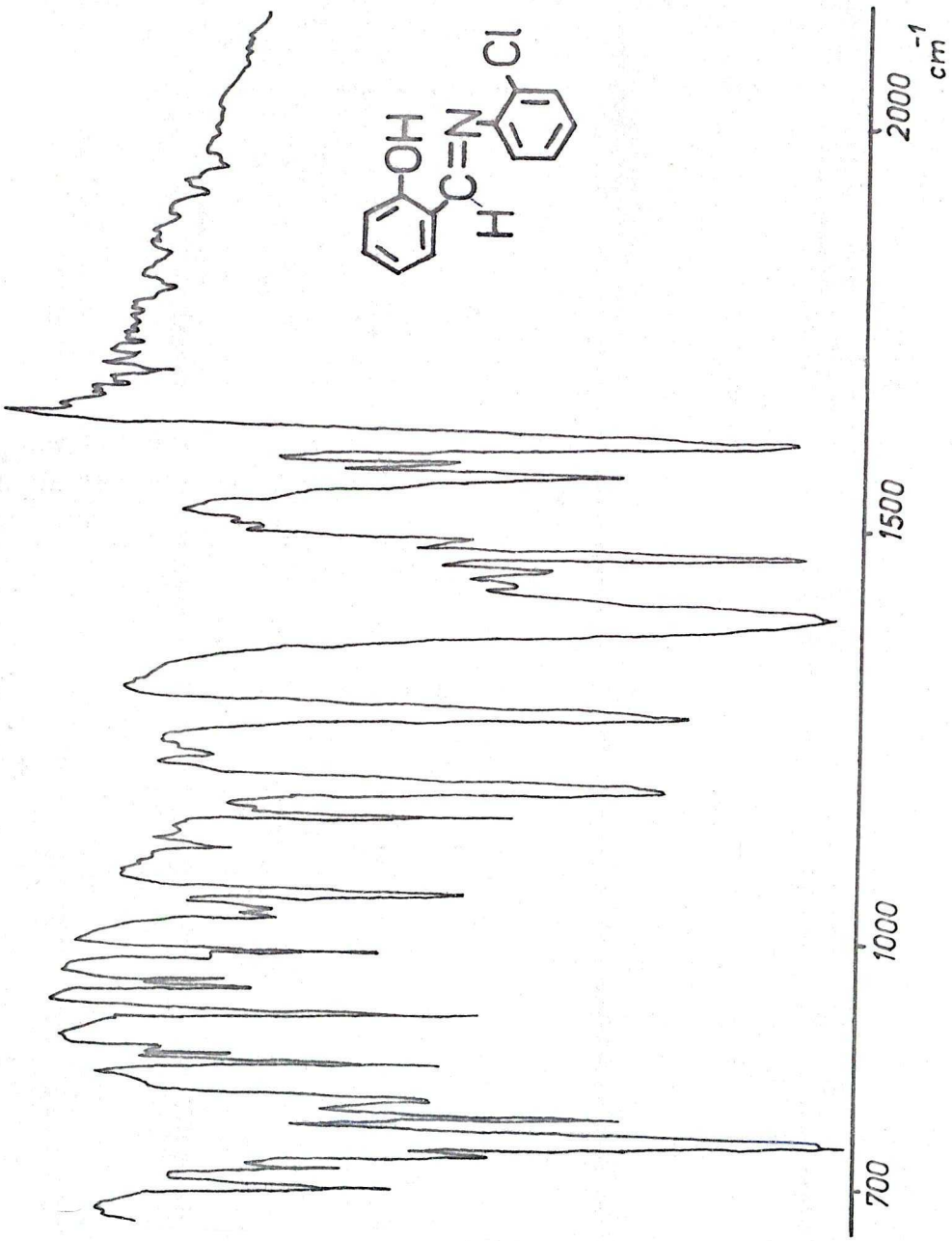
A sáv a szubsztituens helyzetétől is függ, a ν_{C-O} frekvencia változásában a para < orto < meta tendencia figyelhető meg.

Az ~1180 cm^{-1}-es közepes vagy nagy intenzitású sáv a ν_{Ar-N} vegyértékrezgéshez rendelhető [17]. A sáv hullámszáma és a szubsztituens elektronküldő jellege között ugyancsak lineáris összefüggés található /17. ábra/.

Az 1600 cm^{-1} - 2000 cm^{-1} tartományban intenziv, éles sáv nem figyelhető meg, csupán néhány vegyületnél tapasztalható egy kis intenzitású csúcs 1690 cm^{-1} közelében /III. táblázat/.



13. ábra: Az oxibenzál-anilin infravörös szinképe



14. ábra: A 2-OH-benzál-2-Cl-anilin infravörös szinképe

SZEGED

III/a. táblázat: A szalicilidén-anilinek infravörös szinképe

No.	ν^{*} / cm^{-1} /					
	1.	2.	3.	4.	5.	6.
γ=CH	720 gy	-	-	722 gy	746 e	733 e
	736 e	749 e	747 e	750 e	757 e	742 e
	758 e	764 gy	-	-	-	750 k
	800 gy	800 gy	796 gy	788 k	791 k	780 k
	-	838 gy	833 e	845 k	829 k	817 e
	850 k	843 gy	-	864 gy	863 k	832 e
	899 k	898 gy	904 k	900 k	895 gy	906 k
	-	-	-	931 k	-	-
	-	952 k	-	967 k	924 gy	978 k
	1023 k	991 k	-	1018 e	1045 e	1026 e
	1034 gy	-	-	1044 k	-	-
β=CH	1114 k	-	1107 k	1113 e	-	1108 k
	1138 e	1142 k	1149 k	1146 e	1137 e	1146 k
	1157 k	1160 k	-	1166 gy	1154 k	-
ν_{Ar-N}	1170 k	-	1184 k	1186 k	-	1185 e
	1122 e	-	1210 k	-	1217 k	1245 e
	1241 e	1234 k	1256 k	1247 e	1257 k	1276 e
ν_{C-O}	1274 e	1285 k	1287 k	1280 e	1283 e	1294 k
	1304 e	-	-	-	-	-
δ_{CH}	1367 k	-	1366 gy	-	1368 gy	1359 gy
	1413 k	1410 gy	-	1400 gy	1413 gy	1415 gy
	-	-	-	-	1430 gy	-
$\nu_{C=C}$	1460 e	1454 e	1455 k	1453 k	1458 k	1456 k
	1483 e	-	-	1480 e	1479 e	1487 e
	1522 e	-	1504 e	-	-	1506 e
$\nu_{C=N}$	1586 e	1587 e	1569 gy	1566 e	1568 e	1565 k
$\nu_{C=C}$	1608 gy	-	-	1581 e	-	1596 k
$\nu_{C=N}$	1625 e	1612 e	1613 e	1611 e	1596 e	1616 e

e: erős, k: közepes, gy: gyenge intenzitást jelöl

III/b. táblázat: A szalicilidén-anilinek infravörös szinképe

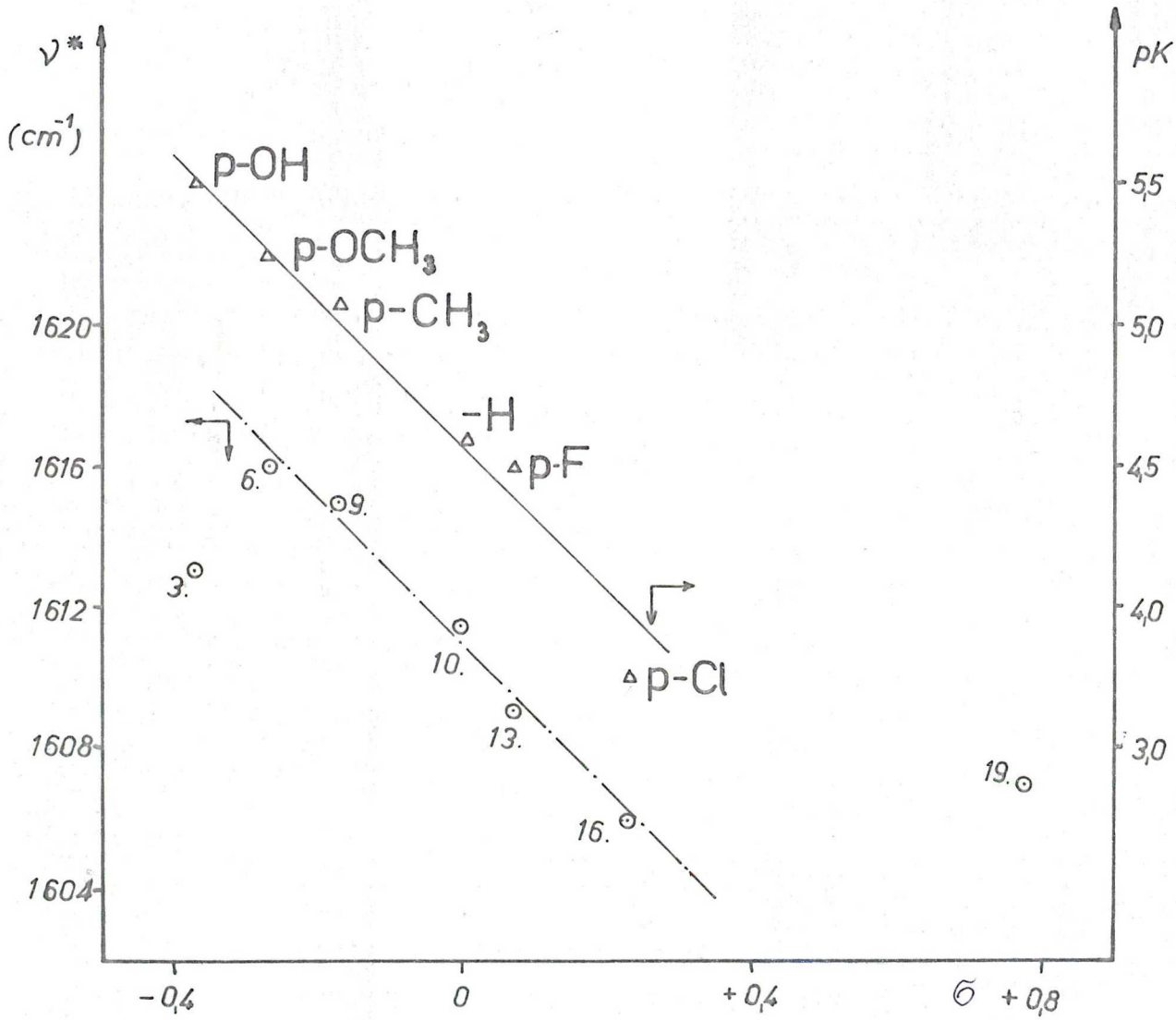
No.	ν^{*} / cm^{-1} /						
	7.	8.	9.	1o.	11.	12.	13.
γ=CH	71o k	-	725 k	-	711 gy	-	742 e
	748 e	749 e	744 e	75o e	748 e	752 e	762 k
	-	-	756 e	775 e	-	768 k	787 e
	795 k	794 e	8o9 e	82o k	8o1 e	796 e	8o7 k
	83o k	831 k	843 k	839 k	831 k	821 k	833 e
	847 k	867 k	-	891 k	854 gy	867 e	-
	9o3 e	9o1 gy	9o4 e	913 k	9o4 k	9oo gy	9o4 k
	931 gy	939 k	-	-	-	948 e	932 gy
	976 k	977 gy	973 gy	978 k	-	972 k	972 k
	1o22 gy	1o17 gy	1o27 k	1o26 k	1o3o gy	1o4o k	1o28 k
	1o38 gy	-	-	1o71 e	-	-	-
β=CH	111o e	1114 k	1113 k	-	11o1 k	-	1o97 k
	1147 e	1146 e	1142 k	1145 e	1144 gy	1125 e	1145 e
	-	-	1153 e	1156 k	1149 gy	1148 k	-
ν_{Ar-N}	1175 e	-	1177 e	1181 e	1175 k	-	1179 e
	12o6 k	12o4 k	12o7 gy	-	-	-	-
ν_{Ar-F}	-	-	-	-	1225 e	1216 e	1227 e
	-	-	1227 gy	-	-	1255 gy	-
ν_{C-O}	1275 e	1274 e	1279 e	1275 e	128o e	128o e	1269 e
	-	-	13o3 k	-	-	-	1294 k
δ_{CH}	1372 gy	1365 gy	1364 k	-	-	-	-
	1416 gy	1415 gy	1413 k	1399 e	14o5 gy	141o gy	-
	1437 e	-	-	-	-	-	-
$\nu_{C=C}$	1453 k	1451 k	1452 k	1451 e	1453 k	1458 k	1454 e
	148o e	1477 k	1492 e	149o e	1486 e	-	1489 e
	1495 gy	1484 gy	15o5 e	-	-	-	15o1 e
$\nu_{C=N}$	1564 e	1565 e	1562 e	1567 e	157o e	-	1565 k
$\nu_{C=C}$	1588 k	159o k	159o k	1584 e	1592 k	1586 e	1587 e
$\nu_{C=N}$	1611 e	1611 e	1612 e	1611 e	1616 e	1619 k	16o9 e

e: erős, k: közepes, gy: gyenge intenzitást jelöl

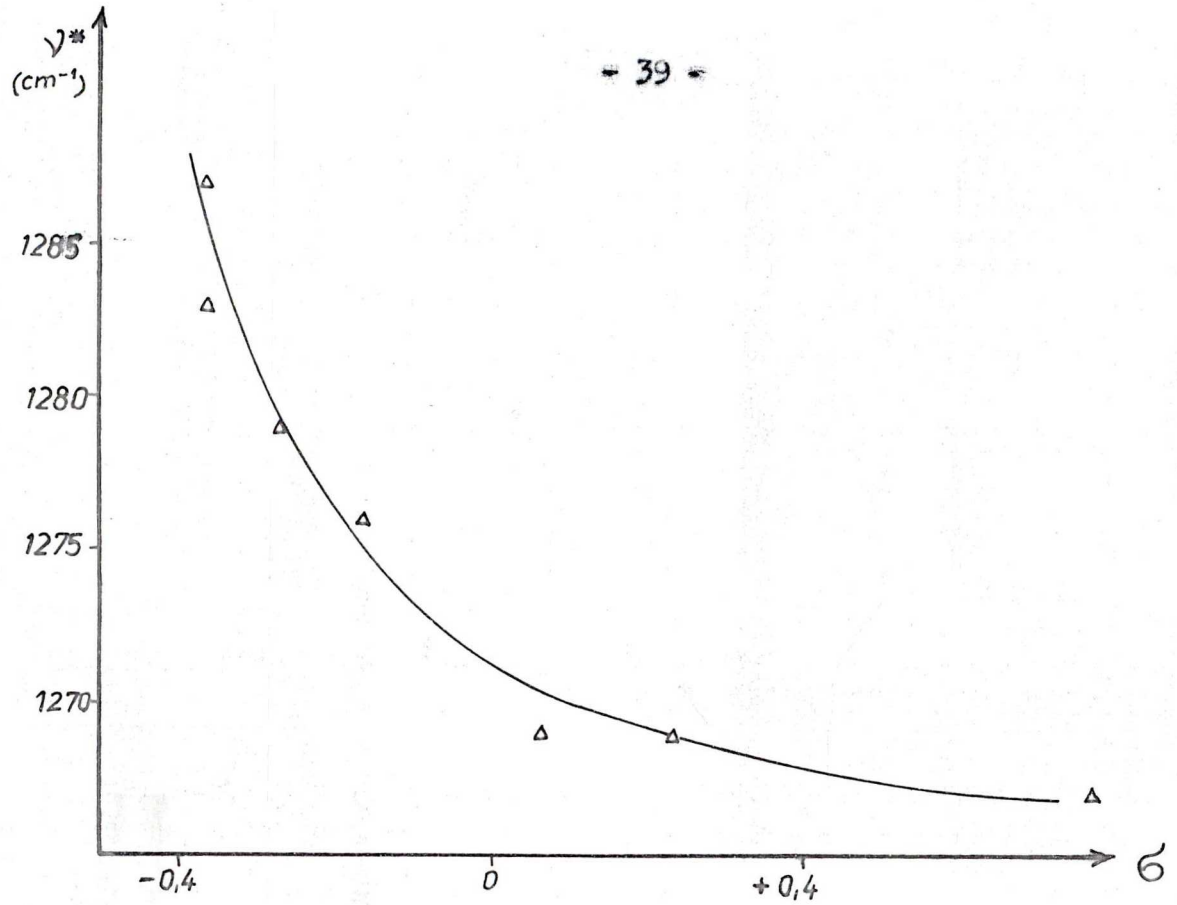
III/c. táblázat: A szalicilidén-anilinek infravörös szinképe

No.	ν^{a} / cm^{-1} /					
	14.	15.	16.	17.	18.	19.
$\gamma_{=CH}$	733 k	701 k	-	736 e	743 e	748 k
	750 e	748 e	753 e	-	777 k	760 e
	779 e	770 e	773 k	771 gy	794 k	772 k
	799 k	783 k	810 k	-	818 k	806 k
	842 e	841 gy	833 e	-	848 gy	826 k
	853 k	874 e	903 k	867 gy	890 k	847 e
	904 e	911 e	922 gy	-	922 k	903 k
	935 k 943 k	932 gy	957 k	-	-	963 gy
	980 k	972 k	1004 k	-	-	974 gy
	1028 k 1036 k	1029 gy	1027 gy	-	1030 gy	1026 gy
	-	-	-	-	1074 k	-
ν_{Ar-Cl}	1052 e	1074 k	1087 e	-	-	-
$\beta_{=CH}$	1108 k	1090 gy	1115 gy	1098 k	-	1104 k
	1147 e	1146 k	1145 k	-	1146 k	1146 k
	-	-	1170 k	-	-	-
ν_{Ar-N}	1183 e	1182 e	1179 e	1167 k	1184 k	1172 k
	-	1225 gy	1226 gy	-	1220 k	-
	1223 gy	1237 gy	1237 gy	1240 e	1236 gy	-
ν_{C-O}	1275 e	1276 e	1269 e	1278 k	1276 k	1267 k
	-	-	1296 gy	-	1301 gy	-
$\nu_{s}NO_2$	-	-	-	1341 e	1347 e	1337 e
δ_{CH}	-	1370 k	-	-	-	1370 gy
	1395 e	1400 gy	1398 e	-	-	-
	1430 gy	-	-	1427 k	-	1452 k
$\nu_{C=C}$	1451 e	1454 e	1454 e	1464 gy	1451 k	1479 k
	1471 e	1461 k	1482 e	-	1488 k	1504 e
	1488 k	1493 k	-	-	1516 e	1561 e
$\nu_{C=N}$	1567 e	1566 e	1563 k	1564 e	1566 k	1579 k
$\nu_{C=C}$	1580 k	1583 k	1580 k	1588 k	1591 k	1594 k
$\nu_{C=N}$	1609 e	1614 e	1606 e	1623 e	1612 k	1607 k

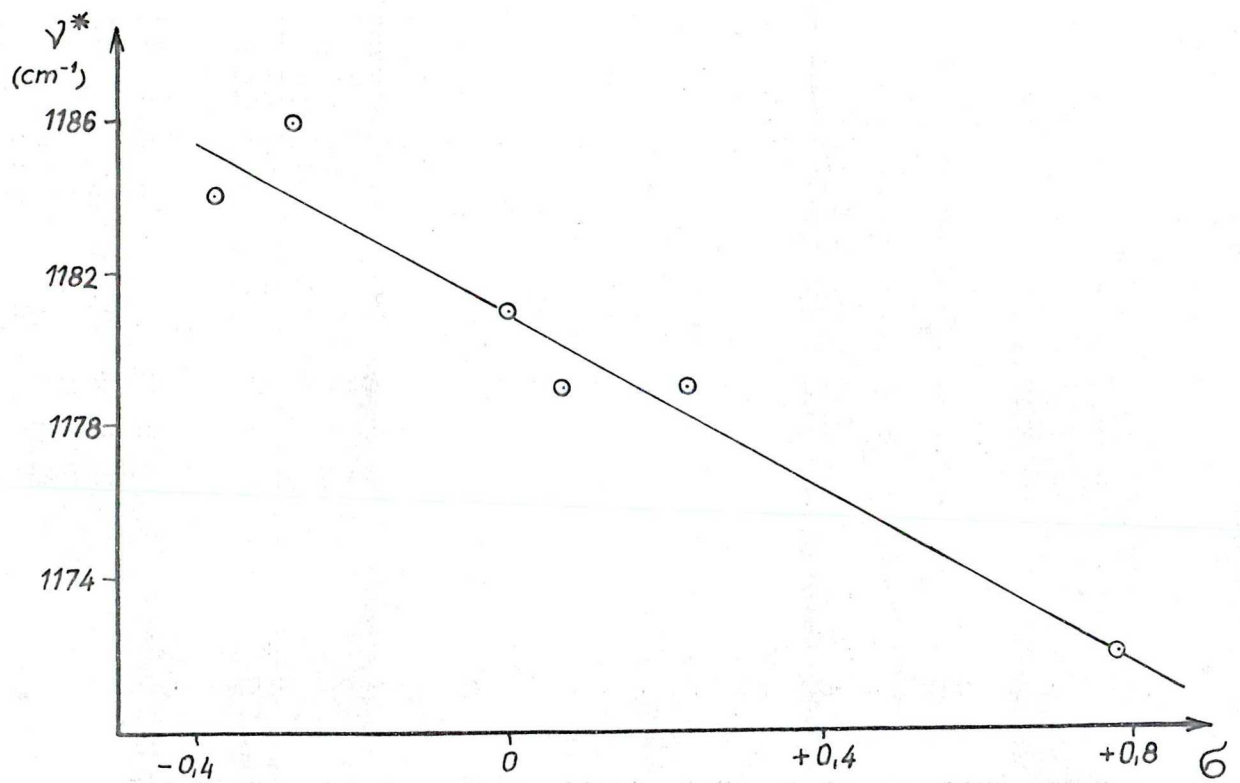
e: erős, k: közepes, gy: gyenge intenzitást jelöl



15. ábra: A $\nu_{C=N}$ hullámszáma, az anilin-származékok pK értéke és a σ közötti összefüggés



16. ábra: A ν_{C-O} hullámszáma és a σ közötti összefüggés



17. ábra: A ν_{Ar-N} hullámszáma és a σ közötti összefüggés

Magmágneses rezonancia szinkép

A vizsgált vegyületek NMR szinképében a különböző protonoknak megfelelő jelek jól elkülönithetők és azonosithatók. A 18. ábrán egy tipikus felvételt mutatok be, a szalicilidén--p-toluidin széntetrakloridban felvett szinképét.

A metil-, az azometin- és a hidroxilcsoport protonjainak jele éles, szingulett jel, az aromás gyürük protonjai számos, nehezen értékelhető csúcsot adnak.

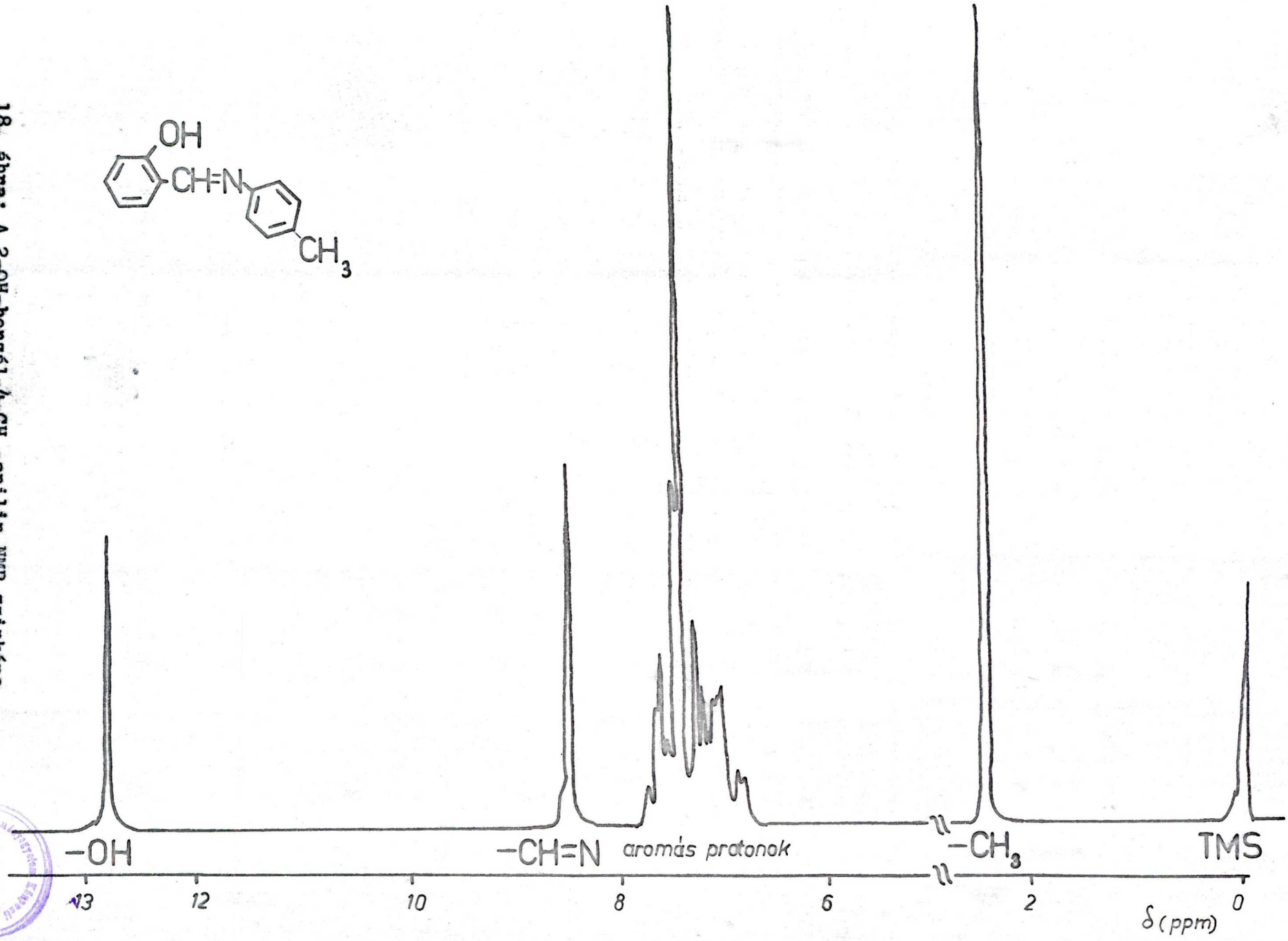
A para-metoxi-származék szinképében az integrálgörbéket is feltüntettem /19. ábra/. Segitségével a jelek intenzitásaránya kiszámitható; a 2-OH-benzál-4-OCH_3-anilinnél kapott értékeket a IV. táblázatban mutatom be.

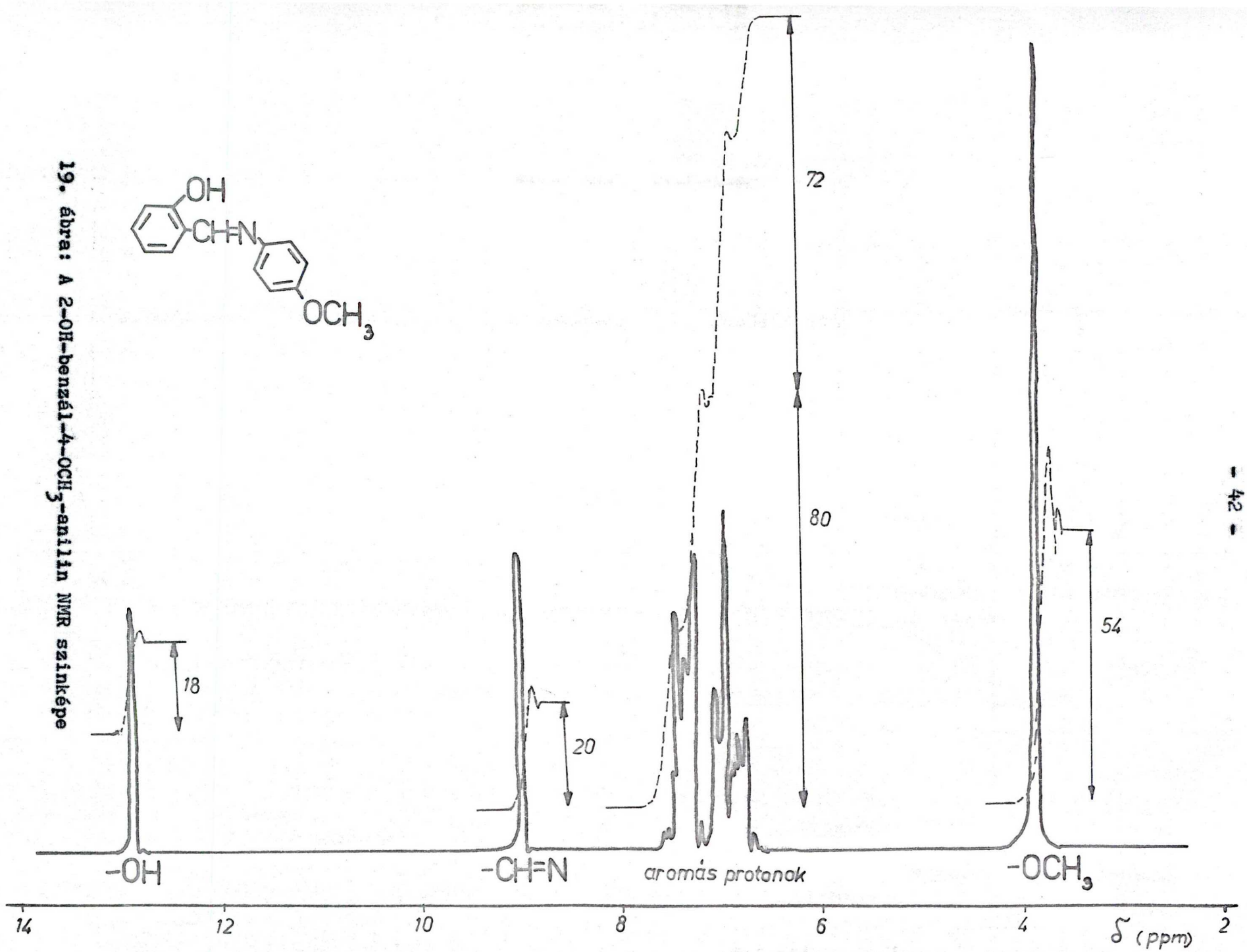
IV. táblázat: A p-OCH_3-szalicilidén-anilin protonjeleinek intenzitás-aránya

	$-OCH_3$	aromás protonok	-CH=N	-OH
csúcs alatti terület	54 egység	152 egység	2o egység	18 egység
protonok aránya	3	8,4	1,1	1

A vizsgált vegyületek kémiai eltolódásértékeit /δ, ppm/ az V. táblázatban foglaltam össze.

18. ábra: A 2-OH-benzál-4-CH_3-anilin NMR szinképe





19. ábra: A 2-OH-benzál-4-OCH_3-anilin NMR szinképe

V. táblázat: Szalicilidén-anilinek NMR szinkép-adatai

/δ, ppm/

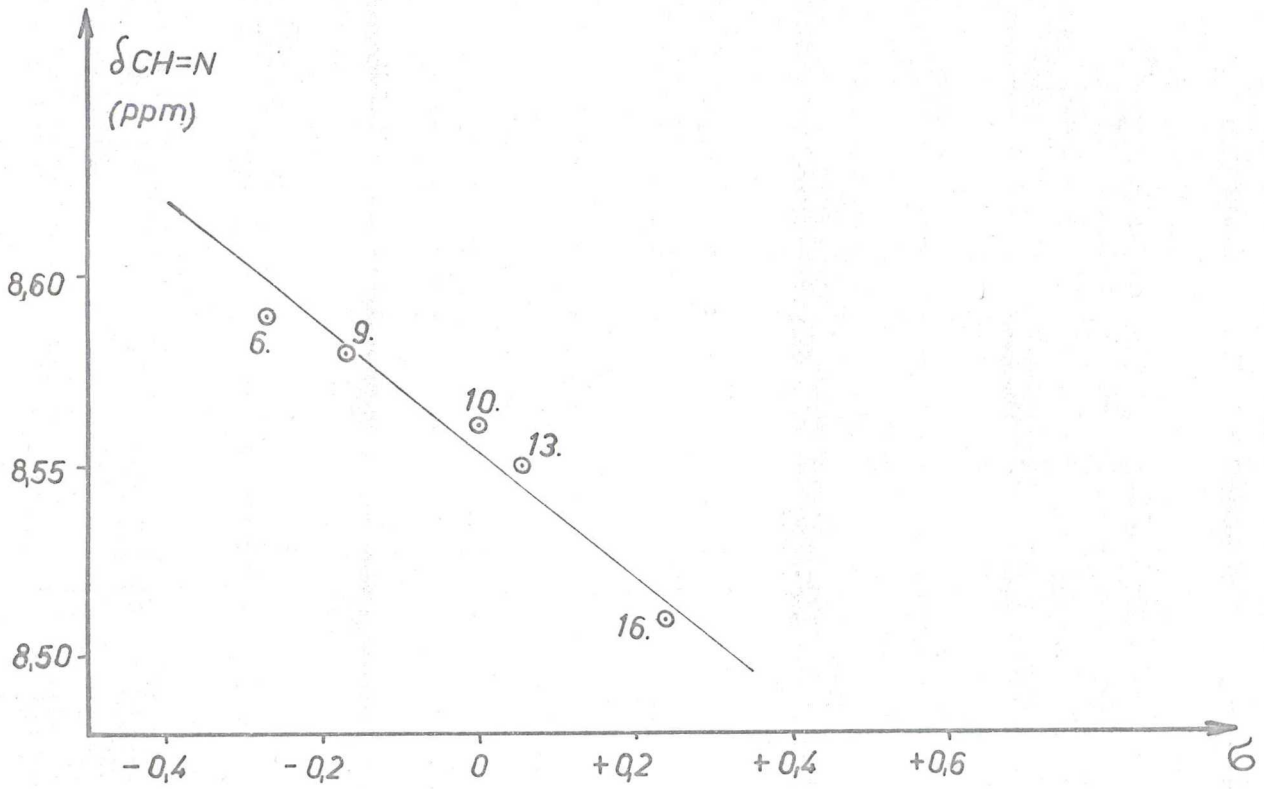
No.	δ-CH_3	δ-OCH_3	δ-CH=N	δ-OH	aromás protonok
1.			8,89 *		6,72 - 7,59 *
2.			8.68 *		6,7o - 7,48 *
3.			8,71 *		6,8o - 7,53 *
4.		3,83	8,66	13,23	6,7o - 7,45
5.		3,79	8,58	12,76	6,73 - 7,45
6.		3,81	8,59	12,89	6,8o - 7,35
7.	2,4o		8,54	13,oo	6,68 - 7,5o
8.	2,38		8,59	12,84	6,7o - 7,49
9.	2,35		8,58	12,87	6,74 - 7,51
1o.			8,56	12,79	6,76 - 7,55
11.			8,69	12,54	6,78 - 7,55
12.			8,59	12,67	6,79 - 7,58
13.			8,55	12,64	6,77 - 7,49
14.			8,54	12,64	6,69 - 7,53
15.			8,51	12,46	6,73 - 7,51
16.			8,51	12,51	6,73 - 7,5o
17.			8,63	12,17	6,58 - 8,25
18.			8,68	12,23	6,93 - 8,15
19.			8,68	12,58	6,89 - 8,41

* az oldószer CD_3OD

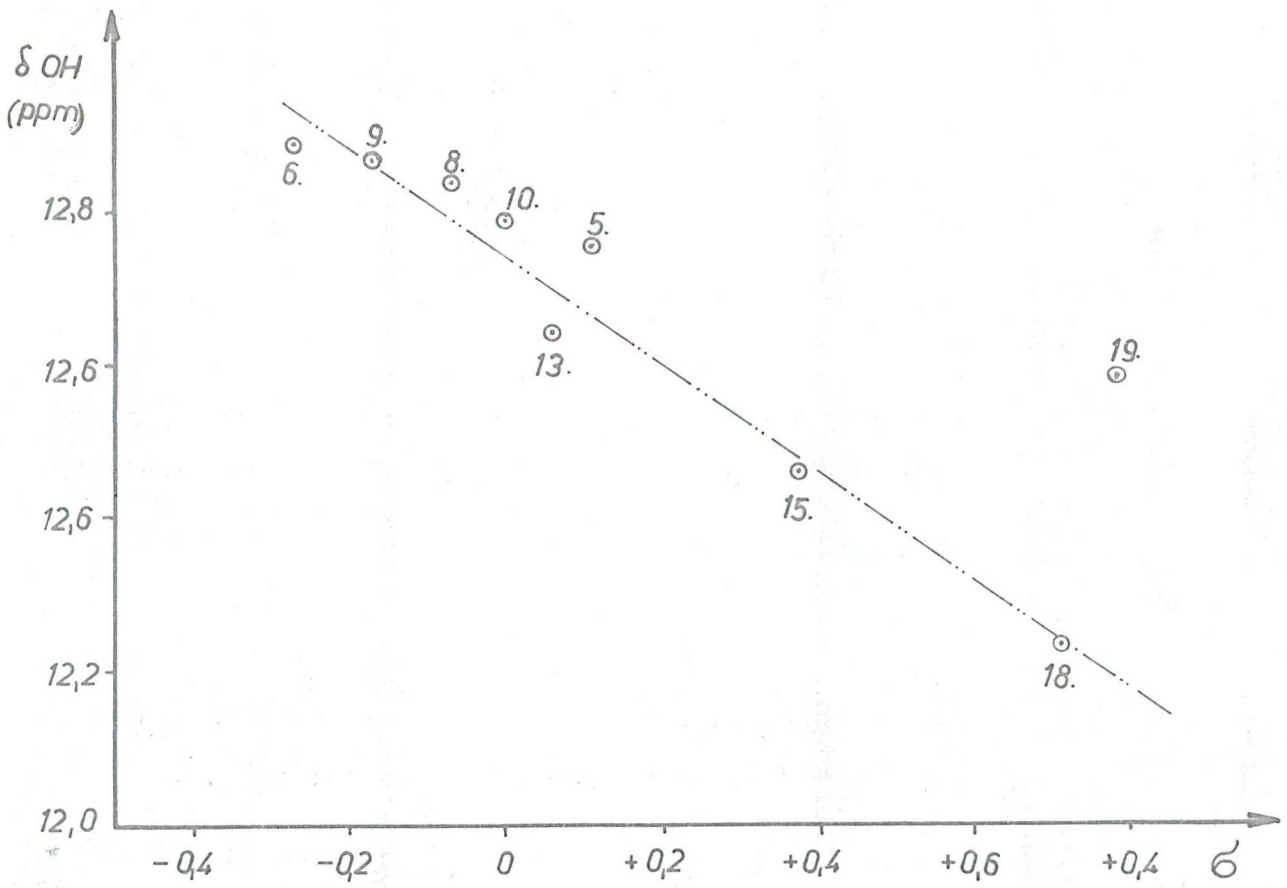
Látható, hogy a metil- és metoxi-protonok jele 2,35-2,4o ppm illetve 3,79-3,87 ppm között jelenik meg. Az aromás protonok kémiai eltolódása a nitro-származékok kivételével a 6,7o-7,55 ppm tartományba esik, a sávrendszerek helyzete és szélessége szinte teljesen megegyezik. A nitro-származékoknál a fenti érték 6,58-8,41 ppm között változik.

Az azometincsoport protonjának kémiai eltolódása széntetrakloridban 8,51-8,7o ppm között van. Kimutatható, ellentétben más szerzők [59] megállapitásával, hogy a p-X-anilin-származékoknál a $\delta_{CH=N}$- σ összefüggés egyértelmü /2o. ábra/.

A hidroxil-proton jele, mely a 12,17-13,23 ppm tartományban található, függ az anilingyürün lévő szubsztituensek jellegétől és helyzetétől. Elektronvonzó szubsztituensek növelik, elektronküldők csökkentik a hidroxil-proton árnyékolását. Az -OH--proton kémiai eltolódása és a σ értékek között lineáris összefüggés adódott /21. ábra/.



2o. ábra: A CH=N proton kémiai eltolódásának változása σ függvényében



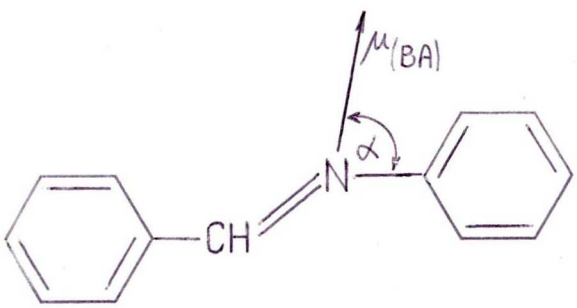
21. ábra: Az OH proton kémiai eltolódásának változása σ függvényében

Dipólusmomentum-mérések és számitások

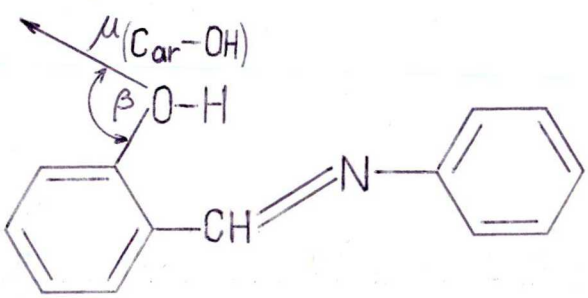
Hasonlóan az előző módszerekhez, a dipólusmomentum értékek alapján is lehetőség van arra, hogy a szalicilidén-anilinek térszerkezetével és a szubsztituenshatással kapcsolatban meggondolásokat tegyünk.

A dipólusmomentum számitása:

A szalicilidén-anilinek dipólusmomentumának megbecsüléséhez a benzál-anilin benzolos oldatban mért 1,57 D értékét vettem [36, 49, 60]. A benzál-anilin eredő momentumának /u_{BA}/ iránya és a C_{ar}-N tengely által bezárt szög $\alpha = 67^{\circ}\,47'$ [60].



A szalicilidén-anilin dipólusmomentuma közelitő értékét a benzál-anilin és a fenol dipólusmomentuma vektori összegeként kaptam. A számitásnál felhasználtam a fenol momentuma és a C_{ar}-O tengely által bezárt szöget /$\beta = 87^{\circ}\,47'$/ [61] is.



A szubsztituált szalicilidén-anilinek dipólusmomentumait a szalicilidén-anilin és a megfelelő monoszubsztituált benzolszármazék dipólusmomentuma eredőjeként számitottam. Azoknál a szubsztituenseknél, melyeknek monoszubsztituált benzolszármazékaiban az eredő dipólusmomentum iránya nem esik egybe a C_6H_5-X kötés irányával, a momentumok iránya nem ismert, a számitás nem volt lehetséges. A monoszubsztituált benzolszármazékok dipólusmomentumait [49, 61, 62] a VI. táblázatban foglaltam össze. A C_6H_5-F benzolban mért dipólusmomentum-értéke nem ismert, a táblázatban megadott értéket a többi származék dioxánban és benzolban mért értéke közötti különbség és a C_6H_5-F dioxánban mért értéke alapján becsültem meg.

VI. táblázat: A C_6H_5-X tipusú vegyületek dipólusmomentuma

X =	$-CH_3$	-F	-Cl	$-NO_2$	-OH
μ /D/	0,4	1,46	1,56	3,90	1,54

A vektoriális összegzéseket az alábbi összefüggéssel végeztem:

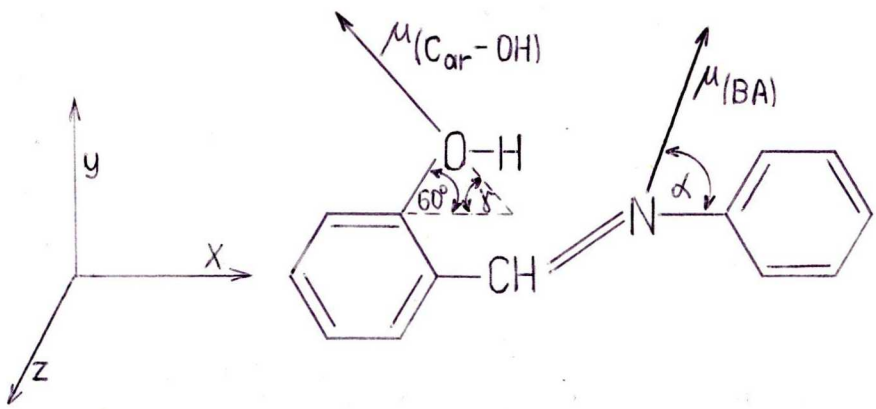
$$\mu = \sqrt{\left(\Sigma \mu_x\right)^2 + \left(\Sigma \mu_y\right)^2 + \left(\Sigma \mu_z\right)^2}$$

μ_x; μ_y és μ_z az egyes momentumok x, y és z tengelyre eső vetületei.

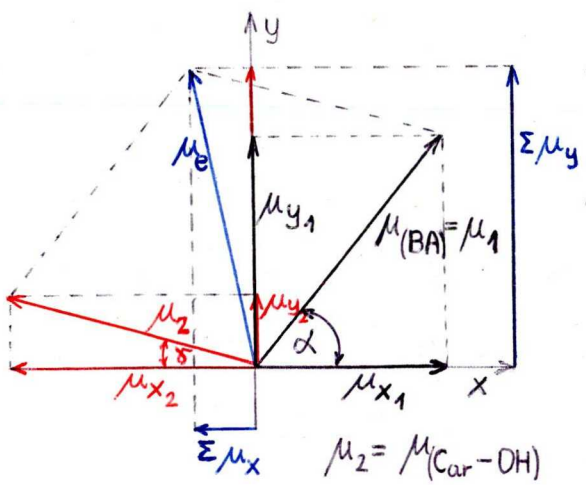
A számitás menetét a szalicilidén-anilin és a para-Cl--származék példáján ismertetem.

Az orto-, meta- és para-származékoknál figyelembe vettem, hogy az anilingyürü sikja a molekula sikjától eltérő, a meta- és para-származékoknál feltételeztem [51] a szubsztituensek visszahajlását is.

A szalicilidén-anilin molekulát úgy helyezem el a koordináta rendszerben, hogy az aldehid-gyürü és az azometin-csoport az x-y sikban, a C_{ar}-C kötés iránya pedig az x-tengellyel párhuzamos legyen.



A szalicilidén-anilin dipólusmomentuma a $\mu_{(BA)}$ és $\mu_{(C_{ar}-OH)}$ momentumok vektori összege.



$\mu_{1(BA)} = 1{,}57$ D

$\alpha = 67^{\circ}\,47'$

$\mu_{2\,(fenol)} = 1{,}54$ D

$\gamma = 180^{\circ} - 60^{\circ} - (180^{\circ} - \beta) =$

$= 27^{\circ}\,47'$

$$\mu_e = \sqrt{(\Sigma\mu_x)^2 + (\Sigma\mu_y)^2} = \sqrt{\left[\mu_1\cos\alpha + \mu_2\cos(180-\gamma)\right]^2 + \left[\mu_1\sin\alpha + \mu_2\sin\gamma\right]^2}$$

$$u_e = \sqrt{(-0,77)^2 + 2,17^2} = 2,30 \text{ D.}$$

A szubsztituált szalicilidén-anilin-származékok dipólusmomentum számításánál a monoszubsztituált benzol-származék dipólusmomentuma x, y és z-tengelyre eső vetületeit összegzem a szalicilidén-anilin dipólusmomentuma megfelelő vetületeivel.

Szalicilidén-p-Cl-anilin:

Feltételezve, hogy a para-helyzetü -Cl-szubsztituens az anilingyürü sikjából δ szöggel visszahajlik, az anilingyürü sikja és az x-y sik között bezárt szög pedig φ, a számitás menete a következő volt.

A szubsztituensből adódó tengelyirányú momentumok:

$$\mu_x = \mu \cdot \cos\delta$$

$$\mu_y = \mu \cdot \sin\delta \cdot \sin\varphi$$

$$\mu_z = \mu \cdot \sin\delta \cdot \cos\varphi$$

Ha $\delta = 20^\circ$ és $\varphi = 55^\circ$, akkor $\mu_{x_{Cl}} = 1,47$; $\mu_{y_{Cl}} = 0,44$;

$\mu_{z_{Cl}} = 0,31$.

A szalicilidén-anilin dipólusmomentumának vetületei már ismertek: $\mu_x = -0,77$; $\mu_y = 2,17$; $\mu_z = 0$

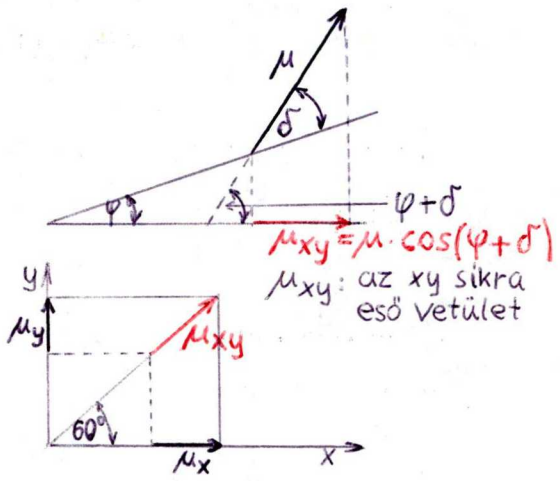
$$\mu_{p\text{-Cl}} = \sqrt{0,7^2 + 2,61^2 + 0,31^2} = 2,72 \text{ D}$$

<u>Meta-származékoknál</u> a megfelelő vetületek a következő összefüggésekkel számithatók:

$$\mu_x = \mu \cdot \cos(\delta + \varphi) \cdot \cos 60^\circ$$

$$\mu_y = \mu \cdot \cos(\delta + \varphi) \cdot \sin 60^\circ$$

$$\mu_z = \mu \cdot \sin(\delta + \varphi)$$



A mért értékekkel való összehasonlitás alapján $\delta + \varphi$ optimális értéke a meta-származékoknál 9o-95 °.

<u>Az orto-származékoknál</u> csak a gyürü elfordulását tételezem fel:

$$\mu_x = \mu \cdot \cos 12o^\circ \cdot \cos\varphi$$

$$\mu_y = \mu \cdot \sin 12o^\circ \cdot \cos\varphi$$

$$\mu_z = \mu \cdot \sin\varphi$$

A mért és számitott értékeket a VII. táblázatban foglaltam össze /μ_e az eredő dipólusmomentumot jelenti/.

VII. táblázat: A számitott és mért dipólusmomentumok

orto-származékok, $\varphi = 50^{\circ}$, $\delta = 0^{\circ}$

szubsztituens	$\mu_{mért/D/}$	$\mu_{számitott/D/}$			
		μ_e	μ_x	μ_y	μ_z
H	2,69	2,30	-0,77	2,17	-
o-CH_3	2,60	2,08	-0,65	1,96	-0,23
o-F	3,49	3,43	-1,25	2,99	1,12
o-Cl	3,74	3,52	-1,28	3,05	1,19
o-NO_2	5,70	5,70	-2,06	4,40	2,99
o-OH	- *				
o-OCH_3	2,97				

meta-származékok, $/\varphi + \delta/ = 95^{\circ}$

m-CH_3	2,81	2,24	-0,77	2,20	0,4
m-F	2,84	2,66	-0,82	2,07	1,46
m-Cl	2,78	2,71	-0,83	2,05	1,56
m-NO_2		4,46	-0,93	1,98	3,89
m-OH	- *				
m-OCH_3	2,97				

para-származékok, $\varphi = 55^{\circ}$, $\delta = 20^{\circ}$

p-CH_3	2,96	2,36	-1,15	2,06	-0,08
p-F	2,73	2,66	0,60	2,58	0,29
p-Cl	2,64	2,72	0,70	2,61	0,31
p-NO_2	4,40	4,43	2,90	3,26	0,77
p-OH	2,97				
p-OCH_3	3,27				

* benzolban rosszul oldódik

TÁRGYALÁS

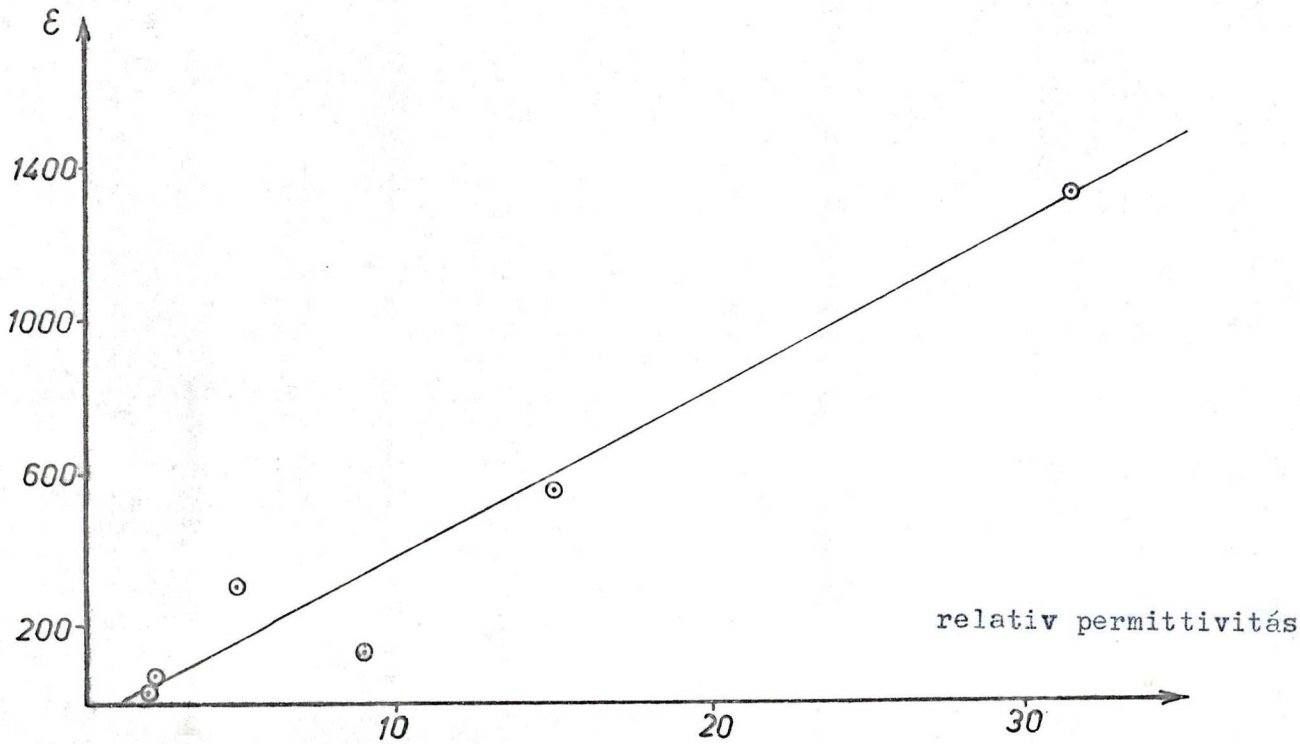
Az ultraibolya elnyelési szinkép értelmezése

Az o-hidroxi-benzál-anilinek ultraibolya szinképében poláros oldószerben négy sáv jelenik meg, 23o nm, 27o nm, 34o nm és 43o nm körül. A sávok konkrét átmenetekhez rendelése nem teljesen egységes a szakirodalomban.

A legnagyobb ellentmondás a ~43o nm-es elősáv értelmezésében található. A jelenleg elfogadott nézet szerint a sáv megjelenése benzoid-kinoid egyensúly eredménye.

enol-imin forma keto-amin forma

A keto-amin forma kialakulásához elengedhetetlen feltétel, hogy orto- vagy para-helyzetben hidroxil-csoport legyen az aldehidgyürün, és megfelelően nagy elektronsürüség alakuljon ki a nitrogénatomon. Az oldószernek szintén szerepe van a kinoidális forma kialakulásában. Nagy [28] és Ledbetter [21] kimutatta, hogy megfelelő oldószerek az azometin-nitrogénnel képzett hidrogén-hid kötés létrehozásával segitik elő a tautomer átrendeződéshez szükséges protonátmenetet. Mint a mérési adatok jelzik, az elősáv intenzitása az oldószer relativ permittivitásának függvénye; polárosabb /protont tartalmazó/ oldószer fokozottabb mértékben játszik szerepet az átrendeződésben /22. ábra/.



22. ábra: A 2-OH-benzál-2-OCH_3-anilin elősávja intenzitásának változása az oldószer relativ permittivitása függvényében

József Attila Tudományegyetem Központi Könyvtára SZEGED

A keto-formára jellemző sáv annál intenzivebb, minél nagyobb a töltéssürüség, az azometin-nitrogénen. Ezzel összhangban van az a megfigyelés, hogy a különböző szubsztituenseknél a 400-450 nm közötti sáv moláris extinkciós koefficiense és a σ között /10. ábra/ hasonló kapcsolat található, mint az anilinszármazék pK értéke és a σ között [5]. A II. táblázat és a 10. ábra alapján látható, hogy az orto- és para-helyzetü szubsztituensek jelentősebb változást hoznak létre, elősegitve a kinoidális forma kialakulását. A meta- és para-nitro-származékoknál az elősáv egyáltalán nem jelenik meg; a nitro-csoport nagy elektronvonzó hatása következtében az átrendeződéshez szükséges töltéssürüség a nitrogénatomon nem alakul ki.

A szubsztituens elektronküldő jellegének növekedése a sáv rövidebb hullámhosszak felé történő eltolódását eredményezi. Ezt a sávot Minkin [23] $n \longrightarrow \pi^*$ átmenettel értelmezi. Az $n \longrightarrow \pi^*$ átmenetnél a nagyobb hullámszám felé történő eltolódást az n pálya energiájának csökkenése okozhatja, mely kapcsolatba hozható az elektronsürüség növekedésével. Worman szerint [63] az azometin-csoportnál megfigyelt $n \longrightarrow \pi^*$ átmenet egyik jellemzője az, hogy az oldószer poláros jellegének növekedése hipszokróm eltolódást okoz; ez az eltolódás a 2. ábrán jól megfigyelhető.

Az elősáv moláris extinkciós koefficiensének ismeretében lehetőség van* a keto-enol tautomer egyensúly egyensúlyi állandójának meghatározására [18]. A számitáshoz a tiszta poláros, apoláros és az elegyoldószerekben mért extinkcióértékeket kell ismerni. Nagy felismerte, hogy sók /pl. $CaCl_2$/ az egyensúlyt

* elegyoldószerekben

kedvezően befolyásolják; a só hatására bekövetkező intenzitásnövekedése és a só-koncentráció közötti lineáris kapcsolatból pedig a kinon formához tartozó elnyelés kiszámitható.

A szalicilidén-anilin-származékok fenti módon számitott egyensúlyi állandója és a σ között az összefüggés lineáris [10].

A 340 nm-es maximum $\pi \longrightarrow \pi^*$ átmenet eredményeként jelenik meg [64, 65]. Minkin [47] a sávot a molekulában egymással kölcsönhatásban lévő kötések elektronátmenetének tulajdonitja, hasonlóan Kraszovijszkijhez [51].

A 340 nm-es maximum helyzetét intenzitását a szubsztituensek és az oldószerek is befolyásolják a molekulában kialakuló $\pi \rightarrow \pi$ és $n \rightarrow \pi$ konjugációra gyakorolt hatásuk révén.

A benzál-anilin származékok nem planáris vegyületek, [pl. 50, 51, 66], ultraibolya szinképük eltér a stilbén tipusú vegyületekétől. Legfőbb különbség a 300-340 nm közötti sáv frekvenciájában és intenzitásában van. Az eltérés értékéből közelitően meghatározható az anilingyürünek a molekula sikjától való elfordulási szöge. Braude [50] ezt a szöget a vizsgált vegyület /ε_x/ és egy biztosan planáris származék /ε_o/ moláris extinkciós koefficiense ismeretében /pl. 2-oxifenil-benzimidazol; ε_o = 22200 vagy stilbén; ε_o = 27500/ a

$$\cos^2 \varphi = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_o}$$

összefüggéssel számitotta ki. A Braude összefüggésével számitott szög nagysága természetesen függ a választott vonatkoztatási vegyülettől. Az ebből adódó hibát Kraszovijszkij és munkatársai [51]

az összefüggés módositásával próbálták kiküszöbölni:

$$\sin^2 \Theta = \frac{\varepsilon_m}{\varepsilon_x} .$$

ε_m annak a hipotetikus szalicilidén-anilinnek a moláris extinkciós koefficiense, amelyben az anilingyürü 90 °-os szöget zár be a molekula sikjával. A két különböző módszer alapján a mérési adatainkból számitott szögeket a VIII. táblázatban tüntettem fel. Összehasonlitásul néhány irodalmi adatot [51] is bemutatok.

A 340 nm-es sávnál figyelemre méltó különbség van a benzolban és a metanolban mért extinkció értékek között /II. táblázat/. A stilbén hasonló sávjának intenzitása gyakorlatilag nem függ az oldószertől [38, 66]. Igy a különbség a Braude összefüggés értelmében az anilin elfordulási szöge változásával magyarázható, poláros oldószerben tehát kisebb a szög.

Minkin [47] és munkatársai a kérdéses szög növekedését az n — π konjugáció erőteljesebb érvényesülésével és a π — π konjugáció csökkenésével magyarázzák, következtetéseiket HMO módszerrel végzett számitásaikra alapozzák.

Kinoidális formában az n — π konjugáció nem jelentős, a kinoidális szerkezetü forma inkább planáris szerkezetü, tehát az a tény, hogy metanolban sokkal nagyobb intenzitású a ~340 nm-es sáv, szintén bizonyitéka a kinoidális alak jelenlétének.

A II. táblázatból kiolvasható még, hogy a fent emlitett sáv metanolban rövidebb hullámhossznál található, mint benzolban. A stilben elnyelési maximuma 298 nm-nél van, a metanolban megfigyelt nagyobb hullámszám ugyancsak arra utal, hogy a molekulák jobban

VIII. táblázat: 2-OH-benzál-anilinek és származékaik θ értékei

No		az anilingyürü elfordulási szöge		
		* Braude formula alapján	* Kraszovijszkij összefüggése szerint	** Irodalmi adat [51]
1.	x: o-OH	42 °	39 °	
2.	m-OH	49 °	45 °	43 °
3.	p-OH	32 °	33 °	31 °
4.	o-OCH_3	45 °	41 °	
5.	m-OCH_3	47 °	43 °	43 °
6.	p-OCH_3	31 °	33 °	33 °
7.	o-CH_3	46 °	42 °	
8.	m-CH_3	45 °	41,5 °	42 °
9.	p-CH_3	11 °	28,5 °	37 °
10.	-H	48 °	44 °	44 °
11.	o-F	44 °	41 °	
12.	m-F	45 °	39 °	
13.	p-F	45 °	41 °	
14.	o-Cl	48 °	44 °	
15.	m-Cl	43 °	39 °	46 °
16.	p-Cl	-	27 °	42 °
17.	o-NO_2	53 °	52 °	
18.	m-NO_2	47 °	43 °	
19.	p-NO_2	19 °	3o °	5o °

* CH_3OH-ban

** C_2H_5OH-ban

megközelitik a planáris szerkezetet, illetve a molekulák bizonyos százaléka keto-formában van jelen metanolos oldatban.

A benzál-anilin tipusú vegyületek nem planáris szerkezetét Minkin [47] és Naboru Ebara [38] elméleti számitásokkal és kisérleti adatokkal igazolták. Ezek a következők: a benzál-anilinnél hiányzik a 3oo nm körüli n → π^x átmenet sávja, a szubsztituált származékoknál cisz-transz izomerek nem különithetők el, szemben a planáris vegyületekkel; a nitrogén kötetlen elektronpárja speciális reakciókat mutat az n-π konjugáció következtében, stb.

Houlden és Csizmadia [37] azonban cáfolja ezt az állitást. A 34o nm-es sáv hullámhossza és a σ közötti lineáris összefüggést hibás mérésnek tulajdonitják, a szerintük pontos hullámhossznál mért értékek /Gauss-analizissel kapták/ σ függvényében törést adnak. A 11. ábra alapján ebben a kérdésben nem lehet egyértelmüen állást foglalni. Másik fő érvük, hogy a Gauss-analizissel kimutatott n → π^x átmenet sávját kb. 27o nm-nél találták.

Mérési adataim, valamint az idézett dolgozatok alapján a molekula /ahol fennállhat keto-enol egyensúly, ott az enol-alak/ nem planáris szerkezetét tartom valószinünek.

Az orto-hidroxi-benzál-anilinek szinképében megjelenő ~27o nm-es és ~23o nm-es sávokat $\varphi \rightarrow \varphi^x$ átmenettel értelmezik [47, 67]. A ~27o nm-es sáv az aldehidgyürüben, mig a ~23o nm-es sáv az anilin benzol gyürüjében lejátszódó elektronátmenethez rendelhető [51]. Az átmeneteket nem, vagy csak alig befolyásolják a szubsztituensek.

Az infravörös szinkép értelmezése

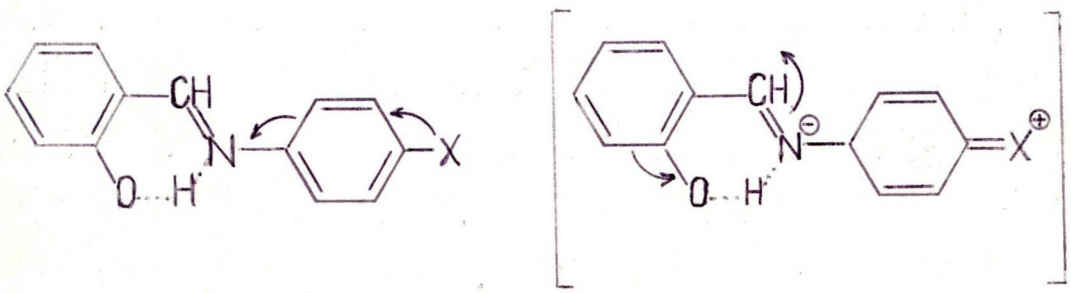
A vegyületek infravörös szinképe rendkivül sávdús és a kiterjedt csatolások miatt a sávok azonositása nehéz.

^{15}N helyettesitéssel legalábbis a fő sávok hozzárendelése nagy valószinüséggel elvégezhető. A ^{15}N jelölésnek és a komplexképzésnek a rezgési frekvenciákra kifejtett hatásából megállapitották [15, 57, 58], hogy az 1630 és 1580 cm^{-1} körüli két sáv erősen csatolt $\nu_{C=N}$ vegyértékrezgésekhez tartozik, és az alacsonyabb rezgési frekvenciájú sávnak nagyobb a rezgési tisztasága. A kettő között, 1600 cm^{-1} táján lévő sáv nem érzékeny az ^{15}N helyettesitésre, igy ezt a sávot az aromás gyürü vegyértékrezgéséhez rendelik.

A nagyobb frekvenciájú $\nu_{C=N}$ rezgésnek megfelelő sáv hullámszáma és σ értéke között lineáris kapcsolat áll fenn, a rezgés frekvenciája hasonlóan függ a szubsztituens jellegétől, mint a megfelelő anilin-származékok bázicitása /15. ábra/. Ennek alapján a frekvencianövekedés a C=N kötésrend növekedésével magyarázható, amit az azometin-nitrogénen bekövetkező töltéssürüségváltozás elősegit. Japán és orosz szerzők [17, 68] a $\nu_{C=N}$ vegyértékrezgés hullámszáma és a vegyület szerkezete között nem találtak kapcsolat.

Az 1267 cm^{-1} - 1287 cm^{-1} között megjelenő $\nu_{C-O-(H)}$ vegyértékrezgés intenziv sávja jól elkülönithető. Frekvenciáját az anilingyürün lévő szubsztituensek befolyásolják, elektronküldő csoportok a nagyobb hullámszám felé történő eltolódást okoznak /16. ábra/. A jelenség az azometin-nitrogén és a hidroxilcsoport

között kialakuló hidrogénhid-kötés erősödésével értelmezhető; elektronküldő szubsztituensek növelik a töltéssürüséget a nitrogénatomon, és ez a hidrogénhid-kötés kialakulására kedvezően hat. A hidrogénhid-kötés kialakulása viszont növeli a hidroxilcsoport oxigénjének töltéssürüségét, tehát a C-O csoportnál nagyobb kötésrendet eredményez.



A $\nu_{C=N}$ vegyértékrezgéshez hasonlóan az 1167 cm^{-1} - 1186 cm^{-1} között megfigyelt sáv hullámszáma is lineárisan változik σ függvényében /17. ábra/. A sávot a C_{ar}-N vegyértékrezgéssel azonositották [17]. A szerző benzál-anilin-származékoknál vizsgálta a szubsztituenshatást, a $\nu_{C_{ar}-N}$ és elektronküldő hatás között fennálló kapcsolatot a C_{ar}-N kötésrend változásával indokolta. Percy [15] a $\nu_{C_{ar}-N}$ vegyértékrezgéshez az 135o cm^{-1} körüli sávot rendelte.

A fent emlitett sávokon kivül még néhány bizonsággal azonositható.

A 7oo cm^{-1} - 85o cm^{-1} tartományban a gyürük sikra merőleges deformációs rezgései / γ = CH/ jelennek meg, intenzitásuk közepes vagy erős. A sikban deformációs β = CH rezgések 95o cm^{-1} és 11oo cm^{-1} körül láthatók, kevésbé intenzivek.

A hidroxilcsoport sikban deformációs rezgése az esetek többségében 136o cm^{-1} körül felismerhető [14].

Az 138o cm^{-1} - 148o cm^{-1} közötti sávok a δ_{CH} rezgésekkel azonosithatók. A $\nu_{C=C}$ vázrezgések az 148o cm^{-1} - 16oo cm^{-1} tartományban közepes és nagy intenzitású sávokat eredményeznek.

Jól elkülönithetők az egyes szubsztituensekre jellemző sávok. A ν_{Ar-Cl} hullámszáma egyértelmüen jelzi a kloridcsoport helyzetét /o: 1o52 cm^{-1}; m: 1o74 cm^{-1}; p: 1o87 cm^{-1}/. A ν_{Ar-F} intenziv, éles sávot ad, hasonlóan a ν_{NO_2}.

A C=O-csoport vegyértékrezgésének hiányát Császár [69] azzal értelmezi, hogy ellentétben a poláros oldószerekben feloldott szalicilidén-anilinekkel, a KBr pasztillában szilárd formában jelenlévő vegyületeknél nem tud kialakulni kinoidális szerkezet. Egyes szerzők [23, 68] a $\nu_{C=O}$ sáv elmaradásával azt próbálják bizonyitani, hogy a szalicilidén-anilinek különleges sajátságai nem a feltételezett tautomer egyensúly megvalósulására vezethetők vissza. /Ezt az állitást számos kisérleti tény [18, 21, 28] cáfolja./

A hidroxilcsoportot tartalmazó benzál-anilin-származékok infravörös szinképében 2ooo cm^{-1} - 36oo cm^{-1} tartományban megjelenik a ν_{OH} sáv. Hullámszáma és intenzitása az intra- és intermolekuláris hidrogénhid-kötések erősségéről ad felvilágositást [7o, 71]. Klicnar [14] a ν_{OH} és ν_{OD} frekvenciák alapján az anilin- és aldehidgyürüre felvitt szubsztituensek hidrogénhid-kötésre gyakorolt hatását tanulmányozta.

Az NMR spektrum értékelése

A magmágneses rezonancia spektroszkópiát és az infravörös spektroszkópiát általában együtt alkalmazzák szerkezetkutatásra, mivel a két módszer jól kiegésziti egymást.

A vizsgált Schiff-bázisok NMR adatai nincsenek ellentmondásban az infravörös szinkép alapján levont következtetésekkel, a két szinkép alapján több azonos megállapitás tehető.

A szalicilidén-anilinek infravörös szinképében nem jelennek meg $\nu_{C=O}$ és ν_{NH} rezgéseknek megfelelő sávok, vagyis szilárd fázisban csak, vagy legalábbis túlnyomóan enol-imin formában vannak jelen a vegyületek. Az NMR felvételeken szintén hiányzott az >NH proton jele, ami ugyancsak jelzi, hogy apoláros oldószerben nem valószinü a kinoidális szerkezet.

Ez a kisérleti adat összhangban van Dudek és munkatársai [72], valamint Percy [15] feltételezésével. A hidroxil-, a metin- és az aromás protonok intenzitásaránya is arra utal /IV. táblázat/, hogy apoláros oldószerben a szalicilidén-anilinek nem fordulnak elő oxo-amin formában.

Az intramolekuláris hidrogénhid-kötés erősségéről, ennek szubsztituensfüggéséről a hidroxil-proton kémiai eltolódása ad felvilágositást. A nagyobb elektronküldő hatással rendelkező szubsztituensek erősebb hidrogénhid-kötés létrejöttét segitik elő, mely a kisebb térerő felé történő eltolódást eredményez /21. ábra/.

Benzál-anilin-származékoknál Bekare [16] lineáris összefüggést tapasztalt az -OH proton kémiai eltolódása és a σ érté-

kek között, különböző vegyületekre meghatározta a Hammet-összefüggés állandóit is. A szubsztituenseknek a hidrogénhid-kötésre gyakorolt hatását hasonló módon lehet követni az infravörös szinkép alapján is /16. ábra/.

A 2o. ábra az azometin proton kémiai eltolódásának δ függését mutatja be. A szubsztituensek elektronszivó hatásának csökkenésével, illetve az elektronküldő sajátság növekedésével nő a metin-proton kémiai eltolódása, azaz csökken az árnyékolás mértéke. A $\delta_{CH=N}$ paralel változik a δ_{OH}-val, az anilingyürün található szubsztituens tehát hasonló mértékben képes megváltoztatni mindkét proton árnyékoltságát. A III. és V. táblázatból az is kitünik, hogy növekvő $\nu_{C=N}$ értékek mellett a $\delta_{CH=N}$ értékek csökkennek. Mivel a protonjel kémiai eltolódása általában arányos a hordozó atom p-elektronsürüségével, várható, hogy a metin-proton növekvő árnyékoltsága a $\nu_{C=N}$ frekvencia szubsztituens okozta növekedésével jár együtt. Jól felismerhető ez a tendencia akkor, ha az 158o cm^{-1} körüli $\nu_{C=N}$ frekvenciákat tekintjük.

Összefüggés mutatható ki a metanolban mért elősáv-intenzitás és a δ_{OH} értékek között*. Az -OH proton csökkenő árnyékoltságával nő a kémiai eltolódás mértéke. Ha nő az árnyékoltság, fokozott lehetőség van a kinoidális szerkezet kialakulására, tehát nő az elősáv intenzitása.

* /I. és V. táblázat/

MTA Központi Kémiai Kutató Intézet Könyvtára

A dipólusmomentum-mérések és számitások értékelése

Mivel a dipólusmomentum-számitások alapjául a benzál-anilin kisérletileg meghatározott dipólusmomentum-értékét vettem, a szubsztituált szalicilidén-anilinekre számitott és a mért értékek közötti eltérések a következő okokra vezethetők vissza.

1./ A szubsztituens térbeli helyzete nem egyezik meg a feltételezett iránnyal /lehetőséget ad az anilingyürü és a szubsztituens helyzetének közelitő megbecsülése/.

2./ Az OH-csoport és az azometin-nitrogén között kialakult hidrogénhid-kötés módositja /növeli/ a dipólusmomentum értékét. /A hidrogénhid-kötésből adódó külön dipólusmomentum nagysága és a szubsztituensek elektronvonzó jellege között kapcsolat tételezhető fel./

3./ Konjugációs kölcsönhatások kismértékben megváltoztathatják /elektronvonzó szubsztituensek esetén csökkenthetik/ a C_{ar}-X kötésmomentum és ezzel együtt az eredő momentum értékét.

A szalicilidén-anilin és származékai nem planáris szerkezetét röntgendiffrakciós és ultraibolya szinképvizsgálatok alapján több szerző feltételezi [44-46]. Az ismert dipólusmomentum-mérések eredményei alapján is arra lehet következtetni, hogy az anilingyürü sikja elfordul a molekula többi részének sikjától. Az anilingyürü 55 °-os, orto-származékoknál 5o °-os elhajlásával számolva /ultraibolya mérések alapján 35-5o °, röntgendiffrakciós adatok szerint 5o-55 ° [44-46], elméleti számitások alapján 6o °

az emlitett szög [47] / a számitott dipólusmomentum adatok közelebb állnak a mért értékekhez, mint a planáris szerkezet alapján számitottak. Az elmondottakat az orto-származékok példáján mutatom be /IX. táblázat/.

IX. táblázat: A mért és az anilingyürü különböző mértékü kifordulásának feltételezésével számitott értékek

szubsztituens	$\mu_{mért}$/D/	$\mu_{számitott}$/D/			
		$\varphi = 0^{\circ}$	$\varphi = 45^{\circ}$	$\varphi = 50^{\circ}$	$\varphi = 55^{\circ}$
o-CH_3	2,60	1,94	2,07	2,08	2,48
o-F	3,49	3,77	3,50	3,43	3,44
o-Cl	3,74	3,86	3,60	3,52	3,36
o-NO_2	5,70	6,28	5,84	5,70	5,54

A számitott értékekben a hidrogénhid-kötés hatása nem szerepel, ezért orto-származékoknál a mért értékeknek nagyobbnak kell lenniük a számitottnál. Ez az 50°-os szöggel számitott adatoknál már megfigyelhető.

A meta- és para-származékoknál a mért és számitott adatok között csak úgy kaptam közelitő egyezést, ha feltételeztem, hogy a szubsztituensek az anilingyürü sikjától is elhajlanak; az elektronvonzó csoportok a nagy töltéssürüségü nitrogénatomhoz térben közelitenek. A meta-származékok különböző szögekre kapott eredő momentumértékeit a X. táblázat szemlélteti.

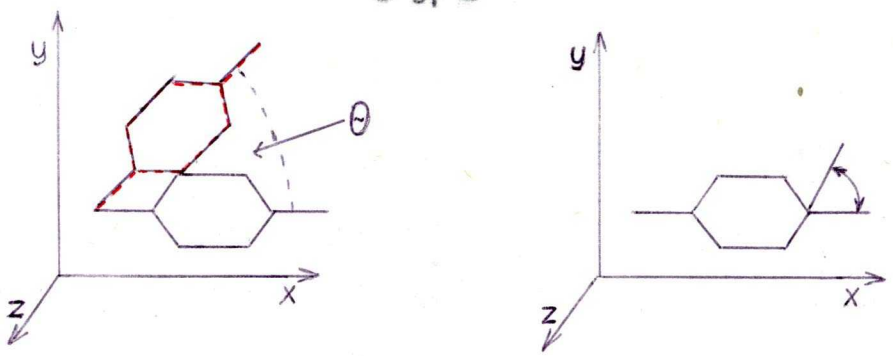
X. táblázat

szubsztituens	$\mu_{mért}$/D/	μ számított (D)				
		$\varphi + \delta = 0°$	$\varphi + \delta = 60°$	$\varphi + \delta = 70°$	$\varphi + \delta = 90°$	$\varphi + \delta = 95°$
m-CH_3	2,81	2,49	2,16	2,20	2,34	2,24
m-F	2,84	3,83	3,11	2,98	2,73	2,66
m-Cl	2,78	3,92	3,18	3,05	2,78	2,71
m-NO_2		4,68	4,85	4,96	4,53	4,46

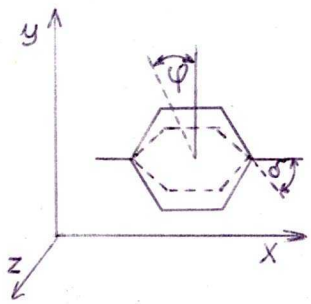
A meta-szubsztituensek eredő momentumának X irányú komponense szintén negativ, a mért értékeknek tehát ebben az esetben is nagyobbaknak kell lenniük a számitottnál, a hidrogénhid-kötés hatása miatt. $\varphi + \delta = 95°$-nál legkedvezőbb az eredmény.

A meta-származékokra kapott $\varphi + \delta = 95°$-os szög nem bizonyitja egyértelmüen a szubsztituens külön elhajlását, matematikailag ugyanazt az eredményt kapjuk akkor is, ha a gyürü 95 °-os elfordulását vesszük /illetve 85 °-ot, ha a meta-szubsztituens a hidroxilcsoport irányával ellentétesen áll/. Favini [52] és Warren [53] a Θ szöget 90 °-nak találták.

Para-származékoknál két esetben kapunk jó közelitést a mért adatokhoz; a./ ha feltételezzük, hogy az anilingyürü sikja nem fordul el az x-tengely körül, de a szubsztituens kb. 60 °-kal visszahajlik; ez egyenértékü azzal a feltevéssel, hogy az anilingyürü sikja 60 °-kal elhajlik a z-tengely irányába;



b./ ha az anilingyürü 55 °-os elfordulásával és ~ 2o °-os szubsztituens-visszahajlással számolunk:



Irodalmi adatok alapján [39-4o, 44-46] a második eset valószinübb. A számitások eredményeit a XI. táblázat mutatja be.

XI. táblázat

szubszt.	$\mu_{mért}$	μ_0 °	Θ = 6o ° μ 6o °	μ_{OH} 6o °	φ = 55 ° δ = 2o °	φ = 5o ° δ = 2o °	φ = 45 ° δ = 45 °
p-CH_3	2,96	2,47	2,4o	-1,o1	2,36	2,37	2,26
p-F	2,73	2,28	2,51	-1,o3	2,66	2,64	3.o1
p-Cl	2,64	2,31	2,56	-o,67	2,72	2,69	3,o8
p-NO_2	4,4o	3,81	4,2o	+o,32	4,43	4,39	4,98

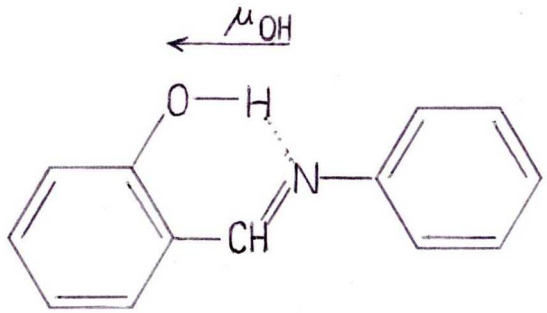
A későbbiekben φ = 55 ° δ = 2o °-kal számoltam, de látható, a φ = 5o °-os szöggel kapott eredmények is jó közelitésnek tünnek.

Para-származékoknál a mért értékeknek a számitottnál kisebbnek kell lenniük, /kivétel az elektronküldő CH_3 csoport/ mert μ_x iránya pozitiv, a hidrogénhid-kötés hatása tehát csökkenti az eredő momentumot. /A $\Theta = 60^{\circ}$-kal számitott térszerkezetü molekula μ_x momentuma ~0, p-NO_2-nél pozitiv./

Az orto- és para-származékok különböző szögeknél kapott μ értékei alapján a szalicilidén-anilin-származékokban az anilingyürü elfordulási szöge 50-55 $^{\circ}$ közötti érték.

A dipólusmomentummérések alapján - közelitő pontossággal - szintén lehetőség van a szubsztituenshatás tanulmányozására a hidrogénhid-kötésre gyakorolt hatás alapján.

A szalicilidén-anilinben a hidrogénhid-kötésből adódó momentumvektor az x-tengellyel párhuzamos, előjelét tekintve negativ.



Feltételezve, hogy a számitott és a mért dipólusmomentumok csak μ_{OH} értékében térnek el egymástól, μ_{OH} számitható:

$$\mu_{OH} = \mu_{xm} - \Sigma\mu_x = \sqrt{\mu_m^2 - (\Sigma\mu_y)^2 - (\Sigma\mu_z)^2} - \Sigma\mu_x$$

μ_x ; μ_y ; μ_z a számitott dipólusmomentum x, y és z tengelyre eső vetülete;

μ_m : a mért dipólusmomentum

μ_{x_m} : a mért dipólusmomentum x irányú komponense, feltételezve, hogy az y és z irányú komponensek a számitott y és z irányú komponensekkel megegyeznek.

A számitott μ_{OH} értékeket a XII. táblázatban mutatom be.

XII. táblázat

X =	H	o-CH_3	o-F	o-Cl	o-NO_2	m-CH_3	m-F	m-Cl	p-CH_3	p-F	p-Cl	p-NO_2
μ_{OH} /D/	-o,82	-1,o4	-o,16	-o,53	0	-o,92	-o,34	-o,27	-o,97	o,24	-o,46	-o,o3

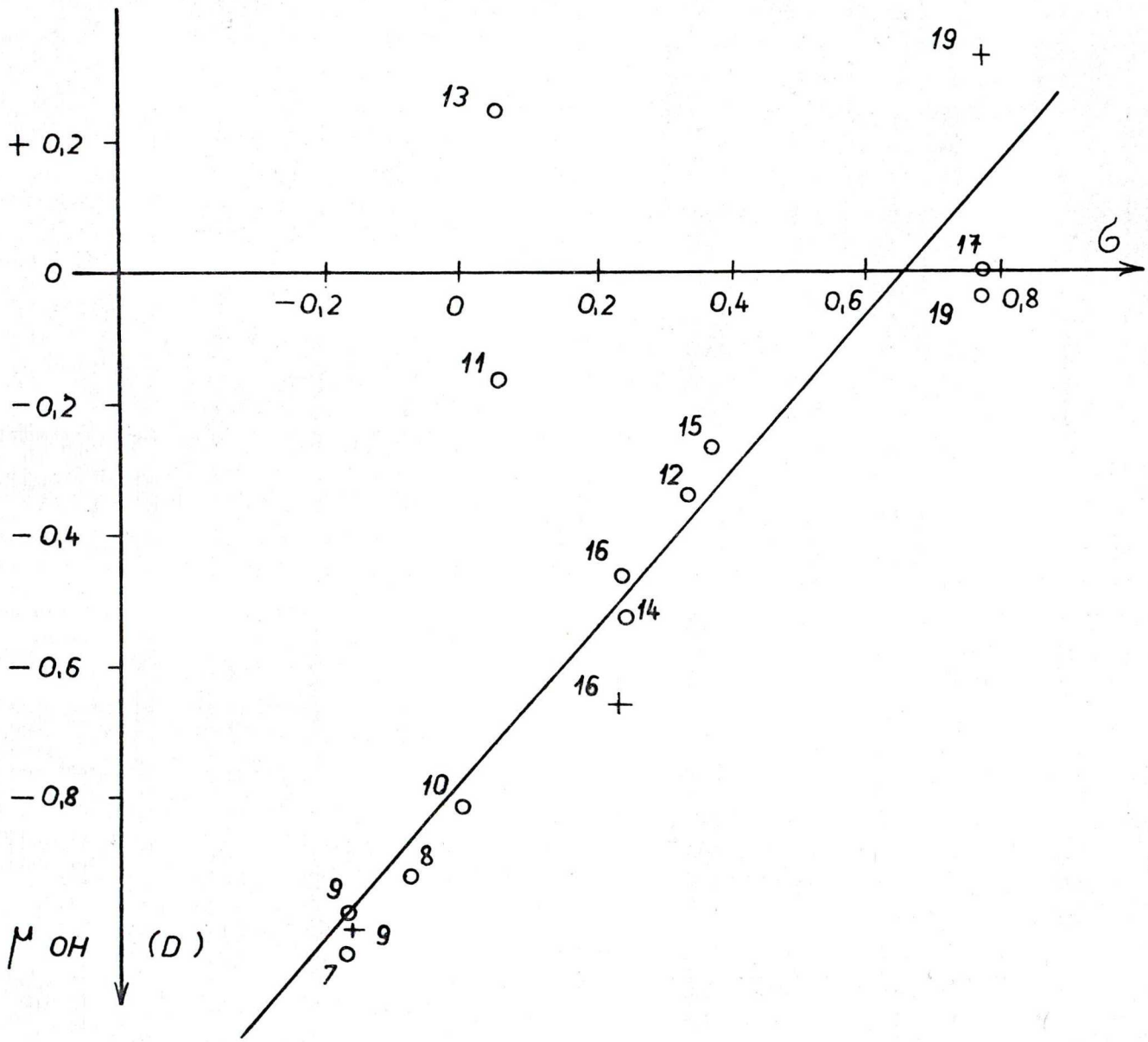
A μ_{OH} értékeket a σ függvényében ábrázolva lineáris összefüggést kapunk, a szubsztituens elektronvonzó jellegének növekedése a hidrogénhid-kötés erősségét csökkenti /23. ábra/.
Az ábrán az orto- és para-F-származékok μ_{OH} értékei az egyenestől távol esnek, ennek oka a C_6H_5-F dipólusmomentum bizonytalan értéke. Az ábrán feltüntettem még a para-származékok μ_{OH} értékeit is, amelyeket az anilingyürü z-tengely felé történő elhajlásával számitottam. Látható, hogy ezek a pontok is elég jól illeszkednek az egyeneshez.

A szubsztituenshatás tehát a dipólusmomentum-értékekben is tükröződik, a változás jellege hasonló az infravörös és az NMR méréseknél tapasztaltakhoz. Ez egyben a számitásoknál feltételezett szerkezetek helyességét is valószinüsiti.

A 22. ábrán látható, hogy a o,65-nél nagyobb δ értéknél μ_{OH} pozitiv értéküvé válik, ami azt jelzi, hogy a hidrogénhid-kötésből adódó μ abszolut értéke nem pontos; a tényleges μ_{OH}-val szemben egy ellentétes irányú momentum is hat, amelyet eddig nem vettünk figyelembe, ez valószinüen a szubsztituens konjugációs kölcsönhatásának eredménye. A μ_{OH}-k relativ értékei azonban jónak tekinthetők.

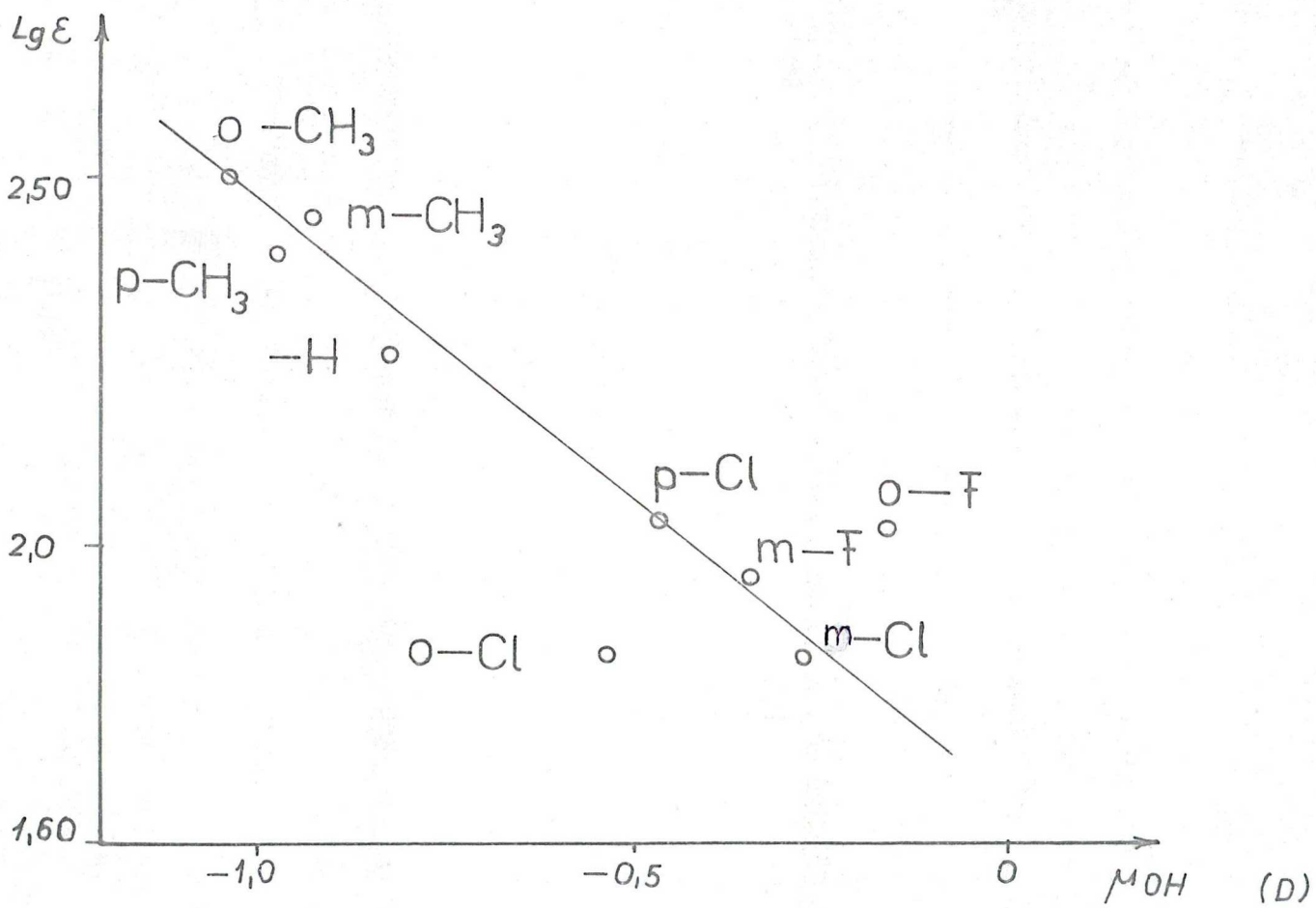
Összefoglalva megállapitható, hogy a dipólusmomentum-mérések és számitások azt a nézetet támasztják alá, hogy a szalicilidén-anilin és szubsztituált származékai nem planáris szerkezetüek; a kialakult hidrogénhid-kötést az anilingyürün lévő szubsztituensek befolyásolják; a μ_{OH} és δ között lineáris kapcsolat található.

A meggondolások helyességét látszik alátámasztani az is, hogy a számitott μ_{OH}, valamint az elősávok log ε értékei között egyértelmü, lineáris kapcsolat /24. ábra/ mutatható ki. Az o-F- és o-Cl-származékoknál adódó eltérés valószinüen a halogénatomok nagy térkitöltésére, ennek következtében a számitásnál alapul vett szögek helytelen értékére is visszavezethető.



23. ábra: A számitott μ_{OH} és a σ közötti összefüggés

/+/ a para-származékoknál a gyürü 60 °-os elhajlása alapján számitott pontok



24. ábra: A számitott μ_{OH} és az elősávok intenzitása közötti összefüggés

ÖSSZEFOGLALÁS

A dolgozatban a szalicilaldehid és monoszubsztituált anilin-származékokból képződött Schiff-bázisok szerkezetének tanulmányozásával, a szubsztituenshatás vizsgálatával foglalkoztunk. A vegyületekről négy egymástól független kisérleti módszer; ultraibolya, infravörös és magmágneses rezonancia spektroszkópia, valamint dipólusmomentum-mérések alapján nyertünk információt.

Az ultraibolya szinkép-adatok megerősitik azt a feltevést, hogy poláros oldószerben a vizsgált vegyületek kétféle alakban lehetnek jelen; az oxo-amin és a keto-imin forma között tautomer egyensúly áll fenn. Az oxo-amin módosulat kialakulásában jelentős szerepet játszik a nagy dielektromos állandóval rendelkező oldószer, elengedhetetlen feltétel azonban az is, hogy a nitrogénatomon megfelelően nagy töltéssürüség alakuljon ki, ezt az elektronküldő szubsztituensek biztositják.

Az ultraibolya szinkép alapján valószinünek tünik, hogy a benzoid szerkezetü szalicilidén-anilin-molekula anilingyürüje jobban elfordul a molekula sikjától, mint a kinoidális szerkezetü származéké. /A kinoidális szerkezetü vegyület elméletileg planáris./

Az infravörös és NMR mérések eredményei a kinoidális szerkezet képződését nem igazolják, de nem is zárják ki a lehetőségét.

Az infravörös és NMR felvételek adataiból nyert Hammet-összefüggések nemcsak a szubsztituens elektronküldő jellege és az azometin-nitrogén bázicitása közötti kapcsolatot mutatják be, hanem lehetőséget adnak a hidrogénhid-kötés erőssége változásának figyelemmel kisérésére is.

A dipólusmomentum-mérések és számitások az anilingyürü elfordulási szögének megbecslését tették lehetővé. Közelitő pontossággal megadtuk a hidrogénhid-kötésből eredő külön dipólusmomentumot is.

IRODALOMJEGYZÉK

1. L. Sacconi: Coord. Chem. Rev. 1, 192 /1966/
2. L. Sacconi: Transition Metal Chemistry, Vol. 4 M. Dekler Inc. New York
3. A. E. Martell, M. Calvin: Die Chemie der Metallchelatverbindungen, VLG. Chemie. GmbH 1958
4. J. Császár, L. Kiss: Acta Chim. Hung. /Budapest/ 78, 17 /1973/
5. J. Császár, M. Novák-Bizony: Acta Chim. Hung. /Budapest/ 86, 9 /1975/
6. J. Balog, J. Császár: Acta Chim. Hung. 86, 365 /1975/
7. J. Császár, J. Balog: Acta Chim. Hung. 87, 331 /1975/
8. J. R. Miller: Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry Vol. 4. Acad. Press. New York /1962/
9. L. Sacconi, P. Paoletti; G. Del. J. Am. Chem. Soc. 82, 815 /196o/
1o. S. Yamada: Coord. Chem. Rev. 3, 247 /1968/
11. W. F. Smith: Tetrahedron 19, 445 /1963/
12. V. I. Minkin, Ju. A. Zsdanov, A. D. Garnovszkij, I. D. Szadekov: Dokl. Akad. Nauk. Sz.Sz.Sz.R. 162, 1o8 /1965/
13. V. I. Minkin, Ju. A. Zsdanov, A. D. Garnovszkij, I. D. Szadekov: Zs. Fiz. Him. 1966 /4o/ 657
14. J. Klicnar, F. Kristek, V. Bekárek, M. Vecera: Coll. Czech. Chem. Comm. 34, 553 /1969/

15. G. C. Percy, D. A. Thornton; J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3357 /1972/

16. V. Bekare, J. Klicnar, F. Kristek, M. Vecera: Coll. Czech. Chem. Comm. 36, 33 /1968/

17. Katsumi Tabei, Etsurou Saitou: Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 2693 /1969/

18. Nagy P., Szegedi Tanárképző Főisk. Közlöny 123 /1968/

19. F. Kristek, J. Klicnar, P. Vetesnik: Coll. Czech. Chem. Comm. 36, 3608 /1971/

20. P. Nagy, Magyar Kémiai Foly. 72. évf. /1966/ 3. sz. 108

21. I. W. Ledbetter: J. Phys. Chem. 70, 2245 /1966/

22. K. K. Chatterjee, B. E. Douglas: Spektrochim. Acta 21, 1625 /1965/

23. V. I. Minkin, O. A. Oszipov, V. A. Kogan: Dokl. Akad. Nauk. Sz.Sz.Sz.R. 145, 336 /1962/

24. J. Hires: Acta. Univ. Szeged, 4, 120 /1958/

25. Tsuchida R, Tsumak T: Bull. Chem. Soc. Jap. 13, 537 /1938/

26. Á. Kiss, G. Bácskai, É. Varga: Acta. Univ. Szeged, 1, 155 /1943/

27. Á. Kiss, G. Auer: Z. Phys. Chem. Leipzig A/189 344 /1941/

28. Nagy P: Magy. Kém. Folyóirat 72, 108 /1966/

29. G. O. Dudek, E. P. Dudek: J. Am. Chem. Soc. 86, 4283 /1964/

30. G. O. Dudek, E. P. Dudek: J. Am. Chem. Soc. 88, 2407 /1966/

31. H. Stobbe: Der. Verhandl. Sächs. Akad. Wiss. Leipzig 74, 161 /1922/

32. G. H. Brown, W. G. Shaw: Rev. Pure, Appl. Chem. 11, 2 /1961/

33. M. D. Cohen, G. M. J. Schmidt, S. Flavain: J. Chem. Soc. 2041 /1964/

34. R. S. Becker, W. F. Richey: J. Am. Chem. Soc. 89, 1298 /1967/

35. J. Hires, J. Balog: Acta Univ. Szeged /1956/ 87

36. V. de Gaouck, R. J. W. le Févre: J. Chem. Soc. 741 /1938/

37. S. A. Moulden, I. G. Csizmadia: Tetrahedron. 25, 1137 /1969/

38. Nozomu Ebara: Bull. Chem. Soc. Jap. 534 /1960/

39. M. A. El-Bayomi, Mei-AAsser, F. Abdel-Malim: J. Am. Chem. Soc. 93, 586 /1971/

40. D. Pitea, D. Grasso, G. Favini: J. Mol. Struct. 10, 101 /1971/

41. V. I. Minkin, V. I. Naddaka, Ju. A. Zsdanov: Dokl. Akad. Nauk. Sz.Sz.Sz.R. 197, 845 /1971/

42. V. I. Minkin, Ju. A. Zsdanov, Ju. A. Naddaka: Zs. Org. Him. 4, 2181 /1968/

43. H. Kessler: Tetrahedron 30, 1861 /1974/

44. J. Meunier-Piret, P. Piret, G. Germain, M. van Meerssche: Bull. Soc. Chim. Belg. 81, 533 /1972/

45. J. Bernstein: J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2, 946 /1972/

46. H. B. Bürgi, J. D. Dunitz; Chem. Comm. 472 /1969/

47. V. I. Minkin, Ju. A. Zsdanov, E. A. Medjanceva, Ju. A. Osztroumov: Tetrahedron 23, 3651 /1967/

48. B. U. Minkin, E. A. Medjanceva, A. M. Szilszonov: Dokl. Akad. Nauk. Sz.Sz.Sz.R. 197, 845 /1971/

49. V. I. Minkin, L. A. Monetina, B. A. Bren, A. M. Beresagin: Izv. Akad. Nauk. Sz.Sz.Sz.R. Ser. Him. 7, 1507 /1976/

50. E. A. Braude, F. Sondheimer: J. Chem. Soc. 3754 /1955/

51. B. M. Kraszovijszkij, B. M. Bolotin, R. N. Hurmuhametoje: Zs. Obs. Him. 34, 3786 /1964/

52. G. Favini, D. Pitea, F. Zuccarello: J. Chim. Phys. 69, 9 /1972/

53. C. H. Warren, G. Wettermart, K. Weiss: J. Am. Chem. Soc. 93, 4658 /1971/

54. Technique of Organic Chemistry. VII. Organic Solvents. 2. nd. ed. Interscience Publ.: New York 1955.

55. H. C. Brown: J. Org. Chem. 23, 42o /1958/

56. H. H. Jaffé: Chem. Rev. 53, 191 /1953/

57. G. C. Percy, D. A. Thornton: Inorg. Nucl. Chem. Letters. 7, 559 /1971/

58. G. C. Percy, D. A. Thornton: Chimia 25, 194 /1971/

59. Katsumi Tabei, Elsurcu Saitom. Bull. Chem. Soc. Jap. 42, 144o /1969/

6o. D. C. Cdinese: J. Chem. Soc. 857 /1971 B/

61. E. V. Goode, D. A. Ibbitson: J. Chem. Soc. 4265 /196o/

62. G. W. Kaye, T. H. Laby: Tables of Physical and Chemical Constants, Longmans Green and Co, Londoh, New York, Toronto

63. J. J. Worman, G. L. Pool, W. P. Jensen: J. Chem. Educ. 47, 7o9 /197o/

64. E. H. Smith, S. L. Cook, M. E. Warren: J. Org. Chem. 29, 2265 /1964/

65. J. Murrel: Tetrahedron Suppl. 2, 277 /1963/

66. P. Brocklehurst: Tetrahedron 18, 299 /1962/

67. K. K. Chatterjee, B. E. Douglas: Spectrochim. Acta 21, 1625 /1965/

68. L. A. Kazicüna, V. V. Misenko: Dokl. Akad. Nauk. Sz.Sz.Sz.R. 15o, 555 /1963/

69. J. Császár, J. Balog: Acta. Chim. Hung. 86, lol /1975/

7o. H. H. Freedman: J. Am. Chem. Soc. 85, 29oo /1961/

71. A. W. Baker, A. T. Shulgin: J. Am. Chem. Soc. 83, 1523 /1959/

72. G. O. Dudek, E. P. Dudek: Chem. Comm. 464 /1965/

E helyen fejezem ki köszönetemet Dr. Császár József tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy intézetében lehetővé tette disszertációm elkészitését és értékes tanácsaival munkámat mindvégig irányitotta.

Megköszönöm dr. Kiss László egyetemi adjunktusnak a kisérleti munkákban nyujtott segitségét.

Köszönettel tartozom dr. Dombi Györgynek és Kiss Jánosnak a protonrezonancia és infravörös szinképfelvételekért.

Ezúton köszönöm meg Adamkovich István egyetemi adjunktusnak az ábrák elkészitésében nyujtott segitségét, és Márta Erzsébetnek a dolgozat gondos gépelését.