

AMINCSERE VIZSGÁLATA A SCHIFF-BÁZISOK FÉMKOMPLEXEINÉL, II.

Bisz(szalicilidén-iminátó-N-fenil)-nikkel(II) reakciója alifás aminokkal

Írta: HERZFELD ROZÁLIA és NAGY PÁL

A ligandumként *Schiff*-bázist tartalmazó komplex vegyületek és primer aminok kölcsönhatását több kutató vizsgálta [1—7] és preparatív módszerrel igazolták, hogy a komplex vegyületekben is bekövetkezhet a *Schiff*-bázisok amincseréje. E reakció preparatív szempontból jelentős [5, 8] és kapcsolatban van a transzaminációs, deaminációs biológiai folyamatokkal is [4, 9].

A *Schiff*-bázisok komplexeinél megfigyelt amincseré törvényszerűségeiről azonban keveset tudunk és az eddigi vizsgálatokból egymásnak ellentmondó tapasztalatok, következtetések is adódnak. VERTER és FROST [3], illetve OLSZEWSZKI és MARTIN [5] pl. azt tapasztalta, hogy az amincseré akkor következik be jó kitermeléssel, ha a cserélő amin bázikusabb mint a kicserélendő. Ezzel szemben BOSE [8] kevésbé bázikus aminnal is megvalósította a cserét. Tapasztalata szerint a cserélő amin térigényének is jelentős szerepe van. Megjegyzendő továbbá, hogy a preparatív vizsgálatoknál a komplexek oldékonysága is befolyásolja a folyamatot. Várhatóan jelentős szerepe van a komplexekben levő fémionnak is, egyrészt az azo-metin csoport polarizáltsága, másrészt a fém-nitrogén kötés erőssége miatt.

A fenti problémák megoldásához nagy segítséget jelenthet az amincseré kinetikájának, illetve ezen keresztül a folyamat mechanizmusának megismerése. Előző közleményünkben [10] bisz(szalicilidén-iminátó-N-fenil)-réz(II) és butil-amin közötti reakciót vizsgáltuk, absz. etanolos oldatban, spektrofotometriás módszerrel. Megállapítottuk, hogy a komplex molekula két ligandumánál konszekutív reakcióban következik be az aminkomponens kicserélődése. A kiindulási komplex, illetve a részleges cserével keletkező egyes komplex 1/2-es, míg a butil-amin 1-es renddel vesz részt a reakcióban. Meghatároztuk a kiindulási, a egyes és a végtermékként keletkező komplexek koncentrációjának változását a reakcióidő függvényében. Kiszámítottuk az $A \rightarrow B \rightarrow C$ típusú folyamat sebességi állandóit. Az 1/2-es rendet, a sebességi állandók közötti kapcsolatot azonban nem tudtuk elfogadhatóan értelmezni, ahhez további kísérleti tapasztalatok szükségesek. Jelen dolgozatunkban a bisz(szalicilidén-iminátó-N-fenil)-nikkel(II) és alifás aminok kölcsönhatásának vizsgálati eredményeit ismertetjük. Adatokat szolgáltatunk a fém-nitrogén kötés erősségének, illetve a cserélő amin bázicitásának hatására.

Kísérleti módszer

A vizsgált komplex vegyületeket — bisz(szalicilidén-iminátó-N-fenil)-nikkel(II), a továbbiakban $Ni(sa-N-fe)_2$; bisz(szalicilidén-iminátó-N-propil)-nikkel(II), a továbbiakban $Ni(sa-N-pr)_2$; bisz(szalicilidén-iminátó-N-butil)-nikkel(II), a továbbiakban $Ni(sa-N-bu)_2$; bisz(szalicilidén-iminátó-N-benzil)-nikkel(II), a továbbiakban $Ni(sa-N-be)_2$; — két lépésben állítottuk elő. Először a szalicilaldehid nikkelpomp-

lexét készítettük el szalicilaldehid absz. etanolos és nikkell(II)-klorid, illetve nátrium-acetát vizes oldatának elegyítésével. Az így keletkező komplexet desztillált vizes, majd absz. etanolos mosás után absz. etanolban szuszpendáltuk és a megfelelő amin hozzáadása után kb. 1 óráig forraltuk. A forrón leszűrt, majd lehűtöbbről kiváló anyagot átkristályosítással tisztítottuk.

A komplexek elnyelési színeképet VSU 2-P spektrofotométerrel határoztuk meg. Oldószerként a $\text{Ni}(\text{sa-N-fe})_2$, $\text{Ni}(\text{sa-N-bu})_2$ és $\text{Ni}(\text{sa-N-pr})_2$ komplexeknél absz. etanolt használtunk. A $\text{Ni}(\text{sa-N-be})_2$ komplexet acetonban oldottuk és az extinkció méréséhez ezt az oldatot hígítottuk absz. etanollal.

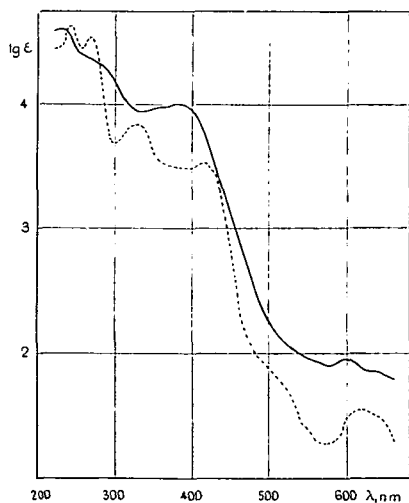
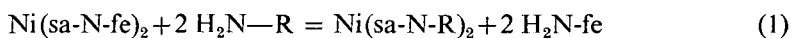
Az amincsere 25 °C-on, absz. etanol oldószerben végeztük. A reakció követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk. 380 nm-nél mértük a $\text{Ni}(\text{sa-N-fe})_2$ alifás aminok — propil-amin, butil-amin, benzil-amin — hatására bekövetkező extinkciócsökkenését.

A kiindulási komplex koncentrációját $3,55 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ és $2,13 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ között, az alifás aminok koncentrációját $3,55 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ és $1 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ között változtattuk.

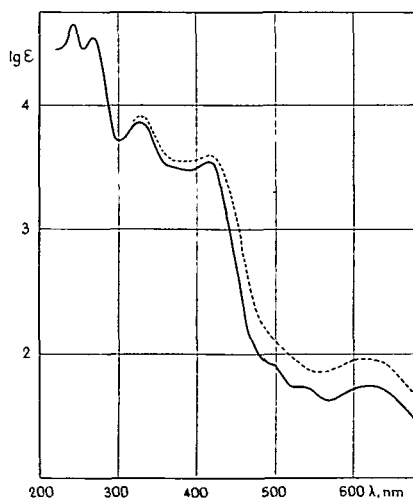
Az alkalmazott vegyszerek at., vagy alt. minőségűek voltak. A kereskedelmi forgalomban levő absz. etanolt fémnátriumról ledesztilláltuk, illetve az alifás aminokat felhasználás előtt frissen desztilláltuk.

Kísérleti eredmények

Az anilinyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek és butil-amin [11], illetve a szalicilidén-anilin réz(II) komplexe és butil-amin közötti amincsere [10] vizsgálata alapján feltételezhető, hogy a $\text{Ni}(\text{sa-N-fe})_2$ és alifás aminok reakciója az alábbi egyenlettel írható le:



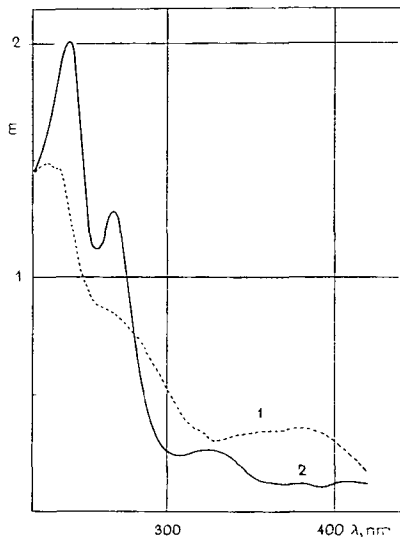
1. ábra. $\text{Ni}(\text{sa-N-fe})_2$ (—) és $\text{Ni}(\text{sa-N-bu})_2$ (---) elnyelési görbéje absz. etanolban.



2. ábra. $\text{Ni}(\text{sa-N-pr})_2$ (—) elnyelési görbéje absz. etanolban és $\text{Ni}(\text{sa-N-be})_2$ (---) elnyelési görbéje 95% etanol-aceton elegyben.

E feltevés igazolása céljából meghatároztuk az anilin és az alkalmazott alifás-aminok, illetve a vizsgált komplex vegyületek elnyelési színeképét (1., 2. ábra).

A mért adatokból az (1) egyenletnek megfelelően kiszámítottuk a $\text{Ni}(\text{sa-N-fe})_2$ és alifás-amin adott koncentrációjú oldatának extinkcióját, majd a feltételezett amin-csere lejátszódása után 220 és 450 nm között megmértük a reakcióelegy elnyelését (3. ábra).

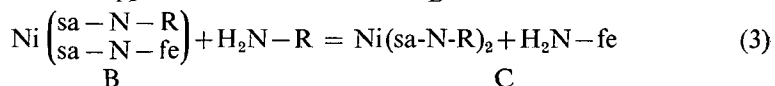
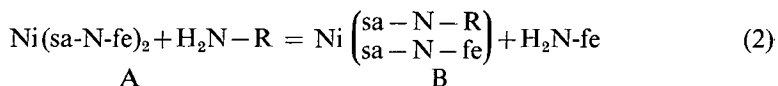


3. ábra. 1. $\text{Ni}(\text{sa-N-fe})_2$ $3,55 \cdot 10^{-5}$ mól/dm³ és butil-amin $1,775 \cdot 10^{-4}$ mól/dm³ koncentrációjú absz. etanos oldatának számított extinkciója. 2. Az amincsere után a reakcióelegy mért extinkciója 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztatva

Teljes átalakulást feltételezve, az egyes hullámhosszaknál mért extinkcióból levontuk a feleslegben maradt alifás amin és a keletkezett anilin számított extinkcióját, majd a megmaradó elnyelésből lg ε értékeket számoltunk. Az így számított adatokat összehasonlítottuk az (1) folyamat szerint keletkező komplex közvetlenül mért adataival. Az 1. táblázat a $\text{Ni}(\text{sa-N-bu})_2$ -re vonatkozó eredményeket szemlélteti.

Mint látható, a minimum és maximum helyek azonosak, illetve az adatok egyezése minden hullámhossznál kielégítő. Megállapítható tehát, hogy a vizsgált amin-csere a feltételezésnek megfelelően az (1) egyenlet szerint játszódik le.

A megfelelő réz(II) komplex amincserejének vizsgálata [10] alapján azonban feltételezhető, hogy a két ligandum aromás aminkomponensének cseréje ez esetben is két egymást követő lépésen keresztül következik be:



A (2) és (3) folyamat lejátszódását — az 1. ábrának megfelelően — a 380 nm-nél tapasztalható extinkciócsökkenés mérésével követtük. Miután a vegyes komplex

1. táblázat

Ni (sa-N-bu)₂ közvetlenül mért és az (1) folyamatnak megfelelő amincsere lejátszódása után az elegy fényelnyeléséből számított lg ε értékei

λ nm	lg ε	
	mért	számított
220	4,44	4,48
228	4,46	4,49
236	4,56	4,57
240	4,62	4,62
244	4,63	4,64
248	4,57	4,58
252	4,49	4,50
256	4,45	4,46
260	4,47	4,48
264	4,51	4,52
268	4,54	4,54
272	4,50	4,50
280	4,26	4,27
296	3,68	3,77
320	3,82	3,86
324	3,84	3,87
328	3,84	3,87
336	3,82	3,84
360	3,53	3,55
380	3,48	3,51
400	3,48	3,51

2. táblázat

E és [(sa-N-fe)] változása az idő függvényében, Ni (sa-N-fe)₂ és butil-amin reakciójában
 $[\text{Ni (sa-N-fe)}_2]_0 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mól/dm}^3$, $[\text{bu-NH}_2]_0 = 1,10 \cdot 10^{-3} \text{ mól/dm}^3$
 $t = 25^\circ\text{C}$, $d = 1 \text{ cm}$

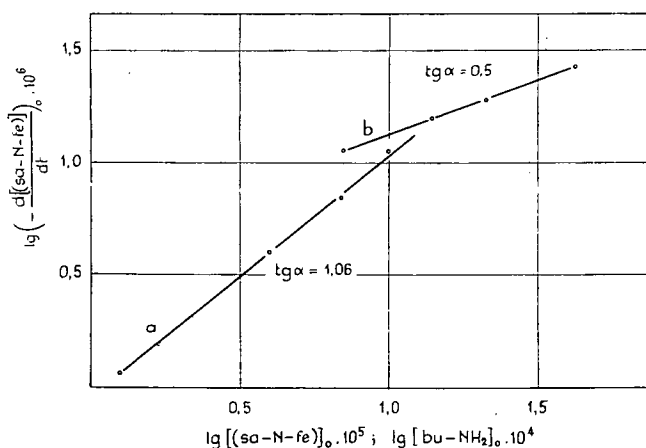
t min	E 380 nm	[(sa-N-fe)] mól/dm ³
0	0,641	$1,42 \cdot 10^{-4}$
1,11	0,592	$1,25 \cdot 10^{-4}$
1,89	0,558	$1,13 \cdot 10^{-4}$
2,62	0,529	$1,03 \cdot 10^{-4}$
3,38	0,500	$9,24 \cdot 10^{-5}$
4,19	0,471	$8,32 \cdot 10^{-5}$
4,86	0,451	$7,50 \cdot 10^{-5}$
7,62	0,376	$4,86 \cdot 10^{-5}$
10,30	0,326	$3,10 \cdot 10^{-5}$
11,53	0,309	$2,50 \cdot 10^{-5}$
14,19	0,278	$1,41 \cdot 10^{-5}$
17,43	0,258	$7,04 \cdot 10^{-6}$
21,28	0,244	$2,12 \cdot 10^{-6}$
∞	0,238	

(B) moláris extinkciós koefficiense — hasonlóan mint a réz (II) komplexnél [10] —, megegyezik az A és C komplex adatainak számtani középértékével, a (sa-N-fe) ligandum koncentrációját a reakcióelegy mért extinkciójából (E) az alábbi összefüggéssel számoltuk:

$$[(sa-N-fe)] = \frac{E - E_{\infty}}{E_0 - E_{\infty}} [(sa-N-fe)]_0 \quad (4)$$

ahol E_0 a $t=0$ időre extrapolált és E_{∞} a reakció lejátszódása után mért extinkció. A (4) egyenlet alkalmazását $Ni(sa-N-fe)_2$ és butil-amin között lejátszódó reakcióra a 2. táblázat szemlélteti.

A (sa-N-fe) ligandum koncentrációjának mérésével a (2), (3) folyamat kinetikai jellemzőit az előző közleményünkben [10] leírt módszerrel határoztuk meg. Különböző kiindulási koncentrációknál megállapítottuk a kezdeti sebességeket, majd a butil-aminra, illetve a (sa-N-fe) ligandumra vonatkozó részrendeket (4. ábra). A butil-



4. ábra. Butil-amin (a), illetve a (sa-N-fe) ligandum (b) kinetikus rendje, $Ni(sa-N-fe)_2$ és butilamin reakciójában

-amin ez esetben is 1-es, a ligandum 1/2-es rend szerint vesz részt a folyamatban. Miután



s így

$$\left(-\frac{d[(sa-N-fe)]}{dt}\right)_0 = \left(-\frac{dA}{dt}\right)_0 \quad (6)$$

az



folyamat első lépésére:

$$\left(-\frac{d[A]}{dt}\right)_0 = k_1[bu-NH_2]_0[A]_0^{1/2} = k'_1[A]_0^{1/2} \quad (8)$$

A (8) egyenletből kiszámítva k'_1 értékét és feltételezve, hogy a reakció rendje a reak-

ció előrehaladásával nem változik (e feltételezést a felezési idők és a kiindulási koncentrációk kapcsolata megerősítette), a

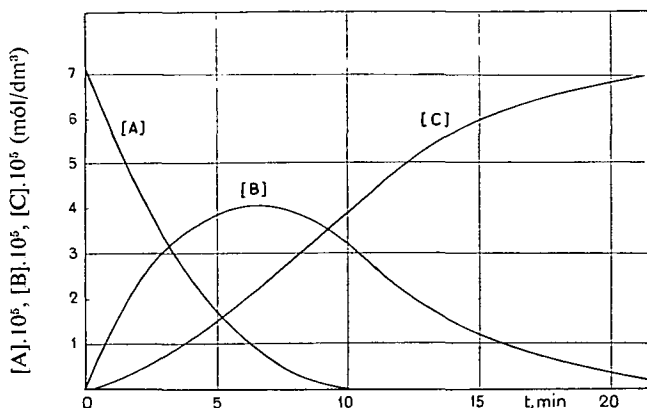
$$k_1' = \frac{2}{t} ([A]_0^{1/2} - [A]^{1/2}) \quad (9)$$

összefüggéssel kiszámítottuk a mért t időkhöz tartozó $[A]$ értékeket. A számításához használt k_1' értéket annak megfelelően korrigáltuk, hogy a feleslegben alkalmazott alifás amin koncentrációja bár kis mértékben, de változott a reakció folyamán.

A ismeretében az (5), illetve az

$$[A]_0 = [A] + [B] + [C] \quad (10)$$

összefüggésekkel az egyes időkhöz tartozó $[B]$ és $[C]$ értékek is kiszámíthatók. Az 5. ábra a 2. táblázat így feldolgozott adatait szemlélteti.



5. ábra. $[A]$, $[B]$ és $[C]$ változása az idő függvényében, $\text{Ni}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2$ és butil-amin reakciójában.

$$[\text{Ni}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2]_0 = 7,1 \cdot 10^{-5} \text{ mól/dm}^3$$

$$[\text{bu}-\text{NH}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mól/dm}^3, \quad t = 25^\circ \text{C}$$

A (7) folyamat második lépésére vonatkozó sebességi állandó kiszámításához figyelembevettük, hogy a vegyes komplex (B) koncentrációja maximumgörbe mentén változik az idő függvényében és a maximumhelynél B keletkezésének és átalakulásának sebessége egyenlő:

$$k_1[A]^{1/2}[\text{bu}-\text{NH}_2] = k_2[B]^n[\text{bu}-\text{NH}_2]^m \quad (11)$$

Változtatva a kiindulási koncentrációkat megállapítottuk, hogy a (11) egyenlet akkor érvényes, ha $n=1/2$ és $m=1$. A (8) egyenlettel meghatározott k_1 és a $[B]$ -idő görbe maximumhelyéhez tartozó $[A]$ és $[B]$ értékekből k_2 is kiszámítható.

A 3. táblázatban a különböző $[\text{Ni}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2]_0$, illetve $[\text{R}-\text{NH}_2]_0$ alkalmazásával nyert k_1 és k_2 értékeket gyűjtöttük össze.

3. táblázat

$Ni(sa-N-fe)_2$ és alifás aminok közötti amincsere sebességi állandói 25°C-on, absz. etanol oldószerben

R	$[Ni(sa-N-fe)_2]_0$ mól/dm ³	$[R-NH_2]_0$ mól/dm ³	k_1 mól ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹	k_2 mól ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
propil	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	2,05	0,917
	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	1,81	0,861
butil	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$4,00 \cdot 10^{-4}$	1,67	0,747
	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-4}$	1,71	0,822
	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1,64	0,827
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1,83	0,812
	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	1,85	0,827
	közéérték:		1,75	0,816
benzil	$3,55 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	1,39	0,588

A kísérleti eredmények értelmezése

A kísérleti adatok alapján megállapítható, hogy a $Ni(sa-N-fe)_2$ és alifás aminok között lejátszódó amincsereére hasonló törvényszerűségek érvényesek, mint a korábban vizsgált $Cu(sa-N-fe)_2$ és butil-amin közötti reakcióra. A kiindulási és a vegyes komplex ez esetben is 1/2-es, az alifás amin 1-es rend szerint vesz részt a folyamatban. A (7) konzekutív reakció első lépésének sebességi állandója a nikkell(II) komplex esetében is közelítőleg kétszer nagyobb, mint a második lépés sebességi állandója.

A $Ni(sa-N-fe)_2$ és $Cu(sa-N-fe)_2$ komplexekre meghatározott sebességi állandókat összehasonlítva megállapítható, hogy a nikkell(II) komplexnél számottevően nagyobb sebességgel játszódik le az amincsere (4. táblázat).

4. táblázat

$Ni(sa-N-fe)_2$, illetve $Cu(sa-N-fe)_2$ és butil-amin közötti amincsere sebességi állandói 25°C-on, absz. etanol oldószerben

Komplex vegyület	k_1 mól ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹	k_2 mól ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
$Ni(sa-N-fe)_2$	1,75	0,816
$Cu(sa-N-fe)_2$	0,371	0,207

E tapasztalat összhangban van az irodalmi adatokkal, melyek szerint a nikkell(II) komplexek stabilitása általában kisebb, mint a réz(II) komplexeké [12]. A stabilitás és az amincsere sebességének ellentétes változása feltehetően a fém-nitrogén kötés erősségével hozható kapcsolatba. A kisebb stabilitású komplex nagyobb amincsere sebessége azonban nincs ellentétben azzal sem, hogy a komplex disszociációjával keletkező szabad ligandumon keresztül játszódik le az aminkomponens cseréje [10]. E kérdés egyértelmű tisztítása csak a komponensek stabilitási állandóinak meghatározása után lehetséges.

A három különböző alifás aminnal meghatározott sebességi állandók (3. táblázat) lényegében megfelelnek a Schiff-bázisok amincserejével kapcsolatos korábbi

vizsgálatainknak [13], mely szerint az amincsere sebessége annál nagyobb, minél bázikusabb a cserélő amin. A propil-, butil-, benzil-amin vizes oldatban meghatározott disszociációs állandóit [14] figyelembevéve ugyan, a propil- és butil-ammal mért k_1 , k_2 értékeknek fordított sorrendben kellene kissé különbözni, de GELSEMA és munkatársai [15] vizsgálataiból arra lehet következtetni, hogy etanos oldatban a propil-amin a kissé bázikusabb.

Összefoglalás

Bisz(salicilidén-iminató-N-fenil)-nikkel(II) és alifás aminok között lejátszódó amincsere kinetikáját vizsgáltuk absz. etanos oldatban. Megállapítottuk, hogy a ligandum amincsereje ez esetben is konzekutív reakcióban következik be. A kiindulási és a vegyes komplex 1/2-es, a cserélő amin 1-es rend szerint vesz részt a reakcióban, hasonlóan mint a megfelelő réz(II) komplexnél. Meghatároztuk a folyamatban résztvevő komplexek koncentrációjának időbeli változását és kiszámítottuk a sebességi állandókat. A nikkel(II) komplexnél jelentősen nagyobb az amincsere sebessége, mint a réz(II) komplexnél, ami összhangban van az utóbbi vegyületek nagyobb stabilitásával. A cserélő amin nagyobb bázikussága növeli az amincsere sebességi állandóját.

IRODALOM

- [1] L. F. LINDOY: Q. Rev., 25, 379, 1971.
- [2] Y. MUTO: Nippon Kagaku Zasshi: 76, 252, 1960. Bull. Chem. Soc. Japan, 33, 1242, 1960.
- [3] H. S. VERTER and A. E. FROST: J. Amer. Chem. Soc., 82, 85, 1960.
- [4] D. F. MARTIN: Adv. Chem. Ser. 37, 192, 1963.
- [5] E. J. OLSZEWSKI and D. F. MARTIN: J. inorg. nucl. Chem., 26, 1577, 1964., 27, 345, 1965.
- [6] KISS L., CSÁSZÁR J.: Magy. Kém. Folyóirat, 77, 559, 1971.
- [7] K. S. BOSE: J. inorg. nucl. Chem., 34, 3593, 1972.
- [8] K. S. BOSE, B. C. SHARMA and C. C. PATEL: Inorg Chem. In press.
- [9] G. H. EICHORN: The Chemistry of Coordination Compounds, Chap. 21. Reinhold. New York, 1956.
- [10] NAGY P., HERZFELD R.: Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
- [11] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, megjelenés alatt.
- [12] BECK M.: Komplex egyensúlyok kémiája, Akad. kiadó. Bp. 1965, 134—153.
- [13] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79, 145, 1973.
- [14] Handbook of Chemistry and Physics, 53. The Chemical Rubber CO. Cleveland, D—117.
- [15] W. J. GELSEMA, C. L. LIGNY and G. F. WISSERMANN: Rec. Trav. Chim. 84, 1129, 1965.

UNTERSUCHUNG DES AMINAUSTAUSCHS BEI DEN METALLKOMPLEXEN DER SCHIFF—BASEN, II.

Die Reaktion des Bis(Salicyliden-iminato-N-phenyl)-Nickel(II) mit aliphatischen Aminen

R. Herzfeld und P. Nagy

Es wurde die Kinetik des sich zwischen Bis(Salicyliden-iminato-N-phenyl)-nickel(II) und aliphatischen Aminen abspielenden Aminaustauschs in absol. Aethanollösung untersucht und festgestellt, dass der Aminaustausch des Liganden auch in diesem Falle in konsekutiver Reaktion erfolgt. Der Ausgangs- und der Mischkomplex nehmen nach der Ordnung 1/2 und das tauschende Amin nach der Ordnung 1 an der Reaktion teil, ähnlich wie bei dem entsprechenden Kupfer(II)-Komplex. Bestimmt wurde die zeitliche Änderung der Konzentration der im Prozess beteiligten Komplexe, dann folgte Errechnung der Geschwindigkeitskonstanten. Im Falle des Nickel(II)-Komplexes ist die Geschwindigkeit des Aminaustausches wesentlich grösser als bei dem Kupfer(II)-Komplex, was im Einklang mit der grösseren Stabilität der letzteren Verbindungen steht. Die grössere Basizität des tauschenden Amins erhöht die Geschwindigkeitskonstante des Aminaustausches.

ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОВОГО ОБМЕНА У МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ:
БАЗИСОВ — SCHIFF, РЕАКЦИЯ П BISZ (САЛИЦИЛИДЕН-ИМИНАТО-N-ФЕНИЛ
(-НИКЕЛЬ) П) АЛИФАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Р. Херцфельд и П. Надь

Мы исследовали кинетику аминного обмена в абсолютно этанольном растворе, происходящего между Bisz (салицилиден-иминато-N-фенил)-никель (II) и алифатическими аминами. Мы определили, что осуществляется аминный обмен лигандума и в этом случае в консекутивной реакции. Исходный и смешанный комплекс принимает участие в реакции в количестве $1/2$, а обменивающий амин в количестве 1 , подобно комплексу меди (II). Мы констатировали, изменение концентрации комплексов по времени участвующих в процессе и вычислили постоянные скорости реакции. У комплекса никеля (II) значительно больше скорость аминного обмена, чем у комплекса меди (II), что связано с большей стабильностью последних соединений. Большая основательность обменивающего амина увеличивает константу скорости аминного обмена.