

## AMINCERE VIZSGÁLATA A SCHIFF-BÁZISOK FÉMKOMPLEXEINÉL, III.

### Szubsztituenshatás az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek réz(II) komplexe és butil-amin reakciójában

Írta: HERZFELD ROZÁLIA és NAGY PÁL

Előző közleményeinkben [1, 2] szalicilidén-anilin réz (II) és nikkell (II) komplexénél vizsgáltuk a ligandumként szereplő Schiff-bázis alifás aminokkal bekövetkező amincseréjét. A kísérleti eredmények alapján megállapítottuk, hogy a komplex vegyület (vagy a ligandumként jelenlévő Schiff-bázis) 1/2-es, míg a cserélő alifás amin 1-es renddel vesz részt a reakcióban. A nikkell (II) komplexnél az amincseré sebessége lényegesen nagyobb mint a réz(II) komplexnél. Az alifás aminok bázicitásuknak megfelelően befolyásolják a reakciósebességet; annál nagyobb a sebességi állandó, minél bázikusabb a cserélő amin.

Az eddigi vizsgálati eredmények alapján az 1/2-es rendet nem tudtuk értelmezni. Indokoltnak látszik az a feltevés, hogy az amincseré a komplex molekula disszociációjával keletkező szabad Schiff-bázison keresztül játszódik le. Így a feles rend értelmezhető lenne, azonban az eddigi kísérleti adatok még nem szolgáltatnak elegendő bizonyítékot.

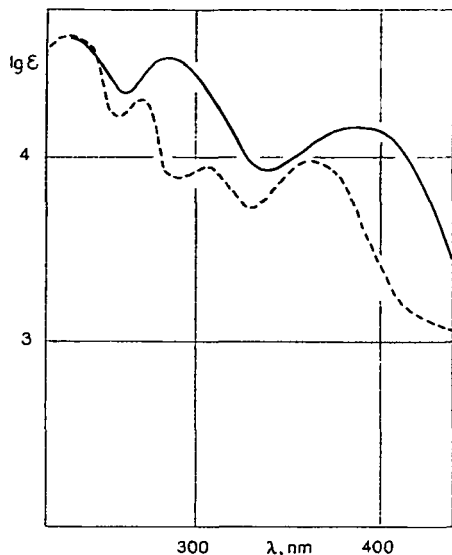
Jelen dolgozatunkban az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek réz (II) komplexénél vizsgáljuk a butil-aminnal lejátszódó amincserét. A szubsztituenshatás megismerésével újabb adatokat kívánunk szolgáltatni a reakciómechanizmus felderítéséhez.

### Kísérleti módszer

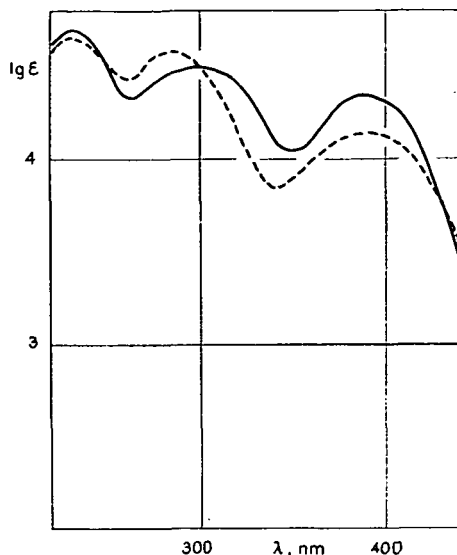
A vizsgált komplexeket a megfelelő Schiff-bázis, réz (II)-acetát és kevés nátrium-acetát alkoholos oldatának összeöntésével állítottuk elő. A kivált kristályos terméket alkoholból átkristályosítottuk, majd a réztartalom komplexometriás meghatározásával ellenőriztük az összetételt. Így állítottuk elő az alábbi vegyületeket:

1. bisz (szalicilidén-iminátó-N-fenil-4-klór)-réz (II), a továbbiakban:  $\text{Cu/sa-N-fe-4-Cl}_{1/2}$ .
2. bisz (szalicilidén-iminátó-N-fenil)-réz(II), a továbbiakban  $\text{Cu/sa-N-fe}_{1/2}$ .
3. bisz (szalicilidén-iminátó-N-fenil-4-metil)-réz(II), a továbbiakban:  $\text{Cu/sa-N-fe-4-CH}_3_{1/2}$ .
4. bisz (szalicilidén-iminátó-N-fenil-4-metoxi)-réz(II), a továbbiakban:  $\text{Cu/sa-N-fe-4-OCH}_3_{1/2}$ .
5. bisz/szalicilidén-iminátó-N-butyl/-réz (II), a továbbiakban:  $\text{Cu/sa-N-bu}_{1/2}$ .

Az elnyelési görbék meghatározására VSU-2P spektrofotométert használtunk. A kiindulási és az amincserében keletkező komplexek  $(\text{Cu/sa-N-fe-4-Cl})_2$ ,  $\text{Cu(sal-N-fe)}_2$ ,  $\text{Cu(sal-N-fe-4-CH}_3)_2$ ,  $\text{Cu(sal-N-fe-4-OCH}_3)_2$ , illetve  $\text{Cu(sal-N-bu)}_2$  elnyelési görbéit (1., 2. ábra) figyelembe véve, az amincseré követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk. 390 nm-nél mértük a reakcióelegy extinkcióját, s ebből számítottuk ki a még változatlan ligandum egyes időköz tartozó koncentrációját.



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



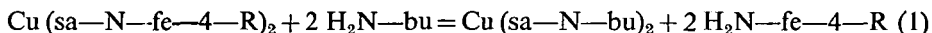
2. ábra.  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{OCH}_3)_2$  (—) és  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{Cl})_2$  (---) elnyelési görbéje absz. etanolban.

Mind az elnyelési görbék meghatározását, mind a kinetikai méréseket absz. etanol oldószerben,  $25^\circ\text{C}$ -on végeztük. A kiindulási komplexek koncentrációját  $4 \cdot 10^{-5}$  mól/dm<sup>3</sup> és  $2 \cdot 10^{-4}$  mól/dm<sup>3</sup>, a butil-amin koncentrációját  $5 \cdot 10^{-4}$  mól/dm<sup>3</sup> és  $5 \cdot 10^{-3}$  mól/dm<sup>3</sup> között változtattuk.

A vizsgálatoknál felhasznált vegyszerek at. vagy alt. minőségűek voltak. A kereskedelmi absz. etanolt fém nátriumról ledesztilláltuk, a butil-amint felhasználás előtt frissen desztilláltuk.

### Kísérleti eredmények

Előző közleményünkben [1] igazoltuk, hogy az amincsere folyamata a vizsgált típusú réz (II) komplexeknél az alábbi bruttó egyenlettel írható le:



Valószínű, hogy átmenetileg a megfelelő vegyes komplex is képződik, azonban ezt spektrofotometriás módszerrel bizonyítani nem tudtuk, feltehetően azért, mert a vegyes komplex elnyelése megegyezik a törzskomplexek elnyelésének számtani közép-értékével [1].

Miután az aromás és alifás amint tartalmazó komplexek moláris extinkciós koefficiense 390 nm környezetében jelentősen különbözik, az (1) folyamat lejátszódását a reakcióelegy extinkció-változásának mérésével követtük. A kiindulási komplexek  $(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{R})$  ligandumának mindenkor koncentrációját az alábbi összefüggéssel számoltuk:

$$[(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{R})] = \frac{E - E_v}{E_0 - E_v} [(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{R})]_0 \quad (2)$$

ahol  $E_0$  a  $t=0$  időre extrapolált,  $E$  az egyes  $t$  időkhöz tartozó és  $E_v$  a reakció lejátszódása után mért extinkció.

Az amincsere kinetikai rendjének megállapítása céljából különböző kiindulási koncentrációk mellett — az egyes  $t$  időkhöz tartozó, még változatlan (sa—N—fe—4—R) ligandum koncentrációjának mérésével — megállapítottuk a kezdeti sebességeket.

Az adatokat az 1. táblázatba gyűjtöttük össze.

1. táblázat

$Cu(sa-N-fe-4-R)_2$  és butil-amin közötti amincsere kezdeti sebességei 25 °C-on absz. etanolban  
 $[L]_0 = [(sa-N-fe-4-R)]_0$

R	$[L]_0$ mól/dm <sup>3</sup>	$[bu-NH_2]_0$ mól/dm <sup>3</sup>	$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$
4—OCH <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,88 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,29 \cdot 10^{-6}$
	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,67 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,21 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$5,46 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-3}$	$9,31 \cdot 10^{-6}$
4—CH <sub>3</sub>	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,72 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,94 \cdot 10^{-6}$
	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,96 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,18 \cdot 10^{-6}$
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,23 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$1,25 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,96 \cdot 10^{-6}$
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,66 \cdot 10^{-6}$
H	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$
	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$
	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$
4—Cl	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,62 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,97 \cdot 10^{-6}$
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,42 \cdot 10^{-6}$
	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$9,74 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,35 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$7,57 \cdot 10^{-6}$

A kezdeti sebességekből a butil-aminra, illetve a (sa—N—fe—4—R) ligandumra (L) vonatkozó részrendeket a *van't Hoff*-féle differenciális módszerrel határoztuk meg (3., 4., 5., 6. ábra). Az ábrák alapján megállapítható, hogy a kezdeti sebességek alapján a butil-amin 1-es, a ligandum 1/2-es kinetikus renddel vesz részt az amincserében.

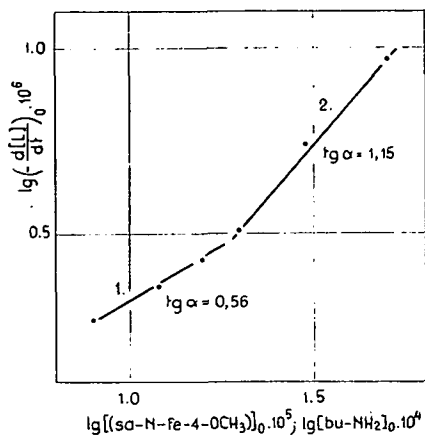
A ligandumra vonatkozó reakciórend meghatározását a felezési idő felhasználásával is elvégeztük. Az egyes méréseknél megállapítottuk azt az időt, amely alatt a kiindulási ligandum koncentrációja felére csökken, majd a

$$t_{1/2} = \frac{1}{[L]_0^{n-1}} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \cdot \frac{1}{k'} \quad (3)$$

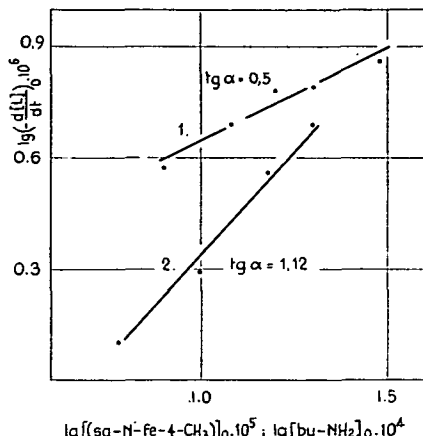
illetve átalakított formájának

$$\lg t_{1/2} = C - (n-1) \lg [L]_0 \quad (4)$$

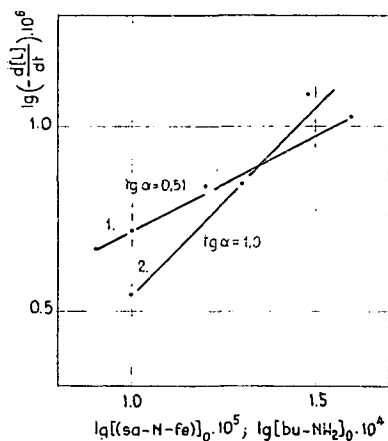
grafikus ábrázolásával meghatároztuk  $n$  értékét.



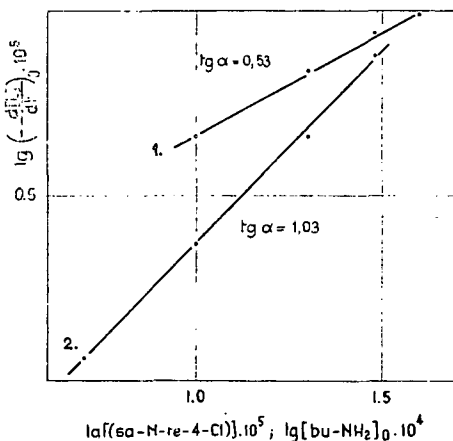
3. ábra. A ligandum (1), illetve a butil-amin (2) kinetikus rendje  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{OCH}_3)_2$  és butil-amin reakciójában.



4. ábra. A ligandum (1), illetve a butil-amin (2) kinetikus rendje  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{CH}_3)_2$  és butil-amin reakciójában.



5. ábra. A ligandum (1), illetve a butil-amin (2) kinetikus rendje  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2$  és butil-amin reakciójában.

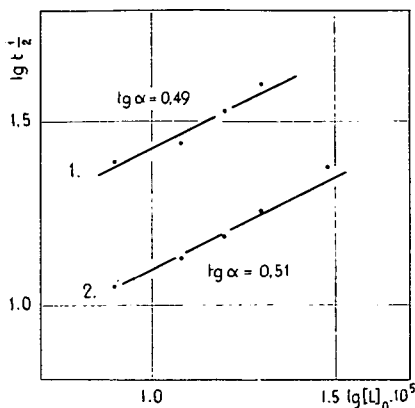


6. ábra. A ligandum (1), illetve a butil-amin (2) kinetikus rendje  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{Cl})_2$  és butil-amin reakciójában.

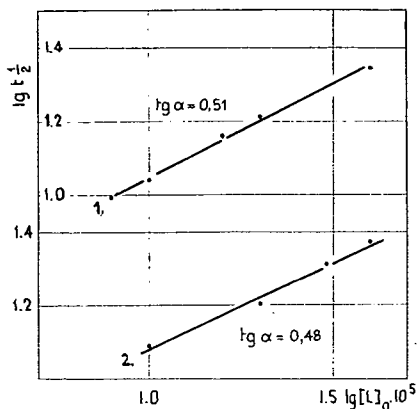
A 7., 8. ábráról látható, hogy a ligandum kinetikus rendje ez esetben is  $1/2$ .

A kezdeti sebességekkel meghatározott rendet figyelembevéve, a reakció sebessége az alábbi egyenlettel adható meg:

$$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0 = k [L]_0^{1/2} [\text{bu}-\text{NH}_2]_0 \quad (5)$$



7. ábra. A ligandum kinetikus rendjének megállapítása a felezési időből;  
 $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{OCH}_3)_2$  (1), illetve  
 $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{CH}_3)_2$  (2)  
 és butil-amin reakciójában.



8. ábra. A ligandum kinetikus rendjének megállapítása a felezési időből;  
 $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2$  (1), illetve  
 $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{Cl})_2$  (2)  
 és butil-amin reakciójában.

Vizsgálatainknál a  $[\text{bu}-\text{NH}_2]_0 \gg [\text{L}]_0$ , s így

$$k [\text{bu}-\text{NH}_2]_0 \approx \text{konst.} = k' \quad (6)$$

vagyis

$$\left( -\frac{d[\text{L}]}{dt} \right)_0 = k' [\text{L}]_0^{1/2} \quad (7)$$

2. táblázat

A (8) egyenlettel számított sebességi állandók,  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{Cl})_2$  és butil-amin reakciójában  
 $[\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{Cl})_2]_0 = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mól/dm}^3$ ,  $[\text{bu}-\text{NH}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mól/dm}^3$ ,  
 $t = 25^\circ \text{C}$ ,  $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 390 nm	$[\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{Cl}]$ mól/dm <sup>3</sup>	$k'$ dm <sup>-3/2</sup> mól <sup>1/2</sup> min <sup>-1</sup>
0	0,687	$1,00 \cdot 10^{-4}$	—
1,70	0,649	$9,18 \cdot 10^{-5}$	$4,93 \cdot 10^{-4}$
2,51	0,634	$8,86 \cdot 10^{-5}$	$4,68 \cdot 10^{-4}$
3,77	0,606	$8,25 \cdot 10^{-5}$	$4,87 \cdot 10^{-4}$
4,57	0,591	$7,93 \cdot 10^{-5}$	$4,80 \cdot 10^{-4}$
6,31	0,558	$7,21 \cdot 10^{-5}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$
8,95	0,510	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$
11,48	0,467	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$
11,94	0,414	$4,10 \cdot 10^{-5}$	$4,82 \cdot 10^{-4}$
19,00	0,362	$2,98 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$
23,68	0,312	$1,90 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$
28,62	0,272	$1,04 \cdot 10^{-5}$	$4,74 \cdot 10^{-4}$
∞	0,224		

A felezési idő vizsgálata azonban azt mutatta, hogy a ligandumra vonatkozó kinetikus rend független a reakcióidőtől, így a (7) egyenlet sebességi állandója az alábbi összefüggéssel számítható:

$$k' = \frac{2}{t} \left( [L]_0^{1/2} - [L]^{1/2} \right) \quad (8)$$

A 2. táblázat egy mérési sorozatnál a (8) egyenlettel számított sebességi állandókat szemlélteti.

Megállapítható a 2. táblázat adataiból, hogy a (8) egyenlet helyesen írja le az amincsere folyamatát. Ezt bizonyítja a 3. táblázat is, melyben a kezdeti sebességekből az (5) egyenlettel számított  $k$  értékeket gyűjtöttük össze. Mint látható, az azonos származékra meghatározott sebességi állandók, a kísérleti hibák határain belül konstansnak tekinthetők.

### 3. táblázat

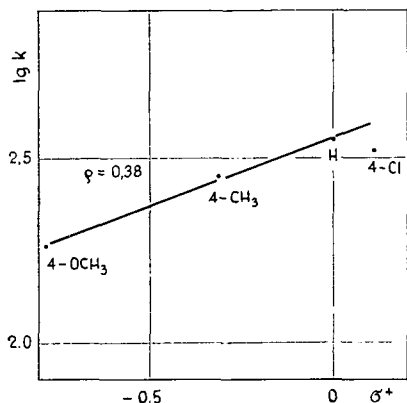
*Cu(sa—N—fe—4—R)<sub>2</sub> és butil-amin közötti amincsere sebességi állandói 25 °C-on, absz. etanolban*

R	[sa—N—fe—4—R] <sub>0</sub> mól/dm <sub>3</sub>	[bu—NH <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> mól/dm <sup>3</sup>	k mól <sup>-1/2</sup> dm <sup>3/2</sup> min <sup>-1</sup>
4—OCH <sub>3</sub>	8,0·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,105
	1,2·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,105
	1,6·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,110
	2,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,108
	2,0·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	0,129
	2,0·10 <sup>-4</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	(0,167)
	2,0·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	0,132
	átlag:		0,115
4—CH <sub>3</sub>	8,0·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,208
	1,2·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,225
	1,6·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,235
	2,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,219
	3,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,209
	1,2·10 <sup>-4</sup>	6·10 <sup>-4</sup>	0,188
	1,2·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-4</sup>	0,196
	1,2·10 <sup>-4</sup>	1,5·10 <sup>-4</sup>	0,222
	átlag:		0,213
H	8,0·10 <sup>-5</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,263
	1,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,263
	1,6·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,273
	2,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,251
	4,0·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,265
	2,0·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,252
	2,0·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	(0,290)
	átlag:		0,261
4—Cl	1·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,231
	2·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,247
	3·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,243
	4·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	0,244
	1·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	0,214
	1·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	0,235
	1·10 <sup>-4</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	0,252
	átlag:		0,238

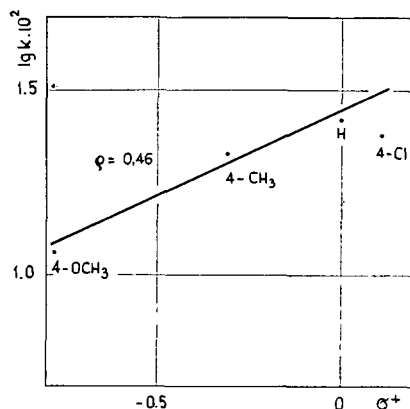
## A kísérleti eredmények értelmezése

Az amincseré mechanizmusának megállapítása céljából előző közleményünkben [2] a cserélő amin bázicitásának hatását vizsgáltuk, s megállapítottuk, hogy az amincseré sebességi állandója annál nagyobb, minél bázikusabb a cserélő amin. Ugyanilyen kísérleti tapasztalathoz jutottunk a szabad *Schiff*-bázisok vizsgálatánál is (3, 4). Jelen dolgozatunkban arra kívántunk választ adni, hogy miként befolyásolja az amincseré sebességét a ligandumként szereplő *Schiff*-bázis anilingyűrűjén lévő szubsztituens.

A 3. táblázat adataiból megállapítható, hogy a reakció sebességi állandója annál kisebb, minél inkább elektronküldő a szubsztituens. E tapasztalat szintén megegyezik a szabad *Schiff*-bázisokkal végzett mérések eredményével (4,5). A 9. és 10. ábrán az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek, illetve azok réz (II) komplexe és butil-amin közötti amincseré sebességi állandójának logaritmusát ábrázoltuk a *Hammett*  $\sigma^+$  konstansok [6] függvényében. Mint látható, a szabad *Schiff*-bázisokra és a komplexeikre vonatkozó adatok nagy hasonlóságot mutatnak. A  $p\text{-OCH}_3$  szubsztituens-től a  $p\text{-Cl}$  felé haladva, a sebességi állandók logaritmusa a szubsztituátlan származékig közelítően lineárisan nő és a  $p\text{-Cl}$  származékra vonatkozó pont mindkét esetben jelentősen az egyenes alatt van. A  $\rho$  érték a komplex vegyületek esetében valamivel kisebb, mint a *Schiff*-bázisoknál.



9. ábra. A Hammett-egyenlet alkalmazása az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek és butilamin reakciójára.



10. ábra. A Hammett-egyenlet alkalmazása a  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe}-4-\text{R})_2$  és butil-amin reakciójára.

Korábbi közleményünkben (1) megállapítottuk, hogy a *Schiff*-bázis komplexek és a megfelelő szabad *Schiff*-bázisok amincseréjének kinetikai adatai (rend, sebességi állandó) nagy különbséget mutatnak. Az ismertetett kísérleti eredmények viszont azt bizonyítják, hogy az amincseré sebességét befolyásoló tényezők azonos módon hatnak a *Schiff*-bázisoknál és azok fémkomplexeinél. E tapasztalat a disszociációs mechanizmus feltételezését [1] támogatja. Valószínű tehát, hogy — az 1/2-es renddel összhangban — a tulajdonképpeni amincserét egy disszociációs előegyensúly vezeti be. A ledisszociáló negatív töltésű ligandum azonban várhatóan nagyrészt protonálódik, s az így keletkező szabad *Schiff*-bázis vesz részt az amincserében. E feltételezésnek megfelelően, a szalicilidén-anilin amincseréjének korábban meghatározott (5)

sebességi állandójával kiszámítottuk, hogy a réz (II) komplexnél mért kezdeti sebességeket, a szabad *Schiff*-bázis milyen koncentrációja eredményezheti. A számítást a

$$[\text{Sch}-b] = \frac{\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0}{k [\text{bu}-\text{NH}_2]_0}$$

összefüggéssel végeztük, ahol  $[\text{Sch}-b]$  a szabad *Schiff*-bázis koncentrációja,  $k$  a szalicilidén-anilinnal közvetlenül mért amincsere sebességi állandója és  $\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$ , illetve  $[\text{bu}-\text{NH}_2]_0$  a komplex amincserejére vonatkozó adatok. A számítás eredményét a 4. táblázatba foglaltuk össze.

4. táblázat

Az amincsere sebességéből számított szabad *Schiff*-bázis koncentrációja  $\text{Cu}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2$  különböző koncentrációjú absz. etanolos oldataiban

$[L]_0$ mól/dm <sup>3</sup>	$[\text{bu}-\text{NH}_2]_0$ mól/dm <sup>3</sup>	$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$	$[\text{Sch}-b]_0$ mól/dm <sup>3</sup>
$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$	$1,510 \cdot 10^{-5}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$	$1,008 \cdot 10^{-5}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$1,014 \cdot 10^{-5}$
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$	$9,801 \cdot 10^{-6}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$7,471 \cdot 10^{-6}$
$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-6}$	$6,690 \cdot 10^{-6}$

A 4. táblázat adatai szerint, a szalicilidén-anilin réz (II) komplexének alkoholos oldatában, a bemért ligandum 2,5–6%-a (a koncentrációtól függően) szabad *Schiff*-bázis formájában van jelen. Figyelemre méltó, hogy az azonos  $[L]_0$ -hoz, a  $[\text{bu}-\text{NH}_2]_0$ -tól függetlenül igen jó közelítéssel azonos  $[\text{Sch}-b]$  adódik. E tapasztalat megerősíti a disszociáció feltételezésének realitását.

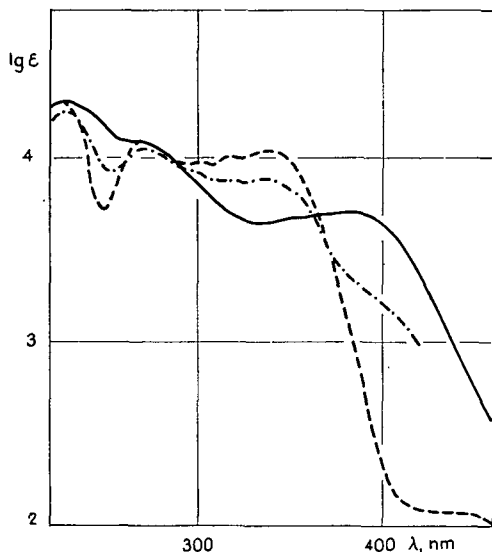
Megkísértük a szabad *Schiff*-bázis közvetlen kimutatását is, a  $\text{Cu}/\text{sa}-\text{N}-\text{fe}/_2$  különböző koncentrációjú oldatainak elnyelési görbéje alapján. Figyelembe véve azonban a *Schiff*-bázis viszonylag kis koncentrációját, a mérési adatokból nem lehetett egyértelmű következtetést levonni.

Előző közleményünkben [2] viszont megállapítottuk, hogy a szalicilidén-anilin nikkell (II) komplexénél mintegy ötször gyorsabban játszódik le az amincsere, mint hasonló körülmények mellett a réz (II) komplexnél. Így ha a disszociációs mechanizmus feltételezése helyes, a  $\text{Ni}/\text{sa}-\text{N}-\text{fe}/_2$  oldatában olyan mennyiségű *Schiff*-bázisnak kell lenni, amely az elnyelési görbe alapján közvetlenül is kimutatható. A 11. ábrán szalicilidén-anilin, illetve  $\text{Ni}/\text{sa}-\text{N}-\text{fe}/_2$   $3,55 \cdot 10^{-4}$  mól/dm<sup>3</sup> és  $3,55 \cdot 10^{-5}$  mól/dm<sup>3</sup> koncentrációjú absz. etanolos oldatának elnyelési görbéje látható. A komplex vegyület moláris extinkciós koefficiensét a ligandum-koncentrációra vonatkoztattuk. Mint látható, a  $\text{Ni}/\text{sa}-\text{N}-\text{fe}/_2$   $3,55 \cdot 10^{-5}$  mól/dm<sup>3</sup> koncentrációjú oldatának elnyelési görbéjén egyértelműen felismerhető a szabad *Schiff*-bázis jelenléte. A három görbe közel azonos metszéspontja is megfelel a disszociációs egyensúlynak.

Az ismertetett eredmények tehát összhangban vannak azzal a feltevessel, hogy a komplex vegyületek ligandumaként szereplő *Schiff*-bázisok amincsereje, a komplex molekula disszociációjával keletkező szabad *Schiff*-bázissal játszódik le. A ki-



netikai adatokból a komplex vegyület látszólagos stabilitási állandója is meghatározható [1]. A *Schiff*-bázisok könnyű hidrolizálhatóságát figyelembevéve, erre megbízható módszer eddig nem állt rendelkezésünkre. A reakciómechanizmus további részleteinek megállapítását célzó vizsgálataink folyamatban vannak.



11. ábra.  $3,55 \cdot 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{Ni}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2$  (—), szaliclidén-anilin (— · —) és  $3,55 \cdot 10^{-5}$  mol/dm<sup>3</sup> koncentrációjú  $\text{Ni}(\text{sa}-\text{N}-\text{fe})_2$  (---) elnyelési görbéje absz. etanolban.

### Összefoglalás

Az anilingyűrűn szubsztituált szaliclidén-anilinek réz (II) komplexénél vizsgáltuk a butil-amin hatására bekövetkező amincserét. Megállapítottuk, hogy a ligandum minden esetben 1/2-es kinetikus renddel vesz részt a reakcióban. Az amincsere sebességét befolyásoló szubsztituenshatás hasonló mint a szabad *Schiff*-bázisoknál. A szaliclidén-anilin nikkel(II) komplexénél igazoltuk, hogy a komplex híg alkoholos oldatában számottevő mennyiségű szabad *Schiff*-bázis van jelen. Így valószínűnek látszik, hogy a ligandumnak az amincserében tapasztalt 1/2-es rendjét disszociációs előegyensúly okozza, vagyis a tényleges amincsere, a disszociációval keletkező szabad *Schiff*-bázissal játszódik le. A kinetikai adatokból kiszámítható a komplex látszólagos stabilitási állandója.

### IRODALOM

- [1] NAGY P., HERZFELD R.: Magy. Kém. Folyóirat, 80, 211, 1974.
- [2] HERZFELD R., NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 1974.
- [3] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 79, 145, 1973.
- [4] NAGY P., PUSKÁS E., TÖRŐCSIK I.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 107, 1974.
- [5] NAGY P.: Magy. Kém. Folyóirat, 80, 92, 1974.
- [6] KOSOWER, E. M.: Physical Organic Chemistry, New York—London—Sydney, 1968. 49. o.

## ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОВОГО ОБМЕНА У МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ БАЗИСОВ — SCHIFF, III.

*Влияние замещения комплекса меди (II.) салицилидина — анилина, замещенных на анилиновом ядре, и на реакцию бутила-амин*

*Р. Херцфельд и П. Набь*

Мы исследовали аминный обмен происходящий под влиянием бутила-амин у комплексов меди (II.) салицилидина-анилина, замещенных на анилиновом ядре. Мы определили, что лигандум во всех случаях принимает участие в реакции  $1/2$  кинетическим порядком. Влияние замещения, определяющее скорость аминного обмена, подобно свободным базисам—*Schiff* у комплекса никеля (II.) салицилидина — анилина мы доказали, что в жидкомал когольном растворе комплекса присутствует значительное количество свободных базисов—*Schiff*. Так кажется правильным, что причиной  $1/2$  порядок лигандума, обнаруженных в аминном обмене, является диссоциационное предварительное равновесие, т. е. настоящий аминный обмен происходит свободным базисом—*Schiff*, создающим диссоциацией. Из кинетических данных можно вычислить приблизительный стабильный постоянный комплекса.

## UNTERSUCHUNG DES AMINAUSTAUSCHES BEI DEN METALLKOMPLEXEN DER SCHIFFBASEN, III.

*R. Herzfeld und P. Nagy*

Beim Kupfer (III)-Komplex der am Anilinring substituierten Salicyliden-Aniline wurde der auf die Wirkung des Butylamin eintretende Aminaustausch untersucht und festgestellt, dass das Ligandum in jedem Falle mit  $1/2$ -er kinetischer Ordnung an der Reaktion teilnimmt. Die die Geschwindigkeit des Aminaustauschs beeinflussenden Substituentenwirkung ist eine ähnliche wie im Falle der freien *Schiff*-Basen. Beim Nickel (II)-Komplex des Salicyliden-Anilin konnte erwiesen werden, dass in der verdünnten alkoholischen Lösung des Komplexes eine beträchtliche Menge freier *Schiff* Basen zugegen ist. So hat es den Anschein, dass die im Aminaustausch beobachtete  $1/2$ -er Ordnung des Ligandum durch ein Dissoziations-Vorgleichgewicht verursacht ist, d.h. der tatsächliche Aminaustausch sich mit der bei der Dissoziation entstehenden *Schiff*-Basis abspielt. Aus den kinetischen Daten lässt sich die scheinbare Stabilitätskonstante des Komplexes errechnen.