

AMINCSERE VIZSGÁLATA A SCHIFF-BÁZISOK FÉMKOMPLEXEINÉL, VI.

Az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek Co(II) komplexe és butil-amin reakciója

HERZFELD ROZÁLIA, NAGY PÁL és BEREZCZ ÁRPÁDNÉ

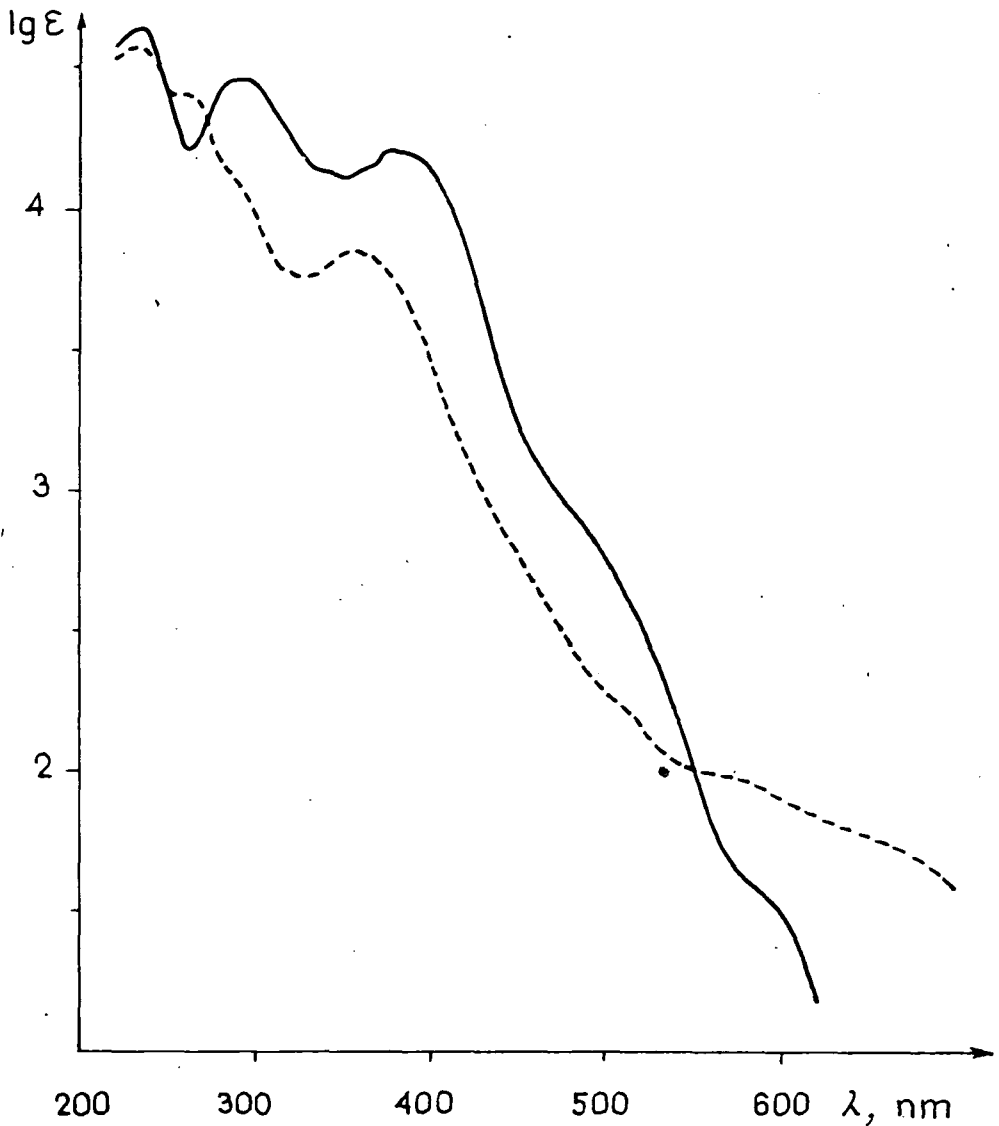
Előző közleményeinkben [1, 2] a szalicilidén-anilin réz(II) és nikkel(II) komplexénél vizsgáltuk az alifás aminokkal lejátszódó amincseré kinetikáját. Megállapítottuk, hogy a komplex vegyület 1/2-es, az alifás amin 1-es kinetikus renddel vesz részt a reakcióban. Az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek réz(II) komplexénél vizsgálva a butil-ammal lejátszódó amincserét [3], a kísérleti adatok azt bizonyították, hogy az elektronvonzó szubsztituensek kismértékben növelik a reakció sebességét. A folyamat mechanizmusát illetően arra a következtetésre jutottunk [4, 5], hogy az amincsere a komplex vegyület disszociációjával keletkező szabad Schiff-bázissal játszódik le. Ennek figyelembevételével a tapasztalt 1/2-es kinetikus rendet értelmeztük. A sebességi állandóból meghatározva a szabad Schiff-bázis koncentrációját, kiszámítottuk a komplexek látszólagos stabilitási állandóit. Jelen dolgozatunkban a kobalt(II) komplexek és butil-amin reakcióját vizsgáljuk és a kinetikai adatokból megállapítottuk az anilingyűrűn levő szubsztituensek hatását, illetve meghatároztuk a látszólagos stabilitási állandókat.

Kísérleti rész

A vizsgált komplexeket SACCONI és munkatársai [6] által leírt módszerrel állítottuk elő és azok összetételét a Co komplexometriás meghatározásával ellenőriztük. Az alábbi vegyületeket vizsgáltuk:

- bisz(szalicilidén-iminató-N-butil)-kobalt(II),
a továbbiakban $\text{Co}(\text{sa-N-bu})_2$
- bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil-4-metoxi)-kobalt(II),
a továbbiakban $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-OCH}_3)_2$
- bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil-4-metil)-kobalt(II),
a továbbiakban $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-CH}_3)_2$
- bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil)-kobalt(II),
a továbbiakban $\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2$
- bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil-4-klór)-kobalt(II),
a továbbiakban $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-Cl})_2$
- bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil-4-etil-karboxilat)-kobalt(II),
a továbbiakban $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-COOC}_2\text{H}_5)_2$

Az elnyelési görbéket VSU—2P spektrofotométerrel határoztuk meg. Figyelembe véve az aromás aminokból és a butil-aminból keletkező Schiff-bázisok komplexének elnyelési görbét (1. ábra), az amincsere lejátszódását spektrofotometriás módszerrel követtük. 395 nm-nél mértük a reakcióelegy extinkcióját és ebből számítottuk ki a még változatlan kiindulási ligandum koncentrációját.



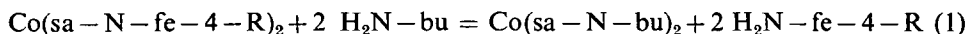
1. ábra. $\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2$ (—) és $\text{Co}(\text{sa-N-bu})_2$ (---) elnyelési görbéje absz. etanolban

A méréseket 25°C -on, 5% kloroformot tartalmazó absz. etanolos oldatban végeztük. Az aromás amint tartalmazó komplexek koncentrációját $4 \cdot 10^{-5}$ mól/dm³ és $1,5 \cdot 10^{-4}$ mól/dm³, a butil-amin koncentrációját $5 \cdot 10^{-4}$ mól/dm³ és $2 \cdot 10^{-3}$ mól/dm³ között változtattuk.

Az alkalmazott oldószereket vízmentesítettük és a butil-amint felhasználás előtt frissen desztilláltuk.

Kísérleti eredmények

A korábbi vizsgálataink alapján [1, 2, 3] feltételeztük, hogy az amincsere a Co-komplexek esetében is az alábbi bruttó egyenlettel írható le:



A reakció lejátszódása után megmérve az elegy extinkcióját, az megfelel a feltételezett termékeknek, vagyis a vizsgált körülmények mellett az amincsere az (1) egyenletnek megfelelően játszódik le.

A reakció sebességi állandójának meghatározása céljából, a még változatlan (sa-N-fe-4-R) ligandum mindenkor koncentrációját a 395 nm-nél mért extinkcióból az alábbi összefüggéssel számítottuk ki:

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

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

A reakciópartnerek koncentrációját változtatva a VAN'T HOFF-féle differenciális módszerrel igazoltuk, hogy a kiindulási ligandum ez esetben is 1/2, a butil-amin 1-es kinetikus renddel vesz részt a reakcióban. Így a folyamat sebessége az alábbi egyenlettel írható le:

$$\frac{dx}{dt} = k (a_0 - x)^{1/2} (b_0 - x) \quad (3)$$

ahol $a_0 - x$ a (sa-N-fe-4-R) kiindulási ligandum és $b_0 - x$ a butil-amin mindenkor koncentrációját jelenti.

A sebességi állandót a

$$k = \frac{2}{t \sqrt{b_0 - a_0}} \left(\arctg \sqrt{\frac{a_0}{b_0 - a_0}} - \arctg \sqrt{\frac{a_0 - x}{b_0 - a_0}} \right) \quad (4)$$

összefüggéssel számoltuk, ahol $b_0 > a_0$. Az így számított sebességi állandókat egy mérési sorozatra az 1. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

A (4) egyenlettel számított sebességi állandók $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-Cl})_2$ és butil-amin reakciójára $[\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-Cl})_2]_0 = 8 \cdot 10^{-5}$ mól/dm³, $[\text{bu-NH}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3}$ mól/dm³, $d = 0,5$ cm, $t = 25$ °C

t, min	E (395 nm)	[(sa-N-fe-4-Cl)] mól/dm ³	k mól ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
0,00	0,590	$1,60 \cdot 10^{-4}$	
1,25	0,557	$1,48 \cdot 10^{-4}$	0,388
3,84	0,490	$1,24 \cdot 10^{-4}$	0,398
5,93	0,445	$1,07 \cdot 10^{-4}$	0,394
6,64	0,430	$1,02 \cdot 10^{-4}$	0,390
7,43	0,413	$9,55 \cdot 10^{-5}$	0,394
8,97	0,383	$8,46 \cdot 10^{-5}$	0,393
10,67	0,351	$7,29 \cdot 10^{-5}$	0,394
11,61	0,335	$6,71 \cdot 10^{-5}$	0,394
19,17	0,230	$2,88 \cdot 10^{-5}$	0,395
19,97	0,224	$2,66 \cdot 10^{-5}$	0,390
∞	0,151	középérték:	0,393

Az anilingyűrűn levő szubsztituensek hatását az amincsere sebességi állandó-jára a 2. táblázat szemlélteti. A méréseknél változtattuk a kiindulási komplex és a butil-amin koncentrációját, s mint látható a sebességi állandók egyezése kielégítő, vagyis a folyamatot helyesen írja le a (3) egyenlet.

2. táblázat

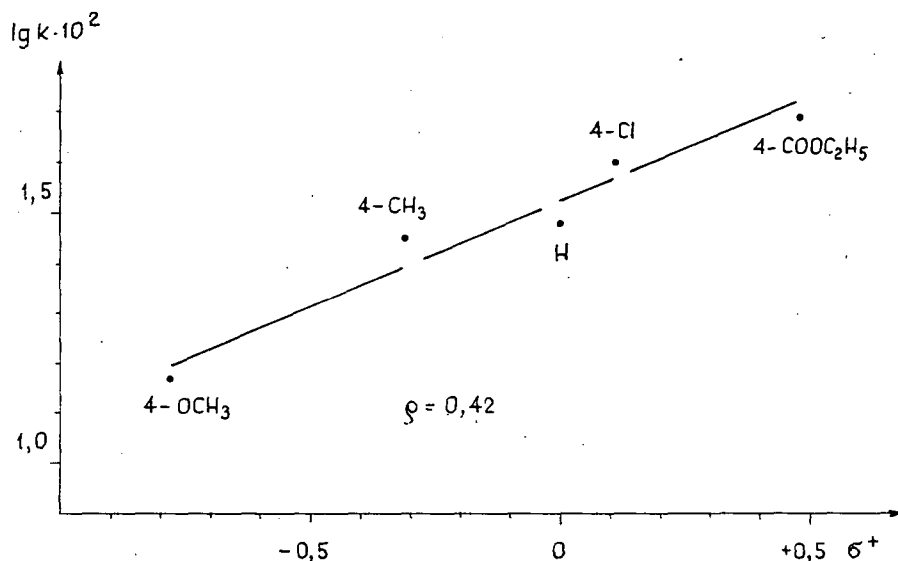
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-R})_2$ és butil-amin közötti amincsere sebességi állandói 25 °C-on, 5% kloroformot tartalmazó absz. etanol oldószerben

R	$[\text{sa-N-fe-4-R}]_0$ mól/dm ³	$[\text{bu-NH}_2]_0$ mól/dm ³	k mól ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
4 — OCH ₃	8,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻³	0,140
	1,2 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,151
	2,0 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,149
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	0,149
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ⁻³	0,149
	átlag:		0,148
4 — CH ₃	8,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻³	0,288
	1,0 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,272
	1,2 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,283
	2,0 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,277
	1,0 · 10 ⁻⁴	5,0 · 10 ⁻⁴	0,290
	1,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	0,283
	1,0 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ⁻³	0,281
	átlag:		0,282
H.	8,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻³	0,307
	1,2 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,309
	1,6 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,289
	2,0 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,293
	3,0 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,306
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	0,311
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ⁻³	0,275
	átlag:		0,299
4 — Cl	8,0 · 10 ⁻⁵	2,0 · 10 ⁻³	0,391
	1,2 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,410
	1,6 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,393
	2,0 · 10 ⁻⁴	2,0 · 10 ⁻³	0,380
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	0,396
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ⁻³	0,391
	átlag:		0,394
4 — COOC ₂ H ₅	8,0 · 10 ⁻⁵	1,0 · 10 ⁻³	0,474
	1,2 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	0,479
	1,6 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	0,491
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,0 · 10 ⁻³	0,499
	2,0 · 10 ⁻⁴	1,5 · 10 ⁻³	0,480
	átlag:		0,485

A kísérleti eredmények értelmezése

Az előzőekben ismertetett adatok azt bizonyítják, hogy az amincsere a vizsgált vegyületeknél is a korábban feltételezett mechanizmussal játszódik le, vagyis a folyamatot a komplexek disszociációja vezeti be, majd ezt követi a szabad Schiff-bázis és az alifás amin közötti reakció.

A kiindulási ligandum anilingyűrűjén levő szubsztituensek a vártak megfelelően befolyásolják az amincserét. A sebességi állandó annál nagyobb, minél inkább elektronszívó a szubsztituens. A mérési adatokra a HAMMETT-egyenletet alkalmazva a nyert egyenes ρ értéke közel azonos azzal, amit a megfelelő Schiff-bázisok és butil-amin reakciójára meghatároztunk (2., 3. ábra).



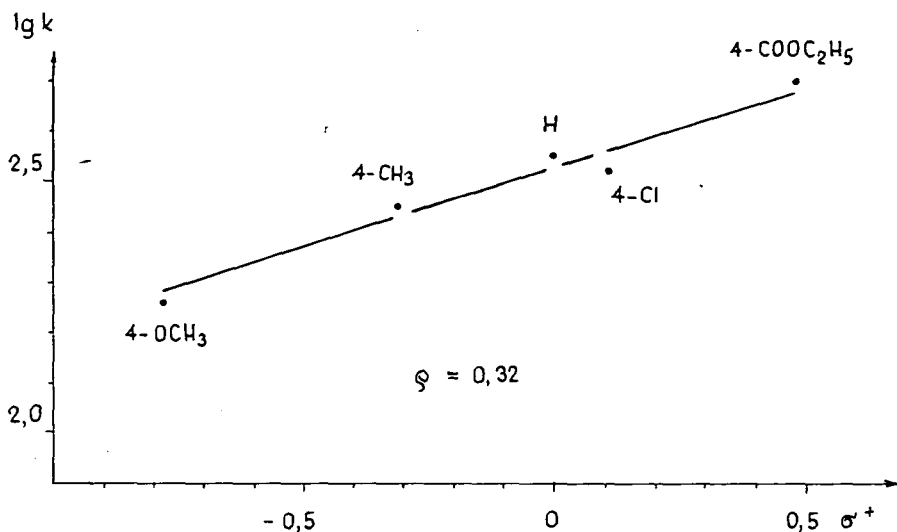
2. ábra. $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-R})_2$ és butil-amin közötti amincsere sebességi állandóinak függése a HAMMETT-konstansoktól

A vizsgált komplexek amincseréjének nullaidőre vonatkozó kezdeti sebességéből az alábbi összefüggéssel kiszámítottuk a disszociációval keletkező szabad Schiff-bázis koncentrációját:

$$[\text{Sch} - \text{b}]_0 = \frac{\left(-\frac{d[\text{L}]}{dt}\right)_0}{k_s[\text{bu} - \text{NH}_2]_0} \quad (5)$$

L a még változatlan kötött ligandumot és k_s a megfelelő Schiff-bázis amincseréjének sebességi állandóját jelenti [7]. A 3. táblázat a $\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2$ komplex különböző koncentrációjú oldataira az (5) egyenlettel számított adatokat tartalmazza.

A 4. ábrán két vegyületre az így számított szabad Schiff-bázis koncentrációját a kiindulási komplex koncentrációja négyzetgyökének függvényében ábrázoltuk, s mint látható a pontok jó közelítéssel az origóba menő egyenest határoznak meg.



3. ábra. Az anilinyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek és butil-amin közötti amincsere sebességi állandóinak függése a HAMMETT-konstansoktól

3. táblázat

A disszociáció feltételezésével számított szabad Schiff-bázis koncentráció $\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2$ 5% kloroformot tartalmazó absz. etanos oldatában
A szalicilidén-anilin amincserejének sebességi állandója = $352 \text{ dm}^3 \text{ mól}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

$[\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2]_0$ mól/dm ³	$[\text{bu-NH}_2]_0$ mól/dm ³	$\left(-\frac{d[\text{L}]}{dt}\right)_0$	$[\text{Sch-b}]_0$ mól/dm ³
$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$7,798 \cdot 10^{-6}$
$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,77 \cdot 10^{-3}$	$9,617 \cdot 10^{-6}$
$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,31 \cdot 10^{-3}$	$1,038 \cdot 10^{-5}$
$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$8,29 \cdot 10^{-3}$	$1,178 \cdot 10^{-5}$
$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-2}$	$1,506 \cdot 10^{-5}$

Hasonló eredményt nyertünk a többi vizsgált komplex esetében is. Így a szabad Schiff-bázis kiindulási koncentrációja:

$$[\text{S}]_0 \approx B \sqrt{a_0} \quad (6)$$

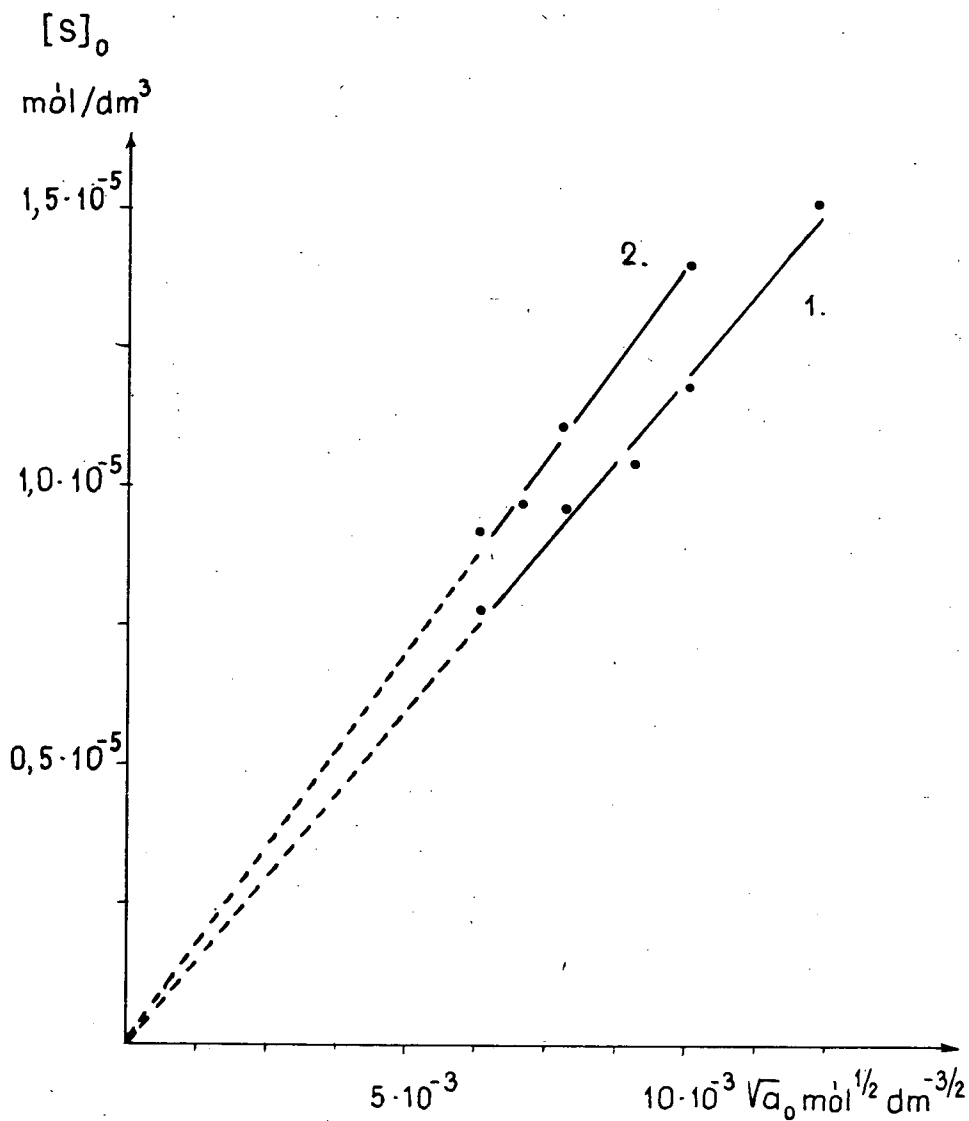
ahol B az egyenes iránytangense.

Előző közleményünkben [4, 5] viszont kimutattuk, hogy B értékét közelítőleg a látszólagos stabilitási állandók határozzák meg az alábbi egyenlet szerint:

$$B \approx \sqrt{\beta'_1/\beta'_2} = \sqrt{1/K'_2} \quad (7)$$

Így az amincsere kezdeti sebessége a szabad Schiff-bázis koncentrációjával:

$$w_0 \approx k_s B \sqrt{a_0} [\text{bu-NH}_2]_0 \quad (8)$$



4. ábra. Az (5) egyenlettel számított szabad Schiff-bázis koncentrációja a $\sqrt{a_0}$ függvényében
 1. $\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2$
 2. $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-CH}_3)_2$

illetve

$$w_0 \approx k_s \sqrt{1/K'_2} \sqrt{a_0} [\text{bu-NH}_2]_0 \quad (9)$$

vagy a ligandum koncentrációjával:

$$w_0 \approx k_s \sqrt{1/2K'_2} \sqrt{[L]_0} [\text{bu-NH}_2]_0 \quad (10)$$

A (10) egyenlet szerint a komplexekkel mért amincsere sebességi állandója (k_k):

$$k_k \approx k_s \sqrt{1/2K'_2} \quad (11)$$

amiből

$$K'_2 \approx \frac{k_s^2}{2 k_k^2} \quad (12)$$

A komplexek és a megfelelő Schiff-bázisok amincserejének sebességi állandóiból tehát jó közelítéssel az



folyamat látszólagos stabilitási állandója adódik, melynek reciproka az első látszólagos disszociációállandó. Így a fenti egyenletek érvényessége azt bizonyítja, hogy a vizsgált komplexek amincserejének sebességét jó közelítéssel a disszociáció első lépcsőjének az adott oldatban érvényes egyensúlyi állandója határozza meg. Ennek figyelembevételével a komplexekre meghatározott 1/2-es kinetikus rend közvetlenül adódik.

A (12) egyenlettel számított K'_2 értékeknek az anilingyűrűn levő szubsztituenstől való függése a 4. táblázatban látható.

4. táblázat

A $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-R})_2$ komplexekre a (12) egyenlet alapján számított $\lg K'_2$ értékek 5% kloroformot tartalmazó absz. etanol oldószerben, 25 °C-on.

$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-R})_2$	$\lg K'_2$
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-OCH}_3)_2$	5,87
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-CH}_3)_2$	5,69
$\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2$	5,84
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-Cl})_2$	5,54
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-COOC}_2\text{H}_5)_2$	5,73

A vizsgált ML_2 típusú komplex vegyületek látszólagos stabilitási állandója az (5) egyenlettel meghatározott szabad Schiff-bázis koncentrációkkal ($[S]_0$) az alábbi összefüggéssel is kiszámítható:

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[S]_0} = \beta'_1 + \beta'_2 \left(\frac{2-\bar{n}}{1-\bar{n}} \right) [S]_0 \quad (14)$$

A (14) egyenlet megoldásánál a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva a vizsgált vegyületekre az 5. táblázatban látható látszólagos stabilitási állandókat nyertük. Látható, hogy a kétféle módszerrel meghatározott látszólagos stabilitási állandók az azonos vegyületeknél kielégítően egyeznek.

Feltűnő, hogy a komplex stabilitását, illetve disszociációját a szubsztituensek nem befolyásolják egyértelműen. Ennek véleményünk szerint az a magyarázata, hogy a fém-N és a fém-O kötés erősségét a szubsztituensek hatása ellentétesen változtatja. Ezt bizonyítja a vizsgált komplexek fém-donor kötésének rezgési frekvenciája is, melyet a 6. táblázat szemléltet [8].

5. táblázat

A $\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-R})_2$ komplexekre a (14) egyenlet alapján számított látszólagos stabilitási állandók logaritmusai 5% kloroformot tartalmazó absz. etanol oldószerben, 25 °C-on

$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-R})_2$	$\lg K'_1$	$\lg K'_2$
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-OCH}_3)_2$	5,76	5,93
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-CH}_3)_2$	5,60	5,78
$\text{Co}(\text{sa-N-fe})_2$	6,44	5,80
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-Cl})_2$	5,81	5,55
$\text{Co}(\text{sa-N-fe-4-COOC}_2\text{H}_5)_2$	5,91	5,76

6. táblázat

A fém-donor kötések rezgési frekvenciája a $\text{Co}(\text{sa-N-fe-R})_2$ komplexeknél

R	ν (cm ⁻¹)	
	M — N	M — O
4 — OCH ₃	497	529
4 — CH ₃	491	526
H	519	494
4 — Cl	525	393

Összefoglalás

Az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek $\text{Co}(\text{II})$ komplexénél vizsgáltuk a butil-amin hatására bekövetkező amincserét. A kísérleti eredmények alapján valószínű, hogy az amincsere a komplexek disszociációjában keletkező szabad Schiff-bázissal játszódik le. A folyamat sebességét döntően a disszociáció első lépésőjének egyensúlyi állandója határozza meg. A kinetikai adatokból meghatároztuk a szabad Schiff-bázis koncentrációját, s ebből kiszámítottuk a komplexek látszólagos stabilitási állandóját. Az anilingyűrűn levő szubsztituensek kevéssé és nem egyirányban változtatják a stabilitási állandót. Ezt a tapasztalatot a fém-donor kötés erősségével értelmeztük.

IRODALOM

- [1] NAGY P., HERZFELD R.: Magyar Kémiai Folyóirat, 80. 211. 1974.
- [2] HERZFELD R. és NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl., 97. 1974.
- [3] HERZFELD R. és NAGY P.: Juhász Gyula Tanárképző Főiskola Tud. Közl., 135. 1975.
- [4] NAGY P., POLUSIN E. és HERZFELD R.: Magyar Kémiai Folyóirat, 82. 121. 1976.
- [5] NAGY P. és HERZFELD R.: Juhász Gyula Tanárképző Főiskola Tud. Közl., megjelenés alatt.
- [6] L. SACCONI, M. CIAMPOLINI, F. MAGGIO and F. P. CAVASINO: J. Amer. Chem. Soc. 84. 3246. 1962.
- [7] NAGY P.: Magyar Kémiai Folyóirat, 80. 92. 1974.
- [8] G. C. PERCY and D. A. THORNTON: J. Inorg. Nucl. Chem. 34. 3357. 1972.

UNTERSUCHUNG DES AMINAUSTAUSCHES BEI DEN KOMPLEXEN DER SCHIFF-BASEN, VI.

DIE REAKTION DES CO(II)-KOMPLEXES VON AM ANILINRING SUBSTITUIERTEN SALICYLIDEN-ANILINE UND SEINE BUTYL-AMIN-REAKTION

Rozália Herzfeld, Pál Nagy und Margit Berecz

Beim Co(II)-Komplex der am Anilinring substituierten Salicyliden-Aniline wurde der auf die Wirkung von Butylamin eintretende Aminaustausch untersucht. Die Versuchsergebnisse lassen als wahrscheinlich annehmen, dass der Aminaustausch sich mit der bei der Dissoziation der Komplexe entstehenden freien Schiff-Base abspielt. Die Geschwindigkeit des Prozesses wird ausschlaggebend von der Gleichgewichtskonstante der ersten Stufe der Dissoziation bestimmt. Aus den kinetischen Daten wurde die Konzentration der freien Schiff-Base bestimmt und daraus die scheinbare Stabilitätskonstante der Komplexe errechnet. Die am Anilinring befindlichen Substituenten verändern die Stabilitätskonstante nur geringfügig und nicht in einer Richtung, welche Erfahrung wir mit der Stärke der Bindung des Metall-Donors interpretierten.

ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНОВОГО ОБМЕНА У МЕТАЛЛО-КОМПЛЕКСОВ БАЗИСОВ — Schiff VI.

КОМПЛЕКС Co(II) И БУТИЛОВО-АМИННАЯ РЕАКЦИЯ САЛИЦИЛИДЕНА- АНИЛИНА, ЗАМЕЩЁННОГО НА КОЛЬЦЕ АНИЛИНА

Розалия Херцфельд—П. Надь—Берец Арпаднэ

Мы изучали аминовый обмен у комплекса Co(II) салицилидена-аминна, замещённого на кольце анилина, происходящего под влиянием бутилово-аминна. На основе результатов эксперимента можно предполагать, что аминовый обмен происходит при помощи свободного базиса-Schiff, возникающего в диссоциации комплексов. Скорость процесса определяет в основном равновесная постоянная первой ступени диссоциации. Из кинетических данных мы определили концентрацию свободных базисов-Schiff и на основе этого высчитали кажущуюся стабильную постоянную комплексов. Субституенты, находящиеся на кольце анилина, могут изменить стабильную постоянную незначительно и не в одно направление. Этот вывод мы объяснили прочностью связи металла-донора.