

AMINCSERE VIZSGÁLATA SCHIFF-BÁZISOK FÉMKOMPLEXEINÉL, VII.

Bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil)-Cu(II) és etilén-diamin reakciója

HERZFELD ROZÁLIA és NAGY PÁL

Előző közleményeinkben [1—7] szalicilidén-anilin réz(II)-, nikkel(II)-, cink(II)- és kobalt(II) komplexének alifás, egyértékű primer aminokkal lejátszódó kölcsönhatását vizsgáltuk és megállapítottuk, hogy a komplex vegyületben is végbemehet a Schiff-bázisok amincsereje. Azonos körülmények mellett a folyamat sebessége lényegesen kisebb, mint a megfelelő szabad Schiff-bázisoknál. A Schiff-bázisok amincserejénél tapasztalható 1-es kinetikus renddel szemben a komplex vegyület, illetve a ligandum feles renddel vesz részt a reakcióban. A kinetikai adatok értelmezése során arra a következtetésre jutottunk, hogy az amincsere a komplex vegyület disszociációjával keletkező szabad Schiff-bázissal játszódik le. Az amincsere kinetikai adataiból kiszámítottuk a komplexek látszólagos stabilitási állandóit, amelyek ismeretében a kísérletileg meghatározott feles kinetikus rend számításával is igazolást nyert.

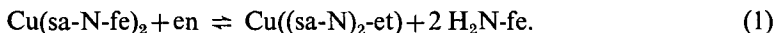
A Schiff-bázisok komplexeinél tapasztalható amincsere törvényszerűségeit tovább vizsgálva, a bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil)-Cu(II) és alifás, kétértékű primer amin kölcsönhatását tanulmányoztuk. Dolgozatunkban a vizsgálatok eddigi eredményeiről számolunk be.

Kísérleti módszer

A vizsgálatainknál használt komplex vegyületeket, a bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil)-Cu(II)-t (továbbiakban $\text{Cu}(\text{sa-N-fe})_2$), az N,N'-etilén-bisz(szalicilidén-iminató)-réz(II)-t (továbbiakban $\text{Cu}((\text{sa-N})_2\text{-et})$) és az (etilén-diaminató)-réz(II)-t (továbbiakban $\text{Cu}(\text{en})_2$) a már korábban is alkalmazott, PERCY és THORNTON [8] féle módszerrel állítottuk elő. Az etilén-diamint és a szalicilaldehidet felhasználás előtt frissen desztilláltuk. A reakciók követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk. A méréseket VSU—2P spektrofotométerrel 25 °C-on, absz. etanolban végeztük.

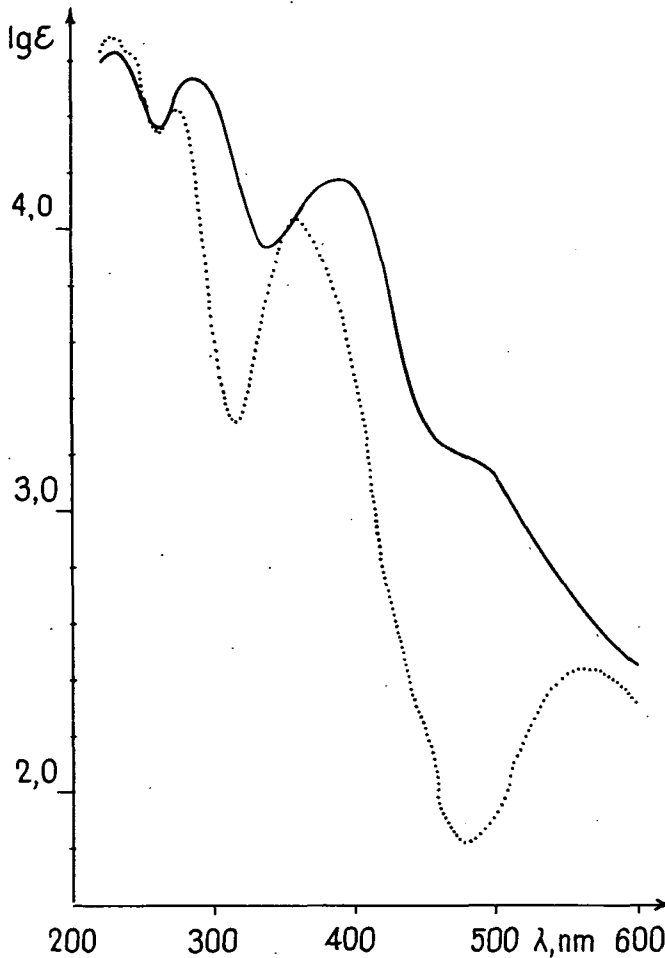
Kísérleti eredmények és értékelésük

A Schiff-bázisok és a Schiff-bázis komplexek amincserejének korábbi vizsgálatai alapján feltételezhető, hogy a $\text{Cu}(\text{sa-N-fe})_2$ és az alifás, kétértékű primer amin reakciója az alábbi bruttó egyenletnek megfelelően játszódik le:



E feltevés igazolása céljából meghatároztuk a vizsgált komplex vegyületek (1. ábra), illetve az etilén-diamin és az anilin elnyelési görbéjét.

A moláris extinkciós koefficiensekből az (1) egyenletnek megfelelően kiszámítottuk a $\text{Cu}(\text{sa-N-fe})_2$ és az etilén-diamin adott koncentrációjú oldatának extink-



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

cióját, majd a feltételezett amincsere lejátszódása után 220 és 420 nm között megmértük a reakcióelegy fényelnyelését (2. ábra).

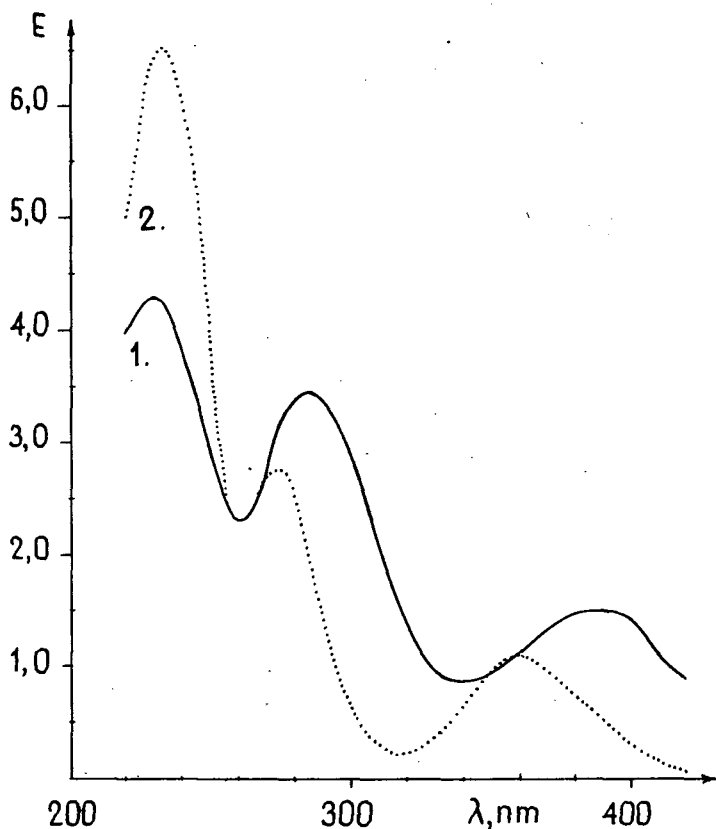
Teljes átalakulást feltételezve, az egyes hullámhosszaknál mért extinkcióból levontuk a feleslegben maradt etilén-diamin és a keletkezett anilin számított extinkcióját, majd a megmaradó elnyelésből $\lg \epsilon$ -t számoltunk. Az így nyert adatokat összehasonlítottuk a $\text{Cu}((\text{sa-N})_2\text{-et})$ közvetlenül mért adataival (1. táblázat).

Látható, hogy a maximum és minimum helyek azonosak, illetve az adatok egyezése minden hullámhossznál kielégítő. Az 1. táblázat alapján megállapítható, hogy a vizsgált amincsere valóban az (1) bruttó egyenletnek megfelelően játszódik le.

A reakció sebességét a 400 nm körüli sáv (1. és 2. ábra) intenzitásának mérésével követtük.

A $\text{Cu}(\text{sa-N-fe-R})_2$ és alifás primer aminok közötti amincseré kezdeti sebességeit — a vizsgált koncentrációtartományban — korábbi méréseinknél [3] 10^{-6} – 10^{-5} nagyságrendűnek találtuk.

Jelen vizsgálatunknál az aromás amint tartalmazó komplex moláris extinkciós koefficiense, a kétértékű alifás amin hozzáadásakor pillanatszerűen jelentős mértékben csökkent. A csökkenés mértéke — kb. azonos időtartam alatt — annál nagyobb,



2. ábra. 1. A $\text{Cu}(\text{sa-N-fe})_2$ $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ és az etilén-diamin 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú absz. etanolos oldatának számított extinkciója
2. a reakció lejátszódása után az oldat mért extinkciója 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztatva

minél nagyobb a cserélő amin koncentrációja a kiindulási komplex koncentrációjához viszonyítva (2. táblázat).

A komplex moláris extinkciós koefficiense a koncentrációktól függő minimumértéken áthaladva a $\text{Cu}(\text{sa-N})_2$ -et adott koncentrációjú oldatának moláris extinkciós koefficiense felé tart (3. táblázat).

A reakcióelegy extinkciójának ismertett változása arra utal, hogy az (1) folyamat nem közvetlenül játszódik le, hanem átmenetileg olyan közbeeső termék keletkezik, melynek 400 nm környezetében igen kicsi az elnyelése. A szemmel is

1. táblázat

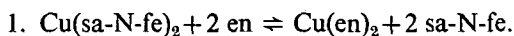
Cu((sa-N)₂-et) közvetlenül mért és az (1) folyamatnak megfelelő amincsere lejátszódása után az elegy fényelnyeléséből számított lg ε értékei

λ nm	lg ε	
	mért	számított
220	4,63	4,61
24	4,67	4,66
28	4,69	4,69
32	4,68	4,69
36	4,65	4,66
48	4,55	4,56
56	4,36	4,37
60	4,34	4,33
64	4,36	4,35
68	4,40	4,38
72	4,42	4,41
76	4,42	4,40
84	4,26	4,26
92	3,98	3,98
300	3,66	3,67
16	3,31	3,33
20	3,34	3,36
28	3,52	3,52
40	3,81	3,81
52	4,00	4,00
56	4,03	4,03
60	4,04	4,04
64	4,03	4,03
72	3,95	3,96
80	3,86	3,87
400	3,48	3,50
10	3,15	3,17

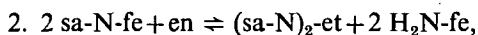
2. táblázat

[Cu(sa-N-fe) ₂] mol/dm ³	[en] mol/dm ³	t min	E 400 nm, 1 cm
1 · 10 ⁻⁴	—	—	1,400
1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻⁴	1,46	0,965
1 · 10 ⁻⁴	5 · 10 ⁻⁴	1,56	0,244
1 · 10 ⁻⁴	1 · 10 ⁻³	1,34	0,181

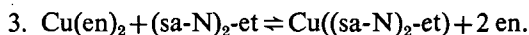
látható színváltozásból az a feltételezés látszott valószínűnek, hogy első lépésként ligandumcserével etilén-diamin-Cu(II) komplex keletkezik:



Ezt követi a szabaddá vált aromás Schiff-bázis és etilén-diamin közötti amincsere:

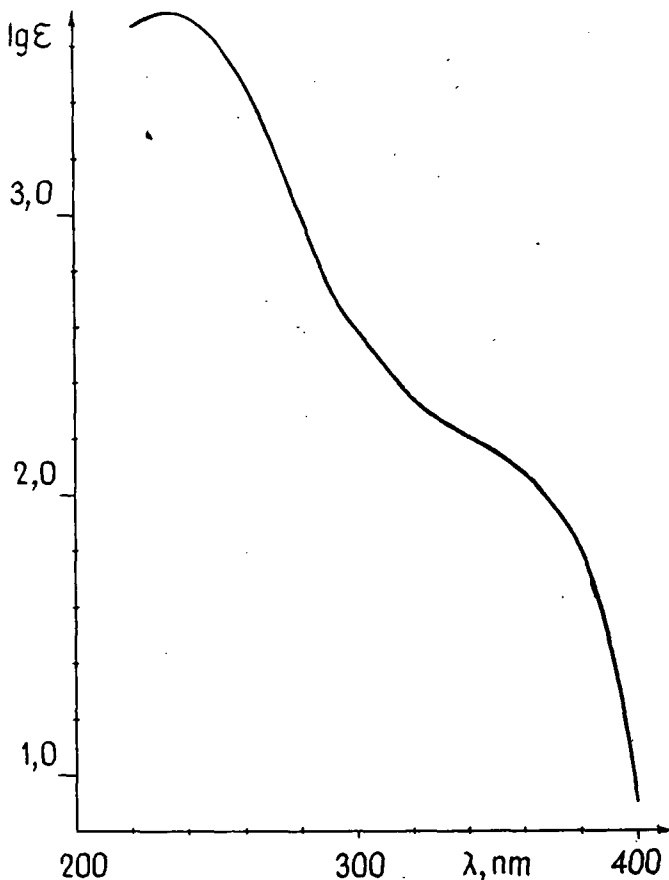


majd újabb ligandumcserével kialakul a végtermék:



A három egyenlet összegezéséből a bruttó reakció (1) egyenlete adódik.

A feltételezett reakciómechanizmus valószínűsítése céljából meghatároztuk a Cu(en)_2 komplex elnyelési görbáját, amely a 3. ábrán látható. Az 1. és 3. ábra görbéinek adatait összehasonlítva látható, hogy a reakcióelegy 400 nm-nél mért extinkcióváltozása (3. táblázat) összhangban van azokkal. A feltételezett 1. lépés



3. ábra. Cu(en)_2 elnyelési görbéje absz. etanolban

ugyanis gyorsan lejátszódó ligandumcsere, a kiindulási komplex rövid idő alatt Cu(en)_2 komplexszé alakul, s ezért az extinkció pillanatszerűen lecsökken. A 2. lépés a külön is vizsgálható amincsere, amely lényegesen lassabban, jól mérhető sebességgel játszódik le. Ezt követi a szintén gyors ligandumcsere, és keletkezik a nagyobb fényelnyelésű végtermék. A folyamat sebességét így a 2. lépés határozza meg, ezért a reakcióelegy összeöntése után bekövetkező gyors extinkciócsökkenést egy lassúbb növekedés követi, a végterméknek megfelelő érték eléréséig.

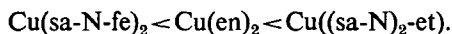
A feltételezett mechanizmust bizonyítja az is, hogy azonos koncentráció esetében, a külön is vizsgálható 2. reakció lejátszódásához, jó közelítéssel ugyanannyi idő szükséges, mint az (1) folyamathoz.

3. táblázat

E változása az idő függvényében, Cu(sa-N-fe)₂ és etilén-diamin reakciójában
 $[Cu(sa-N-fe)_2]_0 = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, [en]_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, t = 25^\circ \text{C}, d = 1 \text{ cm}$

<i>t</i> min	<i>E</i> 400 nm
0	1,400
1,56	0,244
2,56	0,216
3,27	0,209
4,13	0,204
6,16	0,214
7,63	0,219
11,39	0,230
21,24	0,244
∞	0,318

A Cu(sa-N-fe)₂ és etilén-diamin közötti amincsere ilyen módon történő lejátszódását, a folyamatban résztvevő komplexek stabilitási különbsége okozhatja. A kinetikai adatok alapján várható, hogy a stabilitási állandók az alábbi sorrendben nőnek:



Összefoglalás

A ligandumként szereplő Schiff-bázis amincserejének mechanizmusát vizsgáltuk, bisz(szalicilidén-iminató-N-fenil)-Cu(II) és etilén-diamin reakciójában. A kísérleti adatok alapján feltételezhető, hogy a reakció első lépésében ligandumcserevel a kétértékű amin Cu(II) komplexe keletkezik. A feleslegben levő etilén-diamin ezután reakcióba lép a szabadrá váló szalicilidén anilinnel és amincserevel négyfogú Schiff-bázis keletkezik. A reakció zárólépése ismét ligandumcsere, melyben kialakul a négyfogú Schiff-bázis Cu(II) komplexe.

IRODALOM

- [1] NAGY P., HERZFELD R.: Magy. Kém. Folyóirat, 80. 211. 1974.
- [2] HERZFELD R., NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 97. 1974.
- [3] HERZFELD R., NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 135. 1975.
- [4] NAGY P., POLUSIN E., HERZFELD R.: Magy. Kém. Folyóirat, 82. 121. 1976.
- [5] NAGY P., HERZFELD R.: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., 33. 1976.
- [6] HERZFELD R., NAGY P.: Magy. Kém. Lapja, 32. 588. 1977.
- [7] HERZFELD R., NAGY P., BEREZS Á.-NÉ: Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl., megjelenés alatt.
- [8] G. C. PERCY, D. A. THORNTON: J. Inorg. Nucl. Chem., 34. 3357. 1972.

UNTERSUCHUNG DES AMINAUSTAUSCHS BEI METALLKOMPLEXEN DER SCHIFF-BASEN, VII.

Die Reaktion von Bis (salicyliden-iminato-N-phenyl)-Cu(II) und Äthylen-diamin

Rozália Herzfeld und Pál Nagy

Es wurde der Mechanismus des Aminaustauschs der als Ligandum funktionierenden Schiff-Base in der Reaktion von Bis (Salicyliden-iminato-N-phenyl)-Cu(II) und Äthylen-diamin untersucht. Aufgrund der experimentellen Daten ist anzunehmen, dass im ersten Schritt der Reaktion mittels Ligandumaustausch der Cu(II)-Komplex des zweiwertigen Amin entsteht. Das im Überschuss vorhandene Äthylen-diamin tritt dann mit dem freierdenden Salicyliden-anilin in Reaktion und es entsteht mit Aminaustausch vierwertige Schiff-Base. Der Schlussschritt der Reaktion ist wiederum Ligandumaustausch, in welchem der Cu(II)-Komplex der vierwertigen Schiff-Basis zur Entstehung kommt.

ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНО- ОБМЕНА У МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ БАЗИСОВ SCHIFF, VII.

Реакция Биса (салицилиден-иминато-N-фениль-Cu(II) и этилен-диамина

Р. Херцфельд и П. Надь

Нами исследован механизм amino- обмена у базисов Schiff, выступающих в качестве лиганда, в реакции биса (салицилиден-иминато-N-фениль) — Cu(II) и этилен-диамина. По данным экспериментов можно предполагать, что в первом фазисе реакции с обменом лиганда возникает комплекс двухвалентного амина Cu (II). После этого лишний этилен-диамин вступает в реакцию с освобождающимся салицилиденом анилином, и в результате amino- обмена возникает четырехзначный базис Schiff. В заключительном фазисе реакции — снова происходит обмен лиганда, в котором образуется комплекс четырехзначного базиса Schiff Cu(II).