

Magy. Kir. Horthy Miklós Tudományegyetem Általános
és Szervetlen Vegytani Intézete, Szeged.
Igazgató: *Dr. Kiss Árpád* egyetemi tanár.

Polycyklosus nickel belsőkomplexek elnyelési szinképeről.

Irta: *Szabó Róza.*

Bevezetés.

Pfeiffer és munkatársai foglalkoztak behatóan az oxyaldehidek, oxyketonok, o-aminobenzaldehidek különböző fémmekkel alkotott belsőkomplexeivel. Bonyolult szerkezetű polycyklosus belsőkomplexeket állítottak elő és rendszereztek azokat. (1).

A belsőkomplexek fényelnyelésének mechanizmusát Tsu-maki és Tshida (2), továbbá Kiss és munkatársai (3) vizsgálták. Szerintük a kialakult hidrogénhid és a koordinatív kötés között bizonyos hasonlóság van. Megállapították, hogy a központi ion és az egyes megkötött gyökök kölcsönösen olyan erősen zavarják egymás fényelnyelését, hogy az extinkció additivitásáról szó sem lehet.

Dolgozatomban szeretném megvilágítani, hogyan változik a komplex elnyelési görbéje egyazon központi ion, de különböző megkötött gyökök esetén. E célból felvettem néhány polycyklosus nickel belsőkomplex és a hozzá tartozó alapvegyület elnyelési görbéjét.

Kísérleti rész.

Az előállított nickel komplexeknek megvizsgáltam az oldékonyságát különböző szerves oldószerekben, továbbá sav és lúg érzékenységet. Pfeifferrel (1 b.) egyezően megállapítottam, hogy ásványi savak könnyen elbontják a komplexeket, míg lúgokkal szemben igen állandók azok a komplexek, melyeknél a másodfajú mellékvegyérték gyűrű is kialakult. Ahol ez hiányzik, lúg hatására már enyhe melegítéskor elbomlik a komplex.

Az elnyelési színeképet szoba hőmérsékleten 700 és 460 $m\mu$ között a berlini Schmidt és Hansch-cégtől való König-Martens spektralfotométerrel, 200 és 450 $m\mu$ között a jénai Zeiss-cég „Spektrograf für Chemiker“ jelzésű készülékével vettem fel. A kísérleti berendezés és mérésmódot illetőleg Kiss és Gerendás (4) dolgozataira utalok.

Oldószerül abs. aethylalkoholt használtam, melyet Weigert (5) szerint tisztítottam. A kiindulási anyagok tisztaságát elemzéssel, illetőleg olvadáspont meghatározással, a komplexek összetételét pedig nickel és nitrogén tartalom meghatározással ellenőriztem.

Elnyelési görbék.

A moláris extinkció koefficiens (ϵ) megadott hullámhossznál (λ) a Beer—Lambert törvény szerint:

$$\log I_0/I = \epsilon c \cdot d$$

I és I_0 a gyengített, illetőleg a gyengítetlen fényintenzitást jelent, c az abszorbeáló anyag moláris koncentrációja, d az oldat réteg vastagsága cm-ben.

Az elnyelési görbéket 1—7. ábra adja meg. Helykímélés céljából egyes görbéket az ott megadott módon az ordináta tengely mentén eltoltam. Áttekinthetőség kedvéért a maximumok helyét és a maximumokhoz tartozó $\log \epsilon$ értéket az 1. sz. táblázatban adom meg.

Hogy az oldószer hatást kiküszöböljem és egymásra vonatkoztatható adatokkal rendelkezem, úgy a komplexek, mint alapvegyületeik görbéit abs. aethylalkoholban vettem fel. Az abs. aethylalkoholban nem oldódó alapvegyületek görbéi hiányoznak. Az alapvegyületek elnyelési görbéinek leírását illetőleg utalok Kiss, Bácskai, Csokán dolgozatára (3b).

Glykokollnickel (I) vizes oldatának elnyelési görbáját 610 $m\mu$ -nál széles alacsony, 405 $m\mu$ -nál magasabb keskeny sáv, míg 300 $m\mu$ -nál felszálló ág jellemzi (1. ábra 2. görbe).

Salicylaldehyd-nickel (II) görbében 385 és 320 $m\mu$ -nál két közelítőleg azonos szélességű, míg 255 $m\mu$ -nál magasan fekvő keskeny sávot látunk (1. ábra 6. görbe).

Salicylaldimin-nickel (III) görbében 560 és 520 $m\mu$ között azonos az extinkció. 495 $m\mu$ -nál kis mellékmaximum, 405,

1. sz. táblázat.

I. H ₂ O	610 0.65	—	—	—	365 1.06	—	—	—
II. C ₂ H ₅ OH	—	—	—	—	385 3.51	320 3.50	—	255 4.28
III. "	—	530 1.80	495 1.94	405 3.32	—	325 3.64	—	255 4.36
IV. "	—	—	—	—	385 3.50	325 3.63	—	255 4.17
V. "	—	580 1.13	—	—	(370) 3.30	325 3.75	—	255 4.30
VI. "	—	—	—	—	394 3.54	324 3.68	—	254 4.28
VII. "	—	—	—	(450) 2.45	—	335 4.02	274 4.04	—
VIII. "	—	—	—	415 3.82	—	—	295 3.68	—
IX. "	—	—	—	420 3.81	—	—	(295) 3.64	—
X. "	—	—	—	420 3.95	—	—	290 3.52	—
XI. "	590 2.63	500 3.09	—	—	370 4.19	—	275 4.34	—
XII. "	—	560 1.99	—	(450) 2.86	350 4.43	—	275 4.21	—
XIII. "	—	536 2.20	—	400 3.60	—	327 3.97	—	248 4.75
XIV. "	—	—	470 3.88	—	370 4.26	300 4.10	—	255 4.35
XV. "	—	540 1.84	—	(460) 2.60	—	340 4.18	260 4.32	—
XVI. "	—	570 2.66	—	(440) 3.31	—	333 4.02	260 4.18	235 4.50
XVII. "	—	580, 530 1.86, 1.86	—	410 3.34	—	330 3.83	—	255 4.44
XVIII. "	—	540 2.26	—	(420) 3.44	384 3.89	324 4.24	—	260 4.60
XIX. "	—	—	470 3.42	—	(366) 3.40	310 3.96	—	—
XX. "	615 3.60	567, 506 3.55, 3.54	—	—	384 4.26	—	288 4.42	—

325 és 255 $m\mu$ -nál két szélesebb és egy keskenyebb magas sáv figyelhető meg (2. ábra 3. görbe).

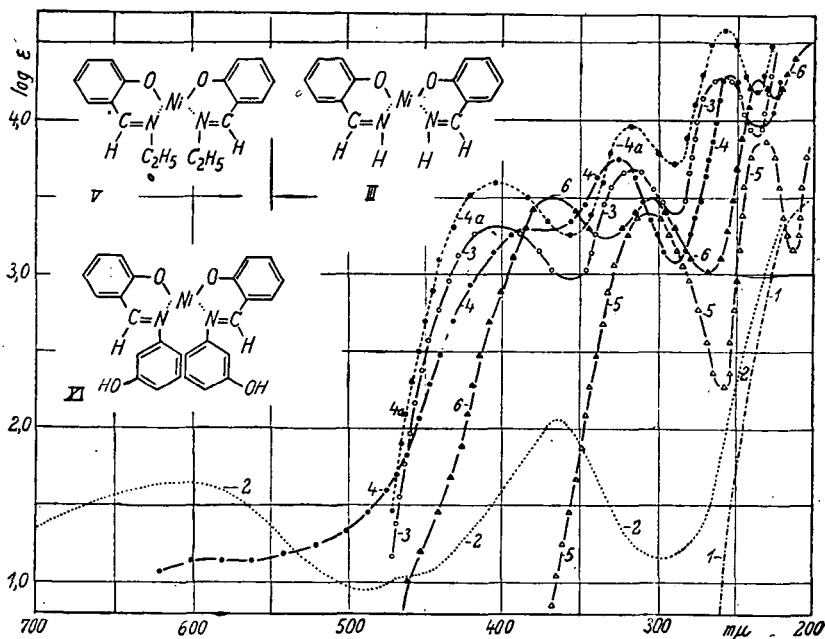
Salicylaldehydmethylimin-nickel (IV) görbájének 385 és 325 $m\mu$ -nál közelítőleg azonos szélességű, 255 $m\mu$ -nál magas keskeny sávja van (3. ábra 5. görbe).

Salicylaldehydaethylimin-nickel (V) extinkciója 600 és 550 $m\mu$ között azonos. 325 és 255 $m\mu$ -nál két éles sávja van,

370 $m\mu$ -nál pedig egy elmosódott mellékmaximum figyelhető meg (1. ábra 4. görbe).

Salicylaldehydropionimid-nickel (VI) görbáját 394, 324 és 254 $m\mu$ -nál három éles sáv jellemzi (2. ábra, 5. görbe).

2 oxybenzalanilin-nickel (VII) szinképében 450 $m\mu$ -nál kis mellékmaximum, 335 $m\mu$ -nál széles alacsony, 274 $m\mu$ -nál keskeny sáv van (3. ábra 7. görbe).



1. ábra. 1: Aminoecetsav + H_2O . 2: Glykokollnickel + H_2O . 3: Salicylaldehyddaethylimin. 4: Salicylaldehydaethylinin-nickel. 4a: Ugyanaz számitott görbe. 5: Salicylaldehyd. 6: Salicylaldehyd-nickel.

2 oxybenzal 2' oxyanilin-nickel (VIII) görbáját 415 $m\mu$ -nál széles nagy, 295 $m\mu$ -nál keskeny kisebb sáv, 270 $m\mu$ -nál pedig lassan felszálló ág jellemzi (4. ábra, 3. görbe).

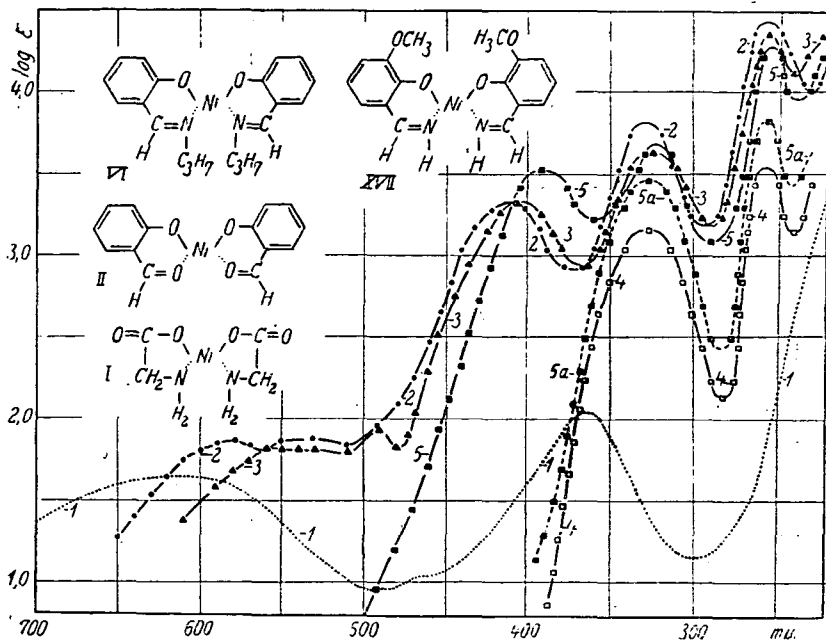
2 oxybenzal 2' oxyanilin-amino-nickel (IX) görbájében 420 $m\mu$ -nál széles nagy sávot, 295 $m\mu$ -nál azonban csak mellékmaximumot találunk. A lassan felszálló ág 270 $m\mu$ -nál megmarad (4. ábra, 4. görbe).

2 oxybenzal 2' oxyanilin-pyridin-nickel (X) görbájében is fellép 420 $m\mu$ -nál a széles nagy sáv, 290 $m\mu$ -nál a mellék-

maximum elmosódottabb, 270 $m\mu$ -nál kezdődő felszálló ág szintén meg van (4. ábra, 5. görbe).

2 oxybenzal 3' oxyanilin-nickel (XI) görbében 590 $m\mu$ -nál egy lapos, 500 és 370 $m\mu$ -nál két széles magas sávot, míg 275 $m\mu$ -nál mellékmaximumot találunk (5. ábra, 5. görbe).

2 oxybenzal 4' oxyanilin-nickel (XII) görbében 590 és 520 $m\mu$ között az extinkció azonos. 350 $m\mu$ -nál nagy széles,



2. ábra. 1: Glykollnickel + H_2O . 2: 2-oxy 3-methoxybenzalimin-nickel. 3: Salicylaldehydimin-nickel. 4: Salicylaldehydpropionimid-nickel. 5a. Ugyanaz számított görbe.

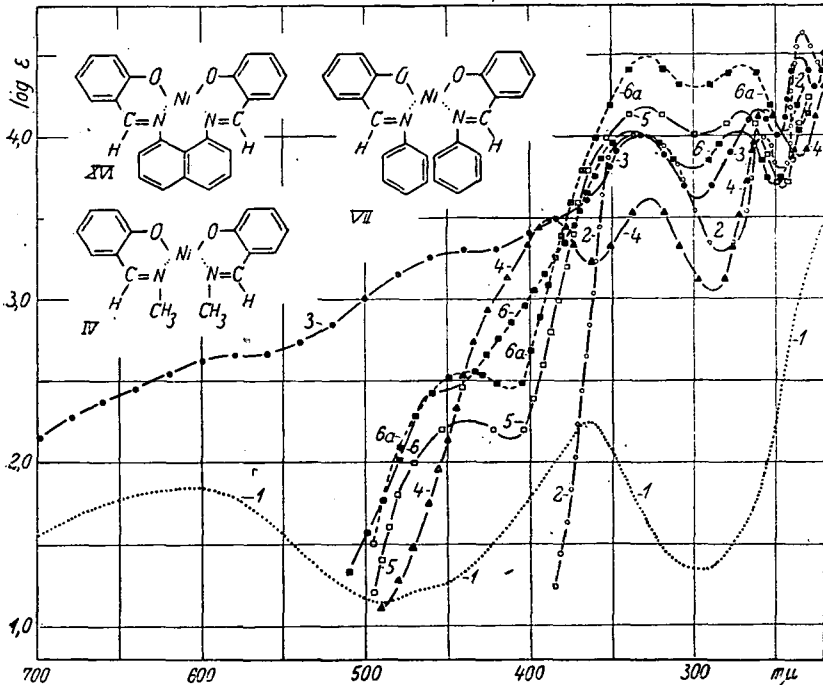
270 $m\mu$ -nál keskeny sávot, míg 450 $m\mu$ -nál lapos elmosódott melléksávot figyelhetünk meg (5. ábra, 3. görbe).

Salicylaldehyd-aethylendiimin-nickel (XIII) első sávja a látható területen fekszik (536 $m\mu$). Ultraibolyában a sávok 400, 327, és 248 $m\mu$ -nál vannak (6. ábra, 3. görbe).

Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-nickel (XIV) első igen magas sávja a látható és ultraibolya határán (470 $m\mu$) jelenik meg. A másik három sáv az ultraibolya területére (370, 300 és 250 $m\mu$) esik (7. ábra, 3. görbe).

Salicylaldehyd-*m*-phenylendiimin-nickel (XV) görbájében 550 és 520 $m\mu$ között az extinkció azonos. A látható határán (455 $m\mu$) elmosódott mellékmaximumot, 340 és 260 $m\mu$ -nál széles, illetve keskenyebb sávot figyelhetünk meg (7. ábra, 5. görbe).

Salicylaldehyd-1-8-naphталyndiimin-nickel (XVI) görbájében 570 és 440 $m\mu$ -nál elmosódott mellékmaximumokat, 333



3. ábra 1: Glykokollnickel + H₂O. 2: Salicylaldehyd 1-8-naphталyndiimin. 3: Salicylaldehyd 1-8-naphталyndiimin-nickel. 4: 2 oxybenzalanilim-nickel. 5: 2 oxybenzalanilin. 6: 2 oxybenzalanilin-nickel. 6a: Ugyanaz, számított görbe.

$m\mu$ -nál széles, 260 és 235 $m\mu$ -nál pedig keskeny sávokat figyelhetünk meg (3. ábra, 3. görbe).

2 oxy 3 methoxybenzalanilin-nickel (XVIII) görbájében 580 és 530 $m\mu$ -nál két kis mellékmaximumot, az ultraibolya területén pedig (410, 330 és 255 $m\mu$) három magas sávot találunk (2. ábra, 2. görbe).

Resorcyaldehyd-aethylendiimin-nickel (XVIII) görbájé-

ben 540 $m\mu$ -nál széles elmosódott, 384, 324 és 260 $m\mu$ -nál három keskeny sávot, míg a látható és ultrabolya határán 420 $m\mu$ -nál egy mellékmaximumot találunk (6. ábra, 4. görbe).

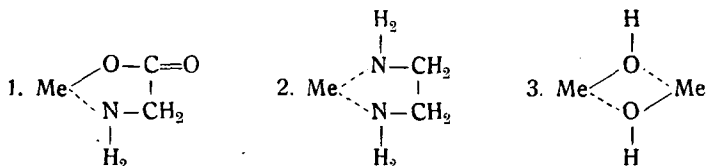
O-aminobenzaldehyd-aethylendiimin-nickel (XIX) görbében a láthatóban 420 $m\mu$ -nál magas, széles, 310 $m\mu$ -nál egy keskeny sávot, 366 $m\mu$ -nál egy elmosódott melléksávot figyelhetünk meg (6. ábra, 5. görbe).

O-aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel (XX) görbájének látható részét egy széles, igen magas sáv uralja, melynek 615, 567, 506 $m\mu$ -nál kisebb mellékmaximumai vannak. Ezenkívül az ultrabolyában 384 és 288 $m\mu$ -nál két éles sávja van (7. ábra, 6. görbe).

Phthalocyanin-nickel (6) (XXI) a görbében minden sáv elmosódott (4. ábra, 6. görbe).

Komplexek szerkezete.

Pfeiffer megkülönböztet első, másod, harmad fajú mellékvegyérték gyűrűt, a mellékvegyérték gyűrűk faja szerint osztályozta a belső komplexeket (1 d). Egy, illetőleg két ugyanazon központi atomból kiinduló mellékvegyérték kötést tartalmaznak az első (1), illetőleg a másod fajú (2) komplexek. A harmad fajú komplexek szintén két mellékvegyérték kötést tartalmaznak, de ezek már két különböző atomból indulnak ki (3):



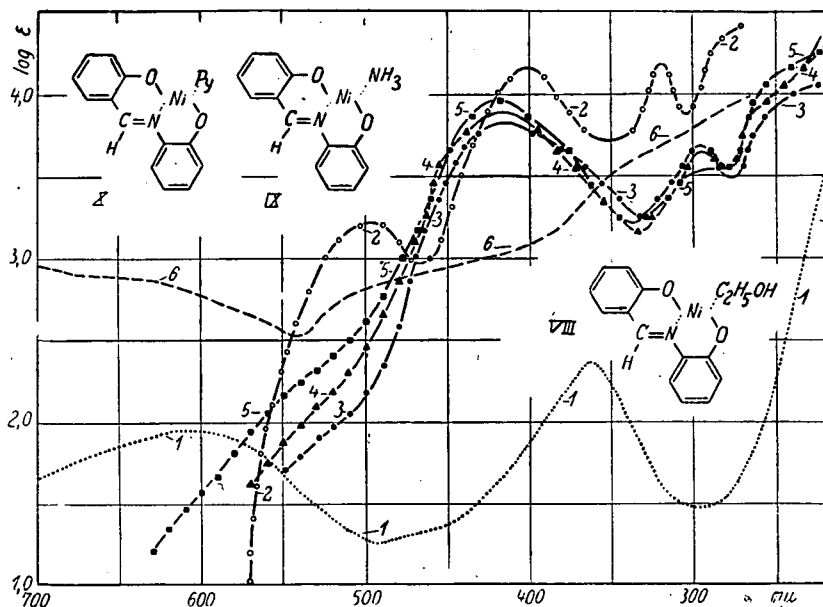
Az első és másod fajú gyűrűs komplexeknél általában az ötös és hatos, míg a harmad fajúaknál a négyes gyűrűk gyakoriak.

Az általam előállított polycyklusos belsőkomplexekben az egyenlő (I—VIII, XII, XVII, XXI), vagy különféle (XIII—XVI, XVIII—XVI, XVIII—XX) fajú mellékvegyérték gyűrűk kapcsolódnak egymáshoz. A komplexek első típusánál a két első fajú mellékvegyérték gyűrű trans helyzetben kapcsolódik a nickel atomhoz (I—VIII, XII, XVII, XXI). A komplexek második típusánál a két első fajú mellékvegyérték gyűrűt egy másod fajú

mellékvegyérték gyűrű kapcsolja össze (XIII—XVI, XVIII—XX).

A vizsgált komplexek az erős, vagy behatolási komplexek csoportjába sorozhatók.

A nickel a négyes és a hatos koordinációs számmal képezi komplex vegyületeit. Utóbbi esetben koordinatív telített vegyületet kapunk. Négyes koordinációs szám esetén az elren-

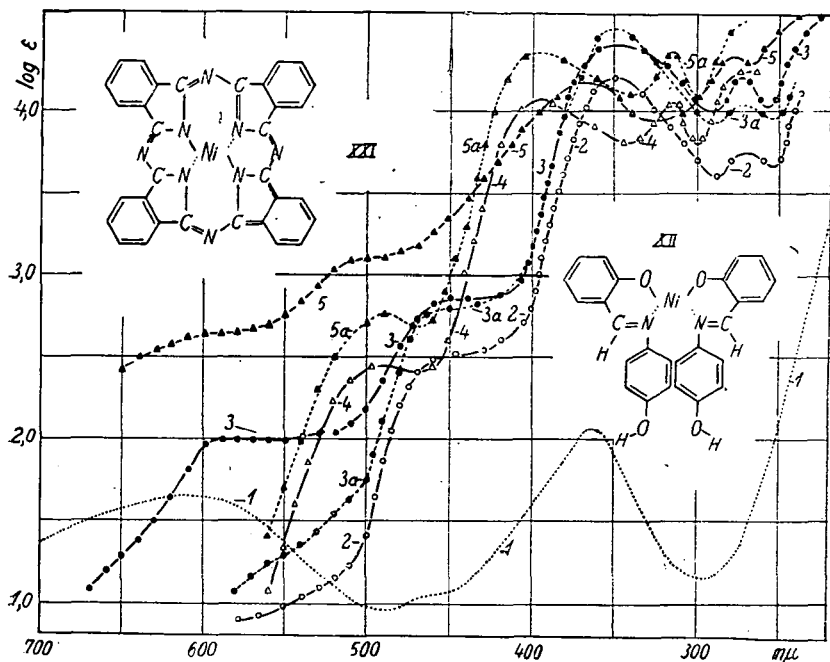


4. ábra. 1: Glykokollnickel + H_2O . 2: 2 oxybenzal 2' oxyanilin. 3: 2 oxybenzal- 2'oxyanilin-nickel. 4: 2 oxybenzal 2' oxyanilin-amino-nickel. 5: 2 oxybenzal 2' oxyanilin-pyridin-nickel. 6: Phthalocyanin-nickel.

deződés planáris, vagy tetraédres lehet. Az irodalomban található elméleti megfontolások és kísérleti eredmények alapján elfogadhatjuk, hogy a két vegyértékű nehéz fémek négyes koordinációs számú belsőkomplexeinél általában a sík elrendeződés az uralkodó (7). Ha asszimmetrikus szén atom épül be a komplex molekulába, ez a síktól való kisebb nagyobb elhajlást idéz elő (8). Erre vall a fellépő anomális rotációs diszperzió (Cotton hatás).

A vizsgált komplexeknek az 1—7 ábrán megadott szerkezeti képletei Pfeiffer (1) vizsgálatainak az eredményei. Pfeif-

fer elméleti megfontolásai, valamint a molekula modellek szerint a központi ion által megkötött gyökök egyes alkotórészei egy síkban helyezkednek el. Még kétséges, hogy a központi atom a megkötött gyökkel egy síkban, vagy azon kívül fekszik-e (1 d). Ley (9) az aminosav fém-sóit belsőkompleként fogta fel és a planáris elrendeződést több reakcióval igazolta. Nickel komplexek esetében is sikerült ezt bizonyos izo-



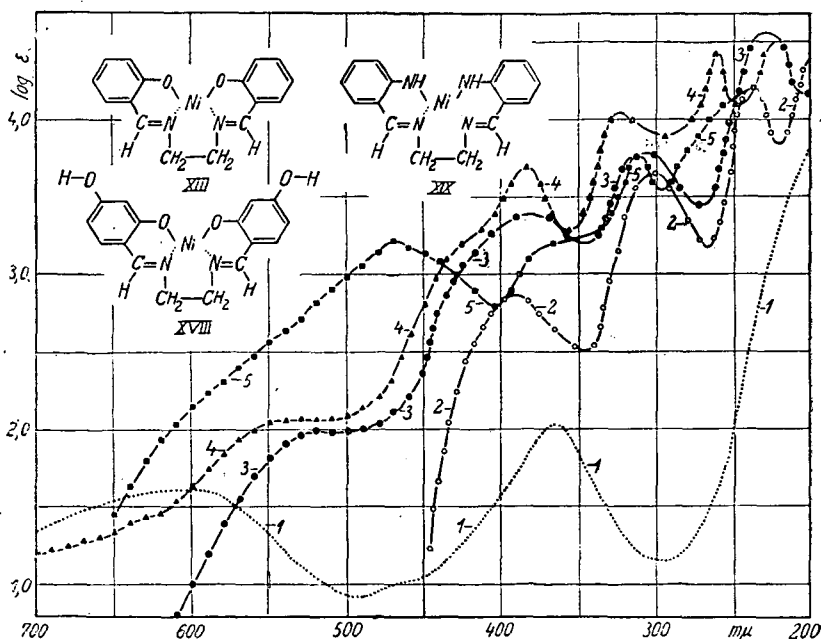
5. ábra. 1: Glykokollnickel + H_2O . 2: 2 oxybenzal 4' oxyanilin. 3: 2 oxybenzal 4' oxyanilin-nickel. 3a: Ugyanaz, számított görbe. 4: 2 oxybenzal 3' oxyanilin. 5: 2 oxybenzal 3' oxyanilin-nickel. 5a: Ugyanaz, számított görbe.

mérek felléptével (10), illetőleg kristályrács szerkezeti vizsgálatokkal igazolni (11). A vizsgált komplexek jó részénél szerepel a benzol gyűrű, úgy ennek is irányító hatása van a síkban való elrendeződés kialakulására.

A négyes koordinációs számú planáris elrendeződésű komplex koordinatíve telítetté válik, ha a sík felett és alatt még két gyököt köt meg koordinatíve. A vegyületeknél tapasztaltam, hogy közülük néhány (III, V, VII, XVIII) kristályosodás-

kor két oldószer molekulát köt meg trans helyzetben. Ez szintén a planáris elrendeződés bizonyítéka.

A megkötött gyököket a gyenge, vagy normális komplexeknél a fő- (ion — ion), illetőleg a mellékvegyérték (ion — dipol) kötés, azaz elektrosztatikus erők tartják össze (1 d). A felsőkomplexekben és a hasonló vegyületekben azonban mindkettő a koordinatív kötésbe megy át. Így nincs alapvető különb-

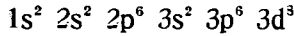


6. ábra. 1: Glykokollnickel + H₂O. 2: Salicylaldehyd-aethylendiimin.
3: Salicylaldehyd-aethylendiimin-nickel. 4: Resorcyaldehyd-aethylendiimin-nickel. 5: o-aminobenzaldehyd-aethylendiimin-nickel.

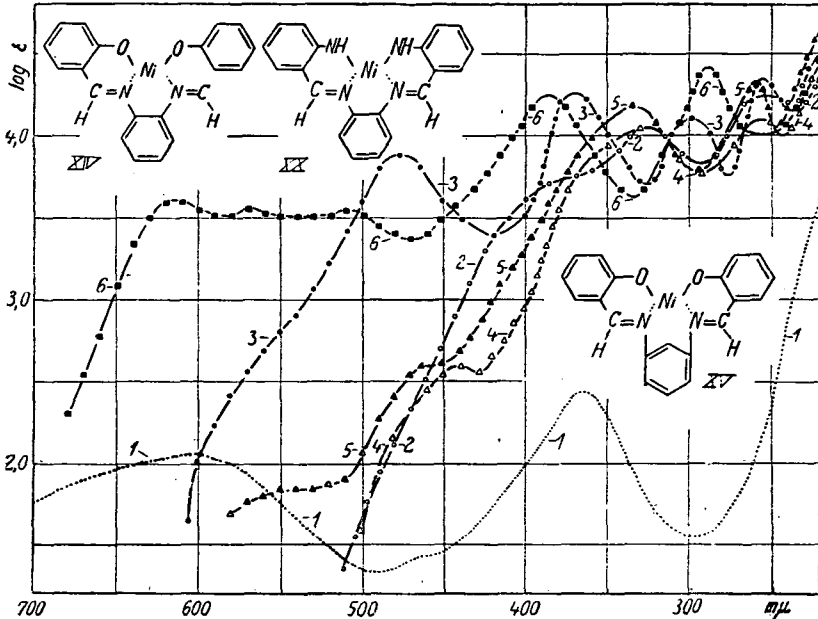
ség a fő- és mellékvegyérték kötés között. A koordinatív kötés esetén tekintet nélkül arra, hogy iont, vagy semleges molekulát köt meg a központi ion, egy a megkötött gyököktől származó elektron pár köt szemipolárisan.

Fényelnyelés mechanizmusa.

A nickel-ion valószínű elektron elrendeződése Smidt-Stoner (12) szerint:



Ha két ellentétes spinű elektron köt meg minden koordinációs helyen egy iont, vagy molekulát, akkor a négyes, illetve hatos koordinációs szám esetén nyolc, illetve tizenkét elektron szükséges a komplex képzéshez (13, 7). Pauling (14) szerint a nyolc koordinatív kötő elektron a planáris elrendeződés esetén a $3d^2$, $4s^2$ és $4p^4$ pályákra lép, míg a tetraédes elrendeződés



7. ábra. 1: Glykokollinickel + H_2O . 2: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin. 3: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-nickel. 4: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin. 5: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-nickel. 6: o-aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel.

esetén a $4p^4$, $4d^4$ pályákon történik az elektronok elhelyezése. Mind a négy alkatrészt egyenlő erős megkötése elérhető, ha váltakozva más és más alkatrészt kötnek meg a $3d^2$, $4s^2$ és $4p^4$ elektronok. Ray (15) szerint a négyes koordinációs szám szerint felépülő gyenge, vagy normális komplexeknél a $4p^4$ és $4d^4$ elektron elrendeződés lehetséges. A hatos koordinációs szám esetén Pauling szerint $3d^4$, $4s^2$ és $4d^6$ lenne a normális elektron eloszlás. Ehelyett a $3d$ pálya elfoglalt volta miatt, a $3d^2$, $4s^2$,

$4p^6$ és $4d^2$ lehet az elektronok elhelyezése. Ray szerint a $4p^6$ és $4d^6$ elektron elrendeződés lehetséges.

A megvizsgált komplex vegyületek fényelnyelésében részt vesznek a központi ionnak és a koordinatív kötések alkatrészeknek az elektronjai, továbbá a koordinatív kötő elektronok (16).

Ha elfogadjuk a Pauling-féle modellt és feltesszük, hogy a szomszédos molekulák zavarása folytán csak az első elektron átmenet lehetséges, akkor a koordinatív kötő $3d^2$, $4p^2$ és $4p^4$ elektronoknak, továbbá a nickel-ion saját $3d^8$ elektronjainak egy egy sáv fog megfelelni. Ezek a sávok kisebb intenzitásúak. Ha az első gerjesztések a kötésnek csak a lazítását jelentik, akkor még annyi ionizációs és disszociációs sáv várható, ahány különböző erősségű kötés van a komplexekben. Ezek a sávok erősebb intenzitásúak. Ezekhez jönnek még a megkötött gyökök abszorpciójától származó sávok. A sávok helyzete az alap és gerjesztett állapot energia viszonyától, míg azok magassága az átmenetek valószínűségétől függ. Ezekből a részlet sávokból épülnek fel egyelőre ismeretlen módon a polycyklusos nickel belsőkomplexek elnyelési görbéi.

A nickel-ionnak és a koordinatív kötő elektronoknak fényelnyeléséről a nickelglykokoll (1. ábra 2. görbe) adhat felvilágosítást, mivel a megkötött gyökök fényelnyelése elhanyagolható. Itt a részlet sávok két széles szerkezet nélküli sávva olvadnak össze. A $260 \text{ m}\mu$ -nál kezdődő felszálló ág pedig az ionizációs és disszociációs sávokat tartalmazza.

A vizsgált vegyületek legtöbbször a koordinatív megkötött gyökök benzol származékai (VII—XII, XIV—XVI, XX—XXI). A benzol gyűrű π elektronjai gerjesztésének az ultraibolyában két sáv felel meg. Ha a molekulába több benzol gyűrűt viszünk be, a benzol gyűrűk számával közel arányos lesz a benzol sávok magasságának növekedése.

Ha a benzol gyűrűk hidrogén atomjait $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, stb. gyökökkel helyettesítjük, a gyűrű π elektronjai fellazulnak. Ennek következménye, hogy a sávok a vörös felé tolnak el és a magasságuk erősen nő (VIII—XII, XVII—XVIII).

Ujabban Hertel és Schinzel (17) a Schiff-féle bázisok elnyelési görbéinek elemzése útján arra az eredményre jutottak, hogy az azomethyn csoport és a phenyl gyök, mint önálló

kromoforok működnek. Így a Schiff-féle bázisoknál az ultrabolya területén tapasztalt erős abszorpció az azomethyn csoporthoz tartozik.

A látható színkép határán megjelenő sáv a hidrogén-híd sávja (2). Polycyklusos komplexeknél a nickel-ion és a nitrogén atom között lévő mellékvegyérték kötések helyettesítik a hidrogén-hidat. A komplexek stabilitásával a sávok élesedését kellene várnunk. Ahol a részlet sávok egymásra helyeződése nem zavar, ez valóban látható is (II, XIII, XIV).

Kromoforok kölcsönhatása.

A nickel-ion és a megkötött gyökök kölcsönhatásának kimutatása céljából

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + n\varepsilon_2$$

képlet szerint kiszámítottam a II, V, VIII, XI, XIV komplexek extinkciós görbéit a glykokollnickel és megkötött gyökök (Schiff-féle bázisok) fényelnyeléséből. ε_1 és ε_2 a glykokollnickel és megkötött gyökök moláris extinkció koefficiensét jelenti, n pedig a komplexbe beépített kiindulási anyagok molekuláinak a számát. Ezeknek a számításoknak az extinkciók összegezhetőségén kívül a következő feltevések képezik az alapját.

Mindenik komplexnél elektront adók a nitrogén atom és az oxigén-ion. Mivel a glykokoll csak 200 $m\mu$ közelében abszorbeál, így a glykokoll nickel elnyelési görbéje a nickel-ionnak és a koordinatív kötésnek fényelnyelését adja meg. Ezt a görbét az erősen abszorbeáló aromás csoportok abszorpció görbéivel kell összegeznünk, hogy az említett komplexek fényelnyelését megkapjuk.

Mint látható (5 ábra 5 görbe, 2 ábra 5 görbe, 1 ábra 4 görbe, 3 ábra 7 görbe) az V—VII, IX—XII komplexeknél a talált és számított görbe (szaggatott vonal) között az eltérés olyan erős, hogy nem beszélhetünk a központi ion és a megkötött gyökök fényelnyelésének additivitásáról.

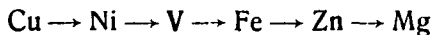
A nickel-ionnak és megkötött gyököknek az egymásra gyakorolt hatása kölcsönös. A nickel-ion erősen megváltoztatja a megkötött aromás gyökök extinkcióját, viszont az aromás gyökök erősen emelik a nickel-ion fényelnyelését.

A megkötött gyökök extinkciójának megváltozását a vegyérték szögeknek komplexképződés által létrehozott deformációja okozza. A molekula deformációra felvilágosítást nyújthat a komplex molekula térbeli modellje (3a, 18). A szénvegyületek térkémiája szerint a szén atom négy vegyértéke a tetraéder négy csúcsa felé irányul. A vegyérték irányok egymással $109^{\circ}28'$ szöget zárnak be (19). A szög nagysága az egyes alkotórészek vonzó, vagy taszító hatása következtében megváltozhat. Ez által a molekulában bizonyos feszültség lép fel, ami az energia tartalom megnövekedésével jár (20). A molekulában a szomszédos alkotórészek kölcsönhatása következtében az egyes külső elektrongyűrűk deformálódnak és így a kromoforok elnyelési görbéinek az alakja megváltozik. A megkötött gyökök extinkciójának megváltozásánál a molekula polarizáció is szerepet játszik (3a, 18). A belső komplexeknél a fém-ion elektromos erőtere a sík elrendeződésű molekula töltés eloszlását megváltoztatja, ennek következtében megváltozik a molekula fényelnyelése is. A kation erőtere által előidézett nagy fokú molekula polarizáció eltorzítja a kromofor fényelnyelő elektronjainak a pályáit, ennek következtében bizonyos elektron ugrások könnyebben, vagy nehezebben, esetleg egyáltalán nem mehetnek végbe, így egyes fényelnyelési sávok nagy mértékben megváltozhatnak, esetleg eltűnhetnek.

A komplex képződés folytán nem alakul ki egy egységes π elektron rendszer (3b). A fényelnyelés nem az egységesnek képzelt π elektron rendszer gerjesztésében áll, hanem a kiindulási anyagok eltorzult elnyelési sávjait fel lehet ismerni a nickel komplexek (II, V—VII, XI—XIV) elnyelési görbéiben. A kromoforok bizonyos mértékig megtartják jellemző elnyelési sávjukat (21). Beszéltünk bizonyos kromofor csoportokhoz (benzolmag, azomethyn csoport) tartozó π elektronok gerjesztéséről. A nickel-ionhoz közelebb lévő csoport π elektronjainak gerjesztési energiája a nickel-ion erőterének hatására erősebben változik, mint a távolabb levőké. Erre vall a mellékmaximumok, fordulópontok fellépte (III, V, VII, XI, XII, XV—XVIII, XIX, XX). A különböző hullámhosszúságú részletsávok egybeolvadása folytán a sávok ellaposodnak, ha a benzolgyűrűk számát szaporítjuk (VII, XI, XII).

Pfeiffer (22) szerint különböző központi mag, de azonos

megkötött gyökök esetén a komplex állandósága a következő sorban csökken:



A komplex állandósága a kötés erősségével, az viszont a koordinatív kötés elektronoknak a különböző pályákon való elhelyezkedésével függ össze (16, 23). Állandóbb komplexeknél a mélyebben fekvő pályákra lép az elektron, mint a bomlékonyaknál, így a gerjesztésük nagyobb energiával jár és így az elnyelési sávjaik az ibolya felé tolódnak el. Így a sávok helyzete, illetve az egész színekép felépítése felvilágosítást nyújt a komplexek állandóságára.

A II, VII, VIII, XI, XIII, XIV komplexekkel azonos felépítésű uranil (24) és réz (3a) komplexeknél az elnyelési görbék összehasonlítását az alapvegyületek elnyelési színeképehez viszonyítva elvégeztem. A II kiindulási anyaga az uranil komplexnél tartja meg legjobban saját abszorpciós sávjait, míg a nickel és réz komplexeknél az utraibolya és látható határán egy új sáv jelenik meg. A VII, illetőleg XII kiindulási anyagainak színeképe a nickel, illetőleg nickel és uranil komplexeknél változik meg kevésbé, réz komplexeknél legnagyobb a sávok deformálódása. A VII, VIII, XI, XII, XIV típusú réz és nickel komplexeknél a Schiff bázisok elnyelési görbéi erősebb elváltozást szenvednek, mint az uranil komplexeknél. A XIII esetében a stabilisabb réz és nickel komplexeknél a salicylaldehyd-aethyléndiimin molekula saját abszorpciója kevesebb változást szenved, mint a bomlékonyabb uranil komplexnél. Ez elmondottakból nyilvánvaló, hogy a kötés erősség mellett még más befolyások is szerepet játszanak az elnyelési színekép kialakulásában.

Szerkezet és a fényelnyelés összefüggése.

Ha a részletsávok száma és keletkezésük mechanizmusa egyforma is, az egyes komplexek kísérletileg talált extinkciós görbéje a következő okokból lehet különböző szerkezetű.

A komplexek összetételétől függően a részletsávok helyzete és magassága változhat. Az egymáshoz közel eső sávok különböző módon olvadhatnak össze széles sávokká. Ezáltal az egyes komplexeknél az extinkciós görbék sávjainak száma kü-

lönböző lehet. Továbbá a helyzetük alapján megfelelőnek vélt sávok különböző eredetű részletsávokból állhatnak. Ezek a körülmények megnehezítik a fényelnyelés és a kémiai szerkezet közötti összefüggés felderítését:

Aromás csoportokat tartalmazó polycyklusos komplexeknek (II—VII, XI—XX) az ultraibolyában két magas, többé kevésbé éles sávja van. Ezek az azomethyn csoport és benzolmag π elektronjainak gerjesztéséhez tartoznak (16, 3b). A mellékmaximumok és fordulópontok a benzolmag π elektronjainak a nickel-ion, illetőleg a gyökök által okozott befolyásolására vallanak. A 260 $m\mu$ környékén fekvő felszálló ág az ionizációs sávokat tartalmazza. A nickel-ion saját abszorpcióját a látható és ultraibolya határán fellépő sáv tartalmazza, a koordinatív kötés sávja pedig a látható területre esik.

A II, IV, V, VI polycyklusos komplexeknek hasonló szerkezetű elnyelési görbéjük van, ami arra vall, hogy az ötös gyűrű (V és VI) kialakulása, illetőleg annak hiánya (II és IV), továbbá a bekapcsolt aliphas amin szén atom számának növelése (II és IV) nem okoz az extinkciós görbék szerkezetében változást. Így az ilyen szerkezeti különbségek az elnyelési görbe alapján nem állapíthatók meg.

A benzol gyűrűre kapcsolt $-\text{OH}$ és $-\text{OCH}_3$ csoportok hatására létrejött sáv eltolódás és az extinkció érték növekedése jól látható a XIII és XVIII, III és XVII komplexek elnyelési görbéiből. A $=\text{CO}$ és $-\text{CN}$ csoportoknak nincs lényeges befolyásuk (II, illetőleg XIII—XVI). A $=\text{CN}=\text{NH}$ csoport a látható területen extinkció növekedést okoz (XIX, XX). A II, III, XIII komplexek sávjai a megadott sorrendben kiélesednek, ami a komplex stabilitásával van összefüggésben.

Bi- (II—VII, XI—XII, XVII), illetve tricyklusos (XIII—XVI, XIX, XX) komplexek nem rendelkeznek az illető csoportra jellemző extinkciós görbével. Nagyobb különbség van ezen csoport egyes képviselőinek (VIII, XI, XII, XIV, XV) extinkciós görbéi között, mint a különböző csoportokba tartozó komplexeknél. Így a VIII komplexnél az OH csoportnak 2', 3', 4' helyzetbe való vitele jelentős változást okoz az elnyelési görbénél (XI, XII). Ugyan ez áll a tricyklusos sorzatba tartozó XIV komplexre is. Így ha a két amino csoport meta helyzetű (XIV, illetőleg XV), az extinkciós görbe lényegesen eltér. A

VIII komplexnél pyridin és ammonia addíció a sávok vörösfelé való eltolódását okozza. Az ultraibolya második sávja pedig ellaposodik (IX és X).

A sávok elmosódásában valószínűleg a molekulák polimerizációja is közre játszik.

Zusammenfassung.

Es wurden die Extinktionskurven von mehreren polyzyklischen Nickelkomplexen und deren Ausgangsstoffe bei Zimmertemperatur zwischen 700 und 200 $m\mu$ möglichst genau ausgemessen.

Es wurde der Mechanismus der Lichtabsorption und die Struktur der Komplexe besprochen und gezeigt, dass sich die Extinktionskurven verwickelter Weise aus der Lichtabsorption des Nickelions und der Liganden aufbauen.

Wegen der starken Wechselwirkung zwischen Nickelion und Liganden ist die Extinktion der Komplexe keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe. Während der Komplexbildung erleidet sowohl die Extinktion des Zentralions als die der Liganden eine tiefgreifende Änderung.

Die Stärke der Bildung, weiterhin die Deformation und die Polarisation der Molekeln der gebundenen Liganden beeinflussen in verwickelter Weise deren Lichtabsorption, so dass die Extinktion der Komplexe keine additive Eigenschaft ihrer Ausgangsstoffe ist.

Ein einfacher Zusammenhang zwischen Lichtabsorption und Konstitution der Komplexe liess sich — aus erwähnten Gründen — nicht ableiten.

*

Dolgozatomat a szegedi Egyetem Általános és Szervetlen Vegytani Intézetében készítettem. Ezen a helyen is hálás köszönetet mondok Dr. Kiss Árpád egyetemi ny. r. tanár úrnak, hogy állandó szíves útbaigazításával és az intézet eszközeinek rendelkezésemre bocsátásával dolgozatom elkészítését lehetővé tette.

Szeged, 1942. május.

Irodalom.

1. *P. Pfeiffer és munkatársai*: a) J. prakt. Chem. 129 (1931) 163.
b) Liebig's Ann. Chem. 503 (1933) 84. c) J. prakt. Chem. 149 (1937) 217.
d) Angew. Chem. 53 (1940) 93.
2. *R. Tsuchida és T. Tsumaki*: Bull. Chem. Soc. Japán 13 (1938) 527, *T. Tsumaki*: Bull. Chem. Soc. Japán 13 (1938) 252.
3. *a. Kiss Á., Csokán P., Nyiri G.*: Z. physik. Chem. (A) 190 (1942) 65, *Kiss Á., Bácskai G., Csokán P.*: J. prakt. Chem. 160 (1942).
4. *Kiss Á. és Gerendás M.*: Acta chem. mineral. et phys. Univ. Segediensis 4 (1934—35) 124, 272; 5 (1936—37) 153; Z. physik. Chem. (A) 180 (1937) 117.
5. *F. Weigert*: Optische Methoden der Chemie Akad. Verlagsg. Leipzig (1927) 212.
6. *L. Gattermann*: Praxis des organischen Chemikers. Walter de Gruyter & Co. Berlin (1939).
7. *H. J. Emeleus és J. S. Anderson*: Ergebnisse und Problemen der modernen anorg. Chemie. J. Springer Berlin (1940).
8. *P. Pfeiffer és H. Krebs*: J. prakt. Chem. 155 (1940) 77.
9. *H. Ley*: Ber. deutsch. Chem. Ges. 42 (1909) 354; Z. Elektrochem. 10 (1940) 954.
10. *P. Pfeiffer és H. Krebs*: J. prakt. Chem. 155 (1940) 77; *I. Litschitz és J. G. Bos*: Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 407.
11. *E. G. Cox és munkatársai*: J. chem. Soc. (London) (1935) 731; (1936) 775.
12. *J. D. Smith*: Chemistry and atomic structure (London) (1924); *E. C. Stoner*: Philos. Mag. J. Sci. (6) 48 (1924) 719.
13. *P. Ray*: Z. anorg. allg. Chem. 174 (1928) 189.
14. *L. Pauling*: J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 988.
15. *P. Ray*: Z. anorg. allg. Chem. 174. (1928) 189.
16. *Kiss Á. és Czeglédy D.*: Z. anorg. allg. Chem. 235 (1938) 407.
17. *E. Hertel és M. Schinzel*: Z. physik. Chem. 48. (1941) 289.
18. *Csokán P. és Nyiri G.*: Magyar Chem. Folyóirat 47 (1941) 149.
19. *W. Hückel*: Theor. Grundlagen der org. Chem: Akad. Verlags. Leipzig. (1932).
20. *W. Hückel*: Spannungstheorie: Akad. Verlags. Leipzig. (1933).
21. *G. Kortüm és B. Pinckh*: Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 32.
22. *P. Pfeiffer és munkatársai*: J. prakt. Chem. 152 (1938) 145.
23. *Kiss Á. és Csokán P.*: Z. anorg. allg. Chem. 245 (1941) 335.
24. *Kiss Á. és Nyiri G.*: Z. anorg. allg. Chem. (Sajtó alatt).