

Komplexné zlúčeniny meďnaté s organickými ligandmi (VI) Reakcie bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s *o*-fenyléndiamínom

J. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ, M. MELNÍK

*Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej
fakulty Univerzity Komenského, Bratislava*

Práca sa zapodieva preparatívnym štúdiom reakcií bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s *o*-fenyléndiamínom v etanolových roztokoch.

Rozdielne komplexotvorné vlastnosti *o*-fenyléndiamínu v porovnaní s adekvátnymi alifatickými diamínmi sa prejavili vo výsledkoch prác preparatívneho charakteru, ako aj pri štúdiu komplexov tohto liganda fyzikálnochemickými metódami v roztokoch. Napríklad na základe preparatívneho štúdia adičných zlúčenín, ktoré vytvára *o*-fenyléndiamín so soľami rozličných komplexotvorných prvkov, označil sa za jednofunkčný dusíkatý ligand [1]. Naproti tomu vlastnosti luteosolí typu $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_3]\text{X}_3$ mu dovolili pripísať charakter chelátotvornej látky [2].

Dosiaľ známe *o*-fenyléndiamínmeďnaté komplexy, izolované vo forme tuhých látok alebo identifikované v roztokoch, majú v podstate podobné zloženie ako etyléndiamínmeďnaté komplexy. Sú však menej rozpustné (najmä vo vode) a v roztokoch podstatne viac disociované. Spektrofotometrické a potenciometrické štúdium viedlo napríklad k identifikovaniu iónov o zložení $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)]^{2+}$ a $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2]^{2+}$, avšak s podstatne nižšími hodnotami konštant stability [3], než sú hodnoty stanovené pre príslušné etyléndiamínmeďnaté komplexy [4].

Ďalšie možnosti na porovnanie komplexotvorných vlastností *o*-fenyléndiamínu a alifatických diamínov s Cu(II) poskytuje štúdium tvorby *o*-fenyléndiamínmeďnatých komplexov za prítomnosti kyselinových zvyškov organických kyselín ako výrazne komplexotvorných aniónov. V rámci tejto problematiky sme preparatívnou metódou študovali reakcie bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s *o*-fenyléndiamínom v etanolových roztokoch.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu sa pripravil podľa [5]. *o*-Fenyléndiamín, čistý (Sojuzchimexport), prečistil sa rekryštalizáciou zo zriedeného etanolu, resp. vákuovou sublimáciou. Všetky ostatné chemikálie boli československej výroby, analyticky čisté.

Röntgenové difrakčné záznamy sa získali pomocou práškoveho difraktografu čs. výroby GON III s automatickou registráciou difraktovaného žiarenia.

*Reakcie bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu
s o-fenyléndiamínom v etanolových roztokoch*

1. Reagujúce sústavy s ekvimolárnym pomerom východiskových látok

a) Sústava v 96 % etanole

Reagujúca sústava sa pripravila pri laboratórnej teplote premiešaním roztokov ekvimolárných množstiev východiskových látok s prísadou ekvimolárneho množstva kyseliny salicylovej. Finálny produkt kryštalizoval z roztoku po niekoľkých minútach spontánne vo forme jemných bledomodro sfarbených ihličiek. Produkt sa po izolovaní dôkladne premyl ochladeným chloroformom a usušil sa najprv voľne pri laboratórnej teplote, potom v sušiarňi pri 50 °C.

Použil sa roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) a 1,7 g kyseliny salicylovej ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 50 ml 96 % etanolu a roztok 1,3 g o-fenyléndiamínu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 60 ml toho istého rozpúšťadla. Izolovalo sa 4,2 g finálneho produktu.

Analýza

Zloženie izolovanej látky sa určilo na základe stanovenia obsahu medi a dusíka. Obsah medi sa stanovil chelátometricky po spálení návažkov a prevedení popola na dusičnan mednatý. Obsah dusíka sa stanovil metódou podľa Dumasa.

Pre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$ ($M = 445,92$)

vypočítané: 14,25 % Cu, 6,28 % N;

zistené: 14,09 % Cu, 6,38 % N.

b) Sústava v zriedenom etanole

Reagujúca sústava sa pripravila analogickým postupom a o rovnakom zložení ako v prípade a, len s tým rozdielom, že roztok východiskového dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu a kyseliny salicylovej sa pripravil v 100 ml 60 % etanolu. Finálny produkt sa aj v tomto prípade vylučoval zo sústavy spontánne vo forme zeleno sfarbenej mikrokryštalickej látky. Izolovaná látka sa dôkladne premyla najprv ochladeným etanolom, potom éterom a usušila sa voľne pri laboratórnej teplote. Získalo sa 2,4 g finálneho produktu.

Analýza

Návažky izolovanej látky, uchovávané v sušiacej pištoli nad kysličníkom fosforečným pri zníženom tlaku (20–30 torr) a 100 °C (vyhrievané parami vriacej vody), vykazujú úbytky na váhe zodpovedajúce strate 1 mólu vody (na 1 mól komplexu). Proces dehydrácie nie je spojený s výraznejšou farebnou zmenou látky a je reverzibilný. Pri uchovávaní vzoriek bezvodej zlúčeniny vo vlhkej atmosfére (po vysušení nadbytočnej vlhkosti) sa zaznamenali prírastky na váhe, ktoré nasvedčujú regenerácii pôvodného hydrátu. V hydráte, ako aj v bezvodej zlúčenine sa stanovil obsah medi a dusíka už uvedenými postupmi.

Pre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 325,81$)

vypočítané: 19,50 % Cu, 8,60 % N, 5,53 % H_2O ;
zistené: 19,50 % Cu, 8,71 % N, 5,39 % H_2O .

Pre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)$ ($M = 307,80$)

vypočítané: 20,64 % Cu, 9,10 % N;
zistené: 20,50 % Cu, 9,01 % N.

2. Reagujúce sústavy s *o*-fenyldiamínom v nadbytku

a) Sústavy pripravené pri laboratórnej teplote

Reagujúce sústavy sa pripravili premiešaním roztokov východiskových látok použitých v molárnom pomere 1 : 2,5, resp. 1 : 5 (v prospech *o*-fenyldiamínu). Finálne produkty kryštalizovali zo sústav po niekoľkých minútach spontánne vo forme šedofialovo starbených šupinkovitých kryštálikov. Po izolovaní sa produkty dôkladne premyli najprv ochladeným etanolom, potom éterom a usušili sa voľne pri laboratórnej teplote. Získané produkty sa konvenčne označili ako α modifikácia.

Použili sa roztoky 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 60 ml 96 % etanolu a roztok 3,3 g *o*-fenyldiamínu ($3,05 \cdot 10^{-2}$ mólu) (I), resp. 6,6 g *o*-fenyldiamínu ($6,1 \cdot 10^{-2}$ mólu) (II), vždy v 60 ml toho istého rozpúšťadla. Výťažky boli: I = 5,6 g; II = 5,9 g.

Analýza

Zloženie izolovaných produktov sa určilo na základe stanovenia obsahu medi a dusíka.

Pre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ ($M = 554,06$)

vypočítané: 11,47 % Cu, 10,11 % N;
zistené: I 11,41 % Cu, 10,33 % N,
II 11,52 % Cu, 10,25 % N.

b) Sústava pripravená vo viacnásobnom etanolovom roztoku

Reagujúca sústava sa pripravila premiešaním roztokov východiskových látok použitých v molárnom pomere 1 : 15 (v prospech *o*-fenyldiamínu). Po zahriatí do varu sa sústava nechala vychladnúť na laboratórnu teplotu, pričom sa vylúčil olivovozelený produkt vo forme dobre vyvinutých šupinkovitých kryštálikov. Po izolovaní sa finálny produkt premyl ochladeným etanolom a usušil sa voľne pri laboratórnej teplote. Použil sa roztok 19,8 g *o*-fenyldiamínu ($1,8 \cdot 10^{-1}$ mólu) v 70 ml 96 % horúceho etanolu a roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v 40 ml toho istého rozpúšťadla. Izolovalo sa 6,8 g finálneho produktu.

Analýza

Zloženie izolovanej látky sa určilo na základe stanovenia obsahu medi a dusíka.

Pre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ ($M = 770,35$)

vypočítané: 8,25 % Cu, 14,55 % N;
zistené: 8,17 % Cu, 14,38 % N.

3. Rozklad $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ účinkom etanolového roztoku kyseliny salicylovej

Vzorka (3 g) jemne práškovaného $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ sa kontinuálne premývala na fríte G-4 s 2 % etanolovým roztokom kyseliny salicylovej. Pôvodné olivovo-zelené sfarbenie vzorky sa v priebehu tohto procesu postupne zmenilo na bledofialové. Produkt sa nakoniec premyl éterom a usušil sa najprv voľne na vzduchu, potom v sušiarňi pri 50 °C. Získalo sa 1,5 g bledofialovo sfarbenej látky práškovitej konzistencie, ktorá sa konvenčne označila ako β modifikácia.

Analýza

Zloženie získanej látky sa určilo na základe stanovenia obsahu medi a dusíka.

Pre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ ($M = 554,06$)

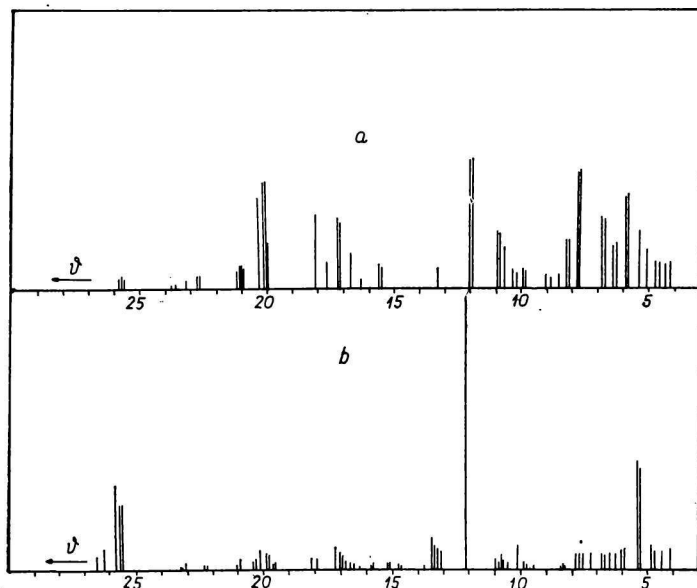
vypočítané: 11,47 % Cu, 10,11 % N;

zistené: 11,56 % Cu, 10,30 % N.

Práškové röntgenové diagramy vzoriek $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$

Vzorky $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$, získané obidvoma postupmi uvedenými pod 2aII, resp. 3, porovnali sa pomocou práškových röntgenových diagramov.

Podmienky snímkovania: Napätie 36 kV, prúd 12 mA, časová konštanta prístroja 4, citlivosť 500. Rýchlosť posunu ramena a papiera bola 1°/min., resp. 1 cm/min. Záznamy sú znázornené na obr. 1a (vzorka 3), resp. na obr. 1b (vzorka 2aII).



Obr. 1. Röntgenové diagramy: a) β - $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$, získanej rozkladom $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$; b) α - $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$, získanej spontánnou kryštalizáciou z reagujúcej sústavy v etanolovom roztoku.

Výsledky a diskusia

Preparatívne štúdium reakcií bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s *o*-fenyléndiamínom v etanolových roztokoch viedlo k izolovaniu rozdielnych typov zlúčenín, najmä v závislosti od pomeru reagujúcich zložiek. Zo sústav s molárnym pomerom východiskových látok 1 : 1 sa pritom izolovali dva typy zlúčenín: $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)$, resp. $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$, ktorých vznik alternatívne podmieňuje zmena koncentrácie vody v sústave (rozpušťaadlo 96 % alebo zriedený etanol). Zloženie zlúčenín dovoľuje v týchto prípadoch predpokladať heterogénnu vnútornú koordinačnú vrstvu vytvorenú *o*-fenyléndiamínom ako dvojfunkčným dusíkatým ligandom a kyselinovými zvyškami kyseliny salicylovej, viazanými v prvom prípade ako jednofunkčný ligand a v druhom prípade ako dvojfunkčný ligand cez obidve funkčné skupiny. Zlúčenina $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ sa môže sušením nad kyslíčnikom fosforečným pri zvýšenej teplote a zníženom tlaku previesť na bezvodú zlúčeninu. Dehydratácia je reverzibilná, účinkom vlhkosti na bezvodú zlúčeninu sa regeneruje pôvodný monohydrát.

Z reagujúcej sústavy s veľkým nadbytkom *o*-fenyléndiamínu (molárny pomer 1 : 15) kryštalizuje zeleno sfarbená látka, ktorej možno na základe stanoveného obsahu dusíka a medi pripísať zloženie $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$. Existencia zlúčeniny podobného zloženia sa v prípade etyléndiamínmeďnatých komplexov dosiaľ nepozorovala. Samotné stechiometrické zloženie komplexu nedáva v tomto prípade dostatočnú informáciu o spôsobe väzby *o*-fenyléndiamínu. Okrem možností viazania všetkých štyroch molekúl $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2$ ako jednofunkčného liganda na centrálny atóm nie sú totiž vylúčené ani iné alternatívy. Do úvahy prichádza napríklad rozdielny spôsob v účasti molekúl *o*-fenyléndiamínu na vytváraní vnútornej sféry alebo aj možnosť viazania časti molekúl tejto látky mimo vnútornej sféry na salicylanové kyselinové zvyšky vo forme organického donorno-akceptorového π komplexu. Je pozoruhodné, že zlúčenina $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ ochotne uvoľňuje dva móly *o*-fenyléndiamínu napríklad účinkom etanolového roztoku kyseliny salicylovej, pričom sa mení na fialovo sfarbený $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$. Na základe analógie s bis(etyléndiamín)meďnatými komplexmi možno v tejto zlúčenine predpokladať prítomnosť bis(*o*-fenyléndiamín)meďnatých iónov, ktorých existencia sa dokázala aj v roztoku [4]. Zlúčenina rovnakého zloženia $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$, avšak s výrazne odlišným farebným odtieňom sa izolovala aj z reagujúcich sústav s pomerom zložiek 1 : 2,5, resp. 1 : 5 (v prospech *o*-fenyléndiamínu), pripravených v etanole pri laboratórnej teplote. Röntgenové práškové difraktoqramy vzoriek $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$, získaných obidvoma postupmi, t. j. rozkladom $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$, resp. spontánnou kryštalizáciou zo sústav v etanolovom roztoku, vykazujú výrazné rozdiely v polohách difrakč-

ných maxím. Možno ich teda považovať za dve modifikácie zlúčeniny $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ s výraznými, zatiaľ neobjasnenými rozdielmi v ich štruktúre.

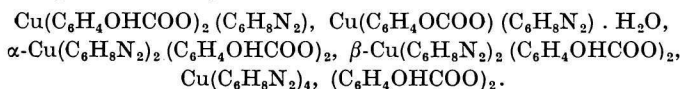
Ďakujeme doc. Ing. J. Garajovi, CSc., za vyhotovenie práškových röntgenových difraktoqramov a prom. farm. V. Hartelovej za stanovenia obsahu dusíka.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ (VI)
РЕАКЦИИ БИС(САЛИЦИЛАТ)ДИАКВОКОМПЛЕКСА ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
С *o*-ФЕНИЛЕНДИАМИНОМ

Ю. Кречмар-Шмогрович, М. Мелник

Кафедра неорганической и органической химии Фармацевтического факультета
Университета им. Коменского, Братислава

При изучении реакции бис(салицилат)диаquoкомплекса двухвалентной меди с *o*-фенилендиамином в этаноловых растворах в зависимости от молярного отношения исходных веществ или реакционных условий были выделены соединения:



Соединение $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно дегидратировать до безводного соединения, которое под действием влаги регенерируется в исходный моногидрат. β -модификация соединения $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$, полученная разложением $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ под действием этанолового раствора салициловой кислоты, отличается от α -модификации, полученной спонтанной кристаллизацией из этанолового раствора, цветовым оттенком, а также значительным различием порошковых рентгенограмм.

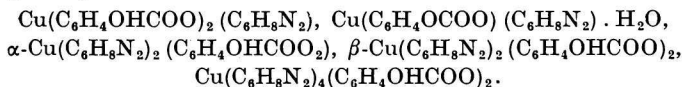
Preložila T. Dillingrová

COPPER(II) COMPLEXES WITH ORGANIC LIGANDS (VI)
REACTIONS OF DIAQUOBIS(SALICYLATO)COPPER(II) COMPLEX WITH
o-PHENYLENEDIAMINE

J. Krätšmár-Šmogrovič, M. Melník

Department of Inorganic and Organic Chemistry, Faculty of
Pharmacy, Komenský University, Bratislava

The preparative study of reactions of diaquobis(salicylato)copper(II) complex with *o*-phenylenediamine in ethanol solutions led to the isolation of compounds the composition of which depended on the molecular ratio of starting material and the reaction condition. The following compounds were isolated:



Compound $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OCOO})(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ could be dehydrated to the anhydrous one which turns back to the original monohydrate by the air humidity. The β -modification of

the compound $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ obtained by decomposition of compound $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2)_4(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ by ethanol solution of salicylic acid differs from the α -modification prepared by spontaneous crystallization from ethanol solutions in colour shade and significantly in X-ray powder diffractograms, respectively.

Preložil Z. Votický

LITERATÚRA

1. Hieber W., Schlieszmann C., Ries K., *Z. anorg. allgem. Chem.* **180**, 89 (1929).
2. Hein F., *Chemische Koordinationslehre*, 65. S. Hirzel Verlag, Leipzig 1950.
3. Wuethrich K., Falláb S., *Chimia* **17**, 356 (1963).
4. Martell A. E., Calvin M., *Chemie kovových chelátů*, 506. Nakladatelství ČSAV, Praha 1959.
5. Krätsmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. zvesti* **19**, 881 (1965).

Do redakcie došlo 3. 10. 1966

Adresa autorov:

Doc. PhDr. PhMr. Juraj Krätsmár-Šmogrovič, CSc., RNDr. Milan Melník, Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, Kalinčiakova 8.