

AMINCSERE VIZSGÁLATA A SCHIFF-BÁZISOK
FÉMKOMPLEXEINÉL

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

IRTA:

HERZFELD ROZÁLIA

SZEGED

1975

TARTALOM

	oldal
Előszó	1
A Schiff-bázisok és Schiff-bázis komplexek néhány általános tulajdonsága	2
A Schiff-bázisoknál illetve azok fémkomplexeinél lejátszódó amincsere irodalmának átte- kintése	15
Kísérleti módszerek	24
Kísérleti eredmények	38
A kísérleti eredmények értelmezése	73
Összefoglalás	92
Felhasznált irodalom	94

ELŐSZÓ

A Schiff-bázisok fémkomplexeinél tapasztalható amincsere kinetikáját, mechanizmusát a probléma jelentősége ellenére ezideig kevésbé tanulmányozták. A Juhász Gyula Tanárképző Főiskola Kémiai Tanszékén folyó tudományos kutató munkához kapcsolódva hozzákezdttem e reakciótípus kísérleti vizsgálatához. A munka közvetlen célja annak a megállapítása, hogy milyen hatással van az amincsere sebességére a cserélő amin bázicitása, a komplexben levő fémion, a ligandum típusa, az alkalmazott oldószer és a hőmérséklet.

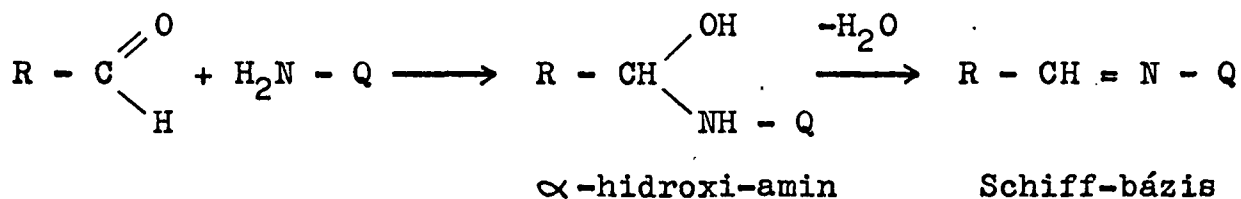
Az eredményekkel adatokat kívánok szolgáltatni a folyamat mechanizmusának, általános törvényszerűségeinek megállapításához.

A kísérleti munkát a Juhász Gyula Tanárképző Főiskola Kémiai Tanszékén végeztem dr. Nagy Pál kandidátus, tanszékvezető főiskolai tanár irányításával. Munkám során értékes tanácsokkal látott el. Önzetlen segítségéért hálás köszönetemet fejezem ki.

A Schiff-bázisok és Schiff-bázis komplexek
néhány általános tulajdonsága

A Schiff-bázisok az ammónia és formaldehid kondenzációjával elképzelhető metilén-iminből $/CH_2 = NH/$ származtathatók oly módon, hogy a nitrogénen levő hidrogént, illetve a szénhez kötődő egyik, vagy mindkét hidrogént alifás, aromás vagy aliciklusos gyökkel helyettesítjük.

Oxovegyületek és primer aminok kondenzációjával könnyen előállíthatók, általában már a komponensek oldatának egyszerű összeöntésével. Feltehető, hogy átmeneti terméként α -hidroxi-amin típusú addíciós vegyület képződik, amely mérhető mennyiségben nem halmozódik fel a rendszerben; vizkilépéssel Schiff-bázissá alakul.



Hidrogénionok a folyamatot katalizálják.

Az aromás aldehidből és aromás aminből keletkező Schiff-bázisok általában kristályosak, míg az alifás szár-

mazékok cseppfolyós halmazállapotúak. Ez utóbbiak állás közben, hő és fény hatására könnyen polimerizálódnak [1-5, 12]. A nitrogén kötetlen elektronpárja miatt bázikus tulajdonsággal rendelkeznek, melynek erőssége függ a molekulában levő szubsztituensektől. Elektronszívó szubsztituens például csökkenti a nitrogénatom elektronsűrűségét, s így csökken a vegyület bázicitása.

A Schiff-bázisok reakciói sok szempontból rokon vonást mutatnak az oxovegyületek reakcióival, amit az azometin- és karbonilcsoport elektronszerkezetének hasonlósága magyaráz. Különösen könnyen reagálnak nukleofil reagensekkel, például vízzel, vagy primer aminokkal. Vízaddicionál a képződéssel fordított folyamat játszódik le, szétesnek komponenseikre. A hidrolízis mechanizmusával több kutató foglalkozott és részletesen ismerjük a folyamat mechanizmusát. A Schiff-bázisok hidrolízisével kapcsolatos az a megfigyelés is, mely szerint az aldehidkomponens más aldehidekkel kicserélhető [6-11].

Több kutató vizsgálta a Schiff-bázisok és primer aminok között lejátszódó folyamatot. Elsősorban preparatív vizsgálatokkal bizonyították, hogy primer aminok hatására a Schiff-bázisok aminkomponense kicserélődhet. Az ilyen típusú reakciókat savak katalizálják, mert a nitrogénhez kötődő hidrogénion növeli az azometin csoport polarizációját.

Hertel és Schinzel [13], illetve Hires [12] különböző aromás Schiff-bázisoknál a metiljodid addíció sebességét vizsgálva megállapították, hogy az anilingyűrűn levő szubsztituensek általában nagyobb mértékben befolyásolják a reakciósebességet, mint az aldehid-gyűrűn levők.

A nitrogénatom kötésben részt nem vevő, de arra alkalmas elektronpárjával értelmezhető sok Schiff-bázis azon tulajdonsága is, hogy fém ionokkal komplex vegyületet képez. Nagy szerepet játszanak e vegyületek képződésekor a bázismolekulában levő szubsztituensek /-OH, -COOH, -SH/.

A komplex vegyületek kötési viszonyait ionos és kovalens oldalról közelítették meg. Az első ilyen próbálkozásokat - Berzelius [14], Blomstrand [15] és Jørgensen [16] elméleteit, amellyel a komplexek szerkezetét értelmezték -, a bennük levő alapvető ellentmondások miatt elvetették.

Werner [17] "koordinációs elmélete" formai szempontból lényegében ma is érvényben van. Eszerint a komplex vegyületekben a központi atom körül két kötési szférában helyezkedhetnek el az atomok, az ionok vagy atomcsoportok. Azokat, amelyek az első, ún. koordinációs övben kötődnek meg, ligandumoknak nevezzük. A ligandumok számát, a koordinációs számot elsősorban a centrális atom és a ligandumok kémiai sajátosságai, valamint geometriai méretei szabják meg.

Az első kötési övön kívül gyakran még egy második, ún. ionogén zónát is tartalmazhatnak a komplex vegyületek. Werner a központi atomot és a ligandumokat összetartó fővegyérték mellett felvette a mellékvegyértéket, a kettő összege a koordinációs számmal egyezik meg. Az egyes koordinációs számokhoz meghatározott térbeli elrendeződés tartozik.

A vegyértékerők természetét, a koordinációs szám és a térbeli elrendeződés közötti összefüggést csak a későbbi elméletek tudták értelmezni.

A Kossel-Magnus-féle [18] elektrosztatikus elmélet szerint a koordinációs övet képező ligandumokat /ionok, dipólus jellegű molekulák/ a központi ionhoz Coulomb-féle vonzóerők kötik. A ligandumok és a központi ion között - ellentétes töltéseik folytán - vonzóerők hatnak, az azonos töltésű ligandumok taszító hatást gyakorolnak egymásra. A ligandumok között kialakult taszító erők részben leárnyékolják a központi ion vonzó hatását. Ha az ellenkező töltésű ionok egymáshoz a lehető legközelebb, de ugyanakkor az azonos töltésűek egymástól a lehető legtávolabb helyezkednek el, akkor maximális lesz az elektrosztatikus vonzási és minimális a taszítási energia, vagyis stabil állapotba kerül a komplex vegyület. Magnus a viszonyokat kvantitatíven az árnyékolási állandó, illetve helyesebben a taszítási együttható bevezetésével írta le. Ezek az együtthatók azt fejezik ki, hogy az árnyékolás hányad részét teszi ki a központi

ion és a ligandumok közötti vonzóerőnek. Ugyanolyan koordinációs szám esetén a szimmetrikusabb térbeli elrendeződéshez tartozó árnyékolási állandó mindig kisebb, ennek megfelelően ez az elrendeződés általában stabilabb.

A stabilitási viszonyok azonban számos komplex vegyületnél másképpen alakultak, mint ahogy azt az elektrosztatikus modell alapján várnánk.

A Kossel-Magnus-féle elmélet nem veszi figyelembe azt sem, hogy a központi ion és a ligandumok egymást kölcsönösen polarizálják, elektronburkaik deformálódnak és kisebb-nagyobb mértékben egymásba is merülhetnek. Az anionoknak kationok felé irányuló viszontpolarizációja különösen jelentős a nem nemesgáz-konfigurációjú kationoknál. Így a Kossel-Magnus-féle modell csak a Fajans-féle polarizációs elmélettel kiegészítve alkalmazható a le nem zárt p-, d-, f- alhéjú kationoknál.

A kristálytérelmélet a ligandumokat pontszerű töltéseknek tekinti, melyek csupán a központi ion körüli elektromos tér kialakításában vesznek részt. Figyelmen kívül hagyja a ligandumoknak a központi ion által okozott polarizációját, a ligandumok és a központi ion elektronpályáinak átfedését. Így ez a módszer csak az ideálisan ionos kötésű komplexek tárgyalására alkalmas.

A ligandumtérelmélet a kristálytérelmélet elektrosztatikus megfontolásaiból indul ki, de figyelembe veszi a ligandum pályáinak a központi ion pályáival történő

kölcsönhatását, ami azt jelenti, hogy az ionos kötések mellett részlegesen kovalens kötések is számításba kell venni.

A Kossel-Lewis-féle oktett-, valamint a Lewis-Langmuir-féle elektronpár-elméletből kialakult Sidgwick-féle koordinatív kötéselmélet volt az első, amely a komplex vegyületek kovalens kötésjellegét is figyelembe vette. Sidgwick [19-22] szerint a komplex ionban a kötés létrehozásához szükséges, hogy a ligandumok rendelkezzenek kötésben részt nem vevő elektronpárral, másrészt a központi atom rendelkezzen nem túlzottan nagy gerjesztési energiával feltölthető üres pályákkal. Az ilyen típusú datív kötések kialakulásakor a ligandum a donor, a központi ion pedig az akceptor szerepét játssza.

Stabilis komplexek akkor képződnek, ha a ligandumoktól származó elektronokkal a központi ion körül nemesgáz-konfiguráció alakul ki. A Sidgwick-Langmuir-féle [19, 23] nemesgáz szabály szerint számos diamágneses komplexnél a komplex ion központi atomjának a ligandumok elektronjaival kiadódó elektronszáma, az ún. effektív rendszám a központi ionra következő legközelebbi nemesgáz rendszámát éri el.

Paramágneses komplexeknél a Sidgwick-Bose-szabály [19, 24] érvényes, mely szerint a központi atom effektív rendszáma és a következő nemesgáz rendszámának különbsége megadja a párosítatlan elektronok számát, amelyek

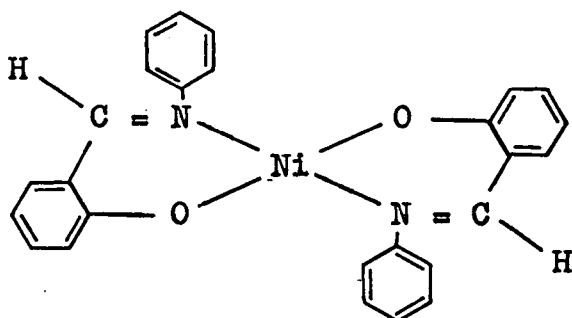
az ion mágneses momentumát határozzák meg.

Az átmeneti fémsorok kezdetén és végén energetikai okok miatt gyakran nemcsak a paramágneses, hanem a diamágneses komplexek sem követik a Sidgwick-Langmuir-féle szabályt.

A Sidgwick-Langmuir-féle nemesgáz szabály teljesülése esetén sem alakul ki maximális elektromos szimmetriájú nemesgázkonfigurációjú elrendeződés, mert a szabály érvényesülése túlságosan nagy töltésátvitelt eredményezne, és a központi kationon nagy töltésfelesleg megjelenése a Pauling-féle elektronneutralitási szabály alapján a komplex instabilitását idézheti elő. A kísérleti eredmények szerint is jóval kisebb töltések lépnek fel.

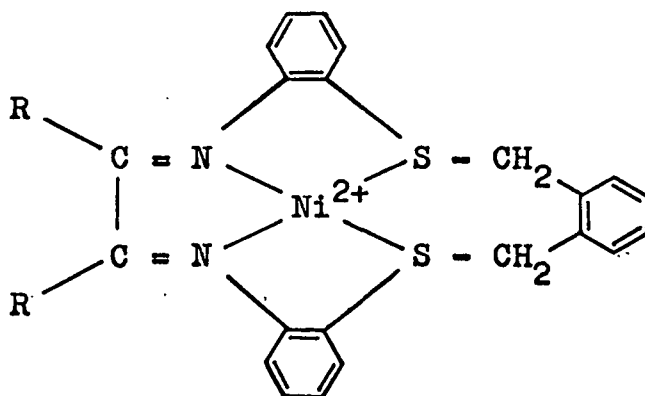
Az említett elmélet alapján jól értelmezhető az elektronrendszer felépítése, a térszerkezet, a mágneses, oxidációs-redukciós tulajdonságok, de nehézségek is merültek fel. Az elektrosztatikus és a koordinatív kötés elmélete is túlságosan leegyszerűsíti a viszonyokat. A valóságos helyzet - különösen az erősen kovalens kötésű komplexek esetében - a molekulapálya /MO/ elmélet alkalmazásával pontosabban közelíthető meg.

Ha a komplexképző ion töltése már a koordinációs övben semlegesítődik, ún. belső komplex keletkezik. Ilyen például a szalicilidén-anilin Ni/II/ komplexe.



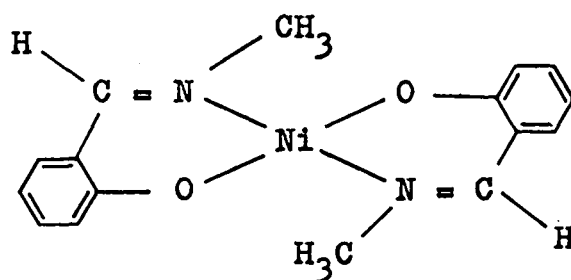
A belső komplexek igen stabil vegyületek és vízben rendszerint kevésbé oldódnak.

Abban az esetben, ha a semlegesítés nem, vagy csak részben következik be, komplex kation keletkezik:

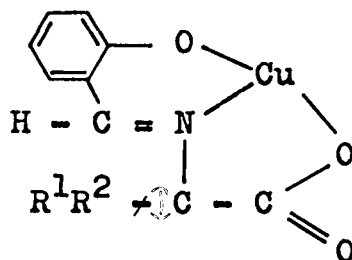


Abból a szempontból, hogy a ligandumok hány helyen, tehát hány elektrópárral kötnek be a centrális atomhoz, megkülönböztetünk egy-, két-, három- stb. fogú ligandumokat.

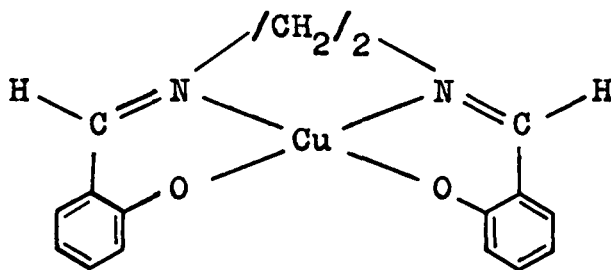
Kétfogú a ligandum például a bisz/szalicilidén-iminató-N-metil/-nikkel/II/ komplexben, s így két molekula Schiff-bázis kapcsolódik a négyes koordinációs számú centrális atomhoz.

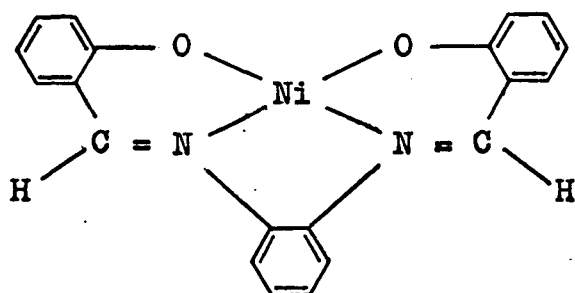


Háromfogú ligandum például a szalicilaldehidből és aminosavból képződő Schiff-bázis:

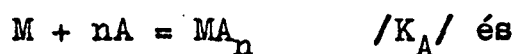


Négyfogú ligandum a szalicilaldehidből és etilén-diaminból, illetve a szalicilaldehidből és para-fenilén-diaminból keletkező Schiff-bázis:





A többfogú kapcsolódás révén gyűrűk alakulhatnak ki. Azokat a vegyületeket, amelyekben ugyanazon gyök két vagy több koordinációs helyen kapcsolódik a központi fémionhoz, kelátkomplexeknek nevezzük. A kötésmód miatt a kelátkomplexek általában igen stabilisak. Stabilitási állandóik nagyságrenddel nagyobbak, mint az ugyanolyan donorcsoportú egyfogú ligandumokkal képzett komplex vegyületek stabilitási állandói. A kelátképződésnek stabilitást növelő hatása az alábbi egyensúlyok összehasonlításával írható le:



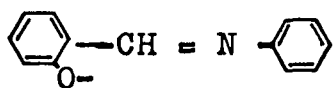
ahol A és B ugyanazon donorcsoportú egyfogú, illetve többfogú ligandumot jelöl. A stabilizáló hatás eredményeként $K_B > K_A$ és a két stabilitási állandó hányadosa mennyiségileg jellemzi a keláthatást.

A keláteffektus általában ott a legnagyobb, ahol a legtöbb kelátgyűrű kialakulására van lehetőség. A

komplexek körében az öt-, illetve hattagú gyűrűk a legstabilabbak. A gyűrűk tagszámának további növelése a keláteffektus csökkenéséhez vezet.

A komplexek stabilitását a szterikus tényezők is befolyásolják.

A szilárd kristályos komplex vegyületekben a ligandumok a központi fémion körül különféle geometriai alakzatban helyezkedhetnek el. Négyes koordináció esetén tetraéderes vagy síknégyszetes, hatos koordináció esetén oktaéderes elrendeződés lehetséges. A hatos koordinációjú oktaéderes elrendeződésnél a kétfogú ligandumok koordinálásával tükörképi izoméria lép fel. Tetraéderes elrendeződés kivételével a koordinációs övben sztereoizoméria is lehetséges.

Kétfogú ligandumból - mint amilyen a  - a két, illetve háromértékű fémionok kettő, illetve három ligandumot kötnek meg síknégyszetes, tetraéderes, illetve oktaéderes szimmetriával.

Például a Ni^{2+} ion igen könnyen képez síknégyszetes komplexeket nagy ligandum térerővel rendelkező és π -kötés kialakítására képes ligandumokkal [25]. Ilyen ligandumok például a Schiff-bázisok egyes típusai. Ugyanakkor a szalicilidén-anilin Zn^{2+} , illetve Co^{2+} ionnal tetraéderes komplexet hoz létre. A jellemző geometriai alakzatot sok esetben az oldott állapotban levő komplex ionok vagy vegyületek is megtartják. Gyakori azonban, hogy az

oldószer koordinálódik a központi ion körül, és ennek hatására megváltozik a komplex térszerkezete is. Az oldószer a komplex mágneses tulajdonságaira is hatással lehet. Például szilárd halmazállapotban valamennyi síknégyzetes elrendeződésű nikkell/II/ komplexet diamágnesesnek találtak. Olvadékban azonban pl. a bisz/szalicilidén-iminátó-N-metil/-nikkell/II/ komplexnél, valamint nemkoordinálódó és koordinálódó oldószerekben történő oldáskor a nikkell/II/ két- és többfogú ligandumokkal alkotott komplexeinél a diamágneses alak mellett paramágneses molekulafajok is fellépnek; a dia- és paramágneses alakok egyensúlyi rendszert alkotnak [26].

Ha a kristálytér nem nagyon gyenge, a nemkoordinálódó oldószerekben /benzol, kloroform/ történő oldáskor molekuláris, pontosabban komplex asszociáció lép fel, mely a négyzetes síkbeli komplexből négyzetes bipiramisos elrendeződésű asszociátumokhoz vezet.

Koordinálódó oldószerekben /piridin, dimetil-formamid/ való oldáskor két oldószermolekula a z-tengely mentén transzhelyzetbe belépve, a négyzetes síkbeli elrendeződésből négyzetes bipiramisos elrendeződést hoz létre.

Például a szalicilaldehid-oxim Ni/II/ komplexében a két ligandum molekula síkban helyezkedik el, a transzplanáris / D_{2h} / szerkezetet hidrogénhid stabilizálja [25]. Koordinálódó oldószerben azonban a hatosan koordinált,

normálisan paramágneses molekulák jellemző szinképszerkezetét kapjuk. Indifferens és nem indifferent oldószer elegyében a két alak között egyensúly alakul ki.

A Schiff-bázis komplexek előállítására általában két módszer használatos. Az egyik módszernél először a Schiff-bázist kell elkészíteni a megfelelő aldehid és amin alkoholos, vagy piridines oldatából, majd ebből és az illető fém acetátjának alkoholos, vagy piridines oldatából - gyakran egyszerű összeöntéssel - állítható elő a komplex. Leválásuk legtöbbször színes csapadék formájában történik. Apoláris oldószerben kismértékben oldódnak. Stabilitásukat a közeg hidrogénion-koncentrációja nagymértékben befolyásolja, alacsonyabb pH értéknél könnyen szétesnek alkotó részeikre. Emiatt ha az előállításnál nem fém-acetátot, hanem a fémnek erős savval alkotott sóját használjuk, az oldathoz nátrium-hidrogénkarbonátot, vagy nátrium-acetátot is kell adni.

A másik módszerrel úgy állítják elő a Schiff-bázisok komplexeit /pl. a szalicilaldehid Schiff-bázisainak komplexeit/, hogy először az aldehid és fémsó összehozásával elkészítik az aldehid-komplexet, majd ehhez adják a szükséges amint.

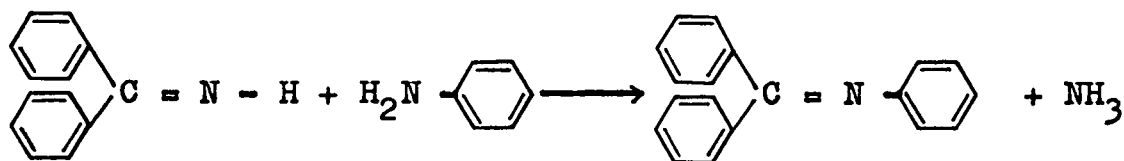
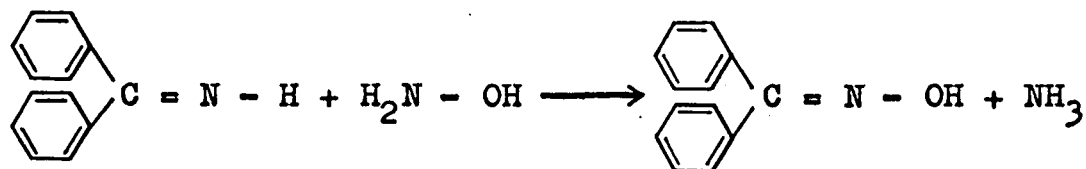
A Schiff-bázisoknál illetve azok fémkomplexeinél
lejátszódó amincsere irodalmának áttekintése

A Schiff-bázisokra jellemző azometin csoport
 $/>C = N - /$ könnyen reakcióba lép nukleofil reagensekkel. Az ilyen típusú reakciók közül különösen azok fontosak, melyekben a nukleofil reagens víz, illetve primer amin. E reakciók ugyanis számos biokémiai folyamatban jelentősek [27-32].

Azokat a reakciókat, amelyekben víz szerepel nukleofil reagensként, széleskörűen tanulmányozták [33-48], és lényegében ismerjük a reakciót befolyásoló tényezőket, illetve a reakciómechanizmust.

Több kutató vizsgálta a Schiff-bázisok és primer aminok között lejátszódó folyamatot is. Elsősorban preparatív vizsgálatokkal bizonyították, hogy primer aminok hatására a Schiff-bázisok aminkomponense kicserélődhet [49-56].

Smith és Bergstrom [50] benzofenon-imin és hidroxilamin, anilin, valamint Na-amid között, cseppfolyós ammóniában valósította meg az amincserét.

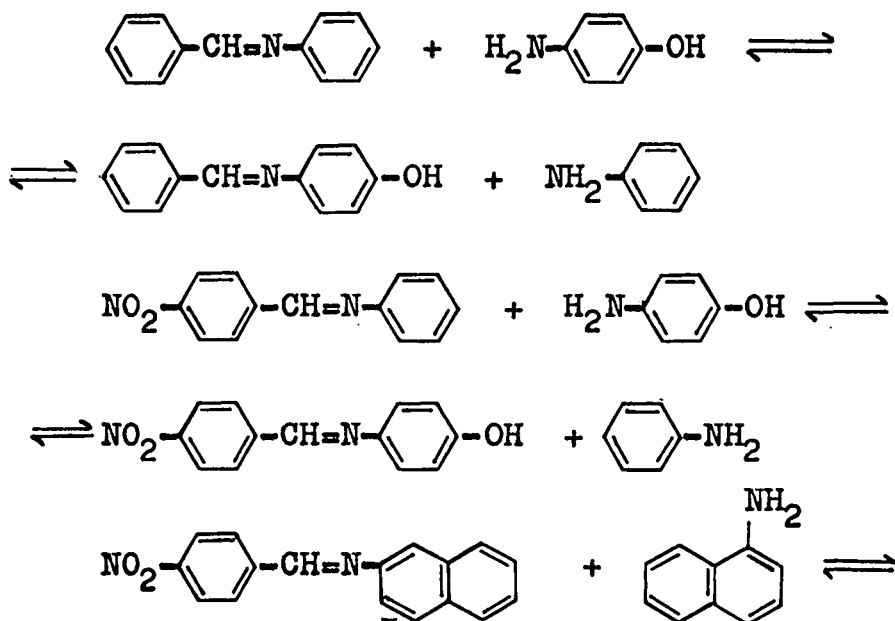


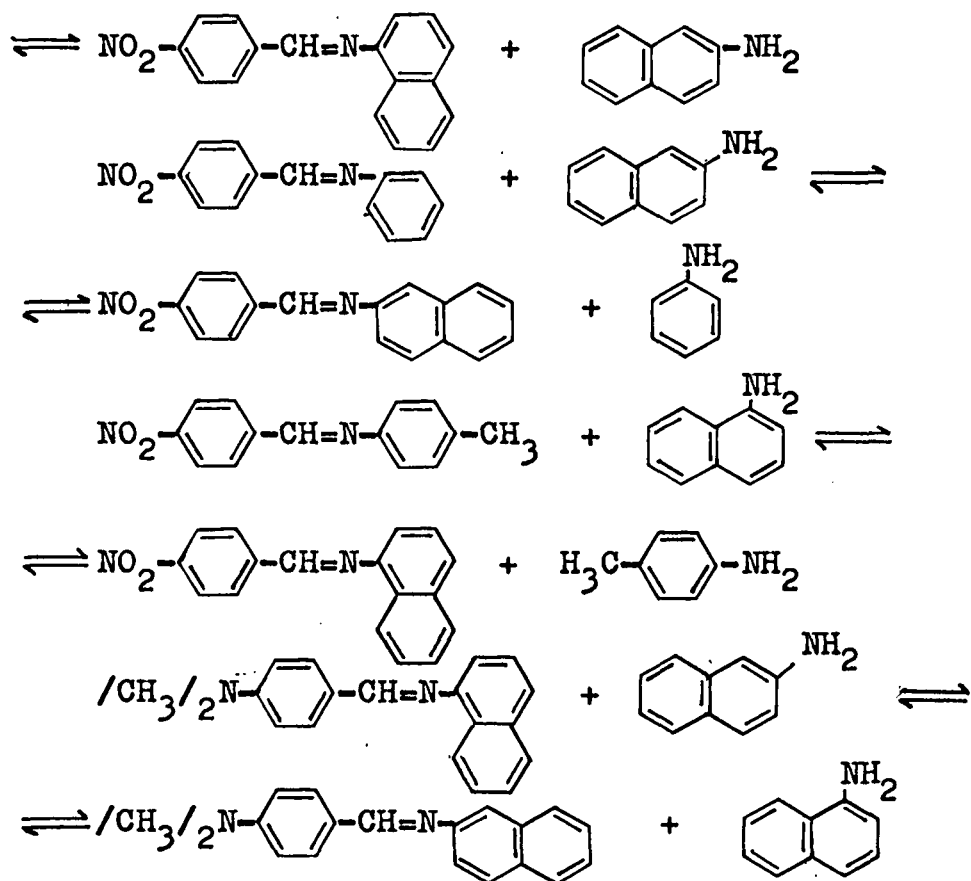
Lawson és Stevers [52] szerint $\text{R}_2^1\text{C}=\text{N}-\text{CHR}_2^2$ típusú ketimineken is végrehajtható az amincsere forró difenil-metil-aminnal.

Poraj-Koshits és Remisor [54] szerves oldószerben az amin bázicitásának hatását vizsgálta a folyamatban.

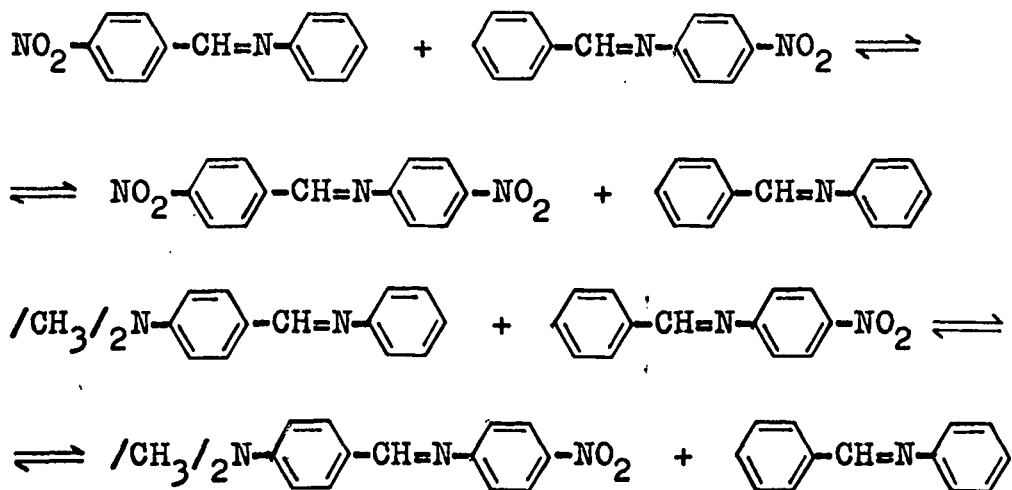
Sok folyamatnál megfigyelte az amincserét

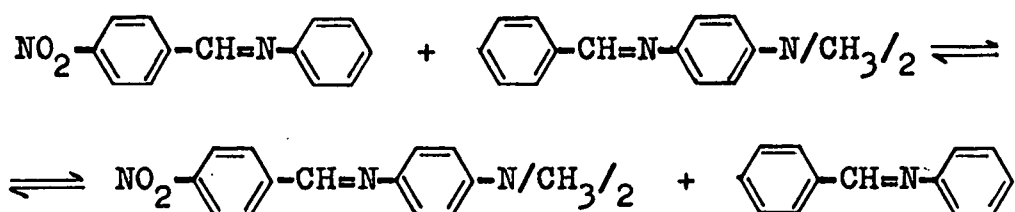
Cehanszkij [55]



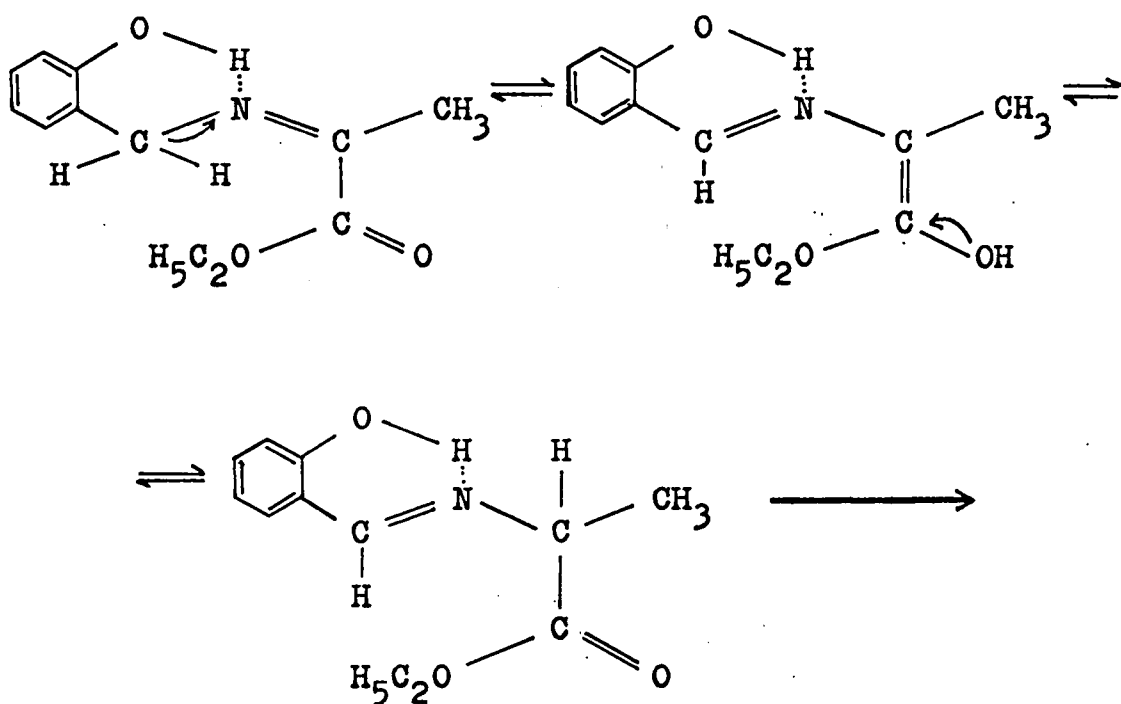


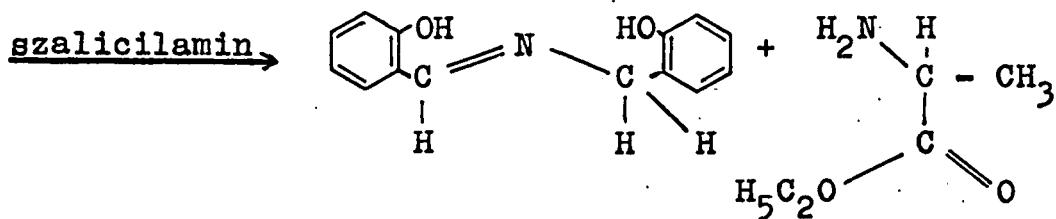
Vizsgálatait szerves oldószerben végezte, a csere lejátszódását spektrofotometriás módszerrel követte. A fenti szerző Schiff-bázisok közötti amincserét is tapasztalt:





Witkop és Beiler [56] szalicilaminból és piridoxálból szalicilidén-szalicilamint állított elő. A szalicilaminnal különböző α -dikarbonil vegyületeket is reagáltattak és ezek legtöbbje szalicilidén-szalicilamint eredményezett. Szintén szalicilidén-szalicilamin keletkezett az α -ketosav-észter, a piruvik-acid-etil-észter szalicilaminnal való kölcsönhatásából.

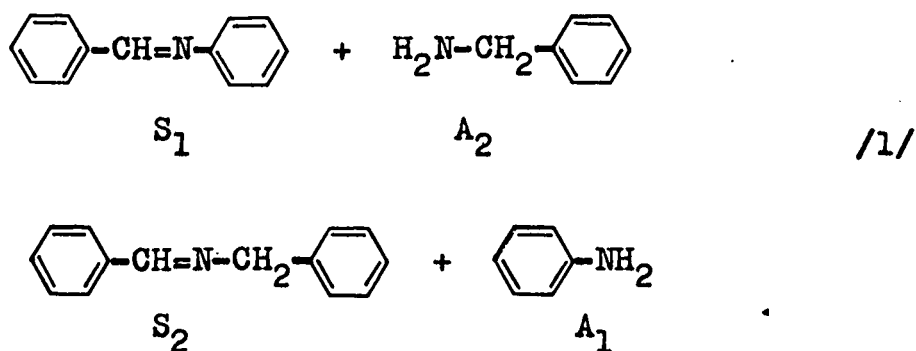




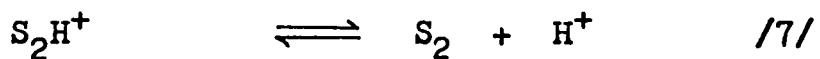
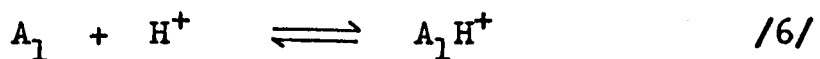
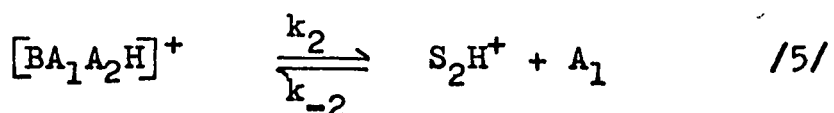
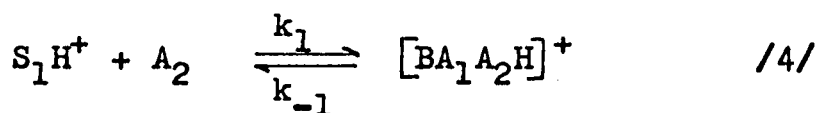
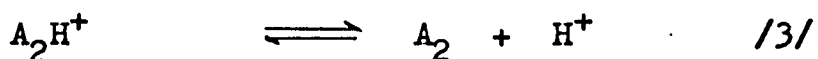
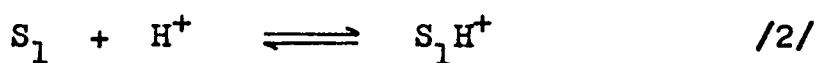
Az α -karbonilcsoport az elektron-visszavonásban játszik szerepet, az orto-hidroxilcsoport pedig - azáltal, hogy a Schiff-bázisban intramolekuláris kötés alakul ki a hidrogén és az azometin-nitrogén között - a transzaminációt segíti elő.

Koehler és munkatársai [40] benzofenolból származó Schiff-bázisok és hidroxil-amin, metoxi-amin, szemikarbazid kölcsönhatását vizsgálták. Az amincsere kinetikai tanulmányozása során megállapították, hogy az amincsere másodrendnek megfelelő sebességi egyenlettel írható le. Valószínű, hogy a folyamat a megfelelő geminális diamin átmeneti termékén keresztül játszódik le.

Nagy [57-59] benzálanilin származékok és benzil-amin, illetve különböző alifás aminok között lejátszódó amincserét vizsgálva adatokat szolgáltatott a reakció mechanizmusának megállapításához, a folyamatot befolyásoló tényezők megismeréséhez.



Az amincsere pH-függésének tanulmányozása alapján feltételezhető volt, hogy a csere az alábbi reakciólépéseken keresztül játszódik le [59]:



A folyamat kezdő lépése a nukleofil aminonitrogén támadása az elektrofil azo-metin szénatomra, melynek eredményeként átmeneti komplex keletkezik /4/. Az instabilis geminális diamin részben visszaalakulhat a kiindulási terméké, illetve a régi amin leadásával új Schiff-bázist eredményezhet /5/.

A folyamatot savak katalizálják, mert a protonált azometin-csoportban erősödik a szénatom elektrofil jellege. Az átmeneti komplexre /4/ a kvázi-stacionárius koncentráció feltételeit alkalmazva az amincsere sebes-

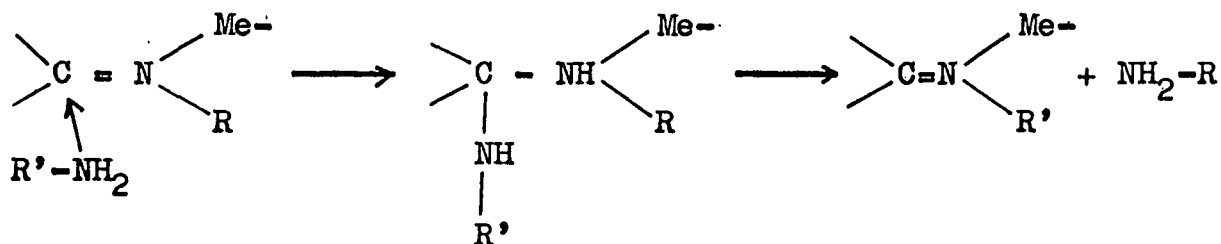
sége a következő összefüggéssel írható le:

$$w_{cs} = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} [S_1 H^+] [A_2] - \frac{k_{-1} k_{-2}}{k_{-1} + k_2} [S_2 H^+] [A_1] \quad /8/$$

Számos közlemény foglalkozik a ligandumként Schiff-bázist tartalmazó komplex vegyületek és primer aminok kölcsönhatásával is. Preparatív módszerekkel igazolták, hogy a Schiff-bázisok amincseréje a komplex vegyületekben is végbemegy.

A reakció mechanizmusa azonban még tisztázatlan, az eddigi vizsgálatokból egymásnak ellentmondó tapasztalatok, következtetések is adódnak a reakciót befolyásoló tényezőkre.

Verter és Frost [60], illetve Olszewski és Martin [61] az amincserét Cu/II/ kelátoknál tanulmányozták. Feltételezésük szerint a reakció egy átmeneti, geminális diamionon keresztül játszódik le:



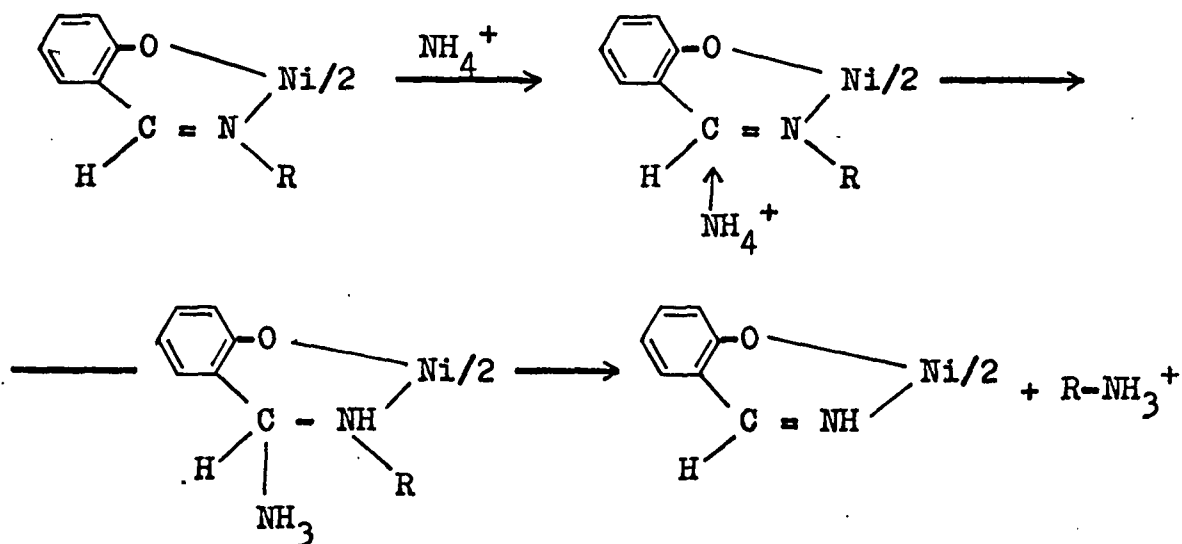
Azt tapasztalták, hogy a reakció lejátszódása szempontjából szerepet játszik az aminok bázicitása közti különbség. Ha a cserélő amin bázikusabb, mint a kicserélendő, az amincsere jó, hasonló bázicitás esetén rossz

kitermeléssel valósítható meg.

Bose [62] viszont ugyancsak preparatív úton, kevésbé bázikus aminnal valósította meg az amincserét. Tapasztalata szerint a folyamatban résztvevő aminok térigénye is jelentős szerepet játszik.

Mivel mindkét szerző preparatív módszerrel vizsgálta az amincserét, minden bizonnyal befolyásolta a folyamatot a kiindulási és a keletkező komplex oldékonysága is.

Kiss és Császár [63] bisz/szalicilidén-iminátó-N-alkil/-nikkel/II/ típusú komplexek - bisz/szalicilidén-iminátó-N-n-butyl/-nikkel/II/, bisz/szalicilidén-iminátó-N-n-hexil/-nikkel/II/, bisz/szalicilidén-iminátó-N-dodecil/-nikkel/II/ - ammóniumsókkal végbemenő reakcióját vizsgálták. Az amincserét acetonos oldatban végezték. Az említett n-alkilkomplexek bármelyikéből kiindulva, mindig bisz/szalicilidén-iminátó-N-hidrogén/-nikkel/II/ komplex keletkezett. Az amincserét a következő reakcióséma szerint értelmezik:



A nikkel/II/-komplexeket tetraalkil-ammóniumsókkal, illetve bázisokkal reagáltatva még erős melegítés hatására sem tapasztaltak átalakulást. Feltehetően az NH_4^+ sók hatására bekövetkező amincserében fontos szerepük van a hidrogén atomoknak.

A Juhász Gyula Tanárképző Főiskola Kémiai Tanszékén, a középtávú kutatási terv egyik témájaként a Schiff-bázisok és Schiff-bázis komplexek tulajdonságainak vizsgálata folyik. A Schiff-bázisok képződésének, hidrolizisének, aldehid és amincseréjének megismerése után, a Schiff-bázisok komplexeinél tapasztalható amincsere kinetikájának vizsgálatával is foglalkozunk. Tekintettel arra, hogy az amincsere preparatív [61, 64] és biokémiai [65, 66] szempontból is jelentős, e munka célja a folyamatok mechanizmusának felderítése. Dolgozatomban az eddig elért eredményekről kívánok számot adni.

Kísérleti módszerek

A vizsgált vegyületek előállítása

A komplexek előállítása két lépésben történt. Először a megfelelő Schiff-bázist készítettük el szalicilaldehid és anilin, illetve szubsztituált származékai abszolút etanolos oldatának összeöntésével. Az így keletkező Schiff-bázis, és a megfelelő fém-acetát ekvivalens mennyiséget tartalmazó absz. etanolos oldatának összeöntésével nyertük a komplex vegyületet. A komplex képződését kevés nátrium-hidrogénkarbonát, vagy nátrium-acetát hozzáadásával, illetve melegítéssel segítettük. A hűtés után kiváló anyagot átkristályosítással tisztítottuk.

Ilyen módon állítottuk elő a következő komplexeket:

bisz/szalicilidén-iminató-N-fenil/-nikkel/II/

továbbiakban Ni/sa-N-fe/₂

bisz/szalicilidén-iminató-N-propil/-nikkel/II/

továbbiakban Ni/sa-N-pr/₂

bisz/szalicilidén-iminató-N-butyl/-nikkel/II/

továbbiakban Ni/sa-N-bu/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-benzil/-nikkel/II/

továbbiakban Ni/sa-N-be/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil/-réz/II/

továbbiakban Cu/sa-N-fe/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-butyl/-réz/II/

továbbiakban Cu/sa-N-bu/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil-4-klór/-réz/II/

továbbiakban Cu/sa-N-fe-4-Cl/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil-4-metil/-réz/II/

továbbiakban Cu/sa-N-fe-4-CH₃/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil-4-metoxi/-réz/II/

továbbiakban Cu/sa-N-fe-4-OCH₃/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil/-cink/II/

továbbiakban Zn/sa-N-fe/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-butyl/-cink/II/

továbbiakban Zn/sa-N-bu/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil/-kobalt/II/

továbbiakban Co/sa-N-fe/₂

bisz/szalicilidén-iminátó-N-butyl/-kobalt/II/

továbbiakban Co/sa-N-bu/₂

A kristályosítással tisztított komplexek összetételét a fémtartalom meghatározásával, illetve elemi analízissel ellenőriztük.

A fémtartalom meghatározása céljából a komplexet benzolban oldottuk, majd választótölcsérben 0,1 n HCl-val ráztuk. A fémtartalmat a vizes fázisban komplexometriás módszerrel határoztuk meg.

A százalékban kifejezett számított és talált adatok jó egyezést mutatnak, mint ahogy azt példaként az 1. és 2. táblázat bizonyítja.

1. táblázat

Cu/sa-N-fe/₂, Cu/sa-N-bu/₂ és Cu/sa-N-fe-4-R/₂ számított és talált Cu tartalma %-ban

Vegyület	Számított Cu %	Talált Cu %
Cu/sa-N-fe/ ₂	13,935	13,980
Cu/sa-N-bu/ ₂	15,274	14,870
Cu/sa-N-fe-4-CH ₃ / ₂	13,128	13,167
Cu/sa-N-fe-4-OCH ₃ / ₂	12,313	12,328
Cu/sa-N-fe-4-Cl/ ₂	12,106	12,201

2. táblázat

Zn/sa-N-fe/₂ és Zn/sa-N-bu/₂ számított és talált C, N, H tartalma %-ban

Vegyület	Számított			Talált		
	C	N	H	C	N	H
Zn/sa-N-fe/ ₂	68,22	6,12	4,40	67,99	6,35	4,02
Zn/sa-N-bu/ ₂	63,24	6,71	6,75	63,30	6,78	6,79

A felhasznált vegyszerek at. vagy alt. minőségűek voltak, melyeket átkristályosítás, illetve desztillálás után használtunk.

Spektrofotometriás mérés

Az elnyelési görbék meghatározásához VSU2-P spektrofotométert alkalmaztunk, 1 és 0,1 cm-es kvarc küvettákkal. Az oldatok elnyelési szinképének felvétele 220 és 800 nm között történt.

Oldószerként nátriumról ledesztillált at. absz. etanolt alkalmaztunk.

Az egyes vegyületek oldékonyságában számottevő különbség mutatkozott. A Ni/sa-N-fe/₂-ből $3,55 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ - ez $7,1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ ligandum koncentrációnak felel meg - nál nagyobb koncentrációjú absz. etanolos oldatot nem si-

került készítenünk. Oldás előtt a komplexet achát mozsárban igen finomra elporítottuk, majd az absz. etanol kis részletekben történő hozzáadásával és huzamosabb ideig történő rázással oldottuk.

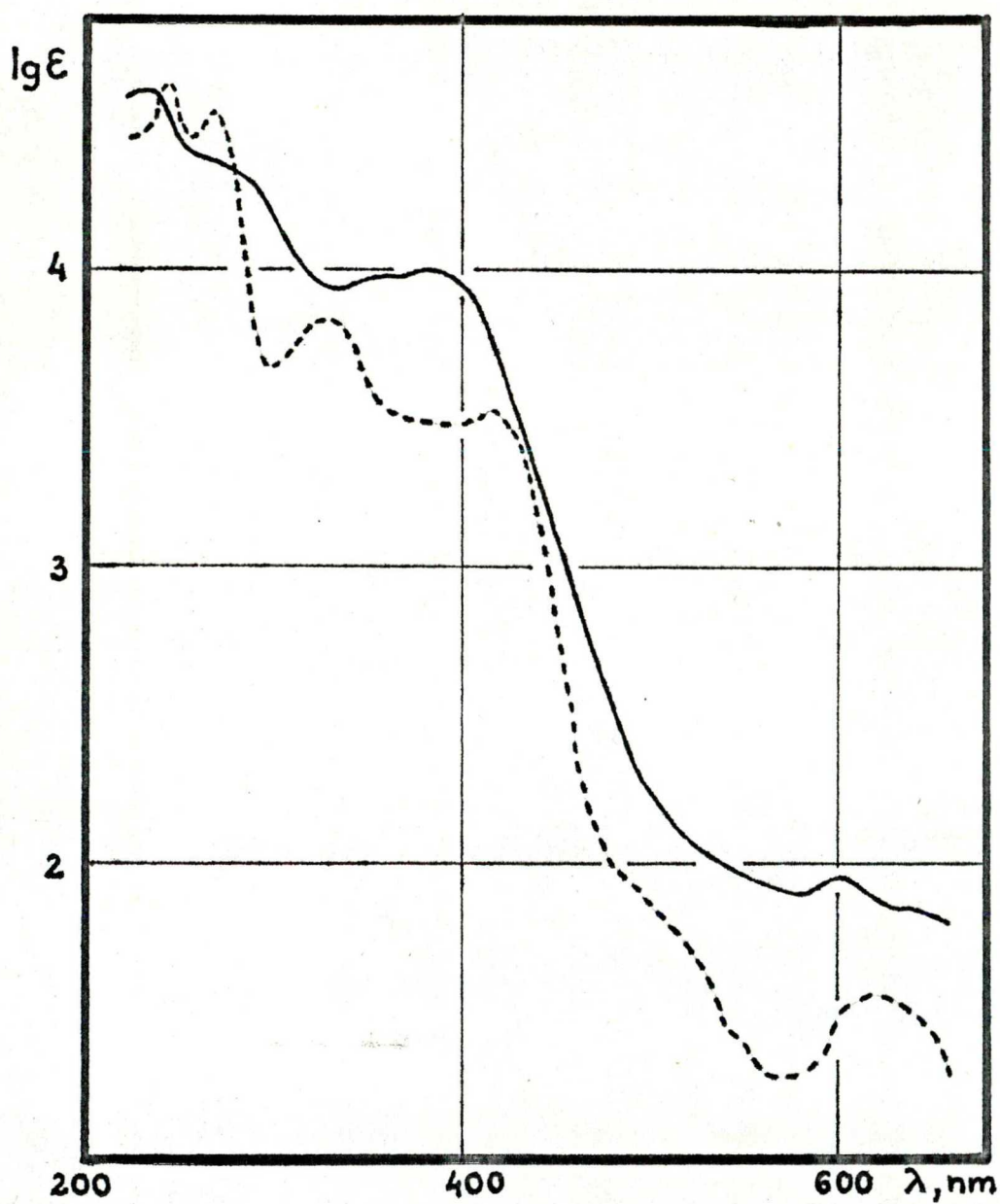
Ni/sa-N-be/₂ komplexből az elnyelési görbe meghatározásához megfelelő koncentrációjú absz. etanolos oldatot nem sikerült készítenünk. A vegyületet ezért acetonban oldottuk $8 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációban. Az extinkcióméréshez ezt az oldatot hígítottuk absz. etanollal. A többi vizsgált komplex absz. etanolban való oldhatósága jobb az előzőeknél. Ezekből a vegyületekből 10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú oldatot készítettünk, majd az ebből hígított 10^{-4} mol/dm³ koncentrációjú oldatot használtuk az extinkcióméréshez.

Az elnyelési szinkép felvételéhez összehasonlító oldatként a megfelelő oldószert, illetve oldószerelegyet használtuk.

Az elnyelési görbéket az 1-8. ábra szemlélteti.

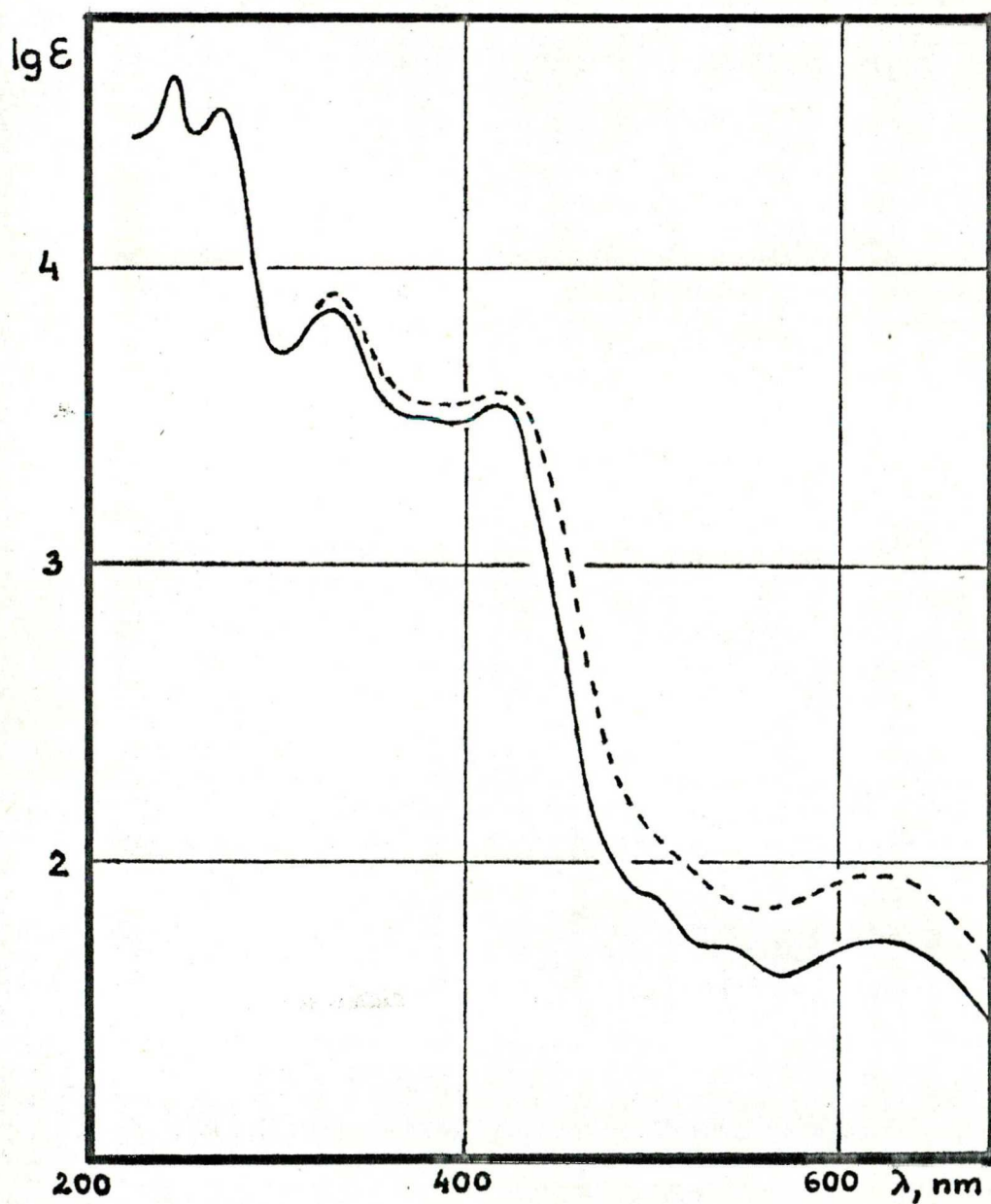
1. ábra

Ni/sa-N-fe/₂ / — / és Ni/sa-N-bu/₂ / - - - / el-
nyelési görbéje absz. etanolban



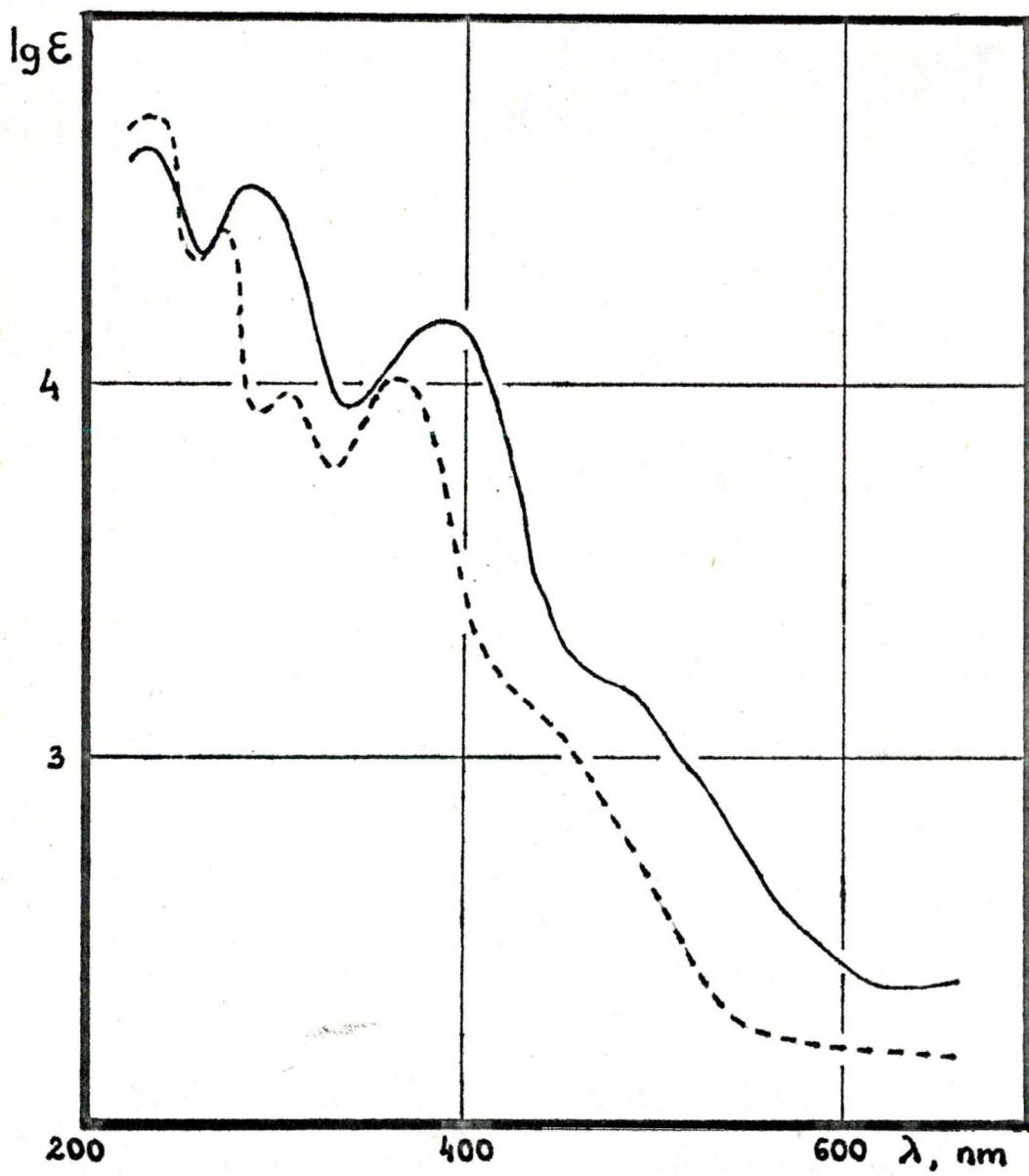
2. ábra

Ni/sa-N-pr/₂ / — / elnyelési görbéje absz. etanol-
ban és Ni/sa-N-be/₂ / ---- / elnyelési görbéje 95 %
etanol-aceton elegyben



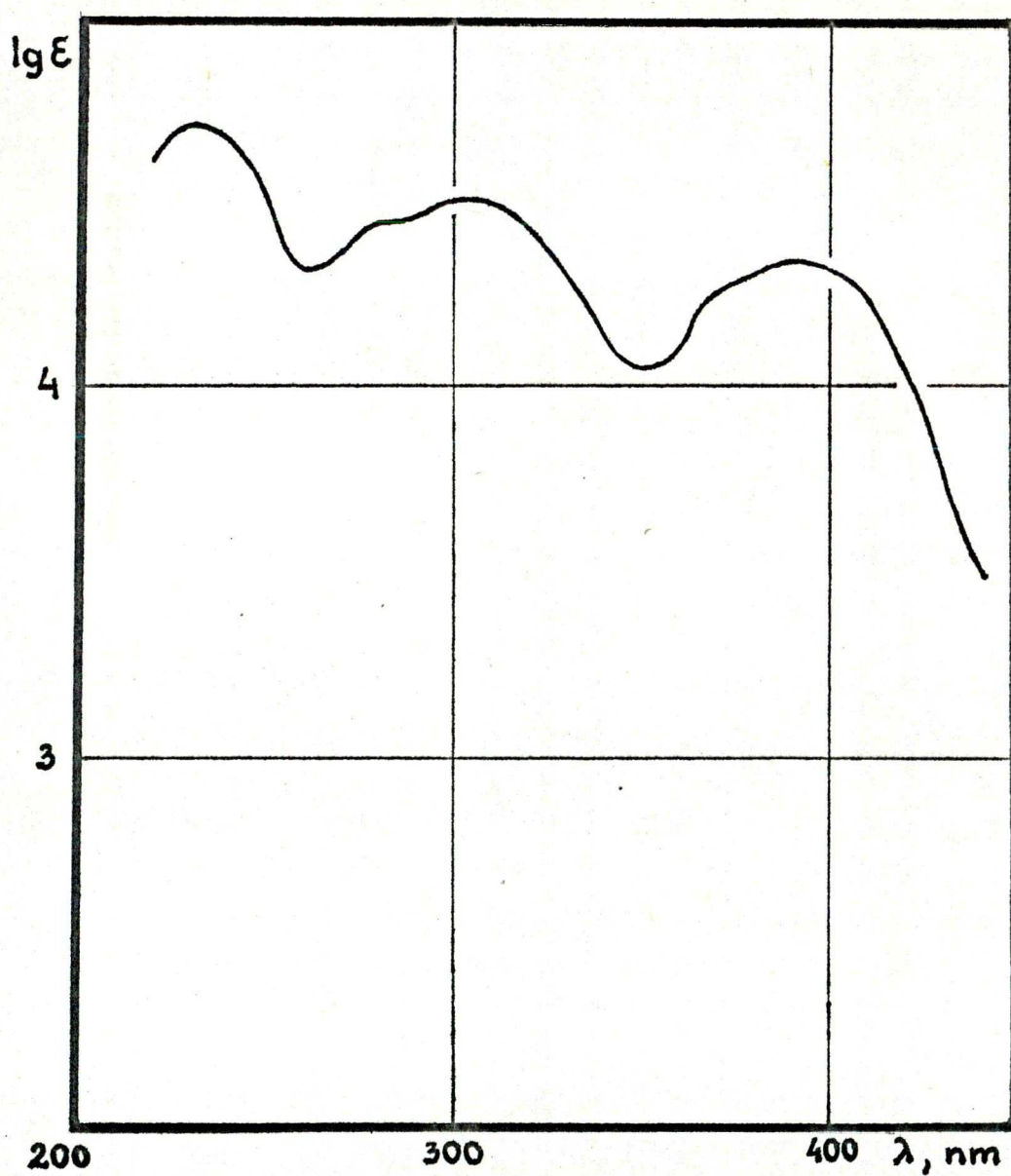
3. ábra

Cu/sa-N-fe/₂ / — / és Cu/sa-N-bu/₂ / - - - - / el-
nyelési görbéje absz. etanolban



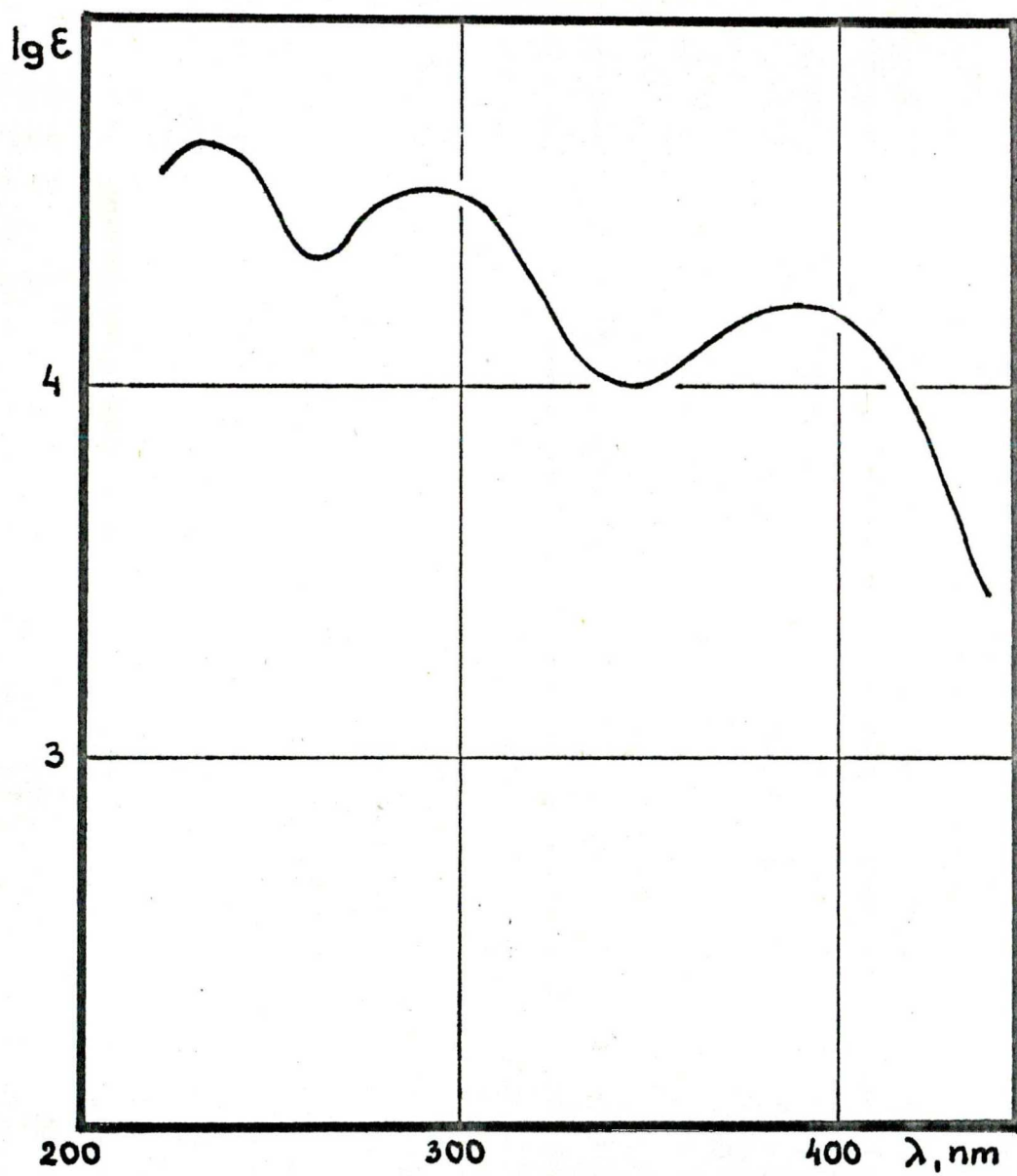
4. ábra

Cu/sa-N-fe-4-OCH₃/2 elnyelési görbéje absz.
etanolban



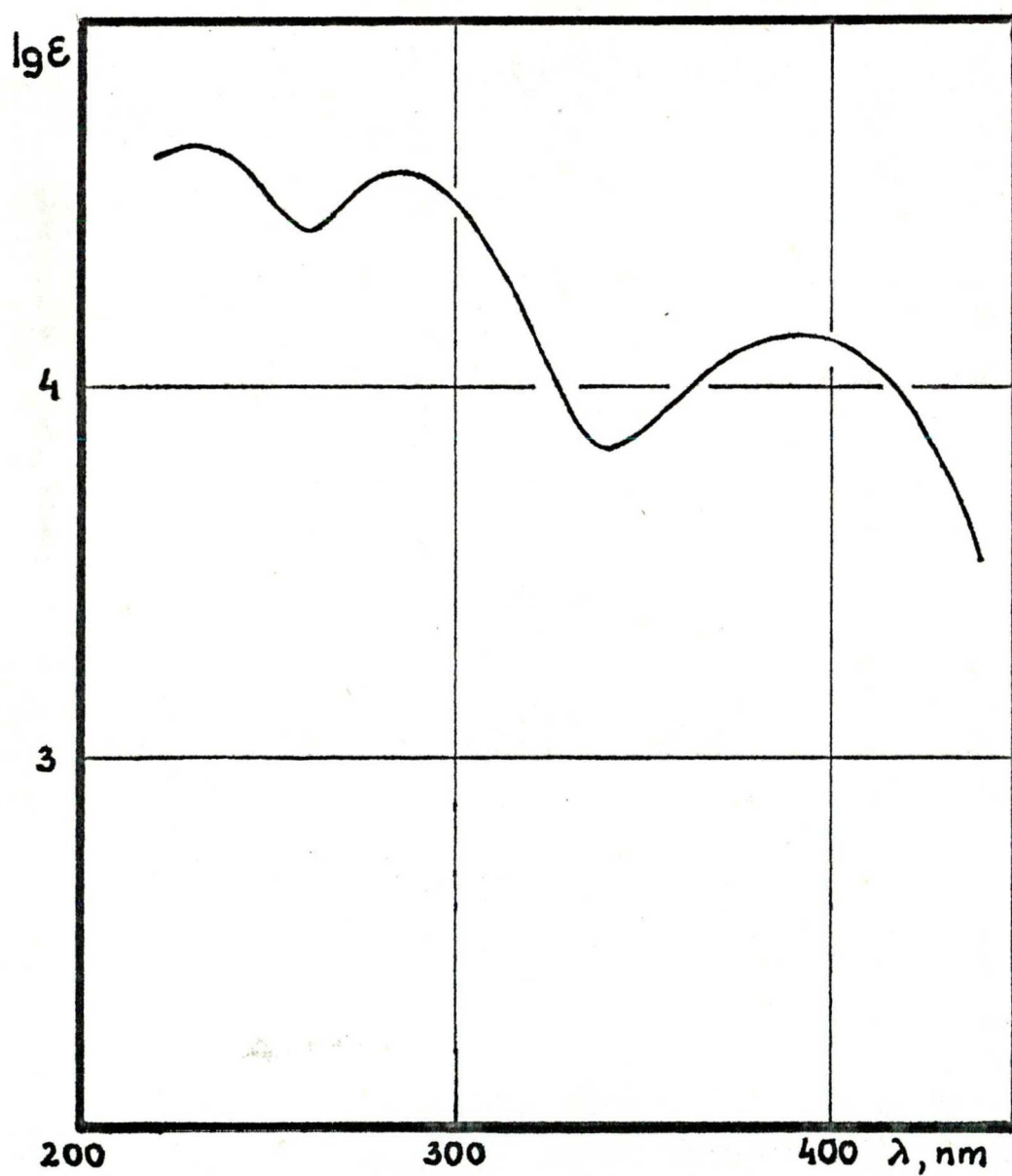
5. ábra

Cu/sa-N-fe-4-CH₃/2 elnyelési görbéje absz.
etanolban



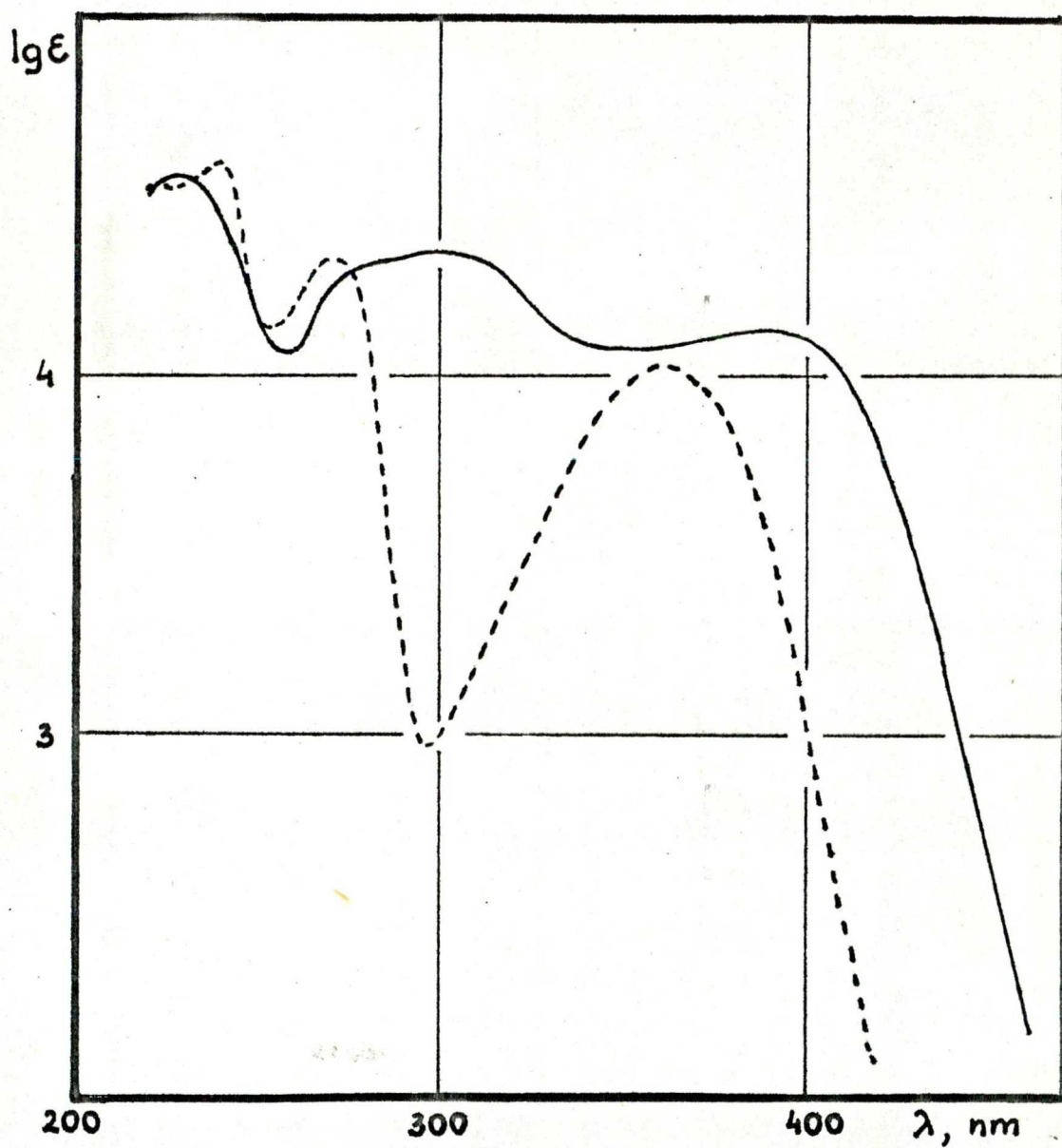
6. ábra

Cu/sa-N-fe-4-Cl/2 elnyelési görbéje absz.
etanolban



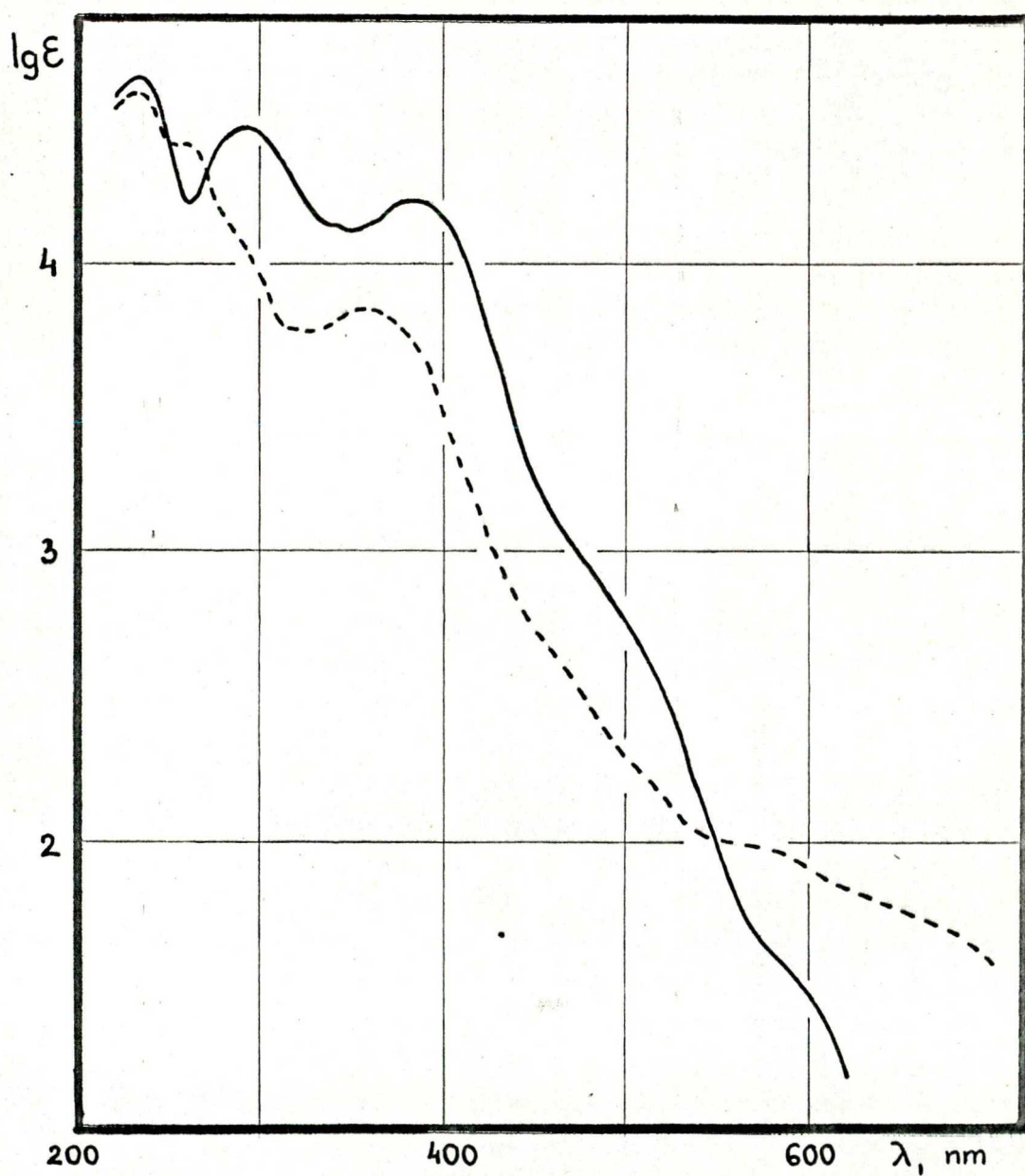
7. ábra

Zn/sa-N-fe/₂ / ——— / és Zn/sa-N-bu/₂ / - - - - /
elnyelési görbéje absz. etanolban



8. ábra

Co/sa-N-fe/₂ / — / és Co/sa-N-bu/₂ / ---- /
elnyelési görbéje absz. etanolban



Kinetikai mérés

A komplexek és alifás aminok között lejátszódó amincsere sebességi állandóit a kiindulási komplex koncentrációjának mérésével határoztuk meg. A reakció követésére spektrofotometriás módszert alkalmaztunk. Az egyes reakcióelegyek extinkciójának csökkenését annál a hullámhossznál mértük, ahol lényeges különbség mutatkozik a kiindulási komplex és a cserélő amin hatására keletkező komplex moláris extinkciós koefficiense között.

Az 1-8. ábrának megfelelően ez a hullámhossz a $\text{Ni/sa-N-fe}/_2$ és a $\text{Co/sa-N-fe}/_2$ esetében 380 nm, a $\text{Cu/sa-N-fe-4-Cl}/_2$, a $\text{Cu/sa-N-fe-4-CH}_3/_2$, a $\text{Cu/sa-N-fe-4-OCH}_3/_2$ és $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$ esetén 390 nm, a $\text{Cu/sa-N-fe}/_2$ komplexnél 395 nm.

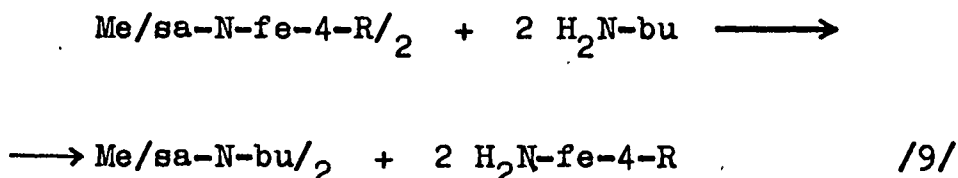
Megjegyzendő, hogy a $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$ és a $\text{Zn/sa-N-bu}/_2$ moláris extinkciós koefficiense 300 nm-nél is jelentősen különbözik, az amincsere követését technikai okokból azonban ennél a vegyületnél is 390 nm-nél végeztük.

A kiindulási komplexek koncentrációját $3,55 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ és $2,13 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, az alifás aminok koncentrációját $3,55 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ és $5 \cdot 10^{-3}$ mol/dm³ között változtattuk.

A kinetikai mérést 25°C-on, illetve egyes esetekben 35°C-on és 45°C-on végeztük. A reakcióelegyet a megfelelő hőmérsékletű termosztátból csak a mérés idejére helyeztük a spektrofotómeterbe.

Kísérleti eredmények

A Schiff-bázisoknál végzett amincsere vizsgálatok azt bizonyítják, hogy azok aromás aminkomponense alifás aminnal kicserélhető. Ennek alapján feltételezhető, hogy Schiff-bázis komplexeknél is bekövetkezik a csere az alábbi egyenlet szerint:

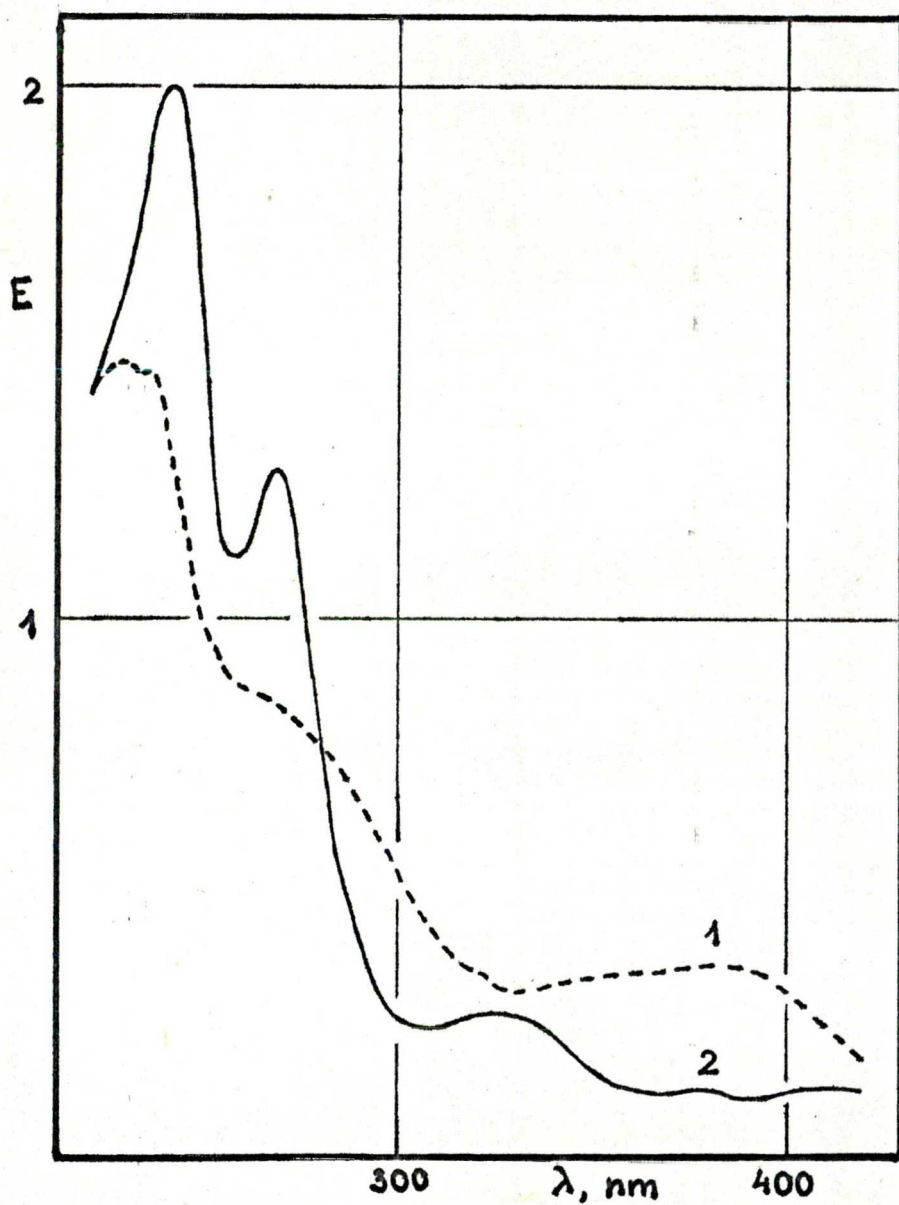


E feltevés igazolása céljából meghatároztuk a vizsgált komplex vegyületek, az alkalmazott alifás-aminok és az anilin elnyelési szinképét.

A moláris extinkciós koeficiensekből a /9/ egyenletnek megfelelően kiszámítottuk az adott koncentrációjú Me/sa-N-fe-4-R/2 és alifás-amin fényelnyelését, majd a feltételezett amincsere lejátszódása után megmértük a reakcióelegy extinkcióját /9., 10. ábra/.

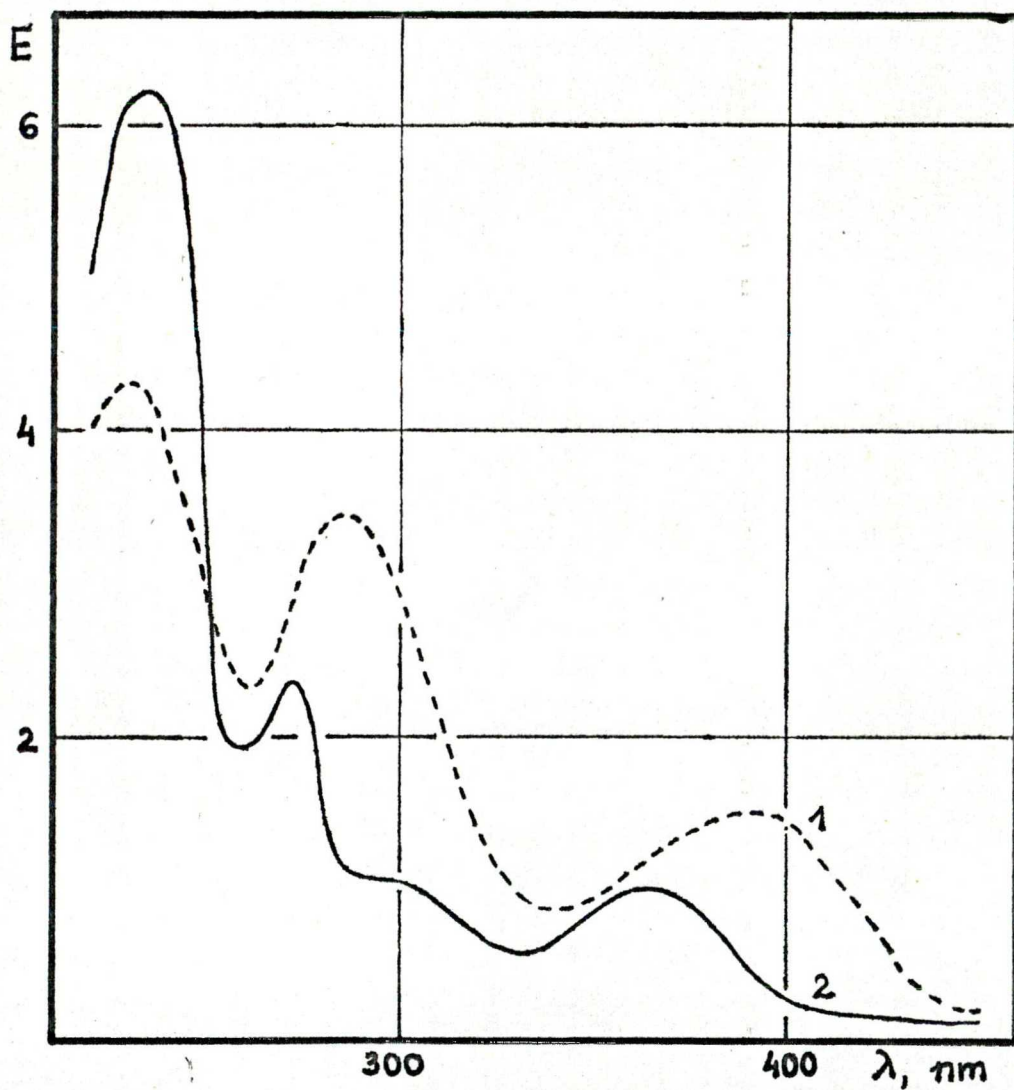
9. ábra

1. $\text{Ni/sa-N-fe}/_2$ $3,55 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ és butil-amin $1,775 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjú absz. etanolos oldatának számított extinkciója
2. A reakció lejátszódása után az oldat mért extinkciója 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoztatva



10. ábra

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



Teljes átalakulást feltételezve, az egyes hullámhosszaknál mért extinkcióból levontuk a feleslegben maradt alifás-amin és a keletkezett anilin számított extinkcióját, majd a megmaradó elnyelésből lg ϵ értékeket számoltunk. Az így számított adatokat összehasonlítottuk a /9/ folyamat szerint keletkező komplex közvetlenül mért adataival.

Mint ahogy az példaként a 3. és 4. táblázatban a Ni/sa-N-bu/₂ és a Cu/sa-N-bu/₂ komplexek esetén látható, a minimum és a maximum helyek azonosak, illetve az adatok egyezése minden hullámhossznál kielégítő.

3. táblázat

Ni/sa-N-bu/₂ közvetlenül mért és a /9/ folyamatnak megfelelő amincsere lejátszódása után az elegy fényelnyeléséből számított lg ϵ értékei

λ nm	lg ϵ	
	mért	számított
220	4,44	4,48
228	4,46	4,49
236	4,56	4,57
240	4,62	4,62
244	4,63	4,64
248	4,57	4,58
252	4,49	4,50
256	4,45	4,46
260	4,47	4,48
264	4,51	4,52
268	4,54	4,54
272	4,50	4,50
280	4,26	4,27
296	3,68	3,77
320	3,82	3,86
324	3,84	3,87
328	3,84	3,87
336	3,82	3,84
360	3,53	3,55
380	3,48	3,51
400	3,48	3,51

4. táblázat

Cu/sa-N-bu/₂ közvetlenül mért és a /9/ folyamatnak megfelelő amincsere lejátszódása után az elegy fényelnyeléséből számított $\lg \xi$ értékei

λ nm	$\lg \xi$	
	mért	számított
224	4,63	4,65
228	4,64	4,66
232	4,63	4,65
252	4,28	4,30
256	4,22	4,23
260	4,22	4,24
264	4,26	4,28
268	4,30	4,32
272	4,32	4,33
276	4,25	4,27
288	3,89	3,90
292	3,88	3,89
296	3,91	3,91
300	3,92	3,93
304	3,93	3,95
308	3,93	3,94
324	3,76	3,79
328	3,73	3,76
332	3,73	3,76
360	3,98	3,99
365	3,98	3,99
370	3,96	3,98
395	3,54	3,54
440	3,11	3,10
460	3,00	3,00
600	2,22	2,20

Megállapítható tehát, hogy a vizsgált amincsere a feltételezésnek megfelelően a /9/ bruttó egyenlet szerint játszódik le és az alkalmazott körülmények mellett a folyamat gyakorlatilag egyirányú.

Az amincsere kinetikai jellemzőinek megállapításához az 1-8. ábra görbéivel összhangban, a megfelelő hullámhossznál mértük a $\text{Me/sa-N-fe-4-R}/_2$ és alifás-amin absz. etanolos oldatának extinkciócsökkenését az idő függvényében.

A mérési adatok felhasználásakor azonban figyelembe kell venni, hogy átmenetileg a megfelelő vegyes komplex is képződhet a reakcióban.

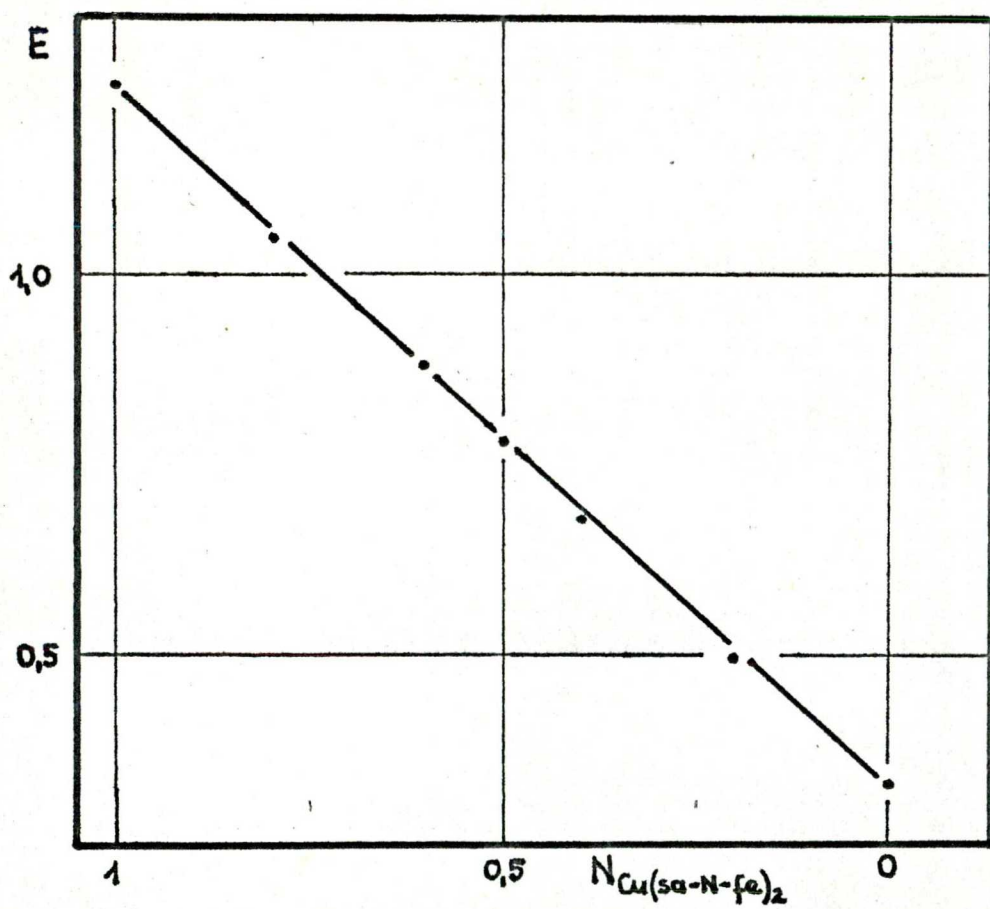
Miután a vegyes komplexet tiszta állapotban nem sikerült előállítani, a $\text{Cu/sa-N-fe}/_2$ -t és a $\text{Cu/sa-N-bu}/_2$ -t különböző arányban tartalmazó oldatok fényelnyelését határoztuk meg 220 és 700 nm között. Néhány napi állás után is azt tapasztaltuk, hogy a két komplex oldatának elnyelése azonos a komponensek számított extinkciójának összegével.

Ha a $\text{Cu/sa-N-fe}/_2$ -t a teljes amincseréhez szükségesnél kisebb mennyiségű butil-aminnal reagáltattuk, az elegy fényelnyelése a sztöchiometriai viszonyoknak megfelelően szintén additive tevődött össze a törzskomplexek és a keletkező anilin extinkciójából. E kísérleti tapasztalatból arra következtettünk, hogy a vegyes komplex moláris extinkciós koefficiense megegyezik a törzskomplexekre vonatkozó adatok számtani középértékével.

Ezt bizonyítja az is, hogy 395 nm-nél a $\text{Cu/sa-N-fe}/_2$ és a $\text{Cu/sa-N-bu}/_2$ komplexek, illetve 390 nm-nél a $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$ és a $\text{Zn/sa-N-bu}/_2$ komplexek különböző koncentrációarányú, de azonos összkoncentrációjú elegyeinek fényelnyelését meghatározva és a mért extinkciókat az összetétel függvényében feltüntetve, egyenest kaptunk /11., 12. ábra/.

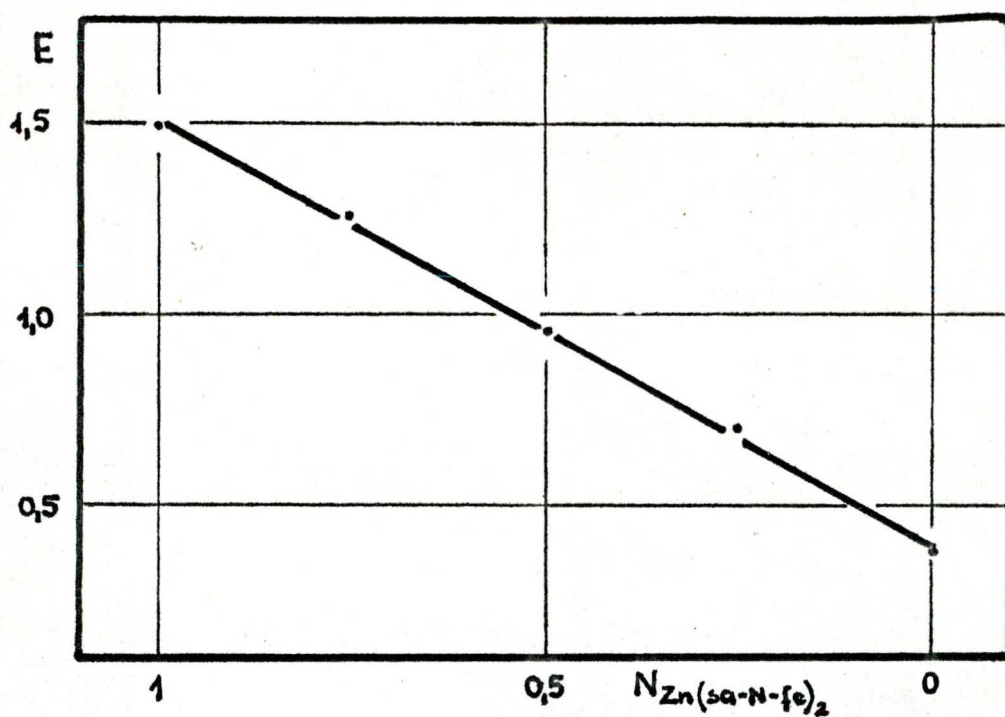
11. ábra

Cu/sa-N-fe/₂ és Cu/sa-N-bu/₂ különböző koncentráció-
arányú /de azonos összkoncentrációjú/ elegyének 395 nm-
nél mért extinkciója 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoz-
tatva. Összkoncentráció: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³



12. ábra

Zn/sa-N-fe/₂ és Zn/sa-N-bu/₂ különböző koncentráció-
arányú /de azonos összkoncentrációjú/ elegyének 390 nm-
nél mért extinkciója 1 cm-es rétegvastagságra vonatkoz-
tatva. Összkoncentráció: $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³



Igy a reakcióelegy megfelelő hullámhossznál mért extinkciójából $/E/$ a $/sa-N-fe/-$ ligandum mindenkor koncentrációját az alábbi képlettel számoltuk:

$$[sa-N-fe] = \frac{E - E_{\infty}}{E_0 - E_{\infty}} [sa-N-fe]_0 \quad /10/$$

ahol E_0 a $t = 0$ időre extrapolált és E_{∞} a reakció lejátszódása után mért extinkció.

A $/10/$ összefüggéssel meghatározott ligandumkoncentrációkból - a Schiff-bázisokkal végzett mérések analógiájára - másodrendnek megfelelően próbáljuk kiszámítani az amincsere sebességi állandóját, azonban nem kaptunk az időtől, illetve a kezdeti koncentrációtól független értékeket. Ezért különböző kiindulási koncentrációk mellett meghatároztuk a kezdeti sebességeket, amelyeket az 5., 6. és 7. táblázatokban gyűjtöttük össze.

A kezdeti sebességekből a van't Hoff-féle differenciális módszerrel határoztuk meg a cserélő aminra, illetve a $/sa-N-fe-4-R/$ ligandumra vonatkozó részrendeket $/13-15. \text{ ábra}/$.

Mint látható a cserélő amin első, a ligandum feles rend szerint vesz részt az amincserében.

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

5. táblázat

Ni/sa-N-fe/₂ és alifás aminok közötti amincsere kez-
deti sebességei 25°C-on, absz. etanol oldószerben

R	$\left[\frac{\text{sa-N-fe}}{\right]}_0$ mol/dm ³	$\left[\text{R-NH}_2\right]_0$ mol/dm ³	$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$
propil	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-4}$	$8,66 \cdot 10^{-6}$
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$4,19 \cdot 10^{-6}$
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$9,30 \cdot 10^{-7}$
butil	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$6,98 \cdot 10^{-6}$
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$
	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$
	$4,26 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$
benzil	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$7,10 \cdot 10^{-4}$	$4,83 \cdot 10^{-6}$
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$2,40 \cdot 10^{-6}$
	$7,10 \cdot 10^{-5}$	$1,775 \cdot 10^{-4}$	$1,43 \cdot 10^{-6}$

6. táblázat

Cu/sa-N-fe-4-R/₂ és butil-amin közötti amincsere kezde-
ti sebességei 25°C-on, absz. etanol oldószerben

R	$[L]_0$ mol/dm ³	$[bu-NH_2]_0$ mol/dm ³	$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$
- 4 - OCH ₃	8,0.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻³	1,88.10 ⁻⁶
	1,2.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	2,29.10 ⁻⁶
	1,6.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	2,67.10 ⁻⁶
	2,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	3,21.10 ⁻⁶
	2,0.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻³	5,46.10 ⁻⁶
	2,0.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻³	9,31.10 ⁻⁶
- 4 - CH ₃	8,0.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻³	3,72.10 ⁻⁶
	1,2.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	4,94.10 ⁻⁶
	1,6.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	5,96.10 ⁻⁶
	2,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	6,18.10 ⁻⁶
	3,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	7,23.10 ⁻⁶
	1,2.10 ⁻⁴	6,0.10 ⁻⁴	1,25.10 ⁻⁶
	1,2.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,96.10 ⁻⁶
	1,2.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³	3,66.10 ⁻⁶
- H	8,0.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻³	4,70.10 ⁻⁶
	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	5,26.10 ⁻⁶
	1,6.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	6,90.10 ⁻⁶
	2,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	7,10.10 ⁻⁶
	4,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	1,06.10 ⁻⁵
	2,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	3,57.10 ⁻⁶
	2,0.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻³	1,23.10 ⁻⁵
- 4 - Cl	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	4,62.10 ⁻⁶
	2,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	6,97.10 ⁻⁶
	3,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	8,42.10 ⁻⁶
	4,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	9,74.10 ⁻⁶
	1,0.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁴	1,14.10 ⁻⁶
	1,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	2,35.10 ⁻⁶
	1,0.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻³	7,57.10 ⁻⁶

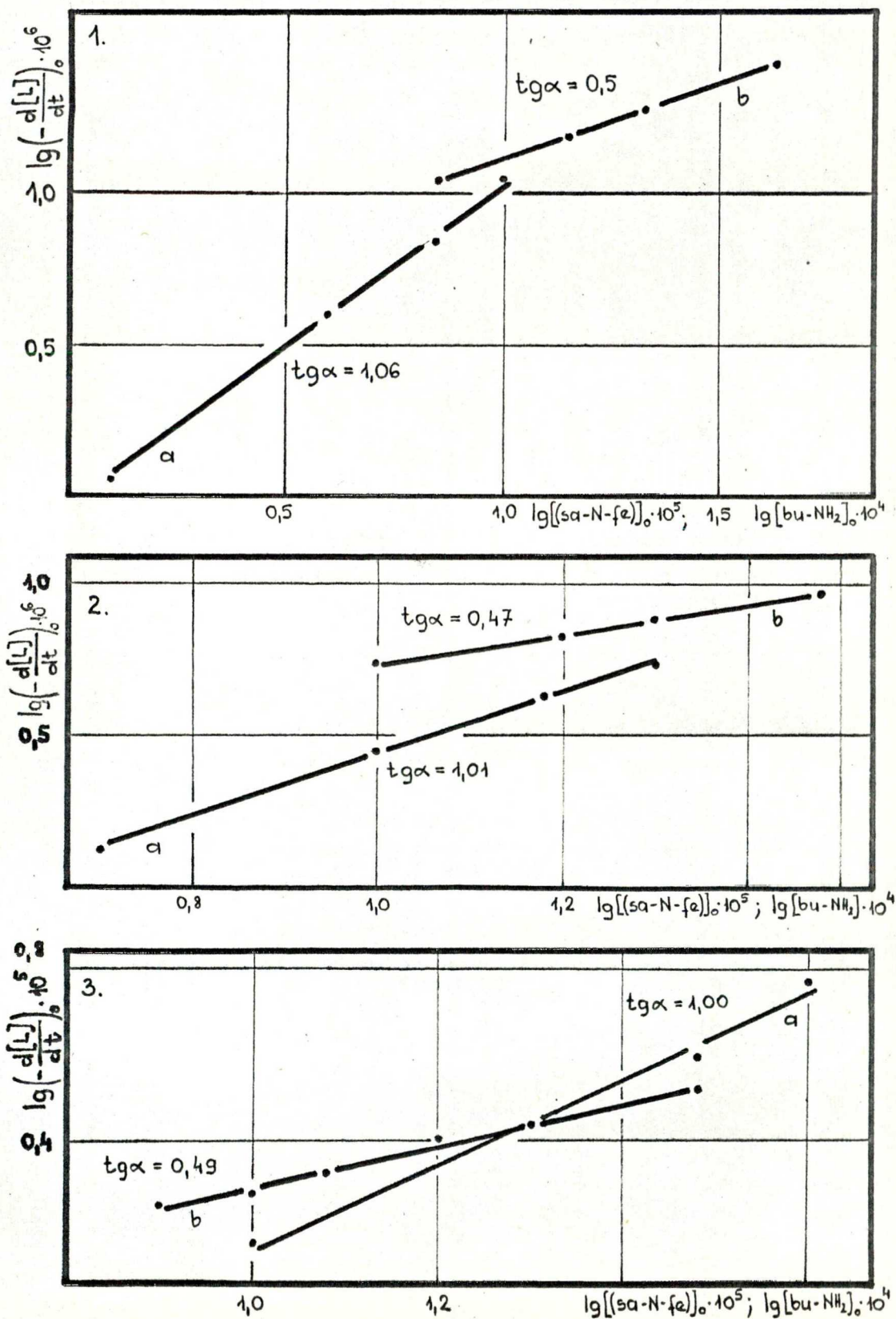
7. táblázat

Me/sa-N-fe/₂ és butil-amin közötti amincsere kezdeti sebességei 25°C-on, absz. etanol oldószerben

Me	$[L]_0$ mol/dm ³	$[bu-NH_2]_0$ mol/dm ³	$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$
Cu/II/	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,70 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$
	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$
	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,06 \cdot 10^{-5}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$1,23 \cdot 10^{-5}$
Ni/II/	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,14 \cdot 10^{-6}$
	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-4}$	$4,06 \cdot 10^{-6}$
	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$6,98 \cdot 10^{-6}$
	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,12 \cdot 10^{-5}$
	$1,42 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,55 \cdot 10^{-5}$
	$2,13 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,91 \cdot 10^{-5}$
	$4,26 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$2,69 \cdot 10^{-5}$
Co/II/	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$5,45 \cdot 10^{-6}$
	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$6,54 \cdot 10^{-6}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$7,66 \cdot 10^{-6}$
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$9,17 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$	$1,36 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,74 \cdot 10^{-6}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$4,26 \cdot 10^{-6}$
Zn/II/	$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,78 \cdot 10^{-5}$
	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,85 \cdot 10^{-5}$
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$
	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$
	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$3,27 \cdot 10^{-5}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^{-5}$
	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$

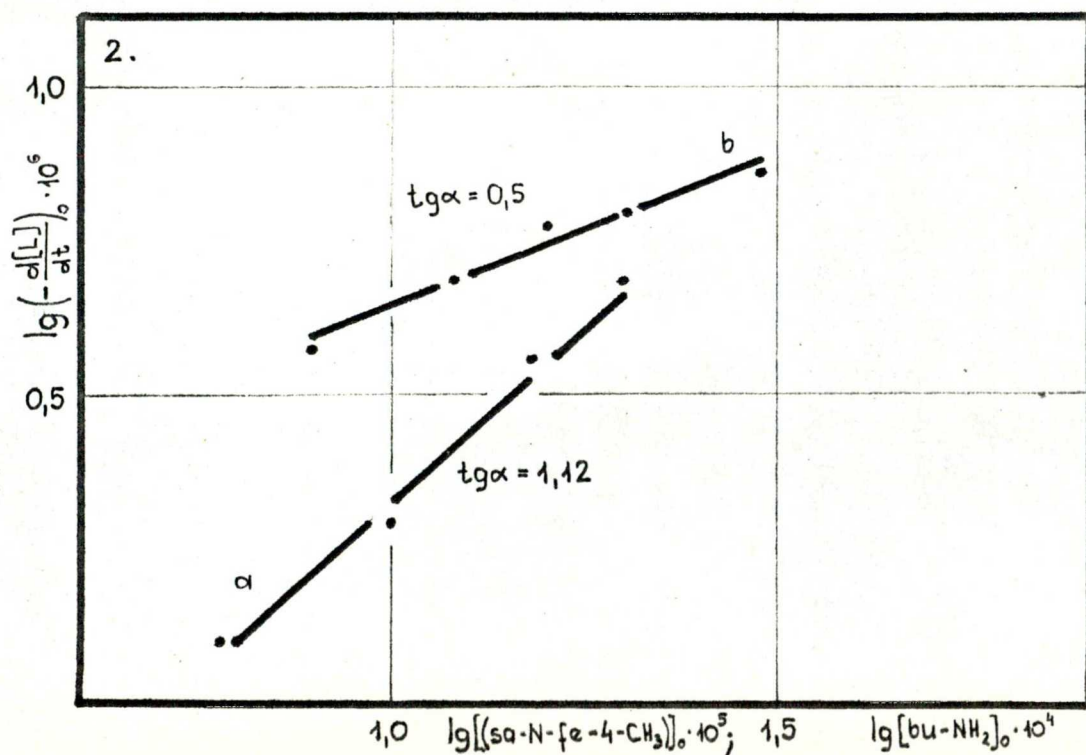
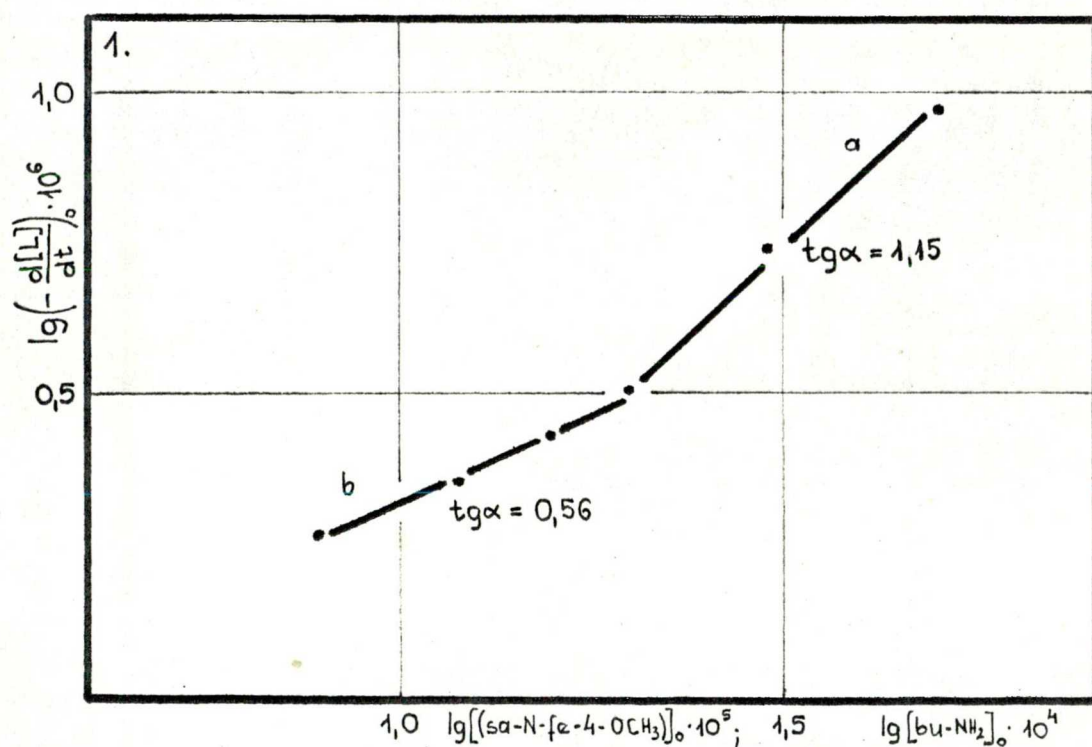
13. ábra

Butil-amin /a/, illetve a /sa-N-fe/ ligandum /b/ kinetikus rendje, 1. Ni/sa-N-fe/₂ és butil-amin, 2. Co/sa-N-fe/₂ és butil-amin, 3. Zn/sa-N-fe/₂ és butil-amin reakciójában



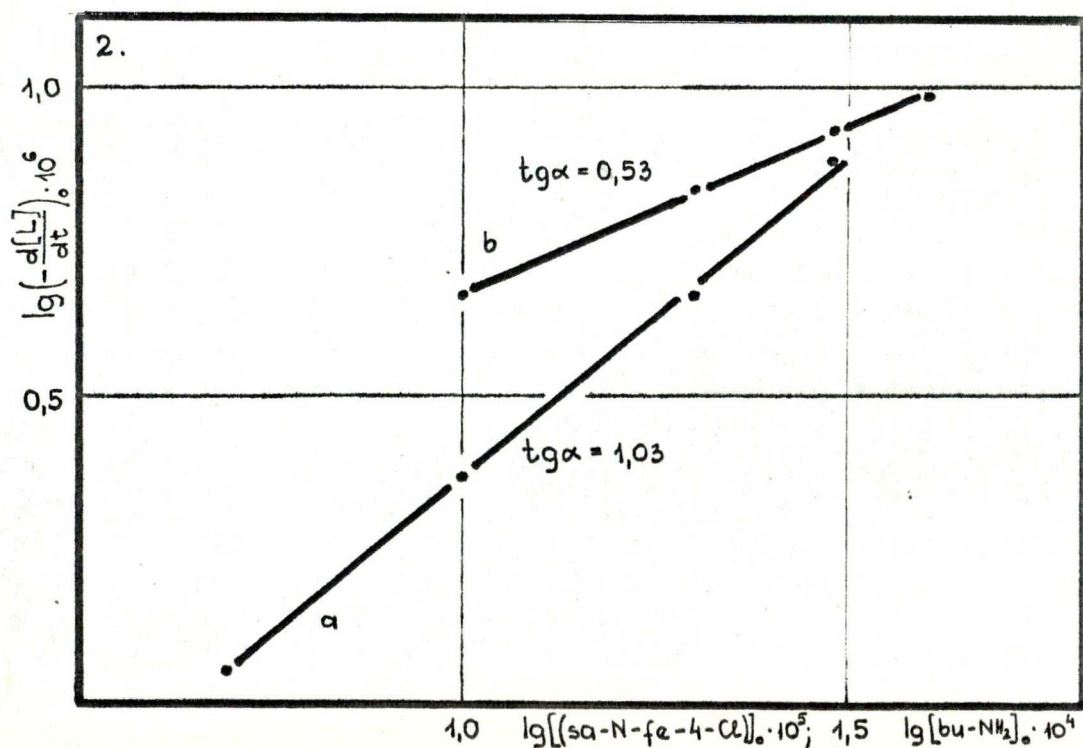
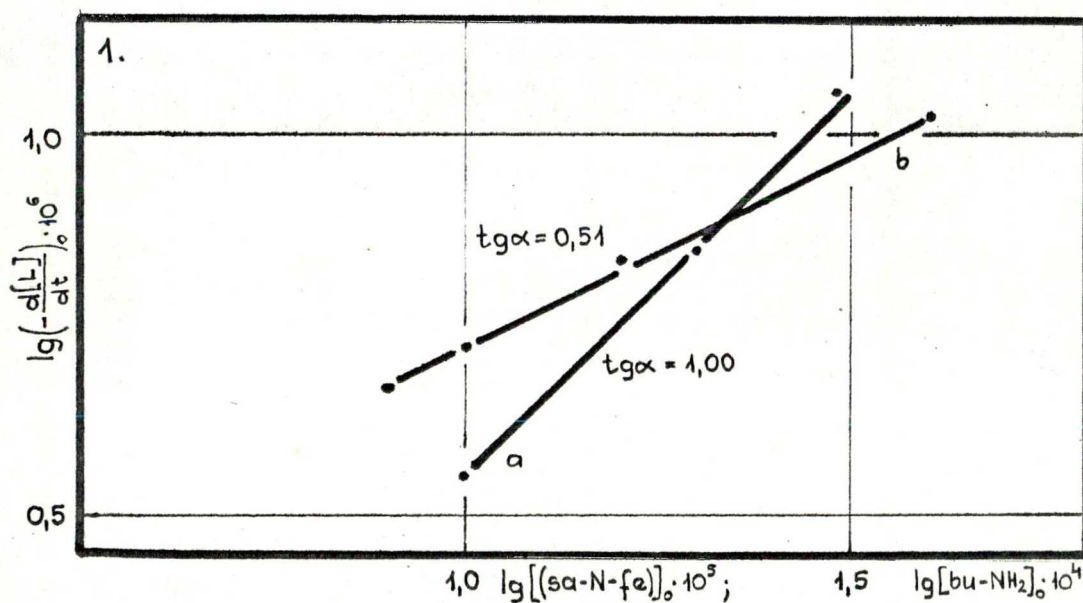
14. ábra

1. Butil-amin /a/, illetve a /sa-N-fe-4-OCH₃/ ligandum /b/ kinetikus rendje, Cu/sa-N-fe-4-OCH₃/₂ és butil-amin reakciójában
2. Butil-amin /a/, illetve a /sa-N-fe-4-CH₃/ ligandum /b/ kinetikus rendje, Cu/sa-N-fe-4-CH₃/₂ és butil-amin reakciójában



15. ábra

1. Butil-amin /a/, illetve a /sa-N-fe/ ligandum /b/ kinetikus rendje, Cu/sa-N-fe/_2 és butil-amin reakciójában
2. Butil-amin /a/, illetve a /sa-N-fe-4-Cl/ ligandum /b/ kinetikus rendje, $\text{Cu/sa-N-fe-4-Cl/}_2$ és butil-amin reakciójában



$$\left(- \frac{d[L]}{dt} \right)_0 = k [L]_0^{1/2} [R - NH_2]_0 \quad /11/$$

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

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{[L]_0^{n-1}} \cdot \frac{2^{n-1} - 1}{n-1} \cdot \frac{1}{k'} \quad /12/$$

összefüggésből, illetve átalakított formájának

$$\lg t_{1/2} = C - /n-1/ \lg [L]_0 \quad /13/$$

grafikus ábrázolásából adódott a reakció rendje /n/. A 16. ábráról látható, hogy a ligandum kinetikus rendje ez esetben is 1/2-del egyenlő.

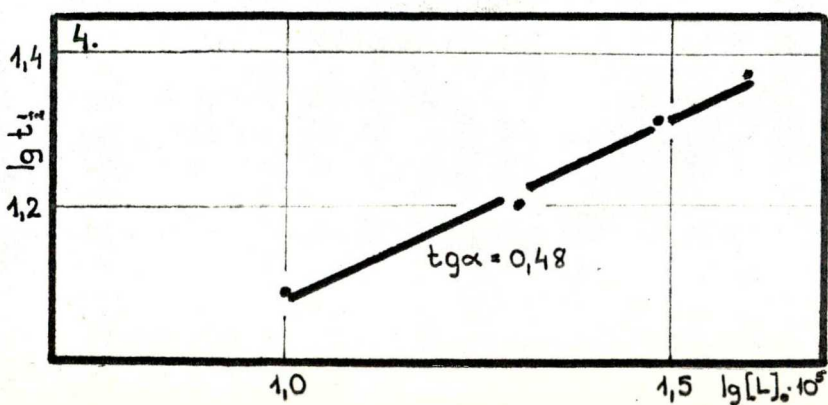
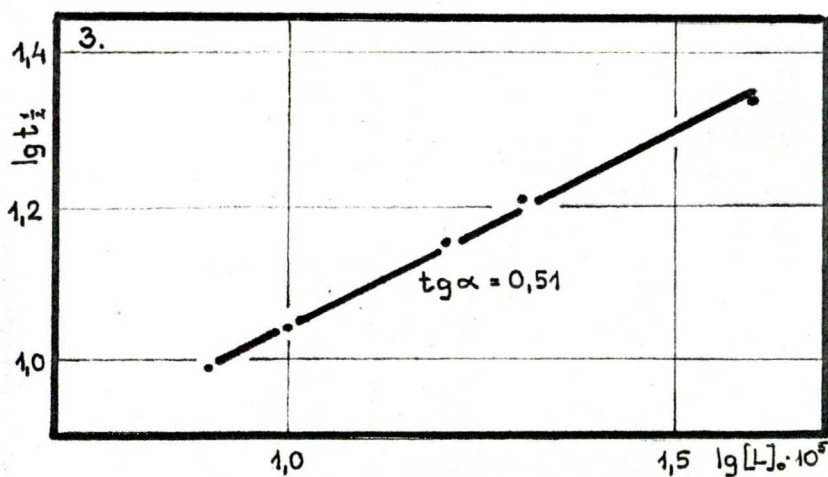
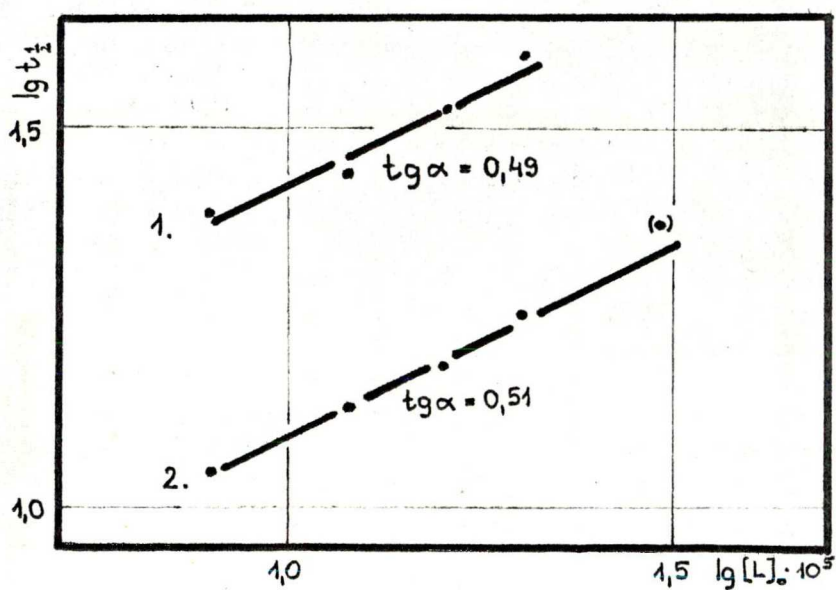
Miután a ligandum rendje független a reakció-időtől, így a vizsgált folyamat sebessége a

$$\left(- \frac{d[L]}{dt} \right) = k [L]^{1/2} [R-NH_2] \quad /14/$$

általános egyenlettel írható le.

16. ábra

A ligandum kinetikus rendjének megállapítása a felezési időből; Cu/sa-N-fe-4-OCH₃/₂ /1/, Cu/sa-N-fe-4-CH₃/₂ /2/, Cu/sa-N-fe/₂ /3/, illetve Cu/sa-N-fe-4-Cl/₂ /4/ és butil-amin reakciójában



Vizsgálatainknál a $[R-NH_2]_0 \gg [L]_0$, így a

$$k [R-NH_2] \approx \text{konst} = k' \quad /15/$$

$$\text{vagyis} \quad \left(- \frac{d[L]}{dt} \right) = k' [L]^{1/2} \quad /16/$$

és a sebességi állandó az alábbi összefüggéssel számítható:

$$k' = \frac{2}{t} \left([L]_0^{1/2} - [L]^{1/2} \right) \quad /17/$$

A /17/ egyenlettel kiszámított sebességi állandókat $/k'/$ a 8., 9., 10. és 11. táblázat tartalmazza.

8. táblázat

E, $[sa-N-fe/]$, k' változása az idő függvényében

Ni/sa-N-fe/₂ és butil-amin reakciójában

$[Ni/sa-N-fe/2]_0 = 3,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[bu-NH_2]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $t = 25^\circ C$, $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 380 nm	$[sa-N-fe/]$ mol/dm ³	k' dm ^{-3/2} mol ^{1/2} min ⁻¹
0	0,321	$7,10 \cdot 10^{-5}$	-
1,05	0,310	$6,68 \cdot 10^{-5}$	$4,82 \cdot 10^{-4}$
1,96	0,300	$6,31 \cdot 10^{-5}$	$4,92 \cdot 10^{-4}$
2,59	0,294	$6,08 \cdot 10^{-5}$	$4,85 \cdot 10^{-4}$
3,33	0,287	$5,82 \cdot 10^{-5}$	$4,79 \cdot 10^{-4}$
4,05	0,279	$5,51 \cdot 10^{-5}$	$4,96 \cdot 10^{-4}$
5,75	0,264	$4,95 \cdot 10^{-5}$	$4,84 \cdot 10^{-4}$
7,22	0,252	$4,49 \cdot 10^{-5}$	$4,78 \cdot 10^{-4}$
9,17	0,236	$3,89 \cdot 10^{-5}$	$4,77 \cdot 10^{-4}$
11,39	0,220	$3,29 \cdot 10^{-5}$	$4,73 \cdot 10^{-4}$
13,06	0,211	$2,95 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$
15,77	0,195	$2,34 \cdot 10^{-5}$	$4,56 \cdot 10^{-4}$
∞	0,133		

9. táblázat

E, $[\text{sa-N-fe-4-R}]$, k' változása az idő függvényében Cu/sa-N-fe-4-OCH₃/2 és butil-amin reakciójában
 $[\text{Cu/sa-N-fe-4-OCH}_3/2]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{bu-NH}_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $t = 25^\circ\text{C}$, $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 390 nm	$[\text{sa-N-fe-4-OCH}_3/2]$ mol/dm ³	k' dm ^{-3/2} mol ^{1/2} min ⁻¹
0	1,046	$2,00 \cdot 10^{-4}$	-
6	0,975	$1,82 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$
14	0,886	$1,59 \cdot 10^{-4}$	$2,19 \cdot 10^{-4}$
16	0,866	$1,54 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-4}$
18	0,851	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
20	0,830	$1,45 \cdot 10^{-4}$	$2,10 \cdot 10^{-4}$
40	0,658	$1,01 \cdot 10^{-4}$	$2,05 \cdot 10^{-4}$
50	0,586	$8,22 \cdot 10^{-5}$	$2,03 \cdot 10^{-4}$
60	0,520	$6,53 \cdot 10^{-5}$	$2,02 \cdot 10^{-4}$
70	0,466	$5,15 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
80	0,414	$3,82 \cdot 10^{-5}$	$1,99 \cdot 10^{-4}$
∞	0,265		

10. táblázat

E, $[\text{sa-N-fe-4-R}]$, k' változása az idő függvényében, $\text{Cu/sa-N-fe-4-Cl}/_2$ és butil-amin reakciójában
 $[\text{Cu/sa-N-fe-4-Cl}/_2]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{bu-NH}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $t = 25^\circ\text{C}$, $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 390 nm	$[\text{sa-N-fe-4-Cl}/]$ mol/dm ³	k' dm ^{-3/2} mol ^{1/2} min ⁻¹
0	0,666	$10,00 \cdot 10^{-5}$	-
1,25	0,652	$9,69 \cdot 10^{-5}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$
2,88	0,635	$9,32 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-4}$
4,20	0,622	$9,03 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$
6,46	0,600	$8,55 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$
8,90	0,577	$8,04 \cdot 10^{-5}$	$2,33 \cdot 10^{-4}$
9,99	0,568	$7,84 \cdot 10^{-5}$	$2,29 \cdot 10^{-4}$
12,94	0,538	$7,18 \cdot 10^{-5}$	$2,37 \cdot 10^{-4}$
17,06	0,502	$6,39 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$
21,08	0,469	$5,66 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$
28,48	0,414	$4,45 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$
35,62	0,365	$3,37 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$
44,72	0,315	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$2,34 \cdot 10^{-4}$
56,28	0,264	$1,15 \cdot 10^{-5}$	$2,35 \cdot 10^{-4}$
∞	0,212		

11. táblázat

E, $[\text{sa-N-fe/}]$, k' változása az idő függvényében

Co/sa-N-fe/_2 és butil-amin reakciójában

$[\text{Co/sa-N-fe/}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{bu-NH}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $t = 25^\circ\text{C}$, $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 380 nm	$[\text{sa-N-fe/}]$ mol/dm ³	k' dm ^{-3/2} mol ^{1/2} min ⁻¹
0	0,711	$10,00 \cdot 10^{-5}$	-
2,92	0,680	$9,24 \cdot 10^{-5}$	$2,65 \cdot 10^{-4}$
4,53	0,665	$8,87 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$
6,30	0,647	$8,42 \cdot 10^{-5}$	$2,62 \cdot 10^{-4}$
9,92	0,612	$7,56 \cdot 10^{-5}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$
14,52	0,570	$6,53 \cdot 10^{-5}$	$2,64 \cdot 10^{-4}$
18,39	0,540	$5,79 \cdot 10^{-5}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$
21,68	0,511	$5,07 \cdot 10^{-5}$	$2,66 \cdot 10^{-4}$
27,64	0,474	$4,16 \cdot 10^{-5}$	$2,57 \cdot 10^{-4}$
33,52	0,440	$3,33 \cdot 10^{-5}$	$2,52 \cdot 10^{-4}$
∞	0,305		

Megállapítható a számításokból, hogy azoknál a méréseknél, melyeknél a cserélő amin koncentrációja lényegesen nagyobb, mint a komplex koncentrációja, a k' értékek jó közelítéssel állandók, csak a reakció végén tapasztalható kismértékű csökkenés. Ha a reakciópartnerek koncentrációja között a különbség kisebb, a csökkenés a butil-amin koncentrációjának változása miatt jelentősebb. A /14/ egyenlet integrálásával k -ra a következő összefüggés adódik:

$$k = \frac{2}{t\sqrt{b_0 - a_0}} \left(\operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a_0}{b_0 - a_0}} - \operatorname{arctg} \sqrt{\frac{a_0 - x}{b_0 - a_0}} \right) /18/$$

ahol $a_0 = [L]_0$, $b_0 = [R-NH_2]_0$ és $b_0 > a_0$

A /18/ egyenlettel számolva a 12-15. táblázatok sebességi állandói elfogadhatóan egyeznek, vagyis a /14/ egyenlet lényegében helyesen írja le a folyamat sebességét. Figyelemre méltó azonban, hogy az egyes reakciók végére, a /18/ egyenlettel számolva is némileg csökkennek a sebességi állandók. Bár ez a csökkenés a középértékeket észrevehetően nem befolyásolja, az egyszerűbb számítás lehetőségét kihasználva, a továbbiakban a kezdeti sebességekből, a /11/ egyenletnek megfelelően számítottuk a k értékeket.

12. táblázat

E, $[\text{sa-N-fe/}]$, k változása az idő függvényében

Ni/sa-N-fe/₂ és butil-amin reakciójában

$[\text{Ni/sa-N-fe/}_2]_0 = 3,55 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{bu-NH}_2]_0 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $t = 25^\circ\text{C}$, $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 380 nm	$[\text{sa-N-fe/}]$ mol/dm ³	k mol ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
0	0,321	$7,10 \cdot 10^{-5}$	-
1,05	0,310	$6,68 \cdot 10^{-5}$	1,218
1,96	0,300	$6,31 \cdot 10^{-5}$	1,243
2,59	0,294	$6,08 \cdot 10^{-5}$	1,230
3,33	0,287	$5,82 \cdot 10^{-5}$	1,215
4,05	0,279	$5,51 \cdot 10^{-5}$	1,261
5,75	0,264	$4,95 \cdot 10^{-5}$	1,245
7,22	0,252	$4,40 \cdot 10^{-5}$	1,236
9,17	0,236	$3,89 \cdot 10^{-5}$	1,249
11,39	0,220	$3,29 \cdot 10^{-5}$	1,245
13,06	0,211	$2,95 \cdot 10^{-5}$	1,216
15,77	0,195	$2,34 \cdot 10^{-5}$	1,219
∞	0,133		
		középérték:	1,234

13. táblázat

E, $[\text{sa-N-fe-4-R}]$, k változása az idő függvényében
 $\text{Cu/sa-N-fe-4-OCH}_3/2$ és butil-amin reakciójában
 $[\text{Cu/sa-N-fe-4-OCH}_3/2]_0 = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{bu-NH}_2]_0 =$
 $= 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $t = 25^\circ\text{C}$, $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 390 nm	$[\text{sa-N-fe-4-OCH}_3/]$ mol/dm ³	k mol ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
0	1,046	$2,00 \cdot 10^{-4}$	-
6	0,975	$1,82 \cdot 10^{-4}$	0,110
14	0,886	$1,59 \cdot 10^{-4}$	0,110
16	0,866	$1,54 \cdot 10^{-4}$	0,110
18	0,851	$1,50 \cdot 10^{-4}$	0,107
20	0,830	$1,45 \cdot 10^{-4}$	0,106
40	0,658	$1,01 \cdot 10^{-4}$	0,105
50	0,586	$8,22 \cdot 10^{-5}$	0,105
60	0,520	$6,53 \cdot 10^{-5}$	0,105
70	0,466	$5,15 \cdot 10^{-5}$	0,104
80	0,414	$3,82 \cdot 10^{-5}$	0,104
∞	0,265		
		középérték:	0,107

14. táblázat

E, $[/sa-N-fe-4-R/]$, k változása az idő függvényében
 $Cu/sa-N-fe-4-Cl/2$ és butil-amin reakciójában
 $[Cu/sa-N-fe-4-Cl/2]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[bu-NH_2]_0 =$
 $= 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$, $t = 25^\circ C$, $d = 1 \text{ cm}$

t min	E 390 nm	$[/sa-N-fe-4-Cl/]$ mol/dm ³	k mol ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
0	0,666	$10,00 \cdot 10^{-5}$	-
1,25	0,652	$9,69 \cdot 10^{-5}$	0,245
2,88	0,635	$9,32 \cdot 10^{-5}$	0,234
4,20	0,622	$9,03 \cdot 10^{-5}$	0,240
6,46	0,600	$8,55 \cdot 10^{-5}$	0,245
8,90	0,577	$8,04 \cdot 10^{-5}$	0,233
9,99	0,568	$7,84 \cdot 10^{-5}$	0,230
12,94	0,538	$7,18 \cdot 10^{-5}$	0,240
17,06	0,502	$6,39 \cdot 10^{-5}$	0,240
21,08	0,469	$5,66 \cdot 10^{-5}$	0,240
28,48	0,414	$4,45 \cdot 10^{-5}$	0,241
35,62	0,365	$3,37 \cdot 10^{-5}$	0,244
44,72	0,315	$2,27 \cdot 10^{-5}$	0,245
56,28	0,264	$1,15 \cdot 10^{-5}$	0,248
∞	0,212		
		középérték:	0,240

15. táblázat

E, $[\text{sa-N-fe/}]$, k változása az idő függvényében

Co/sa-N-fe/₂ és butil-amin reakciójában

$[\text{Co/sa-N-fe/}_2]_0 = 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[\text{bu-NH}_2]_0 = 1 \cdot 10^{-3}$

mol/dm³, t = 25°C, d = 1 cm

t min	E 380 nm	$[\text{sa-N-fe/}]$ mol/dm ³	k mol ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
0	0,711	$10,00 \cdot 10^{-5}$	-
2,92	0,680	$9,24 \cdot 10^{-5}$	0,267
4,53	0,665	$8,87 \cdot 10^{-5}$	0,258
6,30	0,647	$8,42 \cdot 10^{-5}$	0,261
9,92	0,612	$7,56 \cdot 10^{-5}$	0,265
14,52	0,570	$6,53 \cdot 10^{-5}$	0,268
18,39	0,540	$5,79 \cdot 10^{-5}$	0,265
21,68	0,511	$5,07 \cdot 10^{-5}$	0,273
27,64	0,474	$4,16 \cdot 10^{-5}$	0,265
33,52	0,440	$3,33 \cdot 10^{-5}$	0,262
∞	0,305		
		Középérték:	0,265

Az amincsere mechanizmusának megállapítása céljából megvizsgáltuk a cserélő amin bázicitásának hatását a $\text{Ni/sa-N-fe}/_2$ és propil-amin, butil-amin, illetve benzil-amin reakciójában. A kezdeti sebességekből a /11/ egyenlettel kiszámítottuk a k sebességi állandókat, s az így nyert adatokat a 16. táblázatba gyűjtöttük össze.

A három különböző alifás aminnal meghatározott sebességi állandók lényegében megfelelnek a Schiff-bázisok amincseréjével kapcsolatos vizsgálatoknak [67], mely szerint az amincsere sebessége annál nagyobb, minél bázikusabb a cserélő amin. A propil-, butil-, benzil-amin vizes oldatban meghatározott disszociációs állandóit figyelembe véve ugyan a propil- és butil-aminnal mért k értékeknek fordított sorrendben kellene következni, de Gelsema és munkatársai [68] vizsgálataiból arra lehet következtetni, hogy etanolos oldatban a propil-amin kissé bázikusabb.

A ligandumként szereplő Schiff-bázis anilingyűrűjén levő szubsztituens hatását az amincserére a 17. táblázat szemlélteti, melyben a 6. táblázat kezdeti sebességeiből számított sebességi állandókat gyűjtöttük össze.

Mint látható, a sebességi állandók annál kisebbek, minél elektronküldőbb a szubsztituens.

A szalicilidén-anilin Ni/II/ , Cu/II/ , Co/II/ és Zn/II/ komplexeinél a butil-aminnal lejátszódó amincsere sebességi állandóit a 18. táblázat tartalmazza.

16. táblázat

Ni/sa-N-fe/₂ és alifás aminok közötti amincsere sebességi állandói 25°C-on, absz. etanol oldószerben

R	$[\text{sa-N-fe}]_0$ mol/dm ³	$[\text{R-NH}_2]_0$ mol/dm ³	k mol ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
propil	7,10.10 ⁻⁵	7,10.10 ⁻⁴	1,448
	7,10.10 ⁻⁵	3,55.10 ⁻⁴	1,401
	7,10.10 ⁻⁵	7,10.10 ⁻⁵	1,555
	Középérték:		1,468
butil	7,10.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴	1,353
	7,10.10 ⁻⁵	4,0.10 ⁻⁴	1,205
	7,10.10 ⁻⁵	7,1.10 ⁻⁴	1,167
	7,10.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻³	1,329
	1,42.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,301
	2,13.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,308
	4,26.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,303
	Középérték:		1,281
benzil	7,10.10 ⁻⁵	7,10.10 ⁻⁴	0,807
	7,10.10 ⁻⁵	3,55.10 ⁻⁴	0,802
	7,10.10 ⁻⁵	1,775.10 ⁻⁴	0,956
	Középérték:		0,855

17. táblázat

Cu/sa-N-fe-4-R/2 és butil-amin közötti amincsere sebes-
ségi állandói 25°C-on, absz. etanol oldószerben

R	$[\text{sa-N-fe-4-R}]_0$ mol/dm ³	$[\text{bu-NH}_2]_0$ mol/dm ³	k mol ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
-4-OCH ₃	8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻³	0,105
	1,2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,105
	1,6.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,110
	2,0.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,108
	2,0.10 ⁻⁴	3.10 ⁻³	0,129
	2,0.10 ⁻⁴	4.10 ⁻³	/0,167/
	2,0.10 ⁻⁴	5.10 ⁻³	0,132
	Középérték:		0,115
-4-CH ₃	8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻³	0,208
	1,2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,225
	1,6.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,235
	2,0.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,219
	3,0.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,209
	1,2.10 ⁻⁴	6.10 ⁻⁴	0,188
	1,2.10 ⁻⁴	1.10 ⁻⁴	0,196
	1,2.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻⁴	0,222
	Középérték:		0,212
-H	8.10 ⁻⁵	2.10 ⁻³	0,263
	1,0.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,263
	1,6.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,273
	2,0.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,251
	4,0.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,265
	2,0.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	0,252
	2,0.10 ⁻⁴	3.10 ⁻³	/0,290/
	Középérték:		0,261
-4-Cl	1.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,231
	2.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,247
	3.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,243
	4.10 ⁻⁴	2.10 ⁻³	0,244
	1.10 ⁻⁴	5.10 ⁻⁴	/0,214/
	1.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	0,235
	1.10 ⁻⁴	3.10 ⁻³	0,252
	Középérték:		0,242

18. táblázat

Me/sa-N-fe-4-R/2 és butil-amin közötti amincsere sebes-
ségi állandói 25°C-on, absz. etanol oldószerben

Me	$[\text{sa-N-fe}]_0$ mol/dm ³	$[\text{bu-NH}_2]_0$ mol/dm ³	k mol ^{-1/2} dm ^{3/2} min ⁻¹
Cu/II/	8,0.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻³	0,263
	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,263
	1,6.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,273
	2,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,251
	4,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,265
	2,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	0,252
	2,0.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻³	0,290/
	Középérték:		0,261
Ni/II/	7,1.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻⁴	1,353
	7,1.10 ⁻⁵	4,0.10 ⁻⁴	1,205
	7,1.10 ⁻⁵	7,1.10 ⁻⁴	1,167
	7,1.10 ⁻⁵	1,0.10 ⁻³	1,329
	1,42.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,301
	2,13.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,308
	4,26.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,303
	Középérték:		1,281
Co/II/	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,273
	1,6.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,258
	2,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,271
	3,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,265
	1,0.10 ⁻⁴	5,0.10 ⁻⁴	0,272
	1,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	0,274
	1,0.10 ⁻⁴	1,5.10 ⁻³	0,284
	Középérték:		0,271
Zn/II/	8,0.10 ⁻⁵	2,0.10 ⁻³	0,995
	1,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,925
	1,2.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,949
	1,6.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	1,019
	2,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,979
	3,0.10 ⁻⁴	2,0.10 ⁻³	0,944
	2,0.10 ⁻⁴	1,0.10 ⁻³	1,018
	2,0.10 ⁻⁴	3,0.10 ⁻³	0,924
	2,0.10 ⁻⁴	4,0.10 ⁻³	1,043
	Középérték:		0,977

A Cu/II/ és Co/II/ komplexeknél a sebességi állandó közelítőleg azonos, lényegesen nagyobb a Zn/II/ komplexnél és legnagyobb a Ni/II/ komplexnél.

Megvizsgáltuk az amincsere sebességét 25°C-, 35°C-, 45°C-os hőmérsékleten is. A kísérleti tapasztalatok szerint a hőmérséklet emelése csak igen kismértékben növeli a sebességi állandót.

Különböző koncentrációban nátrium-perklorátot tartalmazó absz. etanolos oldatban vizsgálva a folyamatot megállapítottuk, hogy az ionerősség észrevehetően nem befolyásolja a reakció sebességét.

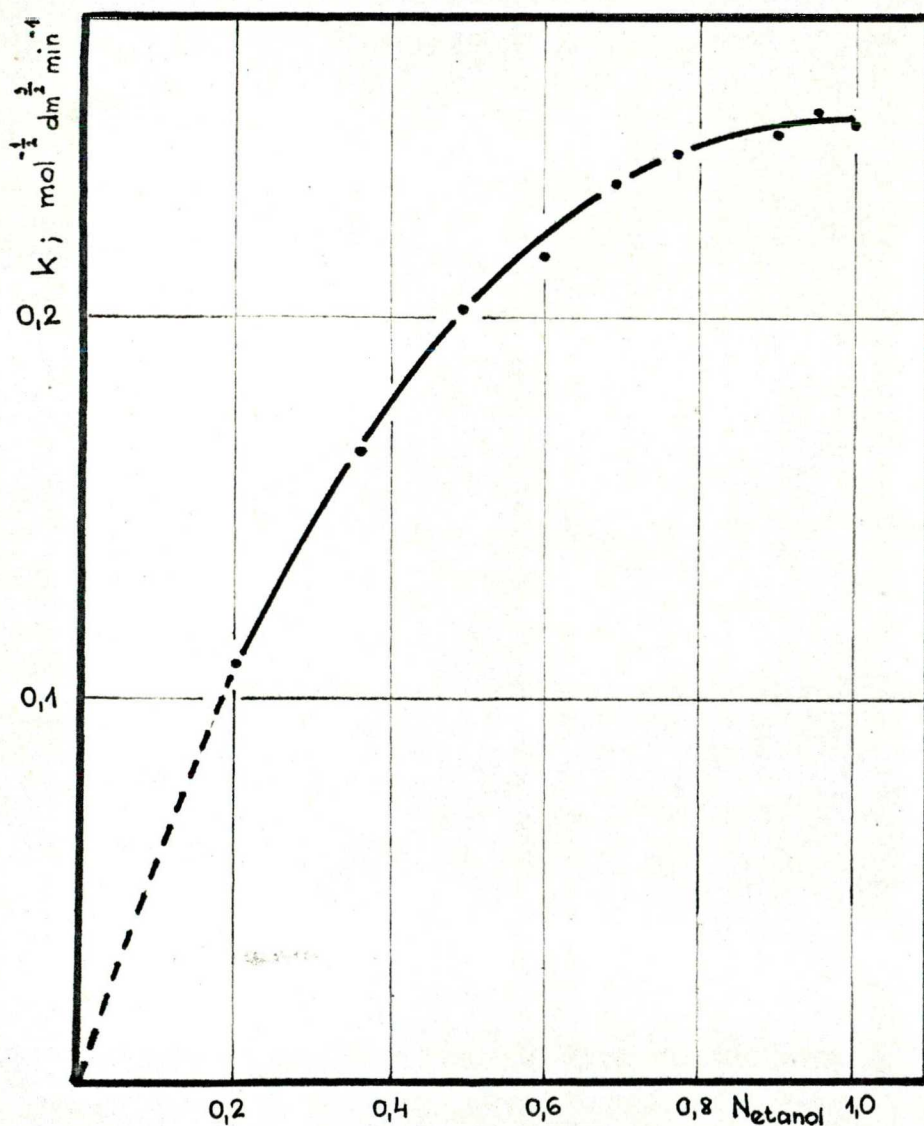
A Schiff-bázisokhoz hasonlóan [69], a Cu/sa-N-fe/2 és butil-amin reakciójának sebességi állandóját etanol-hexán elegyben is meghatároztuk. A mérési eredményeket a 17. ábra szemlélteti.

Annak ellenére, hogy a komplex oldékonysága miatt tiszta hexánban nem tudtuk a folyamatot vizsgálni, a mérési adatokból arra lehet következtetni, hogy hexánban az amincsere sebességi állandója közelítőleg nulla.

17. ábra

Cu/sa-N-fe/2 és butil-amin reakciójának sebességi állandója etanol-hexán elegyben, az etanol mólfrakciójának függvényében

$[Cu/sa-N-fe/2]_0 = 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $[bu-NH_2]_0 = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$
 $t = 25^\circ C$, $d = 1 \text{ cm}$



A kísérleti eredmények értelmezése

Az ismertetett kísérleti eredmények és irodalmi adatok alapján megállapítható, hogy a vizsgált komplex vegyületek ligandumaként szereplő Schiff-bázisok amincseréje, a szabad bázishoz képest számottevő eltérést, de ugyanakkor hasonlóságot is mutat.

A 7. táblázat és a megfelelő Schiff-bázisok amincseréjének adataiból [40, 57-59] megállapítható, hogy a folyamat sebessége - azonos körülmények között - lényegesen nagyobb a szabad bázisoknál, mint a megfelelő komplexeknél. A mérési eredmények /13. ábra/ azt bizonyítják, hogy a ligandum - és ennek megfelelően a komplex is - feles rend szerint vesz részt az amincserében, míg a Schiff-bázisoknál 1-es részrendet tapasztaltak.

A cserélő amin bázicitásának hatása viszont hasonló; az amincsere sebessége mind a Schiff-bázisoknál [67], mind a komplexeknél /5. táblázat/ annál nagyobb, minél bázikusabb a cserélő amin. A Schiff-bázisok anilingyűrűjén levő szubsztituensek hatása ugyancsak hasonló a szabad bázisoknál és a megfelelő komplexeknél, amint

azt a 18. ábra is bizonyítja. Az ábrán a mért sebességi állandók logaritmusát a Hammett σ^+ konstansok függvényében tüntettük fel és hasonló egyenest kaptunk, mint a megfelelő szabad Schiff-bázisoknál [70].

A hőmérséklet emelése csak kismértékben befolyásolja a reakciót a Schiff-bázisoknál is és azok komplexeinél is. Az apoláris oldószer mindkét esetben csökkenti az amincsere sebességét.

Az ismerttetett kísérleti tapasztalatokat értelmezve arra a következtetésre jutottunk, hogy a Schiff-bázis komplexek amincseréje a komplex disszociációjával keletkező szabad Schiff-bázissal játszódik le. Így feltételezésünk szerint a tulajdonképpeni amincserét disszociációs előegyensúlyok vezetik be. A ledisszociáló negatív töltésű ligandum azonban várhatóan nagyrészt protonálódik, s az így keletkező szabad Schiff-bázis reagál a jelenlevő alifás aminnal.

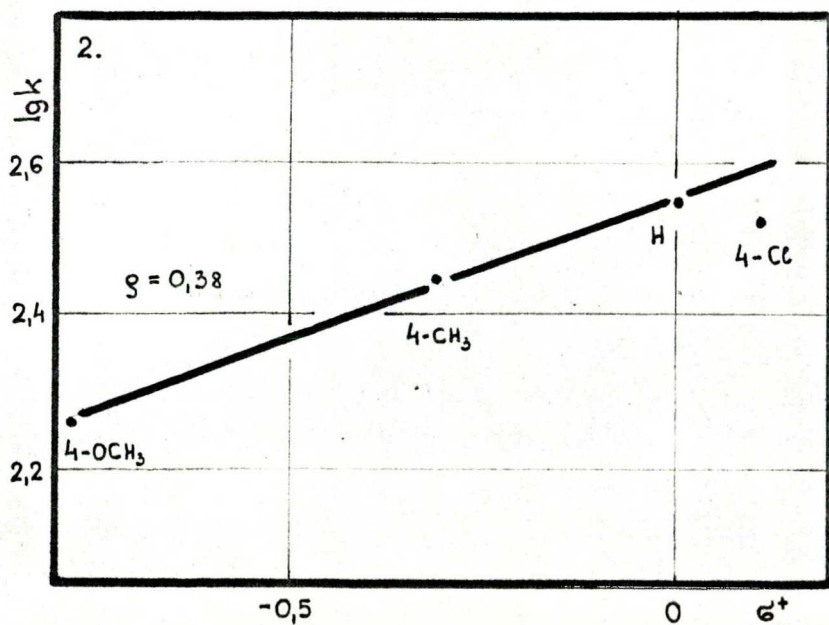
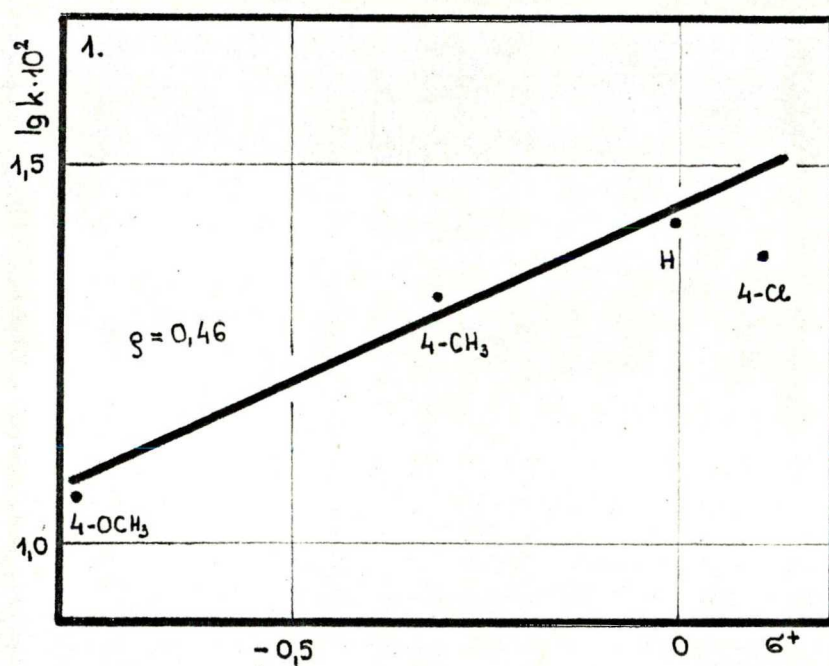
E feltételezésnek megfelelően a szalicilidén-anilin amincseréjének korábban meghatározott [70] sebességi állandójával kiszámítottuk, hogy a komplexeknél mért kezdeti sebességeket milyen szabad Schiff-bázis koncentráció eredményezheti. A számítást a

$$[S] = \frac{\left(- \frac{d[L]}{dt} \right)_0}{k [bu-NH_2]_0} \quad /19/$$

összefüggéssel végeztük, ahol az S a szabad Schiff-

18. ábra

1. Cu/sa-N-fe-4-R/2 és butil-amin közötti amincsere sebességi állandóinak függése a Hammett-konstansoktól
2. Az anilingyűrűn szubsztituált szalicilidén-anilinek és butil-amin közötti amincsere sebességi állandóinak függése a Hammett-konstansoktól



-bázis, k a Schiff-bázissal közvetlenül mért amincsere sebességi állandója és $\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$, illetve $[bu-NH_2]_0$ a komplex amincseréjére vonatkozó adatok. Az eredményeket a 19., 20. és 21. táblázatba gyűjtöttük össze.

19. táblázat

A disszociáció feltételezésével számított szabad ligandumkoncentráció $Zn/sa-N-fe/2$ absz. etanolos oldatában. A szalicilidén-anilin amincseréjének sebességi állandója = $352 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$

$[Zn/sa-N-fe/2]_0$ mol/dm ³	$[bu-NH_2]_0$ mol/dm ³	$\left(-\frac{d[L]}{dt}\right)_0$	szabad [Sch-b] mol/dm ³
$4,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$	$2,40 \cdot 10^{-5}$
$6,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,08 \cdot 10^{-5}$	$2,95 \cdot 10^{-5}$
$8,0 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,58 \cdot 10^{-5}$	$3,66 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$2,77 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-5}$	$4,09 \cdot 10^{-5}$
$1,0 \cdot 10^{-4}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$5,90 \cdot 10^{-5}$	$4,19 \cdot 10^{-5}$

20. táblázat

A disszociáció feltételezésével számított szabad ligandumkoncentráció Ni/sa-N-fe/₂ absz. etanolos oldatában. A szalicilidén-anilin amincseréjének sebességi állandója = 352 dm³ mol⁻¹ min⁻¹

$[\text{Ni/sa-N-fe/}_2]_0$ mol/dm ³	$[\text{bu-NH}_2]_0$ mol/dm ³	$\left(-\frac{d[\text{L}]}{dt}\right)_0$	szabad [Sch-b] mol/dm ³
2,13.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	2,69.10 ⁻⁵	7,642.10 ⁻⁵
1,065.10 ⁻⁴	1.10 ⁻³	1,91.10 ⁻⁵	5,426.10 ⁻⁵
7,10.10 ⁻⁵	1.10 ⁻³	1,55.10 ⁻⁵	4,403.10 ⁻⁵
3,55.10 ⁻⁵	1.10 ⁻³	1,12.10 ⁻⁵	3,182.10 ⁻⁵
3,55.10 ⁻⁵	3,55.10 ⁻⁴	3,83.10 ⁻⁶	3,065.10 ⁻⁵

21. táblázat

A disszociáció feltételezésével számított szabad ligandumkoncentráció Cu/sa-N-fe/₂ absz. etanolos oldatában. A szalicilidén-anilin amincseréjének sebességi állandója = 352 dm³ mol⁻¹ min⁻¹

$[\text{Cu/sa-N-fe/}_2]_0$ mol/dm ³	$[\text{bu-NH}_2]_0$ mol/dm ³	$\left(-\frac{d[\text{L}]}{dt}\right)_0$	szabad [Sch-b] mol/dm ³
$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,063 \cdot 10^{-5}$	$1,510 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$	$1,008 \cdot 10^{-5}$
$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$6,90 \cdot 10^{-6}$	$9,801 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	$7,471 \cdot 10^{-6}$
$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$4,71 \cdot 10^{-6}$	$6,690 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$1,14 \cdot 10^{-5}$	$1,079 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3,57 \cdot 10^{-6}$	$1,014 \cdot 10^{-5}$

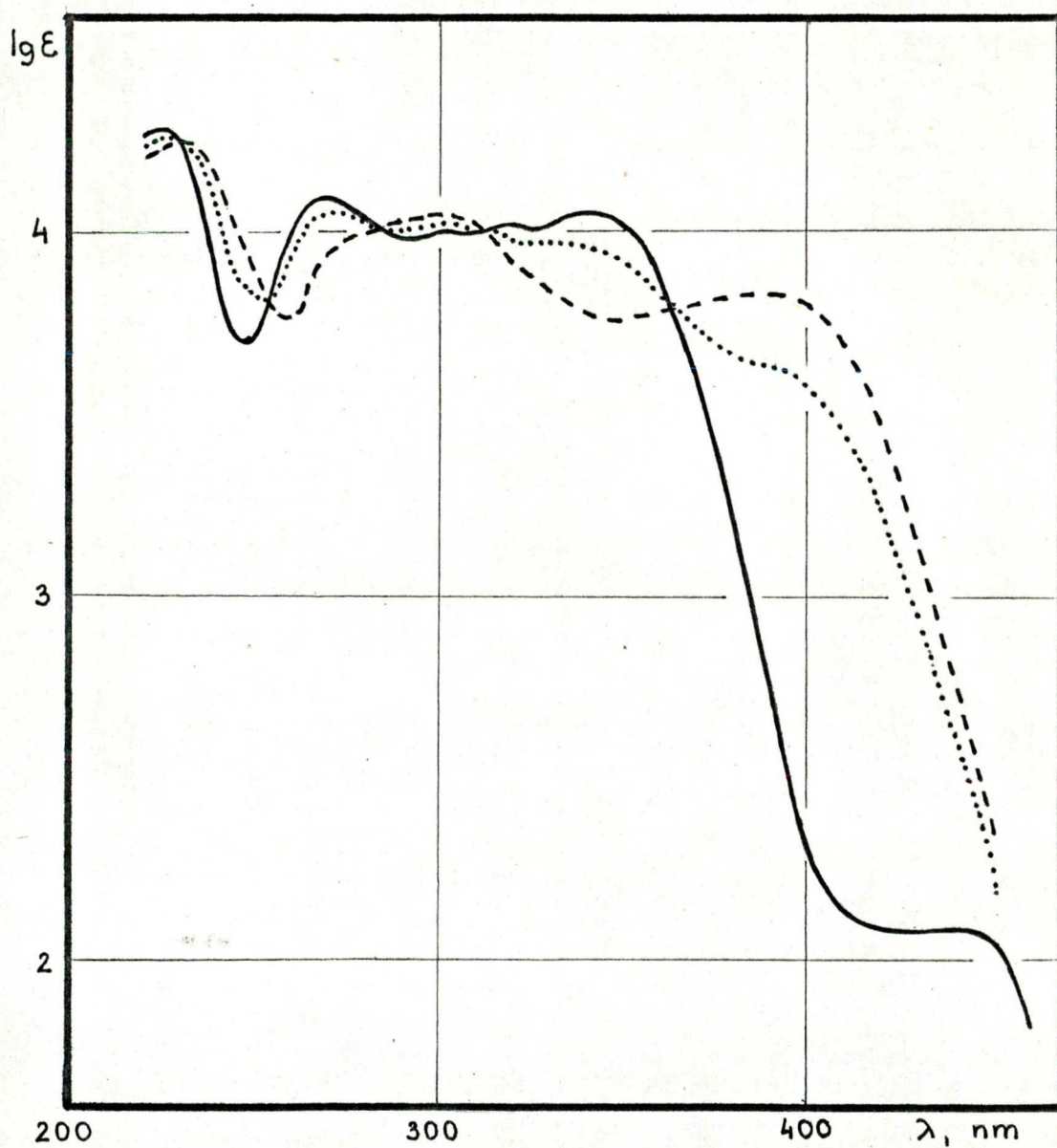
A 19-21. táblázatokból megállapítható, hogy a disszociáció feltételezésével, különösen a $\text{Ni/sa-N-fe}/_2$ és a $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$ komplexeknél a vizsgált koncentráció tartományban viszonylag nagymennyiségű szabad Schiff-bázisnak kell oldatban lenni. Ha ez a következtetés helyes, akkor ilyen mértékű disszociáció az elnyelési görbékkel is kimutatható, miután a 380-390 nm körül mért sávintenzitás a szabad Schiff-bázisban lényegesen kisebb, mint a komplexben.

A 19. ábrán a szalicilidén-anilin és az $1,0 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, illetve $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ koncentrációjú $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$, a 20. ábrán a szalicilidén-anilin és $3,55 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, illetve $3,55 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ koncentrációjú $\text{Ni/sa-N-fe}/_2$ absz. etanolos oldatának elnyelési görbéjét ábrázoltuk. A moláris extinkciós koefficienseket a komplexek oldatában ligandumkoncentrációra vonatkoztattuk. Mint látható az elnyelési görbék megfelelnek a disszociáció feltételezésének. A jól definiált metszéspontok egyensúlyi rendszerre utalnak és az $1,0 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ koncentrációjú $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$, illetve a $3,55 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ koncentrációjú $\text{Ni/sa-N-fe}/_2$ oldat elnyelési görbéjén egyértelműen felismerhető a szabad Schiff-bázis hatása.

Ha fentieknek megfelelően valóban számottevő disszociáció van a komplexek oldatában, akkor azokhoz szabad Schiff-bázist adva, a disszociáció visszaszorulása miatt a 380-390 nm körüli sáv intenzitásának emel-

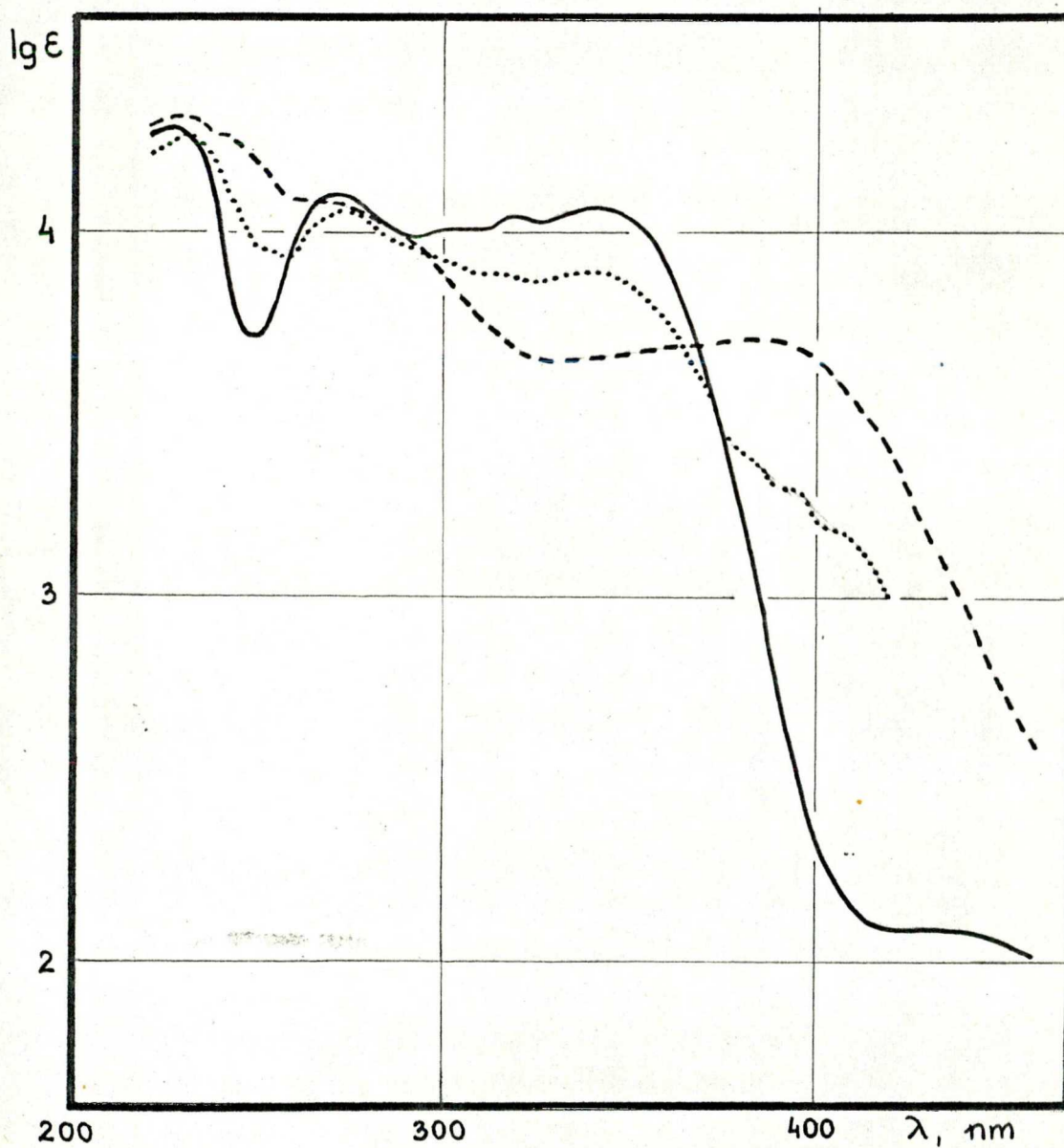
19. ábra

Szalicilidén-anilin / — /, $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ koncentrációjú Zn/sa-N-fe/₂ / / és $1 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjú Zn/sa-N-fe/₂ / ----- / elnyelési görbéje absz. etanolban



20. ábra

Szalicilidén-anilin / — /, $3,55 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ koncentrációjú Ni/sa-N-fe/₂ / / és $3,55 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³ koncentrációjú Ni/sa-N-fe/₂ / ----- / elnyelési görbéje absz. etanolban



kednie kell. Ennek megfelelően a $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$ 1.10^{-5} mol/dm³ koncentrációjú absz. etanolos oldatához növekvő mennyiségben szalicilidén-anilint adtunk. A mérés-kor összehasonlító oldatként a Schiff-bázis megfelelő koncentrációjú oldatát használtuk. A 360-440nm között mért elnyelési görbéket a 21. ábrán tüntettük fel. Feltételezésünknek megfelelően a szabad Schiff-bázis viaszaszorítja a komplex disszociációját, s így a nevezett sáv intenzitása a 19. ábra görbéinek megfelelően emelkedik. A 19. táblázat adataiból extrapolálva megállapítható, hogy a $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$ komplex disszociációja 1.10^{-3} mol/dm³ koncentrációban már igen kismértékű. Ezért a disszociálatlan komplexre vonatkozó moláris extinkciós koefficiens 1.10^{-3} mol/dm³ koncentrációjú $\text{Zn/sa-N-fe}/_2$ és 1.10^{-4} mol/dm³ koncentrációjú Schiff-bázis elegyében mértük meg 390 nm-nél. A mérési eredményekből kiszámítottuk a komplexre, illetve a ligandumra vonatkozó moláris extinkciós koefficiens ϵ_K -ra 22000, így ϵ_L -re 11000 adódott.

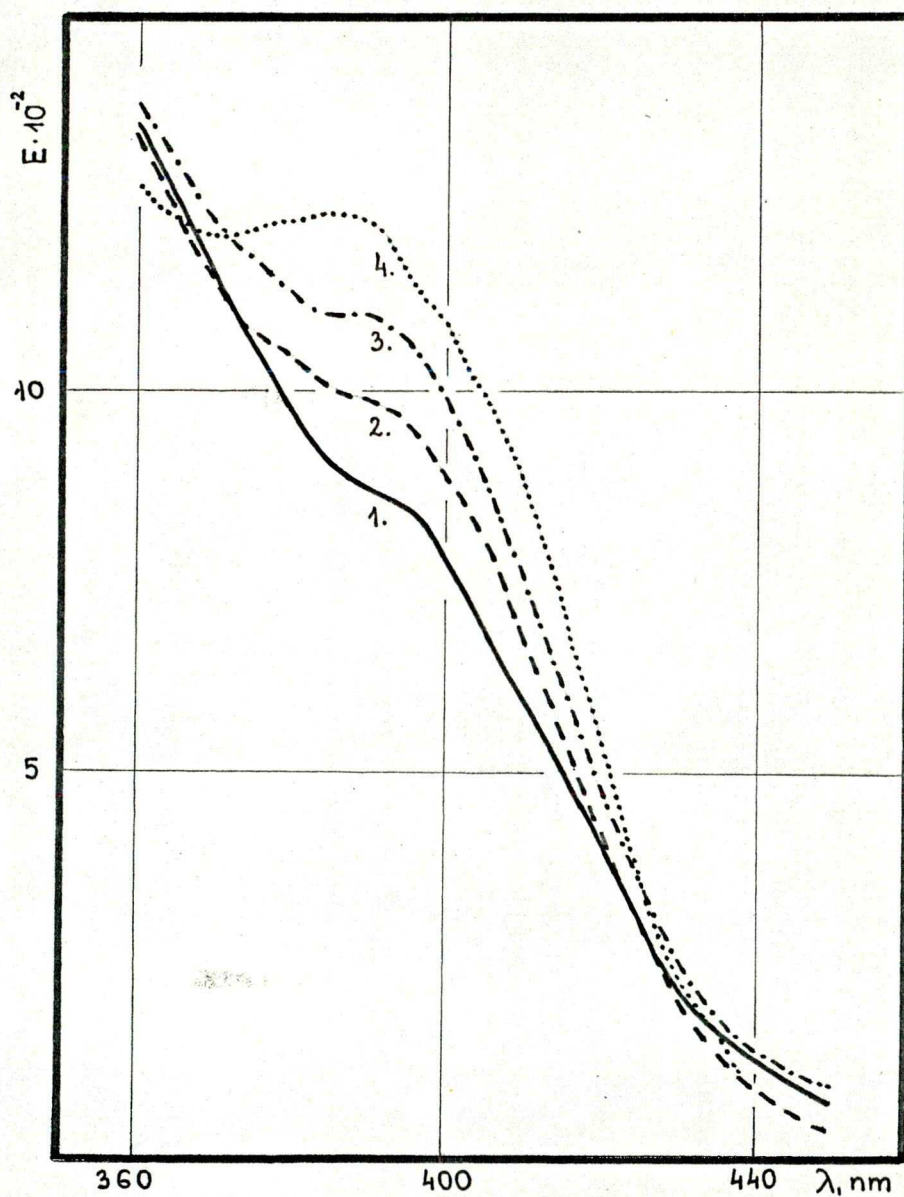
$\epsilon_L = 11000$ és a szalicilidén-anilinre vonatkozó $\epsilon_S = 542$ érték felhasználásával a 19. táblázat néhány mérésére a 390 nm-nél mért extinkcióból is kiszámítottuk a szabad Schiff-bázis koncentrációját, illetve a ligandumra vonatkoztatott disszociáció fokot.

$$\alpha = \frac{[\text{Sch-b}]}{[L]_0} \quad /20/$$

21. ábra

Zn/sa-N-fe/₂ + szalicilidén-anilin absz. etanolos oldatának extinkciója 1 cm-es rétegvastagságnál

1. $[Zn/sa-N-fe/2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
2. $[Zn/sa-N-fe/2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[S] = 5 \cdot 10^{-6} \text{ mol/dm}^3$
3. $[Zn/sa-N-fe/2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[S] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
4. $[Zn/sa-N-fe/2] = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $[S] = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$



Az amincseréből és az extinkció mérésével kiszámított disszociáció fokokat a 22. táblázatban tüntettük fel.

22. táblázat

Zn/sa-N-fe/₂ amincseréből és extinkció mérésből számított disszociáció foka absz. etanolos oldatban

$[L]_0$	α	
	amincseréből	extinkcióból
$8,0 \cdot 10^{-5}$	0,30	0,27
$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,23	0,22
$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,20	0,20
$3,0 \cdot 10^{-4}$	0,16	0,17

Mint látható az adatok egyezése kielégítő, ami a disszociáció feltételezésének helyességét bizonyítja.

Az ismertetett kísérleti adatok alapján a vizsgált ML_2 típusú komplex vegyületek látszólagos stabilitási állandója a következő módon írható fel:

$$K'_1 = \frac{[ML]}{[M'] [S]} \quad /21/$$

$$K'_2 = \frac{[ML_2]}{[ML] [S]} \quad /22/$$

ahol $[M']$ és $[S]$, nem a vizsgált komplexben levő fém-ion, illetve ligandum koncentrációját jelenti. A szalicil-aldehid OH-csoportjának nagy protonálódási állandóját figyelembe véve azonban feltehető, hogy a komplexről ledisszociált ligandum gyakorlatilag teljes egészében Schiff-bázis formájában van jelen. Így az amincsere kezdeti sebességéből meghatározott Schiff-bázis koncentrációkkal, a

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[S]} = \beta'_1 + \beta'_2 \left(\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} \right) [S] \quad /23/$$

egyenlettel - ahol $\bar{n}$ az átlagos ligandum számot jelenti és $\beta'_1 = K'_1$, illetve $\beta'_2 = K'_1 K'_2$ - a látszólagos stabilitási állandók is meghatározhatók. A /23/ egyenlet megoldásánál a legkisebb négyzetek módszerét alkalmazva a 23. táblázatban látható stabilitási állandókat nyertük.

A számított értékeket irodalmi adatokkal nem tudtuk összehasonlítani. Ennek oka az, hogy a Schiff-bázis komplexek stabilitási állandóinak meghatározása a szokásos módszerekkel általában nem lehetséges,

23. táblázat

Me/sa-N-fe-4-R/₂ látszólagos stabilitási állandói

Me/sa-N-fe-4-R/ ₂	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$
Cu/sa-N-fe-4-OCH ₃ / ₂	6,51	12,67
Cu/sa-N-fe-4-CH ₃ / ₂	5,39	11,52
Cu/sa-N-fe/ ₂	6,44	12,36
Cu/sa-N-fe-4-Cl/ ₂	5,81	11,83
Zn/sa-N-fe/ ₂	5,57	10,19
Ni/sa-N-fe/ ₂	4,55	9,21

miután a Schiff-bázisok - különösen savas közegben - igen könnyen hidrolizálnak. Shori és munkatársai [71], illetve Lane és Kanadathil [72] ugyan közli néhány Schiff-bázis komplex stabilitási állandóját, de az adatok elemzése során arra a megállapításra jutotunk, hogy a Schiff-bázisok protonálódási állandója - melyet a számítások felhasználtak - ez esetben sem a Schiff-bázisokra, hanem a hidrolízis termékekre vonatkoznak.

Vizsgálataink szerint az azonos központi fémionnal alkotott komplexek stabilitási állandója annál nagyobb, minél inkább elektronküldő a ligandumon levő szubsztituens, azaz minél nagyobb a ligandum bázicitása. A $\text{Cu/sa-N-fe-4-CH}_3/2$ komplex stabilitási állandója azonban a vártnál kisebb, amit ezideig nem sikerült értelmezni. A Cu/II/ , Ni/II/ és Zn/II/ szalicylidén-anilinnal képzett komplexeinél legnagyobb a Cu/II/ és legkisebb a Ni/II/ komplex stabilitási állandója.

Az amincsere disszociációs mechanizmusával a komplex vegyületekre megállapított feles kinetikus rend is értelmezhető. Feltételezésünk szerint a folyamat sebességmeghatározó lépése a komplex oldatában levő szabad Schiff-bázis és az alifás amin közötti reakció, melynek sebessége a $t = 0$ időnél

$$w = k_s [S]_0 [R-NH_2]_0 \quad /24/$$

egyenlettel írható le. Figyelembe véve, hogy a fémion összes koncentrációja

$$\frac{[L]_0}{2} = a_0 = [M]_0 + [ML]_0 + [ML_2]_0 \quad /25/$$

és a ligandum koncentráció

$$[L]_0 = [S]_0 + [ML]_0 + 2 [ML_2]_0 \quad /26/$$

a Schiff-bázis koncentráció a stabilitási állandók felhasználásával az alábbi egyenletből számítható ki:

$$K'_1 K'_2 [S]_0^3 + K'_1 [S]_0^2 - (K'_1 a_0 - 1) [S]_0 - 2 a_0 = 0 \quad /27/$$

A 23. táblázatban közölt adatokkal kiszámítottunk néhány összetartozó a_0 és $[S]_0$ értéket, s az utóbbiakat $\sqrt{a_0}$ függvényében a 22. ábrán tüntettük fel. Mint látható az a_0 -t 10^{-5} mol/dm³ és 10^{-3} mol/dm³ között változtatva a szabad Schiff-bázis koncentrációja igen jó közelítéssel $\sqrt{a_0}$ lineáris függvénye. Az ábrán feltüntetett pontok a 19., 20., 21. táblázat adatai, a körök a /27/ egyenlettel számított értékek.

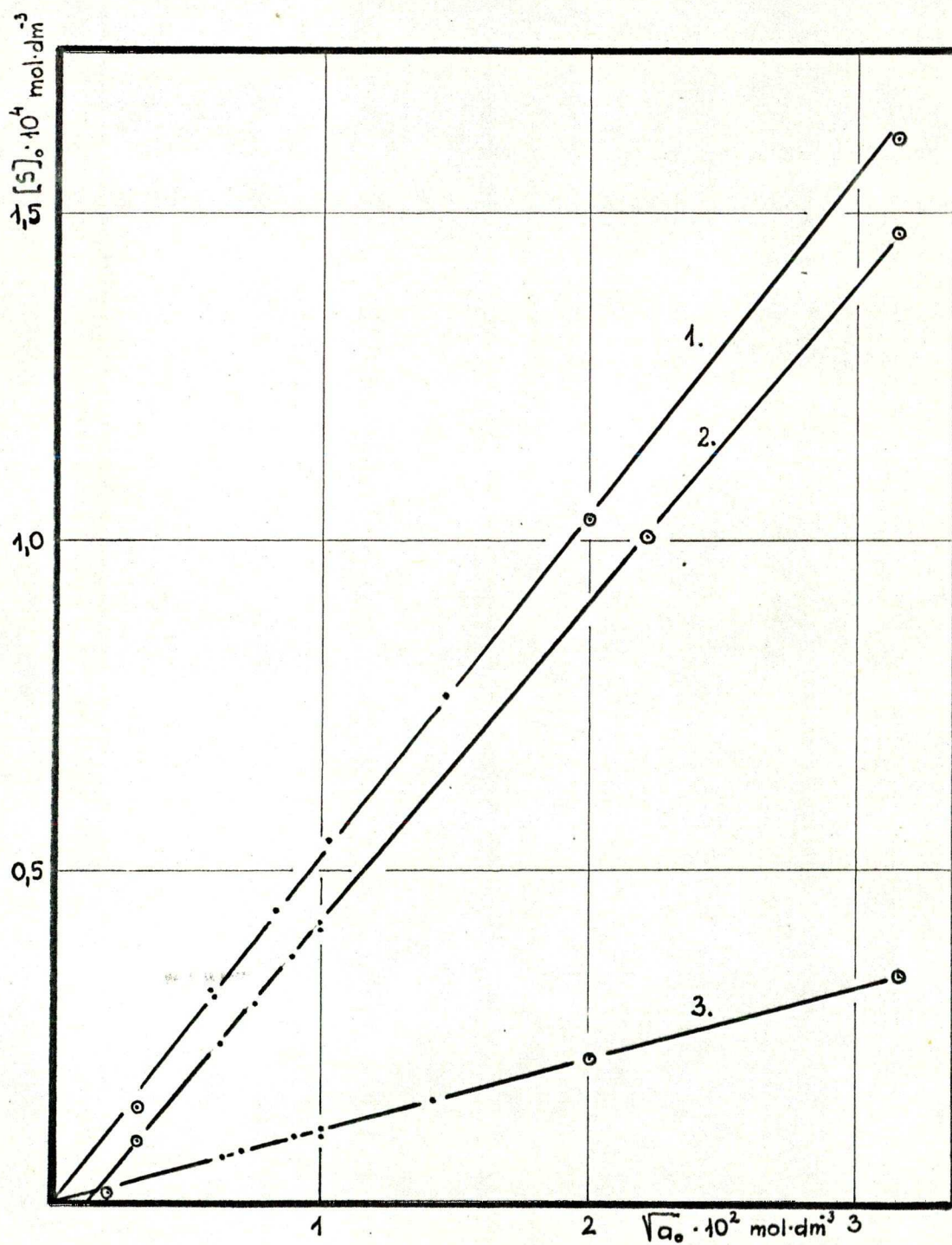
A 22. ábra alapján tehát megállapítható, hogy a vizsgált intervallumban $[S]_0$ és $\sqrt{a_0}$ /illetve $\sqrt{[L]_0}$ / között az összefüggés lineáris, és miután a 22. ábra egyenesei jó közelítéssel az origóba mennek:

$$[S]_0 = A \sqrt{a_0} \quad /28/$$

22. ábra

A /19/ egyenlettel számított Schiff-bázis koncentráció a $\sqrt{a_0}$ függvényében

1. Ni/sa-N-fe/₂ 2. Zn/sa-N-fe/₂ 3. Cu/sa-N-fe/₂



$$\text{illetve} \quad [S]_0 = \sqrt{\frac{A}{2}} \sqrt{[L]_0} \quad /29/$$

ahol A arányossági tényező,
s így a /24/ egyenlet a következő formába írható:

$$w = k_s A \sqrt{a_0} [R-NH_2]_0 \quad /30/$$

$$\text{illetve} \quad w = k_s \sqrt{\frac{A}{2}} \sqrt{[L]_0} [R-NH_2]_0 \quad /31/$$

A Schiff-bázis komplexek amincseréjénél tapasztalt $1/2$ -es kinetikus rend tehát a kezdeti sebességekre vonatkozóan értelmezhető. A felezési idővel kapcsolatos kísérleti adatok /16. ábra/ azonban valószínűsítik, hogy a fenti megfontolások az amincsere egész folyamatára alkalmazhatók.

A hőmérséklet emelkedése mind a Schiff-bázisoknál, mind a Schiff-bázisok komplexeinél csak kevésbé növeli az amincsere sebességi állandóját. E tapasztalat a Schiff-bázisok esetében azzal értelmezhető, hogy a folyamat sebességét döntően olyan tényezők - az azometin-csoport polarizáltsága, a reagens nukleofil jellege - határozzák meg, amelyek csaknem függetlenek a hőmérséklettől. Ugyancsak kis hőmérsékletváltozást figyeltek meg a Schiff-bázisok képződésénél [43] és hidrolízisének [43] is, melyek az amincseréhez hasonló mechanizmussal játszódnak le. A Schiff-bázis komplexek amincseréjének a szokásosnál kisebb hőmér-

séklet függését azzal értelmezzük, hogy az ellentétesen ható disszociációs egyensúlyok - a komplex elsődleges disszociációja és a ligandum-ion protonálódása - a hőmérséklet hatását kompenzálják.

Összefoglalás

Bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil/-nikkel/II/ és alifás aminok, bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil/-réz/II/, -cink/II/, -kobalt/II/, valamint az anilinyűrűn p-helyzetben $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$ szubsztituenst tartalmazó bisz/szalicilidén-iminátó-N-fenil-4-R/-réz/II/ és butil-amin között lejátszódó amincsere kinetikáját vizsgáltuk absz. etanolos oldatban, spektrofotometriás módszerrel. Megállapítottuk, hogy a ligandum aromás aminkomponense alifás amin hatására kicserélődik. A kiindulási komplex és így a ligandum is $1/2$ -es, a cserélő amin 1 -es kinetikus rend szerint vesz részt a reakcióban. A kiindulási ligandum átalakulásának sebessége a

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

egyenlettel írható le.

Meghatároztuk az aromás amint tartalmazó ligandum koncentrációjának időbeli változását és kiszámítottuk a sebességi állandókat.

Megállapítottuk, hogy a cserélő amin nagyobb bázikussága növeli az amincsere sebességét. A ligandumként szereplő Schiff-bázis anilingyűrűjén levő szubsztituens is befolyásolja az amincsere sebességét. Minél elektronküldőbb a szubsztituens, annál kisebbek a sebességi állandók. A komplexképző fémion ugyancsak hatással van a folyamat sebességére. Cu/II/ és Co/II/ komplexeknél a sebességi állandó közelítőleg azonos, lényegesen nagyobb a Zn/II/ komplexnél és legnagyobb a Ni/II/ komplexnél.

A hőmérséklet emelésével az amincsere sebességi állandója csak kismértékben növekedett.

A kísérleti adatok alapján azt a következtetést vontuk le, hogy az amincsere a komplex vegyület disszociációjával keletkező szabad Schiff-bázissal játszódik le. Ennek megfelelően a kinetikai adatokból kiszámítottuk a komplex vegyületek különböző koncentrációjú oldataiban a szabad Schiff-bázis koncentrációját. A számítást az elnyelési görbék vizsgálata igazolta. A szabad Schiff-bázis koncentrációjának ismeretében kiszámítottuk a vizsgált komplexek látszólagos stabilitási állandóit absz. etanolos oldatban. Megállapítottuk, hogy ez az állandó legnagyobb a Cu/II/ és legkisebb a Ni/II/ komplex esetében.

Felhasznált irodalom

- [1] L. HENRY: Comt. Rend. 120, 839, /1895/
- [2] P. CHANCEL: Bull. Soc. Chim. 11, 933, /1894/
- [3] A.C. COPE, E.M. HANCOCK: J. Amer. Chem. Soc.
64, 1903, /1942/
- [4] E.D. BERGMANN, E. ZIMKIN, S. PINCHAS: Rec.
Trav. Chim. 71, 168, /1952/
- [5] E. BERGMANN, A. MIKELEY: Ber. 57, 662, /1924/
- [6] NAGY P.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 205, /1960/
- [7] R. BOGNÁR, P. NÁNÁSI: J. Chem. Soc. 1703, /1953/
- [8] R. BOGNÁR, P. NÁNÁSI, E. NEMES: J. Chem. Soc.
193, /1955/
- [9] R. BOGNÁR, P. NÁNÁSI: J. Chem. Soc. 185, /1955/
- [10] R. BOGNÁR, P. NÁNÁSI: J. Chem. Soc. 189, /1955/
- [11] NAGY P.: Szegedi Ped. Főisk. Évk. 175, /1961/
- [12] HIRES J.: Kandidátusi disszertáció. Szeged, /1959/
- [13] E. HERTEL, M. SCHINZEL: Z. Phys. Chem. B. 48, 289,
/1941/
- [14] J.J. BERZELIUS: Essai sur la theorie des propor-
tions chimique et sur l'influence
chimique de l'electricite. Paris /1819/

- [15] C.W. BLOMSTRAND: Chemie der Jetztzeit. Heidelberg 1869. Ber. 4, 40, /1871/
- [16] S.M. JØRGENSEN: J. prakt. Chemie 39, 16, /1889/
- [17] A. WERNER: Beitrage zur Theorie der Affinität und Valenz /1891/ Z. anorg. allg. Chem. 3, 267, /1893/
- [18] W. KOSSEL: Ann. Phys. 49, 229, /1916/ - Angew. Chem. 59, 125, /1947/
- [19] N.V. SIDGWICK: The elektron theory of valency. Clarendon Press, Oxford, /1927/
- [20] N.V. SIDGWICK: Trans. Faraday Soc. 19, 469, 472, /1923/
- [21] N.V. SIDGWICK: J. Chem. Soc. 1923, 725
- [22] N.V. SIDGWICK: Chem. Ind. 42, 901, /1923/
- [23] I. LANGMUIR: Science 54, 65, /1921/
- [24] A. BOSE: Phil. Mag. /Ser.VII/ 5, 1048, /1929/
- [25] CSÁSZÁR J., BÁN M.: Optikai szinkép, ligandumtér-elmélet, komplex szerkezet. Akadémiai Kiadó, Budapest, /1972/
- [26] LAKATOS B.: Bevezetés a komplex vegyületek kristálytér- és ligandumtér-elméletébe. Akadémiai Kiadó, Budapest, /1965/
- [27] E. GRAZI, T. CHENG, B.L. HORECKER: Biochem. Biophys. Res. Commun. 7, 250, /1962/
- [28] J.C. SPECK, Ir.P.T. ROWLEY, B.L. HORECKER: J. Amer. Chem. Soc. 85, 1012, /1963/

- [29] I. FRIDOVICH, F.H. WESTHEIMER: J. Amer. Chem. Soc. 84, 3208, /1962/
- [30] F.H. WESTHEIMER: Proc. Chem. Soc. 253, /1963/
- [31] B. WITKOP, Z.W. BEILER: J. Amer. Chem. Soc. 76, 5589, /1954/
- [32] G.G. HAMMES, P. FASELLA: J. Amer. Chem. Soc. 84, 4644, /1962/
- [33] B.A. PORAJ-KOSIC, E.M. POZNANSZKAJA, V.SZ. SZEVCSENKO, L.A. PAVLOVA: Zs. Obsej. Himij. 17, 1774, /1947/
- [34] A.V. WILLI, R.E. ROBERTSON: Canad. J. Chem. 31, 361, /1953/
- [35] A.V. WILLI: Helv. Chim. Acta 39, 1193, /1956/
- [36] B. KASTENING, L. HOLLECK, G.A. MELKONIAN: Z. Elektrochem. 60, 130, /1956/
- [37] R.L. REEVES: J. Amer. Chem. Soc. 84, 3332, /1962/
- [38] E.H. CORDES, W.P. JENCKS: J. Amer. Chem. Soc. 84, 832, /1962/
- [39] E.H. CORDES, W.P. JENCKS: J. Amer. Chem. Soc. 85, 2843, /1963/
- [40] K. KOEHLER, W. SANDSTROM, E.H. CORDES: J. Amer. Chem. Soc. 86, 2413, /1964/
- [41] J. CHARETTE, C. DECOENE, G. FALTLHANSI, Ph. TEYSSIE: Bull. Soc. Chim. Belg. 74, 518, /1965/
- [42] W. BRUYNEEL, J. CHARETTE, E. De.HOFFMANN: J. Amer. Chem. Soc. 88, 3808, /1966/
- [43] NAGY P.: Kandidátusi disszertáció. Szeged, /1966/

- [44] A.V. WILLI, J.F. SIMAN: *Canad. J. Chem.* 46, 1589,
/1968/
- [45] I.R. BELLOBONO: *J. Chem. Phys.* 48, 5738, /1968/
- [46] NAGY P.: *Szegedi Tanárképző Főisk. Tud. Közl.*
197, /1969/
- [47] I.R. BELLOBONO, G. FAVINI: *Tetrahedron* 25, 57,
/1969/
- [48] J. HOFFMANN, J. KLICNAR, V. STERBA, M. VECERA:
Collection Czechoslov. Chem. Commun.
35, 1387, /1970/
- [49] REDDELIEN: *Ber.* 53 B. 335, /1920/
- [50] G.E.P. SMITH, F. BERGSTROM: *J. Amer. Chem. Soc.*
56, 2095, /1934/
- [51] E.H. CORDES, W.P. JENCKS: *J. Amer. Chem. Soc.*
84, 826, /1962/ - *Biochemistry* 1, 773,
/1962/
- [52] LAWSON, J.O. STEVENS: *J. Chem. Soc. C. Org.* 12,
1514, /1968/
- [53] H. KANATOMI, I. MURASE: *Bull. Chem. Soc. Japan*
42, 1329, /1969/
- [54] B.A. PORAJ-KOSHITS, A.L. REMIZOR: *Sbornik Statei*
Obsej. Himij. 1570, 1577, 1590, /1953/
- [55] P.C. CEHANSZKIJ: *Zs. Org. Himij.* VI. 788, /1970/
- [56] B. WITKOP, T.W. BEILER: *J. Amer. Chem. Soc.* 76,
5589, /1954/
- [57] NAGY P.: *Magyar Kémiai Folyóirat* 77, 53, /1970/

- [58] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl.
147, /1971/
- [59] NAGY P.: Magyar Kémiai Folyóirat 78, 158, /1972/
- [60] H.S. VERTER, A.E. FROST: J. Amer. Chem. Soc.
82, 85, /1960/
- [61] E.J. OLSZEWSKI, D.F. MARTIN: J. Inorg. Nucl. Chem.
26, 1577, /1964/ - 27, 345, /1965/
- [62] K.S. BOSE: J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 3593, /1972/
- [63] KISS L., CSÁSZÁR J.: Magyar Kémiai Folyóirat 77,
559, /1971/
- [64] K.S. BOSE, B.C. SHARMA, C.C. PATEL: Inorg. Chem.
Megjelenés alatt
- [65] D.F. MARTIN: Adv. Chem. Ser. 37, 192, /1963/
- [66] G.H. EICHHORN: The Chemistry of Coordination Com-
pounds. Chap. 21. Reinhold, New York,
/1956/
- [67] NAGY P.: Magyar Kémiai Folyóirat 79, 145, /1973/
- [68] W.J. GELSEMA, C.L. LIGNY, G.F. WISSERMANN: Rec.
Trav. Chim. 84, 1129, /1965/
- [69] NAGY P.: Szegedi Tanárképző Főiskola Tud. Közl.
209, /1970/
- [70] NAGY P.: Magyar Kémiai Folyóirat 80, 92, /1974/
- [71] N. SHORI, Y. DUTT, R.P. SINGH: J. Inorg. Nucl.
Chem. 34, 2007, /1972/
- [72] T.J. LANE, A.J. KANADATHIL: J. Amer. Chem. Soc.
83, 3782, /1961/