

Komplexné zlúčeniny meďnaté s organickými ligandmi (III) Reakcie bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s niektorými dusíkatými heterocyklickými zlúčeninami a aromatickými amínmi

J. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ

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

V práci je opísaná jednoduchá metóda prípravy komplexných zlúčenín typu $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$ (NL značí jednofunkčný dusíkatý ligand), založená na substitúcii molekúl vody v bis(salicyláto)diakvomeďnatom komplexe molekulami izomérnych pikolínov, 2,6-dimetylpyridínu, 3-acetylpyridínu, 4-acetylpyridínu, chinolínu, 2-metylchinolínu, 6-metylchinolínu, izochinolínu, anilínu, izomérnych toluidínov, 2-chlóranilínu, 4-chlóranilínu, 1-naftylamínu a 2-naftylamínu.

Z údajov o štruktúre dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu [1] vyplýva možnosť existencie meďnatých komplexov s heterogénnou koordinovanou sférou typu $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$, vzniknutých substitúciou koordinovaných molekúl vody v bis(salicyláto)diakvomeďnatom komplexe molekulami rôznych NL [2]. Za zlúčeninu takéhoto typu možno považovať bis(salicyláto)dipyridínmeďnatý komplex, izolovaný vo forme modro zafarbenej kryštalickej látky [3—5]. Existencia bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu, ako aj analogickej zlúčeniny s chinolínom sa dokázala aj v roztoku v priebehu spektrofotometrického štúdia systémov: meďnatý ión—salicylanový ión—pyridín (vo vode alebo v zriedenom etanole), resp. meďnatý ión—salicylanový ión—chinolín (v 50 % etanole) [5—8].

Možnosť vzniku ďalších zlúčenín uvedeného typu sa overila preparatívnym štúdiom reakcií bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s početnou skupinou NL typu pyridínu a anilínu.

Experimentálna časť

Chemikálie

Dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu sa pripravil podľa [9]. 3-Acetylpyridín a 4-acetylpyridín sa pripravili podľa [10, 11], 6-metylchinolín podľa [12]. Ostatné chemikálie boli čs. výroby, analyticky čisté, najčistejšie, čisté alebo bez označenia čistoty. Pred použitím do reakcií sa prečistili obvyklými laboratórnymi postupmi. Ich čistota sa kontrolovala stanovením b. v., resp. b. t.

Reakcie bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s NL v etanolových roztokoch

Reakcie sa uskutočnili pri laboratórnej teplote, s molárnym pomerom východiskových látok 1 : 4 a 1 : 6 v prospech NL. Použil sa vždy roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) v 40—50 ml 96 % etanolu a roztok $4,88 \cdot 10^{-2}$ M,

resp. $7,32 \cdot 10^{-2}$ M príslušného NL v 20 ml 96% etanolu (v prípade NL menej rozpustných v etanole sa použili primerane väčšie množstvá rozpúšťadla). Z reagujúcich sústav, vytvorených premiešaním roztokov počiatočných látok, vylučovali sa okamžite alebo po niekoľkých minútach kryštalické produkty, ktoré sa po izolovaní a dôkladnom premytí ochladeným etanolom sušili voľne pri laboratórnej teplote a dosušovali v sušiarňi pri 60 °C. Výťažky izolovaných produktov predstavovali 62–90 % teórie.

Okrem uvedeného postupu sa syntézy opisovaných komplexov uskutočnili aj za prí-

Tabuľka 1
Izolované komplexy typu $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$

NL	Sfarbenie komplexu	M	% Cu		% N	
			vypočítané	zistené	vypočítané	zistené
α -pikolín	fialové	524,031	12,12	12,06	5,35	5,26
β -pikolín	modrofialové	524,031	12,12	12,30	5,35	5,13
γ -pikolín	modré	524,031	12,12	11,96	5,35	5,46
2,6-lutidín *	svetlofialové	552,085	11,51	11,74	5,07	4,90
3-acetylpyridín	svetlomodré	580,052	10,95	10,82	4,83	5,01
4-acetylpyridín	modré	580,052	10,95	10,69	4,83	5,08
chinolín	ružovofialové	596,098	10,66	10,60	4,70	4,89
2-metylchinolín	šedofialové	624,152	10,18	10,30	4,49	4,72
6-metylchinolín	modrofialové	624,152	10,18	10,01	4,49	4,63
izochinolín	svetlomodré	596,098	10,66	10,79	4,70	4,48
anilín *	tmavozelené	524,031	12,12	12,18	5,35	5,63
<i>o</i> -toluidín	tmavozelené	552,085	11,51	11,52	5,07	4,83
<i>m</i> -toluidín	tmavozelené	552,085	11,51	11,66	5,07	5,21
<i>p</i> -toluidín	tmavozelené	552,085	11,51	11,36	5,07	4,89
2-chlóranilín	zelené	592,921	10,72	10,81	4,72	4,72
4-chlóranilín	tmavozelené	592,921	10,72	10,67	4,72	4,77
1-naftylamín	tmavošedé	624,152	10,18	10,40	4,49	4,28
2-naftylamín	zelenohnedé	624,152	10,18	10,01	4,49	4,45

* Pripravili sa len v sústavách s prísadou kyseliny salicylovej.

tomnosti kyseliny salicylovej v reagujúcich sústavách. V týchto prípadoch sa používali roztoky 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) a 1,7 g kyseliny salicylovej ($1,22 \cdot 10^{-2}$ M) v 40–50 ml 96 % etanolu, resp. $4,88 \cdot 10^{-2}$ M príslušného NL v 20 ml (alebo v primerane väčšom množstve) 96 % etanolu. Výťažky predstavovali v týchto prípadoch 68–95 % teórie.

Zloženie izolovaných produktov sa určilo na základe stanovenia obsahu medi a dusíka. Obsah medi sa stanovil vázkove cez bis(oxináto)mednatý chelát [13], obsah dusíka metódou podľa Dumasa. Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Výsledky a diskusia

Vypracovala sa jednoduchá metóda prípravy komplexných zlúčenín typu $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$, založená na interakcii bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu s rôznymi NL typu pyridínu a anilínu v etanolových roztokoch. Vznik mednatých komplexov uvedeného typu možno vysvetliť substitúciou molekúl vody v bis(salicyláto)diakvomednatom komplexe molekulami príslušného NL. Z preparatívneho hľadiska spočíva výhoda metódy vo využití podstatne menšej rozpustnosti zlúčenín typu $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$ v etanole, ako je rozpustnosť východiskového dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu v tomto rozpúšťadle. V dôsledku toho sa vylučujú z vytvorených reagujúcich sústav opisované zlúčeniny spontánne, vo forme definovaných kryštalických produktov.

Okrem opísanej metódy sa reakcie uskutočnili aj pôsobením príslušných NL na roztoky bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu a kyseliny salicylovej (s molárnym pomerom 1 : 1) v etanole. V prípade samotného dihydrátu (bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu sa totiž izolovala druhá (zelená) modifikácia tejto zlúčeniny kryštalizáciou z ochladených etanolových roztokov, ktoré obsahovali aj voľnú kyselinu salicylovú [14]. Zloženie izolovaných produktov bolo v každom prípade identické so zlúčeninami získanými z reagujúcich sústav, ktoré neobsahovali kyselinu salicylovú. V niektorých prípadoch sa však produkty rovnakého zloženia, získané uvedenými dvomi postupmi, líšili farebným odtieňom, čo nasvedčuje možnosti existencie rozdielnych modifikácií aj pri zlúčeninách typu $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$. Táto otázka však bude predmetom osobitného štúdia.

Ďakujem PhMr. Ladislavovi Szücsovi, CSc., za poskytnutie 3-acetylpyridínu a 4-acetylpyridínu a PhMr. Rudolfovi Medveckému, CSc., za poskytnutie 6-metylchinolínu.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ АДДЕНДАМИ (II)
РЕАКЦИИ БИС(САЛИЦИЛАТО)ДИАКВОМЕДНОГО КОМПЛЕКСА
С НЕКОТОРЫМИ АЗОСОДЕРЖАЮЩИМИ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ
СОЕДИНЕНИЯМИ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

Ю. Кречмар-Шмогрович

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

Действием однофункциональных азотосодержащих аддендов на бис(салицилато)диаквомедный комплекс в растворах этилового спирта был получен ряд соединений типа $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$ где NL обозначает изомерные пиколины, 2,6-диметилпиридин, 3-ацетилпиридин, 4-ацетилпиридин, хинолин, 2-метилхинолин, 6-метилхинолин, изохинолин, анилин, изомерные толуидины, 2-хлоранилин, 4-хлоранилин, 1-нафтиламин и 2-нафтиламин. Получение соединений приведенного типа можно объяснить замещением молекул воды в бис(салицилато)диаквомедном комплексе молекулами соответствующего NL.

Preložila T. Dillingeroová

KUPFER(II)-KOMPLEXVERBINDUNGEN MIT ORGANISCHEN
LIGANDEN (III)
REAKTIONEN DES BIS(SALICYLATO)DIAQUOKUPFER (II)-KOMPLEXES
MIT EINIGEN STICKSTOFFHALTIGEN HETEROCYCLISCHEN
VERBINDUNGEN UND AROMATISCHEN AMINEN

J. Krátsmár-Šmogrovič

Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Durch Einwirkung der einfunktionellen stickstoffhaltigen Liganden auf den Bis(salicylato)diaquokupfer(II)-Komplex in Äthanollösung wurde eine Reihe von Verbindungen des Typs $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCO}_2)_2(\text{NL})_2]$ hergestellt, wobei NL isomere Picoline, 2,6-Dimethylpiperidin, 3-Acetylpyridin, 4-Acetylpyridin, Chinolin, 2-Methylchinolin, 6-Methylchinolin, Isochinolin, Anilin, isomere Toluidine, 2-Chloranilin, 4-Chloranilin, 1-Naphtylamin und 2-Naphtylamin bedeutet. Die Bildung der Verbindungen vom angeführten Typ läßt sich durch die Substitution der Wassermoleküle im Bis(salicylato)diaquokupfer(II)-Komplex durch entsprechende NL-Moleküle erklären.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Hanic F., Michalov J., *Acta Cryst.* **13**, 299 (1960).
2. Krátsmár-Šmogrovič J., *Farmácia* **29**, 24 (1960).
3. Ley H., Erler O., *Z. anorg. Chem.* **56**, 418 (1908).
4. Lapière Ch., *J. Pharm. Belg. [N. S.]* **3**, 17 (1948).
5. Babko A. K., Tananajko M. M., *Ž. obšč. chim.* **18**, 1607 (1948).

6. Babko A. K., Tananajko M. M., *Ž. obšč. chim.* **23**, 1459 (1953).
7. Babko A. K., Tananajko M. M., *Ukr. chim. ž.* **19**, 666 (1953).
8. Babko A. K., *Fiziko-chimičeskij analiz kompleksnych sojedinenij v rastvorach*, 311–313. Izdatel'stvo Akademii nauk Ukrajinsoj SSR, Kiev 1955.
9. Krätšmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. zvesti* **19**, 881 (1965).
10. Kollof H. G., Hunter H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 490 (1941).
11. Kloetzel M. C., Chubb F. L., *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4226 (1957).
12. Druce J. G. F., *Chem. News* **119**, 271 (1919).
13. Jílek A., Kofa J., *Vážková analyza a elektroanalyza II*, 128. Technicko-vědecké vydavatelství, Praha 1951.
14. Inoue M., Kishita M., Kubo M., *Acta Cryst.* **16**, 699 (1953).

Do redakcie došlo 15. 12. 1965

Adresa autora :

Doc. dr. PhMr. Juraj Krätšmár-Šmogrovič, CSc., Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, Kalinčiakova 8.