

Komplexné zlúčeniny meďnaté s organickými ligandmi (V) Štúdium tvorby etyléndiamínmednatých komplexov za prítomnosti salicylanových iónov

J. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ, V. JOKL, M. MELNÍK

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

*Katedra analytickej chémie Farmaceutickej fakulty
Univerzity Komenského, Bratislava*

V práci sa referuje o štúdiu reakcií etyléndiamínu s Cu(II) za prítomnosti kyselinových zvyškov kyseliny salicylovej. Reakcie sa sledovali preparatívne, elektroforézou na papieri a spektrofotometricky.

Vznik heterogénnej vnútornej koordinačnej sféry, vymedzenej pre atóm Cu(II) obvyklým (chemickým) koordinačným číslom 4, je v prípade etyléndiamínmednatých komplexov evidentný pri zlúčeninách s pomerom zložiek $[Cu^{II}] : [en] = 1 : 1$. Napríklad v dichloro-etyléndiamínmednatom komplexe sa dokázala spoluúčasť aniónového liganda na vytváraní takejto vnútornej sféry priamou štruktúrnou analýzou [1]. V bis(etyléndiamín)mednatých komplexoch možno uvažovať o prítomnosti aniónových ligandov vo vnútornej sfére, ak sa vezme do úvahy (pre atóm Cu(II)) kryštalografické koordinačné číslo 6. Údaje o štruktúre rodanidu bis(etyléndiamín)mednatého [2] a dusičnanu bis(etyléndiamín)mednatého [3] potvrdili prítomnosť skupín SCN^- , resp. NO_3^- vo vnútornej sfére komplexu, a to na dlhej koordináte tetragonálnej bipyramídy. Naproti tomu pri tris(etyléndiamín)mednatom ióne vytvára takmer pravidelná oktaedrická koordinácia šiestich atómov dusíka okolo atómu Cu(II) homogénnu vnútornú sféru [4—6].

Kyselinové zvyšky organických kyselín ako komplexotvorné aniónové ligandy poskytujú výhodnú možnosť pre štúdium vzniku etyléndiamínmednatých komplexov s heterogénnou vnútornou vrstvou najmä pri zlúčeninách s pomerom zložiek $[Cu^{II}] : [en] = 1 : 1$. Napriek tomu o komplexoch takéhoto typu je v literatúre k dispozícii podstatne menej údajov než o zlúčeninách s typicky anorganickými aniónmi.

Problematike etyléndiamínmednatých komplexov so salicylanovými iónmi ako aniónovými skupinami sa dosiaľ venovala len malá pozornosť. V práci [7] je opísaná príprava bis(salicyláto)mednatanu bis(etyléndiamín)mednatého. V našej práci sme študovali vznik etyléndiamínmednatých a bis(etyléndiamín)mednatých komplexov za prítomnosti salicylanových iónov. Zloženie vznikajúcich zlúčenín sme určili na základe preparatívnych štúdií a možnosť súčasnej interakcie etyléndiamínu a salicylanových iónov s Cu(II) v roztoku sme sledovali elektroforézou na papieri a spektrofotometricky.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu sa pripravil podľa [8], bis(salicyláto)dipyridínmeďnatý komplex podľa [9]. Etyléndiamín (bez označenia čistoty) sa prečistil dvojnásobnou destiláciou. Jeho koncentrácia, stanovená acidimetricky, bola 67 %. Všetky ostatné chemikálie boli analyticky čisté.

Absorpčné spektrá sa získali pomocou spektrofotometra SF 5. Pri štúdiu komplexov elektroforézou na papieri sa používali experimentálne podmienky, pracovný postup a zariadenie opísané v [10]. pH študovaných systémov sa meralo výchylkovým elektrónkovým pH-metrom Seibold GV 52.

Preparatívne štúdium reakcií bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s etyléndiamínom v roztokoch

1. Reagujúce sústavy s etyléndiamínom v nadbytku

Reagujúce sústavy sa pripravili vo vodnom, ako aj etanolovom roztoku pri mierne zvýšenej teplote. Východiskové látky sa použili v molárnom pomere 1 : 2,5 (v prospech etyléndiamínu).

a) Reagujúca sústava vo vodnom roztoku sa pripravila pôsobením 16,4 g 67 % etyléndiamínu ($1,83 \cdot 10^{-1}$ mólu) na suspenziu 30 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($7,32 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 40 ml vody pri ca 60 °C. Konečný produkt sa získal sponťannou kryštalizáciou z ochladenej sústavy (na ca 0 °C) vo forme tmavofialovo sfarbených kryštálikov, ktoré sa po izolovaní premyli niekoľkými ml ľadovej vody a pri laboratórnej teplote a zníženom tlaku (20–30 torr) sa usušili v exsikatore nad kyslíčnikom fosforečným. Získaný produkt (22 g) sa prekryštalizoval z horúcej vody (40 ml), pričom sa izolovalo 10,5 g čistej látky usušenej voľne pri laboratórnej teplote. Spracovaním kryštalizačných roztokov sa získal ďalší podiel konečného produktu (9,6 g).

b) Reagujúca sústava v etanole sa pripravila pôsobením 2,7 g 67 % etyléndiamínu ($3,05 \cdot 10^{-2}$ mólu) na roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 25 ml 90 % etanolu pri ca 60 °C. Po ochladení sústavy na ca 0 °C kryštalizoval spontánne tmavofialovo sfarbený produkt, ktorý sa po izolovaní premyl niekoľkými ml ochladeného etanolu a pri laboratórnej teplote sa usušil najprv voľne, potom v exsikatore nad koncentrovanou kyselinou sírovou do ustálenia váhy. Výťažok bol 2,9 g.

Pri uchovávaní návažkov z oboidvoch izolovaných produktov v sušiacej pištoli nad kyslíčnikom fosforečným pri 100 °C a zníženom tlaku (20–30 torr) sa zaznamenali úbytky na váhe, ktoré možno pripísať úniku viazanej vody. Proces dehydratácie nie je spojený s výraznejšou farebnou zmenou látky a je reverzibilný. Uchovávaním návažkov bezvodej zlúčeniny vo vlhkej atmosfére (po následnom vysušení pohltenej vlhkosti v exsikatore nad koncentrovanou kyselinou sírovou) sa zaznamenali prírastky na váhe, ktoré svedčia o regenerácii pôvodného monohydrátu.

Analýza

Zloženie izolovaných produktov sa určilo na základe stanovenia obsahu medi, dusíka a viazanej vody; pri vzorkách bezvodej zlúčeniny stanovením medi a dusíka. Obsah medi sa stanovil chelátometricky po spálení návažkov a prevedení popola na dusičnan meďna-

tý. Obsah dusíka sa stanovil metódou podľa Dumasa. Obsah viazanej vody sa vypočítal zo zaznamenaných váhových zmien návažkov, spojených s dehydratáciou izolovaného hydrátu.

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 475,99$)

vypočítané: 13,35 % Cu, 11,77 % N, 3,78 % H_2O ;
zistené: a) 13,26 % Cu, 11,83 % N, 3,84 % H_2O ,
b) 13,19 % Cu, 11,69 % N, 3,82 % H_2O .

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2$ ($M = 457,97$)

vypočítané: 13,87 % Cu, 12,23 % N;
zistené: a) 13,92 % Cu, 12,20 % N,
b) 13,71 % Cu, 12,13 % N.

2. Reagujúce sústavy s ekvimolárnym pomerom východiskových látok

Reagujúce sústavy sa pripravili pri laboratórnej alebo mierne zvýšenej teplote premiešaním etanolových roztokov východiskových látok, použitých v ekvimolárnom pomere. Bis(salicyláto)diakvomednatý komplex reagoval v jednom prípade (c) s ekvimolárnym množstvom etyléndiamínu, v druhom prípade (d) s ekvimolárnym množstvom salicylanu bis(etyléndiamín)mednatého. V oboch prípadoch sa sústavy pripravili s prísadou kyseliny salicylovej v ekvimolárnom pomere k Cu(II). Modrofialové kryštalické produkty vylúčené z ochladených sústav (na ca 0 °C) sa po izolovaní premyli ochladeným etanolom a éterom a voľne sa usušili pri laboratórnej teplote.

Použili sa:

c) roztok 5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) a 1,7 g kyseliny salicylovej ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 40 ml 96 % etanolu a roztok 1,1 g 67 % etyléndiamínu ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 10 ml etanolu (výťažok 2,3 g);

d) roztok 3,5 g dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu ($8,54 \cdot 10^{-3}$ mólu) a 1,2 g kyseliny salicylovej ($8,54 \cdot 10^{-3}$ mólu) v 20 ml 96 % etanolu a roztok 4,1 g monohydrátu salicylanu bis(etyléndiamín)mednatého ($8,54 \cdot 10^{-3}$ mólu) a 1,2 g kyseliny salicylovej ($8,54 \cdot 10^{-3}$ mólu) v 25 ml etanolu, zahriateho na ca 60 °C (výťažok 4,2 g).

Analýza

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

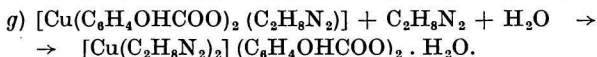
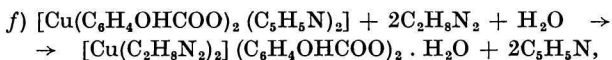
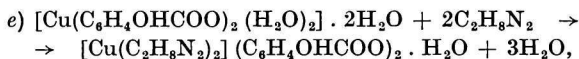
Pre $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)$ ($M = 397,87$)

vypočítané: 15,97 % Cu, 7,04 % N;
zistené: c) 15,92 % Cu, 7,23 % N,
d) 15,90 % Cu, 7,02 % N.

Heterogénne reakcie dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu, bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu a bis(salicyláto)etyléndiamínmednatého komplexu s parami etyléndiamínu

Reakcie sa uskutočnili pri laboratórnej teplote uchovávaním návažkov východiskových látok v uzatvorenom exsíkátore nad voľne sa vyparujúcim 67 % etyléndiamínom počas

24–32 hodín. V každom prípade vznikol tmavoľalovo sfarbený konečný produkt, ktorý sa najprv sušil pri laboratórnej teplote v exsikatore nad kyslíčnikom fosforečným pri zníženom tlaku (20–30 torr), potom sa uchovával vo vlhkej atmosfére a nakoniec sa dosušil v exsikatore nad kyslíčnikom fosforečným pri normálnom tlaku. Zaznamenané váhové zmeny sa porovnávali s vypočítanými hodnotami pre predpokladané reakcie podľa rovníc:



Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Tabuľka 1

Vypočítané a zaznamenané váhové zmeny návažkov:
 e) dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu;
 f) bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu;
 g) bis(salicyláto)etyléndiamínmeďnatého komplexu
 po heterogénnych reakciách s parami etyléndiamínu

| Návažky východiskových látok (g) | | Váha konečných produktov (g) | | Rozdiel (g) |
|----------------------------------|--------|------------------------------|---------|-------------|
| | | vypočítaná | zistená | |
| e) | 1,7635 | 2,0482 | 2,0456 | —0,0026 |
| | 1,2131 | 1,4089 | 1,4059 | —0,0030 |
| f) | 1,1162 | 1,0712 | 1,0709 | —0,0003 |
| | 1,1260 | 1,0806 | 1,0810 | +0,0004 |
| g) | 0,7896 | 0,9446 | 0,9450 | +0,0004 |
| | 0,7100 | 0,8494 | 0,8496 | +0,0002 |

Analýza

Zloženie získaných produktov sa kontrolovalo aj na základe stanovenia obsahu meďi a dusíka už opísanými postupmi.

Pre $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_2](\text{C}_6\text{H}_4\text{OHCOO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($M = 475,99$)

vypočítané: 13,35 % Cu, 11,77 % N;

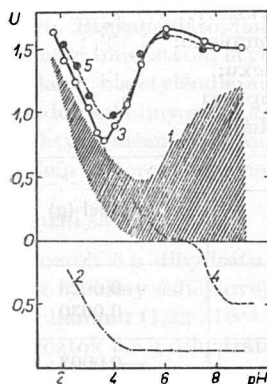
zistené: e) 13,43 % Cu, 11,75 % N,

f) 13,24 % Cu, 11,76 % N,

g) 13,42 % Cu, 11,70 % N.

Štúdium tvorby komplexov v sústave meďnaté ióny—salicylanové ióny—etyléndiamín elektroforézou na papieri

Základným elektrolytom, ktorý pri prvej sérii meraní neobsahoval ligandy (salicylanové ióny a etyléndiamín) v nadbytku, boli rozličné tlmivé systémy (trichlóroctanový, monochlóroctanový, mravčanový, octanový, resp. veronalový). V týchto prípadoch sa na papier nanášal 1–2 μl 10^{-2} M roztoku salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého paralelne so štandardmi elektroforetickej pohyblivosti. Základný elektrolyt pre ďalšie série meraní obsahoval aj salicylan sodný a etyléndiamín v $5 \cdot 10^{-2}$ M koncentrácii. Na papier sa opäť nanášal 1–2 μl 10^{-2} M roztoku salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého alebo dusičnanu meďnatého. Výsledky boli v oboch prípadoch súhlasné. Kyslé roztoky ($\text{pH} < 4$) obsahovali 15 % *n*-propanolu. Detekcia meďnatých iónov sa uskutočnila pomocou dietylditiokarbamátu sodného. Kyselina salicylová sa zisťovala postrekom so zriedeným roztokom chloridu železitého. Krivky elektrolytickej pohyblivosti sú znázornené na obr. 1.



Obr. 1. Krivky elektroforetickej pohyblivosti.

U — relatívna elektroforetická pohyblivosť pri 20 °C.

1. šrafovaná oblasť: zóna meďi po elektroforéze roztoku salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého v základnom elektrolyte, ktorý neobsahoval etyléndiamín a salicylanové ióny; 2. zóna salicylanových iónov v tých istých podmienkach; 3. krivka pohyblivosti meďnatého komplexu v základnom elektrolyte obsahujúcom etyléndiamín a salicylanové ióny v $5 \cdot 10^{-2}$ M koncentrácii; 4. krivka pohyblivosti salicylátomeďnatých komplexov podľa [7]; 5. krivka pohyblivosti meďnatých iónov v prostredí $5 \cdot 10^{-2}$ M etyléndiamínu.

Absorpčné spektrá sústav meďnaté ióny—salicylanové ióny—etyléndiamín (vo vodných roztokoch) v rozličných oblastiach pH

Ako štandardné roztoky na prípravu meraných sústav sa použili 0,2 M roztoky dusičnanu meďnatého, etyléndiamínu, resp. salicylanu sodného. pH sa v sústavách upravovalo pomocou veronalového tlmivého roztoku, pričom presné hodnoty sa nastavovali 0,1 M roztokom kyseliny chlorovodíkovej, resp. hydroxidu sodného. Absorpčné spektrá sa merali pri laboratórnej teplote v rozpätí vlnových dĺžok 400–760 nm. Hrúbka kyvety bola 1,000 cm.

1. Sústavy s etyléndiamínom v nadbytku v zásaditej oblasti pH

Prípravené sústavy obsahovali v tomto prípade vždy meďnaté ióny a etyléndiamín v molárnom pomere 1 : 5. Merali sa tri série roztokov, a to pri pH 7,75 ($\pm 0,05$), 9,85 ($\pm 0,05$) a 10,70 ($\pm 0,05$). Každá séria obsahovala sústavu bez salicylanových iónov, ako aj sústavy s pomerom $[\text{Cu}^{2+}] : [\text{sal}^-] = 1 : 2$ a $1 : 4$. Koncentrácia zložiek v sústavách každej série bola:

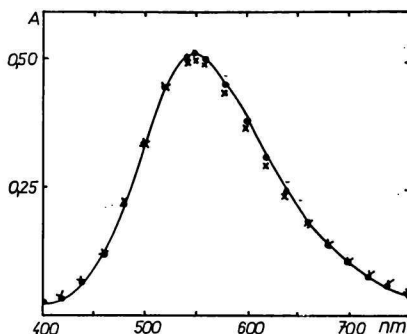
- a) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 b) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{sal}^- = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 c) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{sal}^- = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Absorpčné spektrá všetkých meraných sústav mali zhodný priebeh s maximom absorpcie pri 550 nm (obr. 2). Súhlasný priebeh absorpčného spektra vykazoval aj $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ vodný roztok salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého pri pH 7,75 (bez upravovania).

Obr. 2. Absorpčné spektrá roztokov v zásaditej oblasti pH. Hodnoty absorbancie: \times — pre $8 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ roztok salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého a sústavy s koncentráciou zložiek:

- a) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 b) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$,
 $\text{sal}^- = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$; c) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $\text{en} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $\text{sal}^- = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 pri pH 7,75.

● — pre sústavy a, b, c pri pH 9,85 a 10,70.



2. Sústavy s ekvimolárnym pomerom meďnatých iónov a etyléndiamínu v kyslej oblasti pH

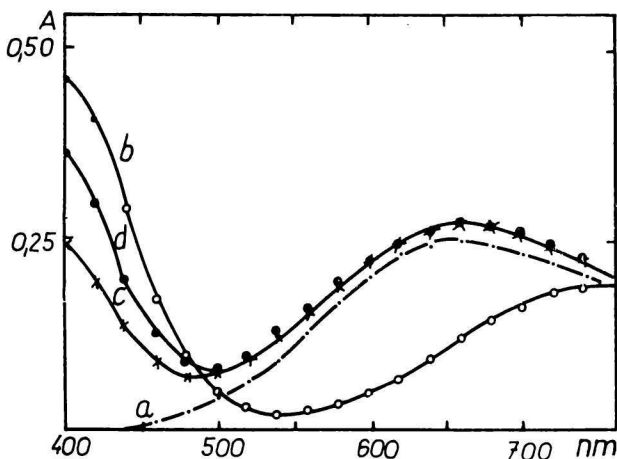
Merali sa dve série roztokov, pri pH 5,15 ($\pm 0,05$), resp. 6,00 ($\pm 0,05$). V každej sérii sa meral aj roztok, ktorý neobsahoval etyléndiamín, s molárnym pomerom meďnatých a salicylanových iónov 1 : 2. Koncentrácia zložiek v sústavách oboch sérií bola:

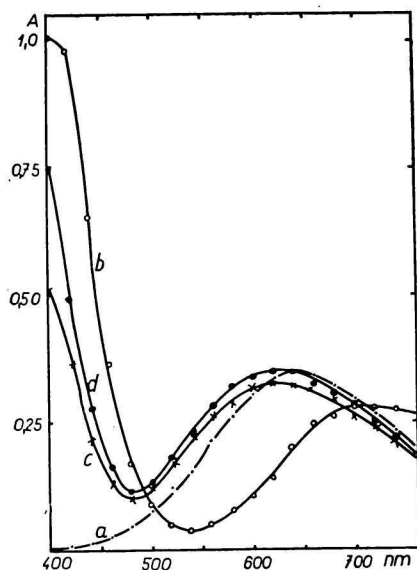
- a) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
 b) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{sal}^- = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 c) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{sal}^- = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 d) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{sal}^- = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.

Absorpčné spektrá sú znázornené na obr. 3 (pH 5,15) a na obr. 4 (pH 6,0).

Obr. 3. Absorpčné spektrá sústav s ekvimolárnym pomerom Cu^{II} : en pri pH 5,15. Koncentrácia zložiek v sústavách:

- a) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$;
 b) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{sal}^- = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 c) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $\text{sal}^- = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$;
 d) $\text{Cu}^{\text{II}} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $\text{en} = 8,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$,
 $\text{sal}^- = 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$.



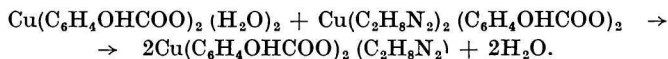
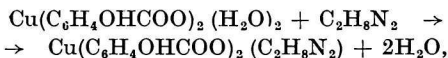


Obr. 4. Absorpčné spektrá sústav s ekvimolárnym pomerom Cu^{II} : en pri pH 6,0.

Zloženie sústav a ich označenie (a, b, c, d) je identické ako na obr. 3.

Výsledky a diskusia

Preparatívne štúdium reakcií bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s etyléndiamínom sa uskutočnilo v reagujúcich sústavách s molárnym pomerom zložiek 1 : 2,5 a 1 : 1. V prvom prípade viedli reakcie k izolovaniu monohydrátu salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého vo vodných, ako aj v etanolových roztokoch. Zlúčenina rovnakého zloženia vzniká i v priebehu heterogénnych reakcií dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu, resp. bis(salicyláto)dipyridínmeďnatého komplexu (ako kryštalických látok) s parami etyléndiamínu. Monohydrát salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého sa mení pri uchovávaní nad kyslíčnikom fosforečným (pri zvýšenej teplote a zníženom tlaku) na bezvodú zlúčeninu. Proces dehydratácie je reverzibilný, pri uchovávaní bezvodovej zlúčeniny vo vlhkej atmosfére sa regeneruje pôvodný monohydrát. Zo sústav s molárnym pomerom reagujúcich zložiek 1 : 1 (v 96 % etanole) sa vylučuje bis(salicyláto)etyléndiamínmeďnatý komplex. Východiskový bis(salicyláto)diakvomeďnatý komplex môže v týchto prípadoch reagovať s ekvimolárnym množstvom etyléndiamínu alebo salicylanu bis(etyléndiamín)meďnatého:



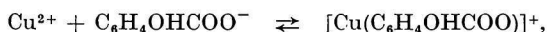
Ukázalo sa výhodným vytvárať reagujúce sústavy s prísadou kyseliny

salicylovej. Bis(salicyláto)etyléndiamínmednatý komplex poskytuje pri heterogénnej reakcii s parami etyléndiamínu (67 %) monohydrát salicylanu bis(etyléndiamín)mednatého.

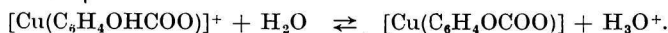
Tvorba etyléndiamínmednatých komplexov za prítomnosti salicylanových iónov v roztoku sa študovala elektroforézou na papieri a spektrofotometricky.

V priebehu elektroforetického štúdia sa ukázalo potrebné vytvárať sústavy s nadbytkom ligandov (salicylanových iónov a etyléndiamínu). Ak sa totiž na papier nanášal roztok salicylanu bis(etyléndiamín)mednatého a základný elektrolyt neobsahoval ligandy v nadbytku, získala sa ohraničená škvrna medzi iba v najkyslejších roztokoch. Pri $\text{pH} > 2$ sa tvorili pretiahnuté zóny, ktoré svedčia o prítomnosti nejednotných zmesí (obr. 1, šrafovaná oblasť). Všetka meď sa pritom nachádza v katodickej časti elektroforeogramu, zatiaľ čo salicylanové ióny putujú anodicky (obr. 1, krivka 2). Nasvedčuje to postupnému rozkladu komplexu v závislosti od pH prostredia, pričom sa popri kationových zložkách pravdepodobne vytvárajú aj elektroneutrálne, resp. nerozpustné zložky.

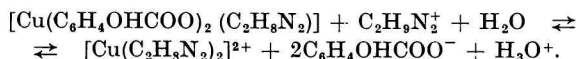
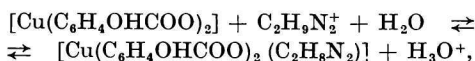
Obdobný rozklad komplexu sa naproti tomu v priebehu elektroforézy nepozoroval, ak základný elektrolyt obsahoval obidve komplexotvorné zložky (salicylanové ióny a etyléndiamín) v nadbytku. V týchto prípadoch bolo možné nerušene sledovať rovnovážne stavy komplexov v závislosti od pH prostredia. Výsledky boli rovnaké bez ohľadu na to, či sa na papier nanášal roztok salicylanu bis(etyléndiamín)mednatého alebo mednaté ióny (vo forme roztoku dusičnanu mednatého). Priebeh krivky elektroforetickej pohyblivosti je v kyslej oblasti (približne do pH 4) identický s priebehom pre sústavu mednaté ióny—salicylanové ióny—voda (obr. 1, krivka 3 a 4). Pokles katodickej pohyblivosti medzi podľa všetkého zodpovedá procesu, v ktorom sa etyléndiamín nezúčastňuje na tvorbe komplexu:



a simultánne:



V ďalšom však nastáva strmý rast katodickej pohyblivosti až k maximu pri $\text{pH} \approx 6$. Táto časť krivky vystihuje dej, v priebehu ktorého etyléndiamín preniká do vnútornej koordinačnej sféry Cu(II) a vytláča salicylanové ióny, čo možno v zjednodušenej forme vystihnúť schémami:



Viac-menej ustálená hodnota katodickej pohyblivosti medi pri $\text{pH} \approx 6$ a vyššom zodpovedá pohyblivosti bis(etyléndiamín)mednatého iónu, ktorá v tejto oblasti už nie je ovplyvnená prítomnosťou salicylanových iónov (obr. 1, krivka 3 a 5).

Monohydrát salicylanu bis(etyléndiamín)mednatého sa rozpúšťa vo vode na fialovo sfarbený roztok s mierne zásaditou reakciou ($\text{pH} 7,75$). Absorpčné spektrum jeho roztoku, charakterizované maximom absorpcie pri 550 nm, je v súlade s údajmi o absorpcii bis(etyléndiamín)mednatého iónu v roztoku (v zásaditej oblasti pH) [11]. Túto zhodu potvrdil aj identický priebeh absorpčných spektier pre sústavy mednaté ióny—etyléndiamín, resp. mednaté ióny—etyléndiamín—salicylanové ióny v mierne zásaditej a zásaditej oblasti pH (obr. 2).

Vplyv salicylanových iónov na svetelnú absorpciu sústav s pomerom zložiek $[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{en}] = 1 : 1$ sa skúmal na základe výsledkov elektroforetického štúdia v kyslých roztokoch ($\text{pH} \approx 5$ a 6). Na porovnanie sa súčasne merali sústavy obsahujúce len mednaté a salicylanové ióny (bez etyléndiamínu) v molárnom pomere 1 : 2.

Priebehom absorpčných spektier sa sústavy obsahujúce všetky tri komplexotvorné zložky (mednaté ióny, salicylanové ióny, etyléndiamín) výrazne líšia od sústav pripravených bez salicylanových iónov najmä v oblasti kratších vlnových dĺžok (400—480 nm). Priebeh kriviek je tu obdobný ako pre sústavy obsahujúce len mednaté a salicylanové ióny, pravda, s podstatne nižšími hodnotami absorbancie (obr. 3 a 4, krivky *b*, *c*, *d*). Prítomnosť salicylanových iónov v sústavách pritom ovplyvňuje absorpciu (posun maxima absorpcie, ako aj zmeny v hodnotách absorbancie) i v tej oblasti spektra, kde je maximum absorpcie iónu $[\text{Cu}(\text{en})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ (obr. 3 a 4, krivky *a*, *c*, *d*). Možno teda pri uvedených podmienkach oprávnenne uvažovať o súčasnej interakcii etyléndiamínu a salicylanových iónov s $\text{Cu}(\text{II})$. Vzhľadom na zloženie salicyláto-mednatých komplexov v kyslých vodných roztokoch [8] nie je pritom vylúčená väzba salicylanových iónov na atóm $\text{Cu}(\text{II})$ vo forme jednofunkčného, ako aj dvojfunkčného liganda.

Výsledky preparatívneho elektroforetického a spektrofotometrického štúdia jednoznačne vedú k záveru, že pri reakciách bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu s miernym nadbytkom etyléndiamínu dochádza k vytlačaniu salicylanových iónov a molekúl vody z vnútornej sféry atómov $\text{Cu}(\text{II})$ (vymedzenej chemickým koordinačným číslom 4) a k vytvoreniu bis(etyléndiamín)mednatého katiónu. Obdobne možno vysvetliť aj reakcie bis(salicyláto)etyléndiamín-mednatého komplexu, resp. bis(salicyláto)dipyridínmednatého komplexu s etyléndiamínom, v priebehu ktorých vytláča etyléndiamín z vnútornej sféry atómov $\text{Cu}(\text{II})$ salicylanové ióny, resp. molekuly pyridínu. O tom, či sa salicylanové ióny v izolovanom monohydráte salicylanu bis(etyléndiamín)mednatého

zúчastňujú na vytváraní vnútornej sféry v zmysle kryštalografického koordinačného čísla 6, bude možné rozhodnúť len priamou štruktúrnou analýzou.

Oprávnenosť predpokladu heterogénnej vnútornej vrstvy v izolovanom bis(salicyláto)etyléndiamínmednatom komplexe v dostatočnej miere podporujú výsledky elektroforetického a spektrofotometrického štúdia (v roztokoch), v priebehu ktorých sa podarilo potvrdiť v kyslej oblasti pH súčasnú interakciu obidvoch ligandov s Cu(II).

Ďakujeme prom. farm. V. Hartelovej za stanovenia obsahu dusíka.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ
С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ (V)
ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ ЭТИЛЕНДИАМИНОКОМПЛЕКСОВ
ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ В ПРИСУТСТВИИ САЛИЦИЛОВЫХ ИОНОВ

Ю. Кречмар-Шмогрович, В. Йокл, М. Мелник

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

Кафедра аналитической химии Фармацевтического факультета Университета
им. Коменского, Братислава

При изучении реакций Cu(II) с этилендиамином в растворе в присутствии кислотных остатков салициловой кислоты в зависимости от молярного отношения взаимодействующих компонентов были выделены моногидрат салицилата бис(этилендиамин)двухвалентной меди и бис(салицилат)этилендиаминокомплекс двухвалентной меди. Моногидрат салицилата бис(этилендиамин)двухвалентной меди был также получен в ходе гетерогенных реакций дигидрата бис(салицилат)диаквокомплекса двухвалентной меди, бис(салицилат)дипиридиного комплекса двухвалентной меди или же бис(салицилат)-этилендиаминокомплекса двухвалентной меди с парами этилендиамина (67 % водного раствора).

Электрофоретическим и спектрофотометрическим изучением систем ионы двухвалентной меди—салицилатные ионы—этилендиамин (избыток) было подтверждено образование ионов бис(этилендиамин)двухвалентной меди в основной области pH, также, как и в случае водного раствора салицилата бис(этилендиамин)двухвалентной меди. Поэтому можно предполагать, что и в выделенном моногидрате салицилата бис(этилендиамин)двухвалентной меди салицилатные ионы не принимают участие в образовании внутренней сферы атомов Cu(II) (при координационном числе 4). Наоборот, в системах с эквимолярным отношением Cu(II) и этилендиамина (в кислотной области pH) присутствие салицилатных ионов сильно влияет на электрофоретическую подвижность Cu(II) и светопоглощение в видимой области спектра. Это свидетельствует о взаимодействии обоих лигандов с Cu(II) в данных условиях и о гетерогенности внутреннего слоя в выделенном бис(салицилат)этилендиаминокомплексе двухвалентной меди.

Preložila T. Dillingerovx

COPPER(II) COMPLEXES WITH ORGANIC LIGANDS (V)
 A STUDY OF FORMATION OF ETHYLENEDIAMINECOPPER(II)
 COMPLEXES IN THE PRESENCE OF SALICYLATE IONS

J. Krätšmár-Šmogrovič, V. Jokl, M. Melník

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

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy,
 Komenský University, Bratislava

From the preparative point of view, study of Cu(II) reactions with ethylenediamine in solutions in the presence of acid residues of calicylic acid resulted in the isolation of bis(ethylenediamine)copper(II)salicylate monohydrate and bis(salicylato)ethylenediaminecopper(II) complex, depending on the molecular ratio of the reactants. The former was also obtained by the heterogeneous reaction course of diaquobis(salicylato)copper(II) complex dihydrate, bis(salicylato)dipyridinecopper(II) complex and bis(salicylato)ethylenediaminecopper(II) complex, respectively, with ethylene diamine vapours (from 67% aqueous solution).

Systems: copper(II) ions—salicylate ions—ethylenediamine (in excess) were investigated by electrophoresis and spectrophotometrically, and in the alkaline pH range, likewise in the aqueous solution of bis(ethylenediamine)copper(II) salicylate a bis(ethylenediamine)copper(II) ion was identified. It is to be assumed that even in the isolated bis(ethylenediamine)copper(II)salicylate monohydrate the salicylate ions do not participate in the process of formation of the inner sphere of Cu(II) atoms (limited by the usual coordination number 4). On the other hand, in systems with equimolecular ratio of Cu(II) and ethylenediamine (in the acidic pH range) the electrophoretic mobility of Cu(II) ions and its light absorption in the visible part of spectrum are substantially influenced in the presence of salicylate ions. Under the above mentioned reaction conditions it shows an interaction of both ligands with Cu(II) at the same time and it also supports the concept of heterogeneous inner shell in the isolated bis(salicylato)ethylenediaminecopper(II) complex.

Preložil Z. Votický

LITERATÚRA

- Giuseppetti G., Mazzi F., *Rend. soc. mineralog. ital.* **11**, 202 (1955).
- Brown B. W., Lingafelter E. C., *Acta Cryst.* **17**, 254 (1964).
- Komiyama Y., Lingafelter E. C., *Acta Cryst.* **17**, 1145 (1964).
- Gordon G., Birdwhistell R. K., *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3567 (1959).
- Cola M., Giuseppetti G., Mazzi F., *Atti Accad. Sci. Torino, Classe Sci. Fis., Mat. Nat.* **96**, 381 (1962).
- Piper T. S., Karipides A. G., *Inorg. Chem.* **4**, 923 (1965).
- Spacu G., Kuraš M., *J. prakt. Chem.* **139**, 322 (1934).
- Krätšmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. zvesti* **19**, 881 (1965).
- Garaj J., Krätšmár-Šmogrovič J., *Chem. zvesti* **20**, 763 (1966).
- Jokl V., Majer J., Mazáčová M., *Chem. zvesti* **18**, 584 (1964).
- Stankoviansky S., Rusina R., Faithová E., *Acta Facult. rer. natur. Univ. Comenianae*, Tom IV, fasc. 11—12, 655 (1960).

Do redakcie došlo 3. 10. 1966