

2. ábra

Az acetilén oldékonysága vinil-kloridban a parciális nyomás függvényében 51 C°-on

Az abszorpciós koefficiens a hőmérséklet emelésével csökken, azaz az acetilén oldódása vinil-kloridban nem mutat anomáliát.

Az acetiléngáz vinil-kloridban két nagyságrenddel jobban oldódik, mint a szén-dioxid vízben, így jól oldódónak mondhatjuk.

Összefoglalás

Gázkromatográfiával kombinált elemzéssel, sztatikus egyensúlyi állapotban mértük az acetiléngáz oldékonyságát folyékony vinil-kloridban. Meghatároztuk az oldékonysági koefficiens, melyet a hőfoktól függően $5-35 \cdot 10^{-3}$ értékűnek találtunk.

Die Löslichkeit von Acetylen im flüssigen Vinylchlorid. S. A. Kiss

Die Löslichkeit von Acetylen im flüssigen Vinylchlorid wurde mittels einer mit Gaschromatographie kombinierten Methode in statischem Gleichgewichtszustand gemessen. Bei den Messungen wurde der Löslichkeitskoeffizient bestimmt, der in Abhängigkeit von der Temperatur $5-35 \cdot 10^{-3}$ Molenbruch/kp cm⁻² betrug.

Kazincbarcika, Borsodi Vegyi Kombinát.
Érkezett: 1964. IX. 4.

Szerves reagensek analitikai alkalmazásának néhány elméleti és gyakorlati kérdéséről, VI.

Hidrogénhíd- és donor π -kötés vizsgálata az átmenetifém-szalicilaldoxim-komplexekben

BURGER KÁLMÁN, RUFF FERENC, RUFF IMRE ÉS EGYED ILDIKÓ

Az átmenetifémek dioxim- és szalicilaldoxim-kelátjainak stabilitási viszonyai arra utaltak, hogy a ligandumtér-stabilizációs hatás mellett e komplexekben erős hidrogénhidak és fém \rightarrow ligandum irányú elektronátadással járó donor π -kötés stabilizáló hatásával is kell számolni^{1, 3}. Az átmenetifém-dioxim-komplexek infravörös spektruma mind a hidrogénhidak, mind a donor π -kötés létezését igazolta².

Az elektronszívó (klór- és nitro-) és elektronszívó (metil-) csoportok hatását a komplexek stabilitására és különösen a donor π -kötésre az átmenetifém-szalicilaldoxim-komplexeken vizsgáltuk³. A stabilitási adatokból kitűnt, hogy az elektronsűrűség változása a donoratomon (az oximcsoport nitrogénjén) ellenkező hatást gyakorol a koordinatív σ -kötés és a fém \rightarrow ligandum donor π -kötés képződésére és stabilitására.

A komplexet stabilizáló, molekulán belüli hidrogénhidak létezésére a lépcsőzetes stabilitási állandók aránya utal. Az 1 : 2 fém : ligandum összetételű komplexet stabilizáló hidrogénhidak esetén a lépcsőzetes stabilitási állandók aránya a statisztikus esettől⁴ eltér, sőt $K_1 : K_2 \leq 1$. Bár ez az

arány a hidrogénhíd jelenlétét a komplexben biztosan jelzi, a stabilitási állandók meghatározásának kísérleti hibája lehetetlenné teszi, hogy ezen adatokat a hidrogénhidak különböző erősségének összehasonlítására használjuk fel. A különböző fémeknek és a ligandumok elektronszívó és elektronszívó szubsztituenseinek a hidrogénhidak stabilitására gyakorolt hatásának vizsgálatára a komplexek infravörös és ultrabolya spektruma látszott alkalmasnak. Várható volt, hogy e módszerek a komplexekben uralkodó kötési viszonyokra is értékes felvilágosítást nyújtanak.

Jelen munkánkban a szalicilaldoxim, 5-metil-szalicilaldoxim, 5-klór-szalicilaldoxim, 5-nitro-szalicilaldoxim és mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)-, nikkel(II)-, réz(II)- és cink(II)komplexeik infravörös és ultrabolya spektrofotometriás vizsgálatainak eredményeiről számolunk be.

Kísérleti rész

Műszerek :

Zeiss I. R. 10 infravörös spektrofotométer, Unicam SP 700 regisztráló spektrofotométer, ORION KTS pH-mérő Metrohm-üvegelektóddal és telített kalomelektóddal.

Kémszerek :

Szalicilaldoxim (Reanal), 5-metil-szalicilaldoxim (Tieman és Schotten előírata⁵ szerint előállítva, olvadáspontja: 103–105 C°, irodalmi op.: 105 C°).

¹ K. Burger and I. Ruff: Talanta, 10. 329. 1963.

² K. Burger, I. Ruff and F. Ruff: J. Inorg. Nucl. Chem., 27. 179. 1965.

³ Burger K. és Egyed I.: Magy. Kém. Folyóirat, 71. 143. 1965.

⁴ J. Bjerrum: Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. Copenhagen, 1941.

I táblázat

A szalicilaldoxim (SA), 5-metil-szalicilaldoxim (CH₃.SA), 5-klór-szalicilaldoxim (Cl.SA) és 5-nitro-szalicilaldoxim (NO₂.SA) és átmenetifémkomplexeik infravörös abszorpciós sávjainak frekvenciái (cm⁻¹) és a komplexstabilitási állandók logaritmusai

Központi atom	Ligandum	OH sáv szélesség	OH sáv maximumok	C=N sáv	A konjugált rendszer sávjai	lg β ₂	
H	CH ₃ .SA	2400—3500	3180*	3435	1625	1589	
	SA	2400—3550	3000*	3385—3430	1627	1583	
	Cl.SA	2400—3550	3000*	3424	1637	1581	
	NO ₂ .SA	2300—3500	2900*	3314	1640	1580	
Mn	CH ₃ .SA	2700—3500	3250*		1632	1550 1618 1582	12,3
	SA	2700—3500	3200*		1625	1545 1560 1601 1586	11,9
	Cl.SA	2700—3600	3250		1629	1540 1600 1585	10,5
	NO ₂ .SA	2400—3400	3300		1629**	1560 1605 (2555)	8,3
Fe	CH ₃ .SA	2300—3500	3000*		1632**	1549 1601	17,4
	SA	2400—3500	3200*		1617	1546 1601	16,7
	Cl.SA	2400—3400	3200*		1627	1537	14,6
	NO ₂ .SA	lapos	3250*		1630**	1560 1605	12,5
Co	CH ₃ .SA	2400—3500	3000*		1644	1552 1620 1590	14,3
	SA	2400—3500	3050*		1625	1552 1602	13,5
	Cl.SA	2500—3500	3200*		1627**	1540 1601	13,3
	NO ₂ .SA	2500—3400	3200*		1638**	1567 1610	12,9
Ni	CH ₃ .SA	2800—3100	2950		1652	1560 1617	14,7
	SA	2600—3200	2950		1650	1562 1610	14,3
	Cl.SA	2800—3100	3000		1649	1552 1606	13,7
	NO ₂ .SA	2900—3200	3100	3435	1633**	1565 1611	13,8
Cu	CH ₃ .SA	2600—3300	3050		1652	1549 1620 1590	22,2
	SA	2700—3350	3050		1658	1552 1608	21,5
	Cl.SA	2700—3400	3100		1651	1545 1610	21,0
	NO ₂ .SA	2600—3500	3240	3445	1648	1562 1609	
Zn	CH ₃ .SA	2200—3500	2950*		1634**	1558 1621 (1598)	14,3
	SA	lapos	3000*		1624	1558 1604	13,5
	Cl.SA	2400—3500	3000*		1635	1549 1601	11,6
	NO ₂ .SA	lapos			1654	1562 1605	10,9

* Közelítő értékek (a sáv nagy szélessége és viszonylag kis intenzitása a maximum helyének pontos megállapítását bizonytalanná teszi).

** Ruff I. szerint szétválasztott sávok értékei.

5-klór-szalicilaldoxim (Eastman Organic Chemicals), 5-nitro-szalicilaldoxim (Eastman Organic Chemicals), acetaldoxim (Petrazcek⁶ előirata szerint előállítva, fp. 114—115 C°),

benzaldoxim (Beckman⁷ előirata szerint előállítva), fenol (Reanal), p-nitro-fenol (Reanal), 0,1 mólós mangán(II)-szulfát-, vas(II)-szulfát-, kobalt(II)-nitrát-, nikkel(II)-szulfát-, réz(II)-szulfát- és cink(II)-szulfát-oldat,

0,1 mólós nátronlúg,

0,1 mólós perklorosav.

A kémszerek mind analitikai tisztaságúak.

A komplexek előállítása:

A ligandum 10 ml 0,1 mólós etanolos oldatához 5 ml 0,1 mólós fémsóoldatot adtunk, néhány csepp 0,1 mólós nátronlúggal az oldat kémhatását kb. pH = 8-ra állítottuk be, majd desztillált vízzel 30 ml-re kiegészítettük. A csapadékot az anyalúgtól centrifugálással elválasztottuk, majd 2 × 25 ml desztillált vízzel kimostuk és vákuumexszikkátorban 100 C°-on megszártottuk.

A komplexek összetételét elemanalízissel ellenőriztük. A szokványos mikroanalitikai módszerekkel (mikroégetés, mikro-Kjeldahl, komplexometria) meghatároztuk a termé-

kek szén-, hidrogén-, nitrogén- és fémtartalmát. Az analitikai adatok szerint a réz(II)- és nikkel(II)komplexek összetétele Me(SA)₂, míg a többi komplexeké Me(SA)₃Na.

E vizsgálatok tehát igazolták a réz(II)- és nikkel(II)-komplexeknek az irodalomban leírt összetételét. A többi komplex összetételét eddig megbízható módon nem határozták meg, bár előállították ezeket is⁸.

Az infravörös spektrumokat kálium-bromid tablettában (400—2000 cm⁻¹) és hexaklór-butadiénben (2000—3800 cm⁻¹) vettük fel. A ligandumok spektrumát vízmentes kloroformban oldva is felvettük.

Az ultraibolya spektrumokat vizes oldatban 10⁻⁴ mólós koncentrációban vettük fel. Az ultraibolya spektrumok egymást átfedő sávjait Ruff⁹ módszerével választottuk szét. Ennek lényege az, hogy a spektrumnak — a jelen esetben — a hosszú hullámhosszak felé eső szélétől kiindulva az eredő spektrumból a sávokat számítással és grafikus módszer alkalmazásával rendre kivonjuk. A módszer alkalmazhatóságának feltétele az, hogy a mindenkori legszélső sáv felértékszélessége ne legyen sokkal kisebb az utána következőknél, ha ennek extinkciós koefficiense közel ugyanakkora vagy kisebb, mint a szélső sávé. Az esetek nagy többségében ez a feltétel teljesül.

Célszerűnek látszott az átfedésben nem levő sávoldal inflexiós pontjának adatai alapján a sáv helyét és extinkciós

⁵ E. Tieman und C. Schotten: Ber., 11. 772. 1878.

⁶ J. Petrazcek: Ber., 15. 2784. 1882.

⁷ E. Beckman: Ber., 23. 1684. 1890.

⁸ F. J. Welcher: Organic Analytical Reagents. D. Van Nostrand Co., New York, 1947.

⁹ I. Ruff: Acta Chim. Acad. Sci. Hung., megjelenés alatt.

koeficiensét számítani:

$$\nu_{\max}^* = \nu_i^* - \frac{E_i}{\left(\frac{dE}{d\nu^*}\right)_i} \quad (1)$$

illetve

$$\varepsilon_{\max} = \sqrt{e} E_i$$

ahol ν_{\max} cm^{-1} a sáv maximumának, ν_i^* a grafikusán meghatározott inflexiós pont hullámszáma, E_i az inflexiós pontban mért extinkció, ε_{\max} a maximumhely extinkciója, $\left(\frac{dE}{d\nu^*}\right)_i$ pedig az inflexiós pontban húzott érintő iránytangense. (Meg kívánjuk jegyezni, hogy az inflexiós pont meghatározásánál elegendő pontosságot értünk el, ha in-

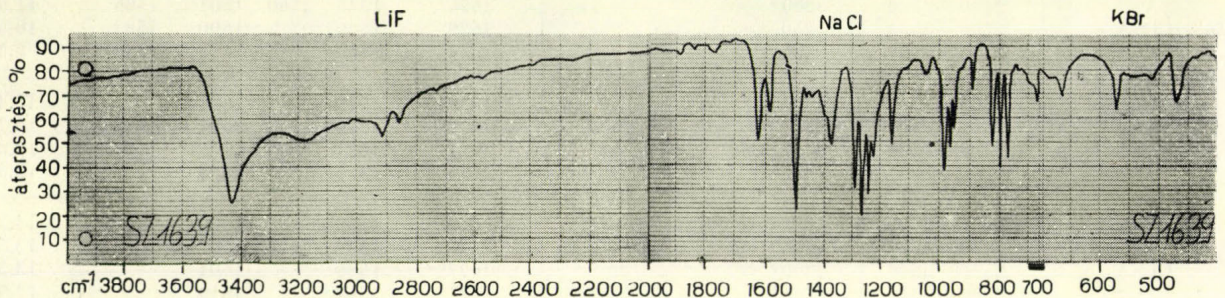
flexiós pontnak az érintő és az eredő spektrum görbéjének két „különválási pontja” közti felezőpontot vettük. Az így kapott pontokat az ábrákon megjelöltük.)

Az infravörös spektrumok és értelmezésük

A spektrumokban jelentkező sávok közül az OH- és CN-rezgésekhez tartozókat azonosítottuk (1. táblázat).

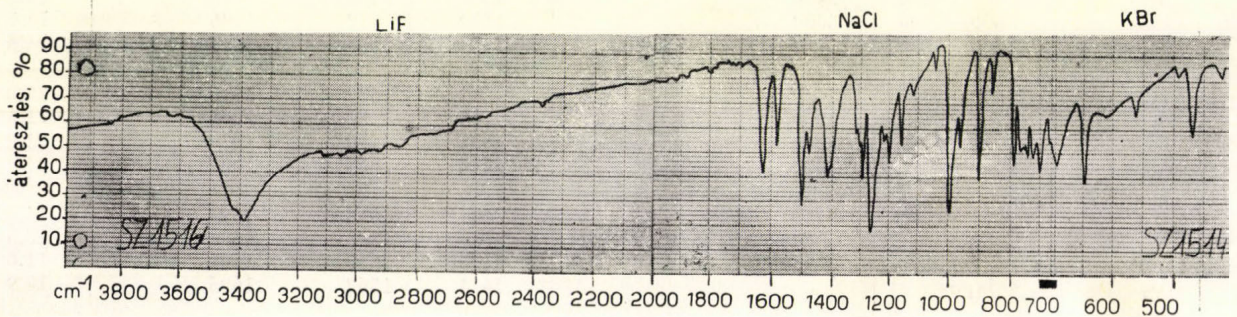
A ligandumok vizsgálata

A ligandumok szilárd állapotában felvett spektrumán (1–4. ábra) 2400–3450 hullámszám-



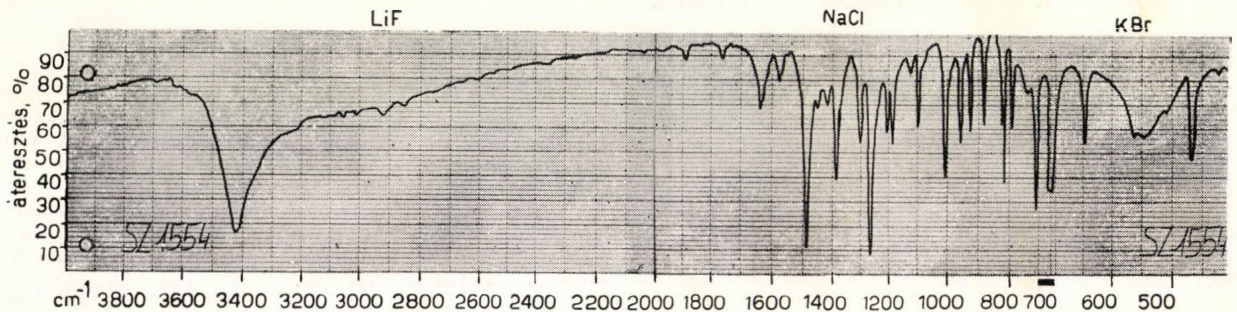
1. ábra

Az 5-metil-szalicilaldoxim infravörös spektruma KBr pasztillában



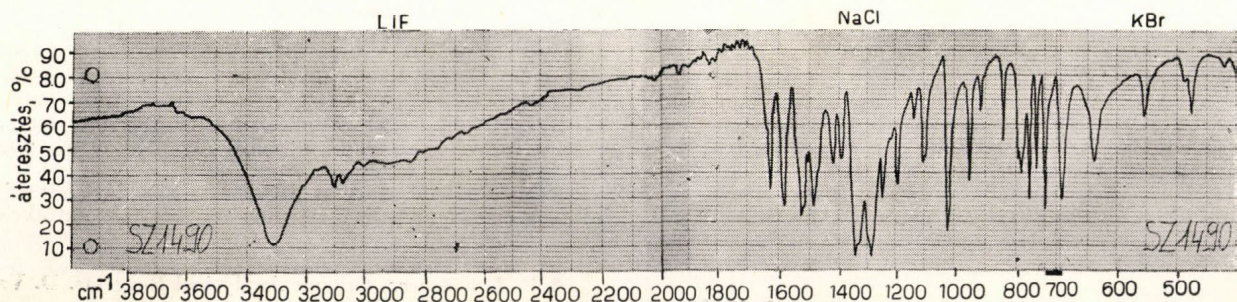
2. ábra

A szalicilaldoxim infravörös spektruma KBr pasztillában



3. ábra

Az 5-klór-szalicilaldoxim infravörös spektruma KBr pasztillában

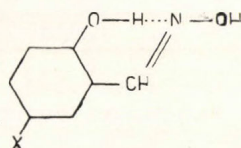


4. ábra

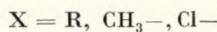
Az 5-nitro-szalicilaldoxim infravörös spektruma KBr pasztillában

tartományban kétféle hidrogénhid jelenlétére utaló két sáv jelentkezik: 2400–3290 hullámszám között egy lapos, 3400 hullámszámnál egy intenzívebb éles maximum. Kloroformos oldatban a 3400 hullámszám körül elhelyezkedő élesebb sáv eltolódik 3600 cm^{-1} környékére. Ebből arra következtethetünk, hogy a ligandumban mind szilárd állapotban, mind kloroformos oldatban az oximesoport nitrogénje és a fenolos hidroxil oxigénje között stabil intramolekuláris hidrogénhid van ($2400\text{--}3290\text{ cm}^{-1}$), szilárd állapotban ezenkívül az oximesoport hidroxiljai gyenge intermolekuláris hidrogénhidakat is képeznek (3200 cm^{-1}), utóbbiak azonban kloroformban történő oldás hatására felhasadnak.

A ligandumok szerkezete oldatban, az ultrabolya spektrofotometriás vizsgálatokat is figyelembe véve:



ahol



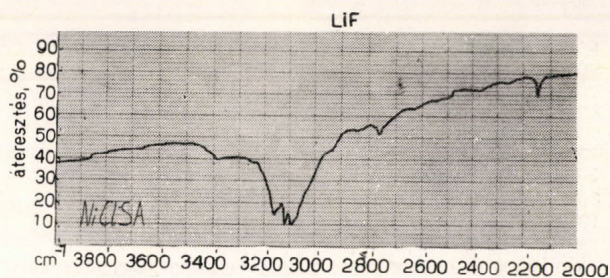
vagy



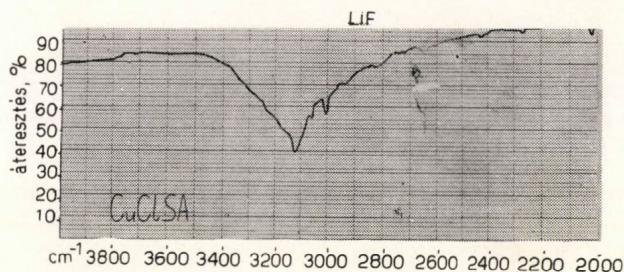
A komplexek vizsgálata

Az infravörös spektrumok 2400–3600 hullámszám közötti részén megjelenő az OH-vegyérték-rezgéstől származó sávok frekvenciája és alakja a komplexekben szereplő hidrogénhidak jellegére nyújt felvilágosítást. Az 1. táblázat adataiból és az 5–12. ábrákból kitűnik, hogy az összes vizsgált komplexekben erős hidrogénhidak vannak jelen. Ezzel az infravörös spektrofotometriás vizsgálat egyértelműen alátámasztja a komplexek stabilitási adatai alapján levont következtetéseket³.

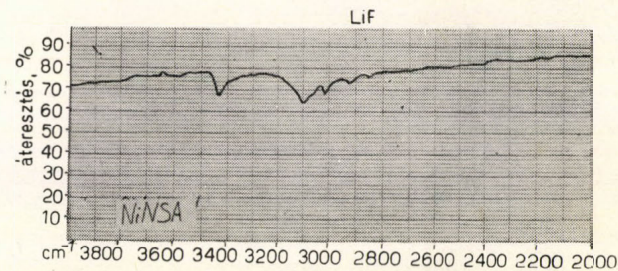
A spektrumok alapján háromféle hidrogénhidat különböztethetünk meg. 1. A nikkel- és réz-komplexekben 2950–3290 hullámszám között jelentkezik egy nagy intenzitású, viszonylag éles sáv (5–6. ábra). 2. A nikkel és réz 5-nitro-szalicilaldoxim-komplexében ezen kívül 3440 hullámszám körül egy második éles sáv is jelentkezik (7–8. ábra). A komplexek parciális deuteralásával igazolható volt, hogy e sávok valóban az OH-vegyérték-rezgéshez rendelhetők (13–14. ábra). Míg a 2950–3250 hullámszám között megjelenő sáv (1.) elég nagy polaritású stabil intramolekuláris hidrogénhidra utal, a 3440 hullámszám körül jelentkező maximum (2.) valószínűleg a nitro csoporton belül kapcsolódó intermolekuláris hidrogénhidat jelez. Ez utóbbi megállapítást alátámasztja, hogy a komplexekben a nitro csoport 1500 hullámszám körül jelentkező vegyérték-rezgésének frekvenciája is csökkent. 3. A mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)- és cink(II)komplexekben 2400–3400 hullámszám-tartományban egy széles, lapos, kis intenzitású



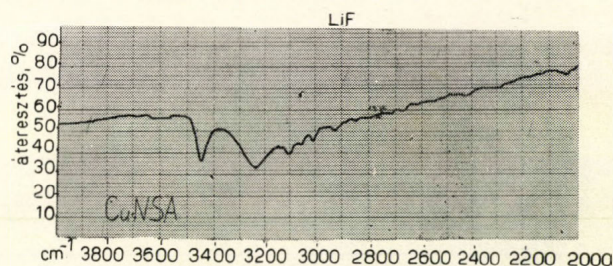
5. ábra
A nikkel-klór-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben



6. ábra
A réz-klór-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben



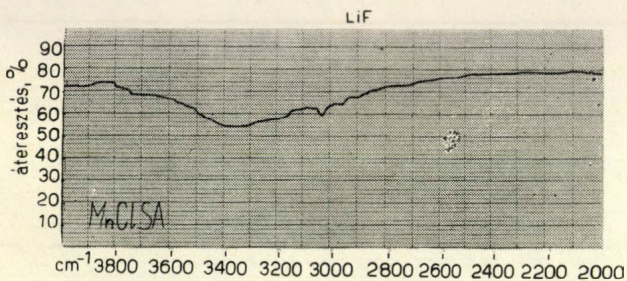
7. ábra
A nikkel-nitro-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben



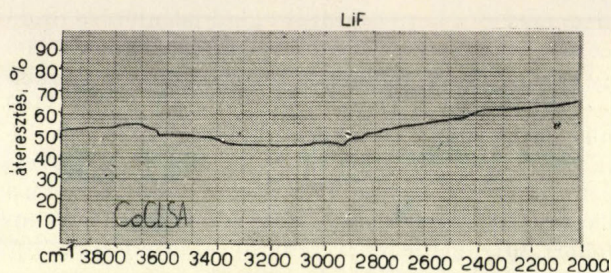
8. ábra
A réz-nitro-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben

sáv jelzi a kevésbé poláris, stabil intramolekuláris hidrogénhidat (9–12. ábra).

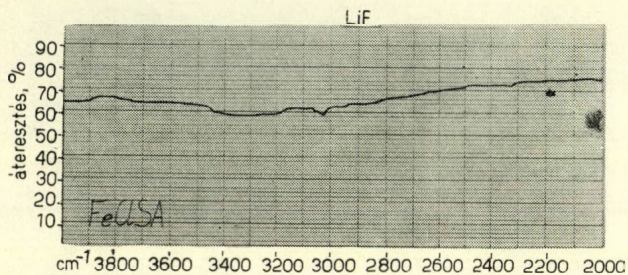
A nikkel(II)- és réz(II)komplexek éles OH-sávjainak frekvenciái jól mutatják az elektrofil (klór-, nitro-) és nukleofil (metil-) csoportok hatását a hidrogénhidak stabilitására. A hidrogénhidak stabilitása a nevezett szubsztituensek hatására a következő sorban csökken $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$ (1. táblázat). Ez a sorrend könnyen értelmezhető, ha figyelembe vesszük, hogy a hidrogén-



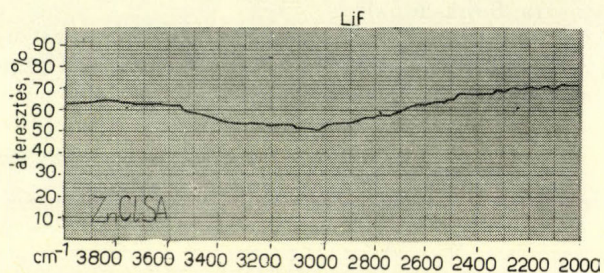
9. ábra
A mangán-klór-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben



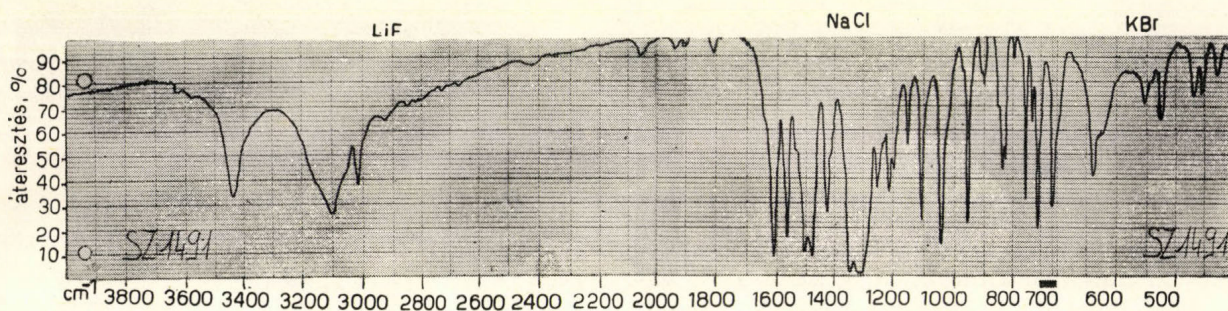
11. ábra
A kobalt-klór-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben



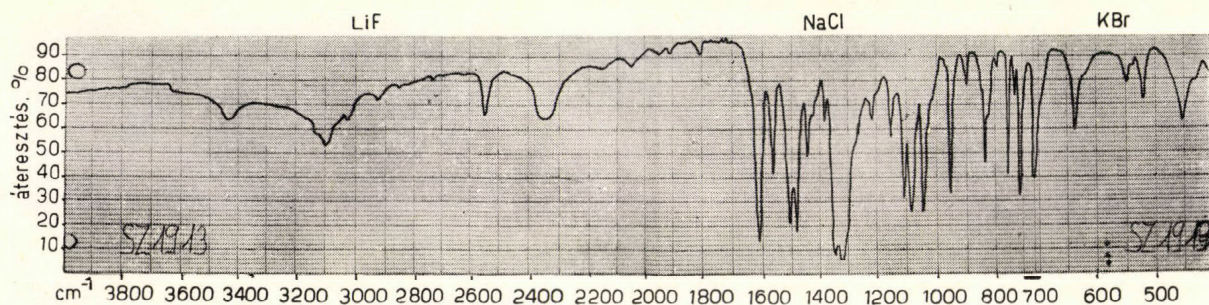
10. ábra
A vas-klór-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben



12. ábra
A cink-klór-szalicilaldoxim infravörös spektruma
hexaklór-butadiénben



13. ábra
A nikkelnitro-szalicilaldoxim infravörös spektruma KBr pasztillában



14. ábra
A parciálisan deuterált nikkelnitro-szalicilaldoxim infravörös spektruma KBr pasztillában

hidak stabilitását a hidrogénhíddal összekötött oxigénekben levő elektronsűrűség szabja meg. Az elektronszívó csoportok csökkentve ezekben az oxigénekben az elektronsűrűséget, a hidrogénhid stabilitását csökkentik.

A fémek hatásának vizsgálatát a hidrogénhidak stabilitására megnehezíti, hogy kétféle különböző jellegű hidrogénhíddal kell számolnunk. A nikkeln(II) és rézn(II) azonos ligandummal

képezett, azonos jellegű komplexeinél mindig a nikkeln(II)komplexben levő hidrogénhid a stabilabb. A többi komplex széles, lapos OH-sávja (2400–3400 cm^{-1}) a dimetil-glioxim-komplexek rendkívül erős hidrogénhidjával analóg, a rézn(II)-és nikkeln(II)komplexekénél erősebb hidrogénhid jelenlétére utal.

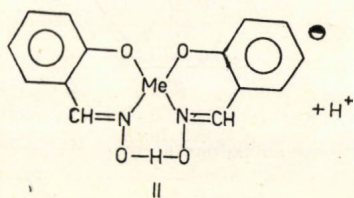
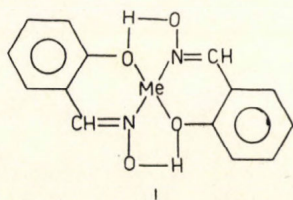
A komplexek kétféle intramolekuláris hidrogénhidja közötti különbség értelmezése az ultrahibolya

spektrofotometriás vizsgálatok alapján volt lehetséges, így erre a kérdésre a következőkben visszatérünk.

Az átmenetifémek oximkomplexeiben meglevő fém → ligandum irányú elektronátmenettel járó donor π -kötés vizsgálata a CN-kötés sávjának eltolódása alapján lehetséges². A vizsgált komplexek infravörös spektrumában 1500–1700 hullámszám között általában három sáv jelentkezett. Az 1600 cm^{-1} feletti sáv az irodalmi adatok alapján biztosan a C=N-rezgéshez rendelhető. A másik két sáv a konjugált rendszerhez tartozik.

A komplexképzés pH -metriás vizsgálata kimutatta, hogy az átmenetifémekkel komplexet képező ligandum az egy negatív töltésű szalicilal-doximátion.

A komplex képlete az alábbi kétféle módon írható fel:



Az 1. táblázatban az egyes komplexek infravörös sávjai mellett a komplexek stabilitási állandóinak logaritmusát is feltüntettük. Az adatokból kitűnik, hogy nagyobb stabilitású komplexekben a C=N-rezgés frekvenciája nagyobb. Az OH-vegyértékrezgések sávjának helye és alakja (5–12. ábra) azt mutatja, hogy a kisebb stabilitású komplexekben vannak az erősebb hidrogénhidak. E kettős szabályszerűség alól csak a vas(II)komplexek kivételek. Ezekben nagy stabilitásuk ellenére stabil hidrogénhid van és a C=N-rezgés frekvenciája is alacsony.

Ezt a jelenséget az átmenetifém-szalicilal-doximkomplexek stabilitását meghatározó kétféle típusú kötés (koordinatív σ -kötés és donor π -kötés) együttes hatása alapján lehetett értelmezni.

A komplexekben a C=N-rezgés frekvenciája annál nagyobb, az intramolekuláris hidrogénhid erőssége pedig annál kisebb kell legyen, viszonylag minél pozitívabb jellegű az oxim nitrogénje. A donor nitrogén pozitív jellege a koordinatív σ -kötés erősségének növekedésével nő, de donor π -kötés jelenléte esetében a fém → ligandum irányú elektronátadás azt a pozitívásnövekedést kompenzálhatja.

Azonos ligandummal történő komplexképzés esetén a donor π -kötés kialakulásának lehetősége és a kötés stabilitása a központi atomnak a donor

π -kötés képzésében részt vevő elektronjai ionizációs potenciálja csökkenésével nő¹⁰.

A $3d^5 - 3d^{10}$ átmenetifémek között a vas harmadik ionizációs potenciálja a legkisebb, tehát a vas(II)komplexekben számolhatunk a donor π -kötés legkifejezettebb hatásával.

A C=N-rezgés frekvenciái — a vas(II)komplexek kivételével — valóban a komplexek stabilitásának növekedésével nőnek. A stabilitási sorban a nikkel- és a rézkomplex között helyet foglaló vaskomplex C=N-frekvenciája viszont a legkisebb stabilitású mangánkomplexével közel azonos. Ez a jelenség azt mutatja, hogy a vas(II)komplexben a fém → ligandum irányú elektronátadás annyira csökkenti a donor nitrogén pozitív jellegét, hogy túlkompenzálja a pozitív jelleg azon növekedést, amit a koordinatív σ -kötésben kötött elektronpárnak a fémhez erősebben történő kötődése okoz. Ez magyarázza, hogy a vas(II)komplexben annak nagy stabilitása ellenére a mangán(II)-, kobalt(II)- és cink(II)komplexeivel analóg stabil hidrogénhid van.

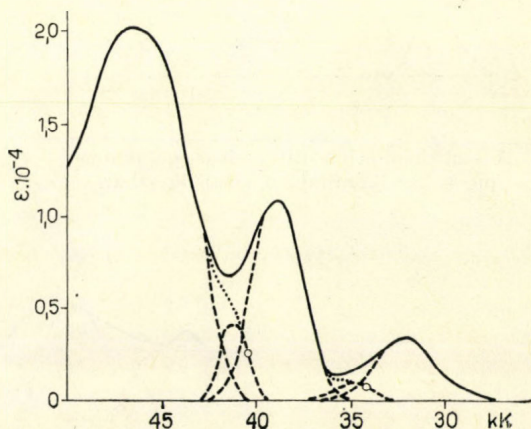
A vas(II)komplexek alacsony C=N-frekvenciája és stabil, kis polaritású hidrogénhidja tehát a fém → ligandum elektronátadással járó donor π -kötés létezését igazolja.

Az ultraibolya spektrumok és értelmezésük

A szalicilal-doximra és komplexeire kvantummechanikai számításokat nem végeztek, így elméleti sávanalízis a vegyületekre nem adható meg. Az abszorpciós sávot adó elektronátmenet a molekulában egyes funkciós csoportok hatására jön létre. Az abszorpciós maximumokat ezért kísérleti úton az egyes csoportokhoz hozzá lehetett rendelni.

A ligandumok vizsgálata

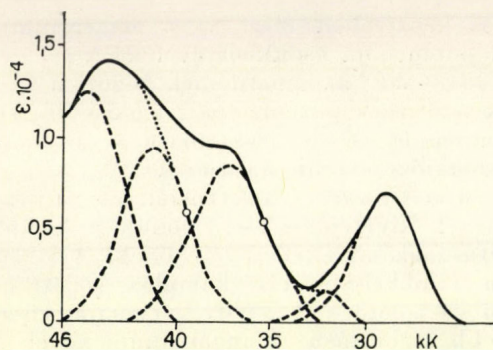
Felvettük a szalicilal-doxim, 5-metil-szalicilal-doxim, 5-klór-szalicilal-doxim, 5-nitro-szalicilal-doxim különböző kémhatású ($\text{pH} = 3 - 14$) 10^{-4} mólós vizes oldatainak abszorpciós spektrumát 50000–20000 hullámszámtartományban (15–25. ábra).



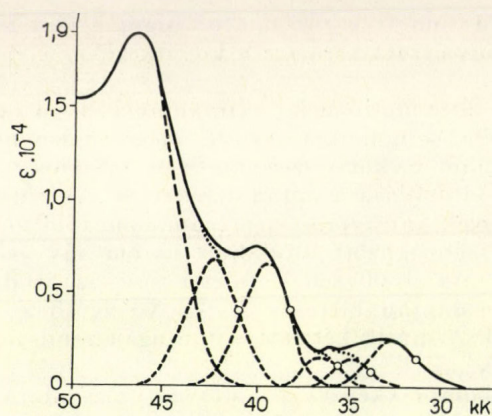
15. ábra

Az 5-metil-szalicilal-doxim ultraibolya spektruma $\text{pH} = 4,29$ kémhatású vizes oldatban

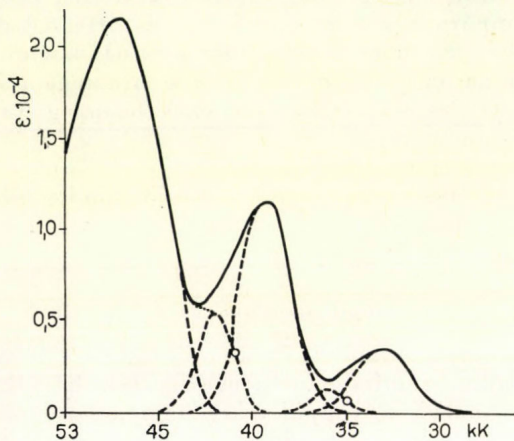
¹⁰ K., Burger: Talanta, 8. 769. 1961.



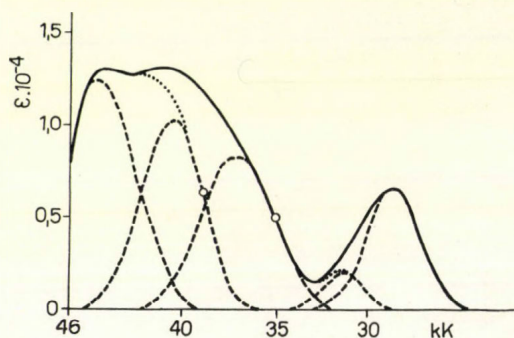
16. ábra
Az 5-metil-szalicilaldoxim ultraibolya spektruma
pH = 13,0 kémhatású vizes oldatban



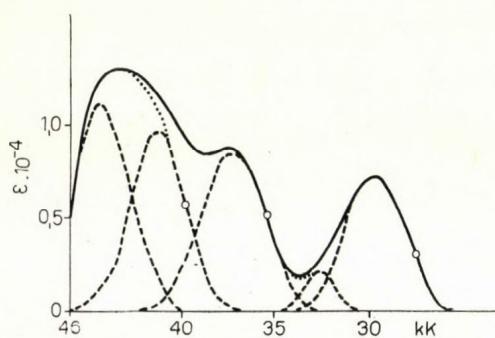
19. ábra
Az 5-klór-szalicilaldoxim ultraibolya spektruma
pH = 6,78 kémhatású vizes oldatban



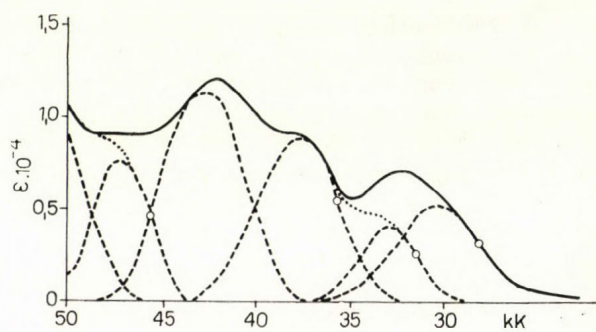
17. ábra
A szalicilaldoxim ultraibolya spektruma
pH = 3,25 kémhatású vizes oldatban



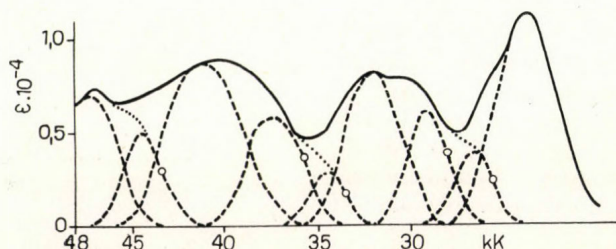
20. ábra
Az 5-klór-szalicilaldoxim ultraibolya spektruma
pH = 13,0 kémhatású vizes oldatban



18. ábra
A szalicilaldoxim ultraibolya spektruma
pH = 13,8 kémhatású vizes oldatban



21. ábra
Az 5-nitro-szalicilaldoxim ultraibolya spektruma
pH = 1,78 kémhatású vizes oldatban



22. ábra
Az 5-nitro-szalicilaldoxim ultraibolya spektruma
pH = 12,0 kémhatású vizes oldatban

A spektrumokat összehasonlítottuk a benzaldoxim, acetaldoxim, fenol és nitro-fenol azonos körülmények között felvett spektrumával.

Az egyes sávoknak a különböző anyagok spektrumában történő megjelenése és a sávok p_H -függése alapján sikerült több sávot meghatározott funkciós csoport hatásának tulajdonítani. Eredményeinket a 2. táblázatban foglaltuk össze.

aldoxim-származéktól (1., 6. és 9. oszlop). Ez azzal magyarázható, hogy a nitrocsoport kromofor, ami már minőségi különbségeket eredményez.

A komplexek vizsgálata

A spektrumokat a stabilitási állandók ismeretében³ olyan körülmények között (p_H , kon-

2. táblázat

Szalicilaldoxim, származékai, fenol, p-nitro-fenol, benzaldoxim és acetaldoxim abszorpciós spektrumának sávjai ($\nu^* \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$)

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Savas forma	CH ₃ ·SA	—	46,5	41,1	38,8	—	35,0	32,2	—	—	—	—
	SA	—	47,0	41,8	39,1	—	36,0	33,1	—	—	—	—
	Cl·SA	—	47,0	42,4	39,5	(36,5)	34,7	32,6	—	—	—	—
	NO ₂ ·SA	—	47,3	43,0	38,0	—	—	33,1	—	—	30,4	—
	C ₆ H ₅ OH	—	43,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	p-NO ₂ C ₆ H ₄ OH	—	44,5	—	—	—	—	—	—	—	31,5	—
	C ₆ H ₅ CHNOH	—	43,6	41,5	39,9	—	—	—	—	—	—	—
Bázisos forma	CH ₃ ·SA	—	44,9	41,2	—	37,2	—	—	31,2	29,0	—	—
	SA	—	44,5	41,3	—	37,3	—	—	32,6	29,7	—	—
	Cl·SA	—	44,7	40,4	—	37,0	—	—	31,4	28,6	—	—
	NO ₂ ·SA	47,1	44,4	41,0	—	37,3	34,5	—	31,9	29,0	—	26,6
	C ₆ H ₅ OH	—	42,7	—	—	—	35,0	—	—	—	—	—
	p-NO ₂ C ₆ H ₄ OH	—	44,0	—	—	—	—	—	—	28,0	—	25,0
	C ₆ H ₅ CHNOH	—	?	40,3	—	36,5	—	—	32,4	—	—	—
	CH ₃ CHNOH	—	—	?	—	37,5	—	—	—	—	—	—

A 2. oszlopban feltüntetett 43000—47000 hullámszám közötti sáv minden vizsgált anyagban megtalálható. A p_H változtatásával sem a sáv hullámszáma, sem extinkciós koefficiense nem változik lényegesen, a kismértékű változás csak indirekt hatások eredménye.

A 3. oszlop 40000—43000 hullámszám-tartományban megjelenő sávjai az oximesoportot tartalmazó vegyületekben jelennek meg. A p_H -változás hatására csak kismértékben változnak. Extinkciós koefficienseik a lúgos tartományban kismértékben nő.

A 4. oszlopban feltüntetett 39000 hullámszám körüli sávok a p_H növekedésével jelentős esőkenést mutatnak, és csak az oximtartalmú vegyületek savas formájában jelennek meg, ezért a $>C=NOH$ -csoport hatásának tulajdoníthatók. A proton ledisszociálásával ez a sáv 37000 hullámszám tájára tolódik el (5. oszlop). E két sáv alkalmasnak bizonyult a ligandum első savi disszociációállandójának meghatározására.

A 7. oszlop 33000 hullámszám körüli sávjai a fenolos hidroxil és oximesoportot együttesen tartalmazó vegyületekben, savas közegben jelennek meg. Lúgos közegben ez a sáv 29000 hullámszám tájára tolódik el (9. oszlop). Ez utóbbi sáv alkalmas volt a ligandum második savi disszociációállandójának mérésére.

A 8. oszlopban feltüntetett sávok (32000 cm^{-1}) — az 5.-hez analóg módon értelmezhetők.

A 10. oszlop sávjai a nitrovegyületek savanyú, míg a 11. és 12. oszlop sávjai azok lúgos oldataiban jelennek meg. Ezzel kapcsolatban jegyezzük meg, hogy az 5-nitro-szalicilaldoxim spektruma néhány helyen eltérést mutat a többi szalicil-

centráció) vettük fel, amelyek között a komplexek disszociációja elhanyagolható. A Ruff-féle módszerrel⁹ átfedésmentesen megkapott sávok hullámszámát és extinkciós koefficienseit a 3. táblázatban foglaltuk össze. A sávok többségét a ligandumok vizsgálatának eredményei alapján a megfelelő funkciós csoportok hatásának tulajdonítottuk.

Mint a 3. táblázat adataiból kitűnik a komplexek lúgos közegben felvett spektrumai hasonlóak, és hasonlítanak a disszociált ligandumionok spektrumához. A réz(II)- és nikkell(II)komplexek spektruma annyiban különbözik az összes többi fém komplexétől, hogy előbbieken jelentkezik a disszociálatlan oxim- (=N—OH) csoport hatására 38000 hullámszám körül megjelenő sáv (4. oszlop), míg az utóbbiakban csak a disszociált oximát- (=N—O⁻) sávok láthatók. Ez a jelenség a komplexek infravörös spektrumainak adataival összevetve azt mutatja, hogy a réz(II)- és nikkell(II)komplexek hidrogénhídjában a proton az oximesoport oxigénjéhez erősebben kapcsolódik, mint a másik oxigénhez, vagyis e komplexek hidrogénhídja aszimmetrikus, míg a többi komplexé valószínűleg szimmetrikus. A komplexek összetételének ismeretében ez a különbség úgy értelmezhető, hogy a réz(II)- és nikkell(II)komplexekben az oximesoport és a fenolos hidroxil oxigénjei között van a hidrogénhid (I. szerkezet). Mivel a fenolos oxigén a központi atomhoz is koordinálódik, természetes, hogy a hidrogénhídban levő protont kisebb erősséggel köti, mint az oximát oxigénje. A többi komplexben a hidrogénhid a két oximesoport oxigénjét köti össze. Ez a hidrogénhid lúgos közegben, ahol a komplexről a

3. táblázat

A szalicilaldoxim (SA), 5-metil-szalicilaldoxim (CH₃ · SA), 5-klór-szalicilaldoxim (CISA) és 5-nitro-szalicilaldoxim

Ligan- dum	Fémion	$\epsilon^* \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$										
		1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
CH ₃ · SA	Mn ²⁺	—	44,0	—	—	36,7	—	—	31,8	28,8	—	—
	Fe ²⁺	—	44,5	—	—	37,3	—	—	31,9	29,0	—	—
	Co ²⁺	—	44,0	—	—	37,2	—	—	31,7	28,8	—	—
	Ni ²⁺	—	44,4	—	37,8	—	—	—	31,7	28,8	—	—
	Cu ²⁺	—	43,7	—	38,2	—	35,2	—	31,8	28,6	—	—
	Zn ²⁺	—	44,0	—	—	37,3	—	—	31,7	28,7	—	—
SA	Mn ²⁺	—	43,5	—	—	37,5	—	—	31,8	28,5	—	—
	Fe ²⁺	—	43,7	—	—	37,5	—	—	32,2	29,7	—	—
	Co ²⁺	—	44,0	—	—	38,0	—	—	31,7	29,5	—	—
	Ni ²⁺	—	44,5	—	39,3	—	34,8	—	31,2	28,9	—	—
	Cu ²⁺	—	44,2	—	39,0	—	35,2	—	31,8	29,4	—	—
	Zn ²⁺	—	44,5	—	—	36,3	—	—	32,3	29,6	—	—
Cl · SA	Mn ²⁺	—	44,3	—	—	37,3	—	—	33,2	29,8	—	—
	Fe ²⁺	—	42,0	—	—	37	—	—	31,7	28,6	—	—
	Co ²⁺	—	42,3	—	—	37,2	—	—	30,9	28,5	—	—
	Ni ²⁺	—	44,5	—	38,0	—	—	(32,2)	30,9	28,5	—	—
	Cu ²⁺	—	42,8	—	38,0	—	34,5	—	30,8	28,2	—	—
	Zn ²⁺	—	43,5	—	—	37,3	—	—	31,4	28,6	—	—
NO ₂ SA	Mn ²⁺	47,2	44,0	40,0	—	36,7	?	33,2	—	29,6	—	24,0
	Fe ²⁺	47,0	44,6	41,9	—	38	35,0	—	—	29	—	24,0
	Co ²⁺	47,1	44,3	40,5	—	37	34,2	32,2	—	29	—	23,7
	Ni ²⁺	47,0	?	41,0	—	37	34,2	32,0	—	29	—	23,8
	Cu ²⁺	47,0	44,3	40,7	—	36,4	?	32,2	—	29,0	—	24,5
	Zn ²⁺	47,0	44,2	41,0	—	37,7	35,0	31,8	—	28	—	23,9

harmadik proton is ledisszociál, szimmetrikus (II. szerkezet).

Röntgendiffrakciós vizsgálat a kérdéses komplexek közül sajnos csak a nikkelszalicilaldoximkomplexre¹¹ ismeretes. Ez valóban transz-planáris szerkezetű, ami alátámasztja az oxim és a fenolos hidroxil oxigénjei közötti hidrogénhid lehetőségét. A kérdés teljes tisztázása céljából szükséges volna a többi komplex röntgendiffrakciós vizsgálata is. Ez azonban a komplexek kristályos formában történő előállításának nehézségei miatt eddig nem volt megvalósítható.

A mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)- és cink(II)-komplexek a II. képlettel jelölt szerkezetét erősen valószínűsíti az is, hogy a szilárd állapotban kiperparált komplexek összetétele Me(SA)₂Na, ellentétben a réz(II)- és nikkelszalicilaldoximkomplexek Me(SA)₂ összetételével.

A ligandumok savi disszociációs állandóinak meghatározása

Az ultraibolya spektrofotometriás mérések adatait a ligandumok savi disszociációs állandóinak meghatározására is felhasználtuk. A sávok p_H-függésében történő változása alapján két savi disszociációs állandót határoztunk meg. Tekintettel arra, hogy a ligandumok infravörös spektruma szerint a fenolos OH hidrogénje az oxim nitrogénhez hidban kötődik, az oximcsoport disszociációja szolgáltatta az első savi disszociációt

és a fenolos hidroxilcsoport disszociációja a második. Így e vizsgálatok is igazolják a 4., 5. és 9. oszlop sávjainak hozzárendelését.

A savi disszociációs állandókat a spektrumok p_H-függéséből a szokásos módon¹³ számítottuk, és annak adatait a 4. táblázatban foglaltuk össze.

4. táblázat

A ligandumok savi disszociációs állandói (1 mólos NaClO₄ vizes oldatában, 20 C°-on)

Vegyület	PK ₁	PK ₂
CH ₃ · SA	11,3 ± 0,1	11,9 ± 0,1
SA	10,9 ± 0,1	11,6 ± 0,1
Cl · SA	~9,5	11,0 ± 0,1
NO ₂ · SA	5,3 ± 0,1	—

Méréseinket 1 mólos NaClO₄-oldatban végeztük, ezért a kapott értékeket Ripan¹¹ adataival nem tudtuk összehasonlítani.

Az 5-klór-szalicilaldoxim esetén az első savi disszociációsállandó a spektrumoknak a kérdéses p_H-tartományban való rossz kiértékelhetősége miatt csak közelítő pontossággal volt meghatározható.

Az 5-nitro-szalicilaldoxim oximcsoportjának disszociációja hasonló okok miatt nem kapható meg. Megjegyezzük, hogy e vegyület esetében a

¹¹ P. Cox: J. Chem. Soc., 1935. 459.

¹² R. Ripan, Z. Székely és G. Kiss: Studii si cercetari de chimia (Cluj), 12. 201. 1961.

¹³ F. J. C. Rossotti and H. Rossotti: The Determination of Stability Constants. McGraw-Hill Book Comp. Inc., New York, 1961.

$(\text{NO}_2 \cdot \text{SA})$ átmenetifémkomplexek elektrongerjesztési spektrumának sávjai és extinkciós koefficiensük

10 ⁻³ · ε											
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
—	17,9	—	—	15,4	—	—	3,3	9,3	—	—	—
—	16,3	—	—	10,5	—	—	2,2	7,2	—	—	—
—	14,6	—	—	9,1	—	—	2,0	6,0	—	—	—
—	15,3	—	9,2	—	—	—	1,8	5,4	—	—	—
—	15,2	—	10,4	—	8,4	—	2,4	6,0	—	—	—
—	14,4	—	—	9,4	—	—	2,4	6,4	—	—	—
—	14,6	—	—	10,3	—	—	1,8	8,8	—	—	—
—	15,0	—	—	9,5	—	—	2,0	7,4	—	—	—
—	11,7	—	—	8,5	—	—	1,7	5,9	—	—	—
—	13,6	—	3,6	—	2,5	—	3,8	5,2	—	—	—
—	15,7	—	6,6	—	7,2	—	2,1	7,2	—	—	—
—	12,9	—	—	3,4	—	—	2,8	6,8	—	—	—
—	14,5	—	—	10,0	—	—	3,4	8,6	—	—	—
—	15,1	—	—	10,5	—	—	3,2	6,7	—	—	—
—	13,3	—	—	8,1	—	—	2,9	5,3	—	—	—
—	14,9	—	9,1	—	—	(0,9)	1,8	5,2	—	—	—
—	14,4	—	10,6	—	5,4	—	2,7	6,1	—	—	—
—	13,5	—	—	8,0	—	—	2,4	5,9	—	—	—
9,6	10,3	12,2	—	7,4	?	9,3	—	9,5	—	—	13,5
8,0	6,1	10,1	—	9	5,2	8,8	—	6	—	—	10,8
7,1	6,9	9,5	—	6	3,4	8,2	—	6	—	—	11,5
10,7	?	10,0	—	6	3,5	6,5	—	6	—	—	11,7
8,0	3,4	9,8	—	6,1	?	8,8	—	6,4	—	—	8,8
8,0	4,4	8,7	—	6,4	3,5	8,1	—	5	—	—	11,1

disszociáció mechanizmusa a nitrocsoport erős elektronszívása következtében valószínűleg a többi vizsgált vegyületétől eltérő.

Összefoglalás

A szerzők megvizsgálták a szalicilaldoxim, 5-metil-szalicilaldoxim, 5-klór-szalicilaldoxim, 5-nitro-szalicilaldoxim és mangán(II)-, vas(II)-, kobalt(II)-, nikkell(II)-, réz(II)- és cink(II)komplexeik infravörös és ultraibolya elnyelési színeképét.

Az infravörös spektrumok alapján igazolható volt a komplexekben a fém → ligandum irányú elektronátmenettel járó donor π-kötés az átmeneti fém központi atom és a ligandum oximesoportja között.

A komplexekben stabil intramolekuláris hidrogénhidak vannak. A hidrogénhidak stabilitása a ligandum elektronküldő (metil) vagy elektronszívó (klór, nitro) szubsztituenseinek hatására a következő sorban csökken $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$.

A réz(II)- és nikkell(II)komplexeiben a hidrogénhid aszimmetrikus (I. szerkezet), míg a többi komplexben szimmetrikus (II. szerkezet).

A szerzők az ultraibolya spektrofotometriás mérések adataiból kiszámították a ligandumok savi disszociációs állandóit.

Some theoretical and practical problems in the use of organic reagents in chemical analysis, VI. Hydrogen bridges and donor π bond in the salicylaldoxime complexes of transition metals. K. Burger, F. Ruff, I. Ruff and I. Egyed

The I. R. and U. V. spectra of salicylaldoxime 5-methyl-, 5-chloro- and 5-nitrosalicylaldoxime and their complexes formed with the $3d^5 - 3d^{10}$ transition metals proved the existence of strong hydrogen bridges in the complexes. The data gave evidence of two different type of hydrogen bridges in the different complexes (structure I and II). The stability of the H-bridges in the complexes of the same metal with different ligands decreased in the following order of substituents $\text{CH}_3 > \text{H} > \text{Cl} > \text{NO}_2$.

The investigations proved the presence of $\text{Me} \rightarrow \text{N} = \text{C} -$ donor π bond in the iron(II) complexes.

The acid dissociation constants of the ligands were determined by U. V. spectrophotometry.

Budapest, Eötvös Loránd Tudományegyetem Szervetlen- és Analitikai-Kémiai Tanszéke és Szerves-Kémiai Tanszéke.

Érkezett: 1964. XI. 2.