

Komplexné zlúčeniny medi s organickými ligandmi (II) o-Krezotínátomeďnaté komplexy

J. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ, O. HULKOVÁ, B. LUČANSKÁ, M. BLÁHOVÁ

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

Študovala sa reakcia meďnatých a o-krezotínanových iónov vo vodnom roztoku, ako aj reakcia o-krezotínanových iónov s rovnovážnou sústavou salicylátomeďnatých komplexov v tom istom rozpúšťadle. Reakcia kyseliny o-krezotínovej s bis(salicyláto)diakvomeďnatým komplexom v etanolovom roztoku sa študovala spektrofotometricky a preparatívne. Sledoval sa čiastočný rozklad izolovaných zlúčenín pri zvýšenej teplote a zníženom tlaku.

Podobnosť komplexotvorných vlastností kyseliny salicylovej a kyseliny o-krezotínovej (2-hydroxy-3-metylbenzoovej) s Cu^{II} sa prejavila vo výsledkoch spektrofotometrického štúdia systémov meďnatý ión—salicylanový ión—voda [1—4] a meďnatý ión—o-krezotínanový ión—voda [5]. Zatiaľ však chýbajú adekvátne výsledky preparatívneho štúdia o-krezotínátomeďnatých komplexov, ktoré by umožnili porovnať ich zloženie so salicylátomeďnatými komplexmi, aj pokiaľ sa týka účasti molekulových ligandov na vytváraní koordinačnej sféry medi.

V našej práci sme preparatívnu metódou študovali reakciu meďnatých a o-krezotínanových iónov za obdobných podmienok, ktoré v prípade sústavy meďnatý ión—salicylanový ión—voda viedli k izolovaniu dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu. Dobré kritérium na porovnanie komplexotvorných vlastností salicylanových a o-krezotínanových iónov s Cu^{II} nám poskytlo aj štúdium reakcií, ktoré sme uskutočnili pôsobením o-krezotínanových iónov na rovnovážnu sústavu salicylátomeďnatých komplexov vo vodnom roztoku [6], resp. kyseliny o-krezotínovej na etanolový roztok dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu. Štúdium čiastočného rozkladu izolovaných zlúčenín účinkom zvýšenej teploty pri zníženom tlaku nám poskytlo možnosť porovnať ich stálosť s dihydrátom bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v tuhom skupenstve.

Experimentálna časť

Chemikálie a prístroje

Používali sme kyselinu o-krezotínovú, najčistejšiu, výrobok fy Ciba. Dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu sme pripravili podľa [6]. Všetky ostatné chemikálie boli čs. výroby, analyticky čisté alebo najčistejšie.

Absorpčné spektrá sme získali pomocou registračného spektrofotometra CF-4 (Optica, Milano).

Preparatívne štúdium interakcie mednatých a o-krezotínanových iónov vo vodnom roztoku

Reakciu sme uskutočnili premiešaním vodných roztokov pentahydrátu síranu mednatého a o-krezotínanu sodného s obsahom východiskových látok v ekvivalentovom pomere. Z reakčnej zmesi sa okamžite vylúčila zeleno zafarbená mikrokryštalická zrazenina, ktorú sme po izolovaní a dôkladnom premytí vodou usušili najprv voľne pri laboratórnej teplote, potom v sušiarňi pri 50 °C. pH kryštalizačného lúhu bolo 4 (zistené indikátorovým papierikom). Použili sme roztok 4,25 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1,7 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 100 ml vody a roztok pripravený rozpustením 5,2 g kyseliny o-krezotínovej ($3,4 \cdot 10^{-2}$ mólu) a 2,85 g hydrouhličitanu sodného ($3,4 \cdot 10^{-2}$ mólu) v 120 ml vody. Izolovali sme 5,3 g produktu, t. j. 79,2 % teoretického výťažku.

Analýza

Zloženie izolovanej zlúčeniny sme určili na základe vázkového stanovenia obsahu medi cez bis(oxináto)mednatý chelát [7], ako aj stanovenia obsahu uhlíka a vodíka elementárnou analýzou.

Pre $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3$ (I) ($M = 785,70$)

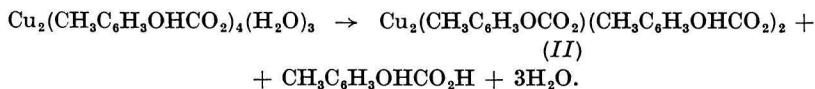
vypočítané:	16,17 % Cu,	48,92 % C,	4,36 % H;
zistené:	15,95 % Cu,	48,66 % C,	4,42 % H.

Čiastočný rozklad (I) pri zníženom tlaku účinkom zvýšenej teploty

Pri uchovávaní návažkov (I) v exsikátore nad kysličníkom fosforečným (laboratórna teplota, atmosferický tlak) sme v priebehu 10 dní nezistili nijaké váhové zmeny. Váha návažkov sa nezmenila ani v sušiarňi pri 90–95 °C počas 8 hodín. Čiastočný tepelný rozklad (I) sme preto sledovali vo vákuovej sušiarnej pištoľi nad kysličníkom fosforečným pri 100, 110,6 a 138,3 °C (vyhrievané parami vriacej vody, resp. toluénu alebo p-xylénu) a zníženom tlaku (20–30 torr).

Pri zahrievaní na 100 °C počas 10 hodín sme pozorovali zmenu pôvodného zeleného sfarbenia (I) na škoricovohnedé. Vo vzorke sa súčasne vytvorili bezfarebné kryštáliky kyseliny o-krezotínovej, ktoré sčasti vysublimovali a kryštalizovali mimo vyhrievaného priestoru sušiarnej pištole. Zistený váhový úbytok bol vyšší než úbytok, vypočítaný pre únik obsahu viazanej vody. Váhové zmeny návažku boli pri ďalšom zahrievaní také nepatrné, že sme reakciu pri tejto teplote neukončili.

Ukončený priebeh definovaného tepelného rozkladu (I), čo sa prejavovalo ustálením váhy návažkov vzatých do reakcie, sme pozorovali pri 110,6 °C v priebehu 40 hodín (4×10 hodín) a pri 138,3 °C v priebehu 20 hodín (2×10 hodín). Vzniknutá zlúčenina má škoricovohnedé sfarbenie. Vypočítaný váhový úbytok návažkov sa vzťahuje na rozklad podľa rovnice



Výsledky sú uvedené v tab. 1.

Analýza

Zloženie (II) sme overili aj stanovením obsahu medi, uhlíka a vodíka.

Tabuľka 1

Váhové zmeny návažkov (*I*) pri tepelnom rozklade za zníženého tlaku

<i>t</i> °C	Návažok (g) (<i>I</i>)	Váha po tepelnom rozklade		Rozdiel (g)
		vypočítaná (g)	zistená (g)	
a) 110,6	1,0293	0,7592	0,7637	+0,0045
b) 138,3	0,3241	0,2390	0,2397	+0,0007
	0,2572	0,1897	0,1928	+0,0031

Pre $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OCO}_2)(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCO}_2)_2$ ($M = 579,50$)

vypočítané:	21,93 % Cu,	49,74 % C,	3,48 % H;
zistené: a)	22,01 % Cu,	50,00 % C,	3,70 % H;
b)	21,85 % Cu,	49,54 % C,	3,50 % H.

Reakcia o-krezotínanových iónov s rovnovážnou sústavou salicylátomednatých komplexov vo vodnom roztoku

Reakciu sme uskutočnili premiešaním roztoku *o*-krezotínanu sodného (v nadbytku) s roztokom dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu vo vode. Z reakčnej zmesi sa okamžite vylúčila zeleno zafarbená mikrokryštalická zrazenina, ktorú sme izolovali a sušili rovnakým spôsobom ako v predchádzajúcej syntéze. Použili sme 200 ml (pri 50 °C) nasýteného vodného roztoku dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu (5,592 g, t. j. $1,36 \cdot 10^{-2}$ mólu) a roztok pripravený rozpustením 5,2 g ($3,4 \cdot 10^{-2}$ mólu) kyseliny *o*-krezotínovej a 2,85 g ($3,4 \cdot 10^{-2}$ mólu) hydrouhličitanu sodného v 160 ml vody. pH kryštalizačného lúhu bolo 4 (zistené indikátorovým papierikom). Izolovali sme 3,4 g produktu, t. j. 63,4 % teoretického výťažku.

Analýza

Zloženie izolovaného produktu sme určili na základe stanovenia obsahu medi, uhlíka a vodíka.

Pre $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})_3$ ($M = 785,70$)

vypočítané:	16,17 % Cu,	48,92 % C,	4,36 % H;
zistené:	16,13 % Cu,	48,82 % C,	4,42 % H.

Prítomnosť *o*-krezotínanových iónov v (*I*) sme v tomto prípade dokazovali aj stanovením bodu topenia kyseliny *o*-krezotínovej, uvoľnenej z komplexu pomocou kyseliny sírovej. Po rekryštalizovaní z vody bol b. t. 167 °C (kor.).

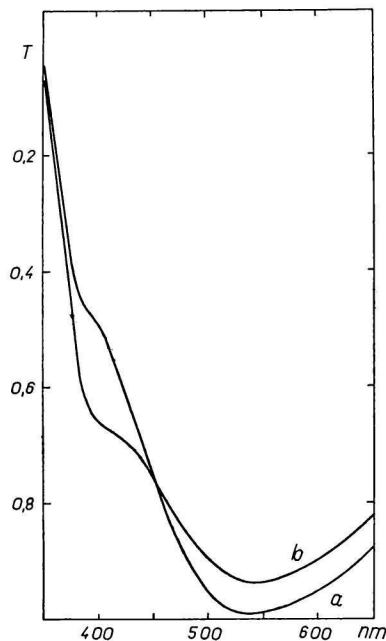
Spektrofotometrické štúdium reakcie bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s kyselinou o-krezotínovou v etanolovom roztoku

Zriedené roztoky bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v etanole sú nestále; číre roztoky možno pripraviť len za prítomnosti voľnej kyseliny salicylovej v nadbytku. Sústavy na meranie absorpčných spektier sme preto pripravovali v tomto zložení:

a) 0,0410 g (10^{-4} mólu) dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu a 0,0690 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mólu) kyseliny salicylovej, rozpustené v etanole (96 %) na 100 ml roztoku,

b) 0,0410 g (10^{-4} mólu) dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu a 0,0761 g ($5 \cdot 10^{-4}$ mólu) kyseliny o-krezotínovej, rozpustené v etanole na 100 ml roztoku.

Absorpčné spektrá sme namerali pri laboratórnej teplote v rozpätí vlnových dĺžok 350–650 nm (obr. 1). Hrúbka kvety bola 3,000 cm. Absorpčné spektrum sústavy *b* sme merali okamžite po príprave roztoku a meranie sme opakovali niekoľkokrát v priebehu dvoch hodín. Svetelná absorpcia sústavy sa v uvedenom časovom intervale nemenila.



Obr. 1. Absorpčné spektrá roztokov:

a) dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($C = 10^{-3}$ M) a kyselina salicylová ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ M) v 96 % etanole; b) dihydrát bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu ($C = 10^{-3}$ M) a kyselina o-krezotínová ($C = 5 \cdot 10^{-3}$ M) v 96 % etanole; 3 cm kvety.

Preparatívne štúdium reakcie bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu s kyselinou o-krezotínovou v etanolovom roztoku

Reakciu sme uskutočnili premiešaním etanolových roztokov dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu a kyseliny o-krezotínovej (v nadbytku) pri laboratórnej teplote. Z reakčnej zmesi sa po niekoľkých minútach vylúčil zeleno zafarbený kryštalický produkt, ktorý sme po izolovaní a dôkladnom premytí ochladeným etanolom usušili najprv voľne pri laboratórnej teplote, potom v sušiarňi pri 50 °C. Použili sme roztok 5 g ($1,22 \cdot 10^{-2}$ mólu) dihydrátu bis(salicyláto)diakvomeďnatého komplexu v 45 ml 90 % etanolu a 4,7 g ($3,08 \cdot 10^{-2}$ mólu) kyseliny o-krezotínovej v 35 ml 90 % etanolu. Izolovali sme 3,5 g produktu, t. j. 72,2 % teoretického výťažku.

Analýza

Zloženie izolovanej zlúčeniny sme určili na základe stanovenia obsahu medi, uhlíka a vodíka.

Pre $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_3\text{OHCO}_2)_4(\text{H}_2\text{O})(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})$ (III) ($M = 795,74$)

vypočítané:	15,97 % Cu,	51,32 % C,	4,56 % H;
zistené:	15,82 % Cu,	51,45 % C,	4,76 % H.

Okrem toho sme v (III) zistovali prítomnosť *o*-krezotínanových iónov a etanolu. *o*-Krezotínanové ióny sme dokazovali ako v prípade (I). Prítomnosť etanolu sme zistovali po oxidácii na acetaldehyd a po vydestilovaní Tollensovým činidlom. Skúška bola výrazne pozitívna.

Teplný rozklad (III) pri zníženom tlaku

Pri návažkoch, uchovávaných v exsíkátore nad kyslíčnikom fosforečným pri laboratórnej teplote a atmosferickom tlaku (5 dní), resp. v sušiarňi pri 90–95 °C (6 hodín), sme nezistili zmeny na váhe. Sledovali sme preto rozklad účinkom zvýšenej teploty pri zníženom tlaku za podobných podmienok ako v prípade (I). Teplota bola 78; 100; 110,6; 138,3 a 155 °C (vyhrievané parami vriaceho etanolu, vody, toluénu, *p*-xylénu, resp. cyklohexanonu); tlak bol 20–30 torr.

Návažky, zahrievané na 78 °C počas 5 hodín, nemenili váhu. Pri 100 °C (10 hodín) prebiehal rozklad už za odštepovania kyseliny *o*-krezotínovej. Váhový úbytok bol vyšší než úbytok, vypočítaný pre únik viazaného etanolu a vody, avšak nedovoľoval usudzovať na ukončenie, definovanú reakciu. Rozklad (III) pri vyšších teplotách (110,6, 138,3 a 155 °C) takisto nevedel ku vzniku definovanej jednotnej zlúčeniny.

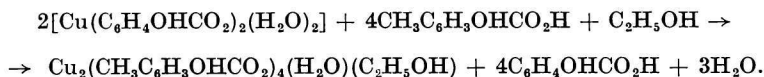
Výsledky a diskusia

Štúdium *o*-krezotínátomednatých komplexov preparatívnou metódou viedlo k izolovaniu zlúčenín odlišného zloženia, než sú dosiaľ známe salicylátomednaté komplexy. Kým zo sústavy mednatý ión—salicylanový ión—voda kryštalizuje v kyslej oblasti bis(salicyláto)diakvomednatý komplex ako dihydrát, reakcia v sústave mednatý ión—*o*-krezotínanový ión—voda vedie ku vzniku zlúčeniny, ktorá pravdepodobne patrí do skupiny dvojjadrových mednatých komplexov:

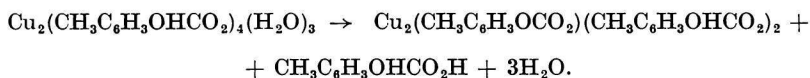


Zlúčenina rovnakého zloženia vzniká aj pri interakcii *o*-krezotínanových iónov s rovnovážnou sústavou salicylátomednatých komplexov, prítomných vo vodnom roztoku dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu v kyslej oblasti. Uvedená skutočnosť nasvedčuje tomu, že väzba *o*-krezotínanových iónov je v komplexoch s Cu^{II} pevnejšia než v prípade salicylanových iónov. Potvrďuje to aj spektrofotometrické a preparatívne štúdium reakcií v sústave bis(salicyláto)diakvomednatý komplex—kyselina *o*-krezotínová—

— etanol. Zlúčenina izolovaná v tomto prípade je však odlišného zlozenia než pri reakciách vo vodnom roztoku:



Zaujímavé poznatky prinieslo štúdiu čiastočného tepelného rozkladu (I) a (III) pri zníženom tlaku. Ukázalo sa, že molekulové ligandy H_2O a $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sú v izolovaných *o*-krezotínátomédnatých komplexoch viazané podstatne pevnejšie než molekuly vody v dihydráte bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu. Únik molekulových ligandov viazaných v (I) a (III) sa od priebehu dehydratácie dihydrátu bis(salicyláto)diakvomednatého komplexu [6] líši aj v tom, že sa pri nami zvolených experimentálnych podmienkach nedal realizovať bez súčasného odštepovania časti viazaných *o*-krezotínanových iónov vo forme kyseliny *o*-krezotínovej. Tepelným rozkladom (I) sme pritom získali aj definovanú zlúčeninu nového typu, v ktorej je časť *o*-krezotínanových iónov viazaná vo forme chelátotvorného liganda:



Ďakujeme prom. fyz. T. Obertovi za pomoc pri meraní absorpčných spektier a prom. farm. V. Hartelovej za vykonanie elementárnej analýzy.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ АДДЕНДАМИ (II) *o*-КРЕЗОТИНАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ

Ю. Кречмар-Шмогрович, О. Гулкова, Б. Лучанска, М. Благова

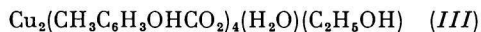
Кафедра неорганической и органической химии Фармацевтического факультета Университета им. Коменского, Братислава

Препаративное изучение реакции ионов двухвалентной меди с ионами крезотиновой кислоты в водном растворе привело к изолированию комплекса



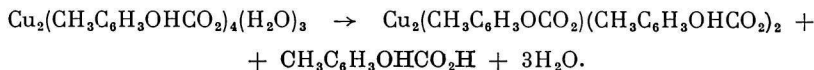
Соединение одинакового состава возникает также при действии ионов *o*-крезотиновой кислоты на равновесную систему салицилатомедных комплексов, присутствующих в водном растворе бис(салицилато)диаквomedного комплекса.

Замещение ионов салициловой кислоты в координационной сфере Cu^{II} ионами *o*-крезотиновой кислоты мы определили также при спектрофотометрическом и препаративном изучении реакций в системе бис(салицилато)диаквomedный комплекс—*o*-крезотиновая кислота—этиловый спирт. Изолированное соединение



также в этом случае отличается от, до сих пор, известных салицилатомедных комплексов.

Молекулярные адденды, H_2O или $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, в изолированных комплексах связаны гораздо прочнее, чем молекулы воды в дигидрате бис(салицилато)диаквоомедного комплекса. Их отщепление от (I) и (III) происходит в доказательной мере только при температурах около 100° и давлении $20\text{--}30$ torr, причем одновременно освобождается часть ионов *o*-крезотиновой кислоты, в виде *o*-крезотиновой кислоты. Тепловым распадом (I) мы получили определенное соединение нового типа, в котором часть ионов *o*-крезотиновой кислоты связана в виде хелатообразного адденда:



Preložil M. Fedoroňko

KOMPLEXVERBINDUNGEN DES KUPFERS MIT ORGANISCHEN
LIGANDEN (II)
o-KRESOTINATO-KUPFER(II)-KOMPLEXE

J. Krätšmár-Šmogrovič, O. Hulková, B. Lučanská, M. Bláhová

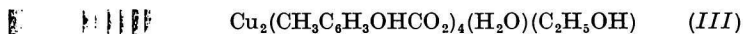
Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava

Das präparative Studium der Reaktion der Kupfer(II)- und Kresotinat-Ionen in wäßrigen Lösungen führte zur Isolierung des Komplexes



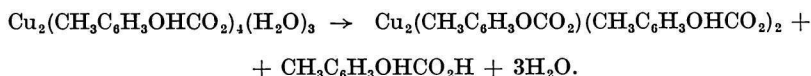
Eine Verbindung von derselben Zusammensetzung entsteht auch durch die Einwirkung der *o*-Kresotinat-Ionen auf ein Gleichgewichtssystem der in wäßrigen Lösung des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplexes anwesenden Kupfer(II)-salicylatokomplexe.

Die Substitution der Salicylat-Ionen in der Cu^{II} -Koordinationsphäre durch *o*-Kresotinat-Ionen wurde auch bei der spektrophotometrischen und präparativen Untersuchung der Reaktion im System Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplex—*o*-Kresotinsäure—Äthylalkohol festgestellt. Die isolierte Verbindung



ist auch in diesem Falle von einem anderen Typ als die bisher bekannten Kupfer(II)-salicylatokomplexe.

Die Molekülliganden, H_2O bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, sind in den isolierten Komplexen wesentlich stärker gebunden, als die H_2O -Moleküle im Dihydrat des Bis(salicylato)-diaquo-kupfer(II)-Komplexes. Die Abspaltung dieser Liganden aus (I) und (III) verläuft in bemerkbarem Maße erst bei Temperaturen um 100°C und beim Druck von $20\text{--}30$ torr unter gleichzeitiger Freisetzung eines Teils der *o*-Kresotinat-Ionen in Form von *o*-Kresotinsäure. Durch thermische Zersetzung von (I) wurde auch eine definierte Verbindung eines neuen Typs erhalten, in der ein Teil der *o*-Kresotinat-Ionen in Form eines chelatbildenden Liganden gebunden ist:



Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Babko A. K., *Ž. obšč. chim.* **17**, 443 (1947).
2. Bobtelsky M., Bar-Gadda J., *Bull. Soc. chim. France* **1953**, 276.
3. Heitner-Wirgiun C., Cohen R., *Bull. Soc. chim. France* **1960**, 293.
4. Das R. C., Aditya S., *J. Indian Chem. Soc.* **42**, 15 (1965).
5. Tripathi S. C., Prakash S., *J. Indian Chem. Soc.* **35**, 139 (1958).
6. Krätsmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. zvesti* **19**, 881 (1965).
7. Jílek A., Koča J., *Vážková analýsa a elektroanalýsa II*, 128. Technicko-vědecké vydavatelství, Praha 1951.

Do redakcie došlo 24. 8. 1965

Adresa autorov:

Doc. dr. PhMr. Juraj Krätsmár-Šmogrovič, CSc., inž. Olga Hulková, prom. farm. Brigita Lučanská, prom. farm. Mária Bláhová, Katedra anorganickej a organickej chémie Farmaceutickej fakulty UK, Bratislava, Kalinčiakova 8.