

Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej

RENATA KURPIEL-GORGOL*, WANDA BRZYSKA*

*Wpływ rodzaju i położenia podstawnika
na właściwości kompleksów skandiu (III)
z kwasami R-benzenokarboksylowymi*

Influence of the kind and position of substituent on the properties
of scandium (III) complexes with R-benzenocarboxylic acids

1. WPROWADZENIE

Właściwości kwasów R-benzoowych, a w konsekwencji także ich soli zależą od rodzaju i położenia podstawnika w pierścieniu aromatycznym. Zarówno podstawniki elektroujemne (takie jak NO₂, Cl, OCH₃), jak i elektrododatnie (np. CH₃) powodują polaryzację wiązań i rozproszenie ładunku anionu – efekt indukcyjny. Podstawniki zawierające wolne pary elektronowe (np. OCH₃) obok efektu indukcyjnego wywołują efekt mezomeryczny, który jest wynikiem dążenia elektronów poprzez delokalizację do uzyskania minimum energetycznego. Niebagatelne znaczenie ma tu także odległość podstawnika od grupy karboksylanowej. W położeniu *meta* lub *para* przeważa jeden z efektów – indukcyjny (przyciąganie elektronów) bądź mezomeryczny (odpychanie elektronów). W położeniu *orto* oddziaływanie podstawnika komplikują jeszcze bardziej efekty steryczne. Obok opisanych czynników wewnątrzcząsteczkowych na właściwości kwasów R-benzoowych i ich soli mają także wpływ czynniki zewnętrzne, na przykład solwatacja.

* Zakład Chemii Nieorganicznej i Ogólnej, Wydział Chemii, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Pl. M. C. Skłodowskiej 2, 20-031 Lublin.

Do ilościowego opisu zależności między budową cząsteczki, a właściwościami chemicznymi stosuje się między innymi współczynniki Hammetta (δ), które nie zależą od czynników zewnętrznych, a definiowane są jako zmiana wartości pK kwasu benzooesowego spowodowana wprowadzeniem podstawnika:

$$pK_0 - pK = \delta$$

gdzie: K_0 – stała dysocjacji kwasu benzooesowego; K – stała dysocjacji kwasu R-benzooesowego.

Współczynniki te stosowane są jedynie do opisu wpływu podstawnika w pozycji *meta* i *para* [1,2]. W pozycji *orto* stosuje się skalę podstawników Tafta (δ_0) i wartości ϵ_s opisujące efekty steryczne [3–5].

Celem niniejszego artykułu jest porównanie wpływu rodzaju i położenia podstawnika w pierścieniu aromatycznym na zmianę właściwości kompleksów skandu (III) z kwasami 2-, 3- i 4-R-benzooesowymi, gdzie R – NO₂, Cl, OCH₃ i CH₃.

2. DYSKUSJA

Jon skandu (III) w roztworach wodnych ma dużą skłonność do hydrolizy, hydratacji i polimeryzacji [6, 7], co utrudnia preparatykę kompleksów z kwasami R-benzooesowymi i najczęściej prowadzi do otrzymania okso- i hydroksosoli [8–11]. Obojętne kompleksy można jedynie otrzymać z roztworów niewodnych.

Preparowano je bądź przez dodanie etanolowego roztworu kwasu do zawiesiny Sc(OH)₃ w wodno-etanolowym roztworze (o stosunku objętościowym 5:1) bądź etanolowego roztworu Sc(NO₃)₃ do wodno-etanolowego (1:10) roztworu soli amonowej kwasu R-benzooesowego [12–14]. Otrzymane w ten sposób kompleksy są ciałami stałymi, krystalicznymi, o różnym stopniu uwodnienia i stosunku molowym metal–ligand 1:3.

2-nitrobenzoosan skandu [12]	Sc(NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₃ · 3H ₂ O
3-nitrobenzoosan skandu	Sc(NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₃ · H ₂ O
4-nitrobenzoosan skandu	Sc(NO ₂ C ₆ H ₄ COO) ₃ · 2H ₂ O
2-chlorobenzoosan skandu [13]	Sc(ClC ₆ H ₄ COO) ₃ · 0,5H ₂ O
3-chlorobenzoosan skandu	Sc(ClC ₆ H ₄ COO) ₃ · H ₂ O
4-chlorobenzoosan skandu	Sc(ClC ₆ H ₄ COO) ₃ · 1,5H ₂ O
2-metoksybenzoosan skandu [14]	Sc(CH ₃ OC ₆ H ₄ COO) ₃ · H ₂ O

3-metoksybenzoesan skandu	$\text{Sc}(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$
4-metoksybenzoesan skandu	$\text{Sc}(\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$
2-metylobenzoesan skandu	$\text{Sc}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
3-metylobenzoesan skandu	$\text{Sc}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$
4-metylobenzoesan skandu	$\text{Sc}(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

2.1. WPLYW RODZAJU I POŁOŻENIA PODSTAWNICA NA STOPIEŃ UWODNIENIA KOMPLEKSU

Ilość skoordynowanych cząsteczek wody krystalizacyjnej w niewielkim stopniu zależy od rodzaju i położenia podstawnika. Jedynie w przypadku chlorobenzoesanów skandu obserwuje się wzrost uwodnienia kompleksu w miarę oddalania się podstawnika od grupy karboksylanowej. Zmiana stopnia uwodnienia w szeregu 2-, 3-, 4- w przypadku pozostałych kompleksów jest nieregularna. Spowodowane jest to względami sterycznymi, związanymi z obecnością podstawników wieloatomowych.

2.2. WPLYW RODZAJU I POŁOŻENIA PODSTAWNICA NA POŁOŻENIE NIEKTÓRYCH PASM ABSORPCJI W WIDMACH IR

Analiza porównawcza widm *IR* kwasów R-benzoesowych oraz odpowiednich kompleksów skandu (III) z tymi kwasami wykazuje, że podstawniki $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OCH}_3$ i $-\text{CH}_3$ nie biorą udziału w koordynacji jonu metalu (przesunięcie pasm absorpcji drgań walencyjnych wiązania C–R w widmach kwasów i odpowiednich kompleksów skandu (III) jest nieznaczące – rzędu 5cm^{-1} lub nie występuje) oraz, że jon skandu (III) ma znikomy wpływ na zmianę gęstości elektronicznej w pierścieniu aromatycznym (położenie pasm absorpcji drgań pierścienia aromatycznego w obszarze $1600\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$ i $1270\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ nie zmienia się lub jest przesunięte w bardzo niewielkim stopniu) [15].

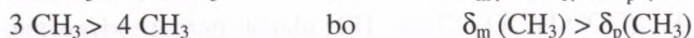
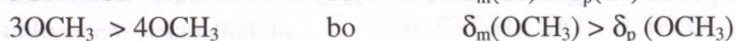
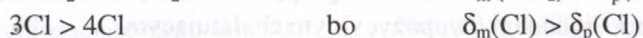
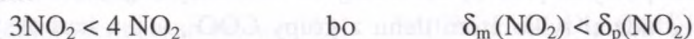
Zmiana położenia pasm absorpcji drgań asymetrycznych ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$) i symetrycznych ($\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$) grupy COO^- w widmach *IR* kompleksów skandu z kwasami R-benzoesowymi oraz odpowiednich soli sodowych (Tab. 1), a także analiza wartości $\Delta\nu$ definiowanej jako $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}\text{COO}^- - \nu_{\text{s}}\text{COO}^-$, zgodnie z kryteriami spektroskopowymi [17,18] dowodzą, że w koordynacji skand–ligand organiczny bierze udział tylko atom tlenu z grupy COO^- , a jon karboksylanowy jest prawdopodobnie ligandem dwupozycyjnym chelatującym.

Tab. 1. Częstotliwość pasm absorpcji grupy COO^- i wiązania M–O R-benzoatanów Sc(III) i Na (cm^{-1})
 Frequency of the absorption bands of the COO^- group and metal-oxygen bond in scandium (III) and sodium R-benzoates (cm^{-1})

Kompleks	$\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$	$\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$	$\Delta\nu$	$\nu\text{M-O}$	$\delta_{\text{o}}^{[3-5]}$ $\delta_{\text{m}}, \delta_{\text{p}}^{[1,2]}$
2-nitrobenzoatan skandu (III)	1560	1430	130	470	+ 0,80
2-nitrobenzoatan sodu ^[16]	1600	1400	200	-	
3-nitrobenzoatan skandu (III)	1540	1420	120	470	+ 0,71
3-nitrobenzoatan sodu ^[16]	1620	1397	223	-	
4-nitrobenzoatan skandu (III)	1550	1420	130	480	+ 0,78
4-nitrobenzoatan sodu ^[16]	1590	1407	183	-	
2-chlorobenzoatan skandu (III)	1530	1410	120	415	+ 0,20
2-chlorobenzoatan sodu ^[16]	1581	1401	180	-	
3-chlorobenzoatan skandu (III)	1530	1410	120	460	+ 0,37
3-chlorobenzoatan sodu ^[16]	1550	1393	157	-	
4-chlorobenzoatan skandu (III)	1510	1410	100	415	+ 0,23
4-chlorobenzoatan sodu ^[16]	1547	1406	141	-	
2-metoksybenzoatan skandu (III)	1537	1413	124	471	- 0,41
2-metoksybenzoatan sodu ^[16]	1589	1404	185	-	
3-metoksybenzoatan skandu (III)	1528	1416	112	471	+ 0,12
3-metoksybenzoatan sodu ^[16]	1568	1403	165	-	
4-metoksybenzoatan skandu (III)	1525	1411	114	439	- 0,27
4-metoksybenzoatan sodu ^[16]	1546	1422	124	-	
2-metylobenzoatan skandu (III)	1520	1410	110	460	- 0,17
2-metylobenzoatan sodu ^[16]	1552	1408	144	-	
3-metylobenzoatan skandu (III)	1535	1410	125	465	- 0,07
3-metylobenzoatan sodu ^[16]	1567	1403	164	-	
4-metylobenzoatan skandu (III)	1530	1420	110	445	- 0,17
4-metylobenzoatan sodu ^[16]	1550	1417	133	-	

Rodzaj i położenie podstawnika wpływa na położenie maksimum pasm absorpcji asymetrycznych drgań grupy COO^- ($\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$), drgań walencyjnych wiązania skand–tlen ($\nu\text{M-O}$), a także na zmianę wartości $\Delta\nu$.

W przypadku kompleksów skandu z kwasami 3- i 4- R-benzoowymi przesunięcie wymienionych pasm absorpcji zgodne jest ze zmianą wartości stałych Hammetta.



W przypadku podstawnika $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ i $-\text{CH}_3$ wartości stałych Hammetta δ_p i stałych Tafta δ_0 są zbliżone lub takie same. Jeśli zgodnie z propozycją Tafta [3–5] pominiemy efekty steryczne opisane wartością ϵ_s , to położenie omawianych pasm absorpcji odnoszących się do 2- i 4-R-benzoesanów winno być zbliżone. Zależność ta sprawdza się jedynie w przypadku rozsunienia maksimów pasm absorpcji drgań ν_{as} i ν_s grupy karboksylanowej ($\Delta\nu$) w nitro- i metylobenzoesanach skandu (III).

$$\begin{array}{ll} \Delta\nu(2\text{NO}_2) = \Delta\nu(4\text{NO}_2) & \text{bo} \quad \delta_0 = 0,80 \approx \delta_p = 0,78 \\ \Delta\nu(2\text{CH}_3) = \Delta\nu(4\text{CH}_3) & \text{bo} \quad \delta_0 = -0,17 = \delta_p = -0,17 \end{array}$$

Brak korelacji w pozostałych przypadkach prowadzi do wniosku, że na położenie pasm absorpcji drgań grupy $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ i $\nu(\text{M}-\text{O})$ oprócz rodzaju i położenia podstawnika mają także wpływ inne czynniki, wśród których dominującą rolę odgrywa deformacja kąta OCO grupy karboksylanowej [19].

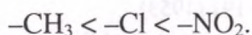
2.3. WPLYW RODZAJU I POŁOŻENIA PODSTAWNICA NA ROZPUSZCZALNOŚĆ R-BENZOESANÓW SKANDU (III)

Kompleksy skandu z kwasami 2-, 3- i 4-R-benzoesowymi są trudno rozpuszczalne w wodzie. Rozpuszczalność bezwodnych soli w temperaturze 295K jest rzędu 10^{-4} – 10^{-5} mol \cdot dm $^{-3}$ (Tab. 2). Rozpuszczalność tych soli wiąże się bezpośrednio z budową kompleksów, a pośrednio ze strukturą i wynikającą z niej mocą kwasów, która z kolei zależy w dużej mierze od rodzaju i położenia podstawnika. Wraz ze wzrostem mocy kwasu winna rosnać rozpuszczalność kompleksu skandu.

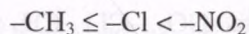
Zależność ta jest jedynie słuszna w przypadku metylobenzoesanów, gdzie rozpuszczalność soli i moc kwasu rosną w szeregu $4- < 3- < 2-$ oraz nitrobenzoesanów skandu – $3- \leq 4- < 2-$.

Zasada ta jest również zachowana przy różnych podstawnikach (z wyjątkiem OCH_3) w stałej odległości od grupy karboksylanowej.

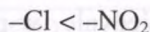
Rozpuszczalność 2-R-benzoesanów skandu (III) rośnie wraz ze wzrostem stałej Tafta δ_0 i mocy kwasów w szeregu



Podobną zależność obserwuje się w przypadku 4-R-benzoesanów



i częściowo 3-R-benzoatanów skandu (III)



Tab. 2. Rozpuszczalność R-benzoatanów skandu (III) w wodzie w temperaturze 295K
The solubilities of scandium (III) R-benzoates in water at 295K

Kompleks skandu (III)	Rozpuszczalność, w [mol·dm ⁻³]	pK ^[20] kwasu	δ _o ^[3-5] δ _m , δ _p ^[1,2]
2-nitrobenzoatan	5,9 · 10 ⁻⁴	2,17	+ 0,80
3-nitrobenzoatan	8,1 · 10 ⁻⁵	3,45	+ 0,71
4-nitrobenzoatan	1,6 · 10 ⁻⁴	3,44	+ 0,78
2-chlorobenzoatan	3,7 · 10 ⁻⁴	2,94	+ 0,20
3-chlorobenzoatan	4,6 · 10 ⁻⁵	3,82	+ 0,37
4-chlorobenzoatan	7,0 · 10 ⁻⁵	3,98	+ 0,23
2-metoksybenzoatan	4,6 · 10 ⁻⁴	4,09	- 0,41
3-metoksybenzoatan	2,0 · 10 ⁻⁴	4,09	+ 0,12
4-metoksybenzoatan	2,0 · 10 ⁻⁴	4,47	- 0,27
2-metylobenzoatan	1,2 · 10 ⁻⁴	3,92	- 0,17
3-metylobenzoatan	8,8 · 10 ⁻⁵	4,27	- 0,07
4-metylobenzoatan	7,2 · 10 ⁻⁵	4,37	- 0,17

Wyjątkiem jest tu 3-metylobenzoatan skandu (III), którego rozpuszczalność jest zbliżona do rozpuszczalności 3-nitrobenzoatanu skandu, a stałe Hammetta i stałe dysocjacji odpowiednich kwasów skrajnie się różnią.

Podobną anomalię obserwuje się w rozpuszczalności 2-, 3- i 4-metoksybenzoatanów skandu. Związane jest to z większym wpływem jonu skandu na zmianę gęstości chmury elektronowej w układzie aromatycznym w porównaniu z pozostałymi R-benzoatanami skandu (III).

LITERATURA

- [1] D. H. Mc Daniel, H. C. Brown: *J. Org. Chem.*, 23, 420 (1958).
- [2] H. H. Jaffe: *Chem. Rev.*, 53, 191 (1953).
- [3] R. W. Taft: *Separation of Polar, Steric and Resonance Effects in Reactivity. Steric Effects in Organic Chemistry*, J. Wiley, New York 1956.
- [4] R. W. Taft: *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 3120 (1952).
- [5] R. W. Taft: *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 4231 (1953).
- [6] L. N. Komissarova: *Zh. Neorg. Khim.*, 25, 143 (1980).

- [7] J. P. Davidov, G. I. Głowaceva: *Zh. Neorg. Khim.*, 25, 1462 (1980).
- [8] R. Kurpiel-Gorgol, W. Brzyska: *Polish J. Chem.*, 59, 345 (1985).
- [9] R. Kurpiel-Gorgol, W. Brzyska: *Polish J. Chem.*, 58, 1017 (1984).
- [10] R. Kurpiel-Gorgol: *Polish J. Chem.*, 60, 749 (1986).
- [11] R. Kurpiel-Gorgol: *Polish J. Chem.*, 62, 41 (1988).
- [12] R. Kurpiel-Gorgol: *Polish J. Chem.*, 65, 2175 (1991).
- [13] R. Kurpiel-Gorgol: *Polish J. Chem.*, 65, 1185 (1991).
- [14] R. Kurpiel-Gorgol: *Polish J. Chem.*, 67, 1329 (1993).
- [15] W. Lewandowski: *Spektroskopowe badania wpływu niektórych metali na układ aromatyczny kwasu benzoowego*, Wyd. SGGW-AR, Warszawa 1986.
- [16] E. Spinner: *J. Chem. Soc. B*, 874 (1967).
- [17] B. S. Manhas, A. K. Trikha: *J. Indian Chem. Soc.*, 59, 315 (1982).
- [18] K. Nakamoto: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, New York 1976.
- [19] K. J. Pietrow, M. G. Zajcew, W. E. Pliszczew: *Zh. Neorg. Khim.*, 48, 682 (1973).
- [20] G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussov: *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Butterworths, London 1961.

SUMMARY

Influence of the kind and the position of substituents on the properties of scandium (III) complexes with 2-, 3-, 4-nitrobenzoic acids, 2-, 3-, 4-chlorobenzoic acids, 2-, 3-, 4-methoxybenzoic acids and 2-, 3-, 4-methylbenzoic acids were compared.

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XL/XLI

SECTIO AA

1995/1996

MARIA DOBOSZ, MONIKA WUJEC, MONIKA PITUCHA

Synthesis of trans-1,2-bis(2-R-amino-1,3,4-thiadiazol-5-yl)ethene
and trans-1,2-bis[3-(4-substituted- Δ^2 -1,2,4-triazoline-5-thione)]ethene
Synteza trans-1,2-bis(2-R-amino-1,3,4-tiadiazol-5-yl)etenu
i trans-1,2-bis[3-(4-podstawionych- Δ^2 -1,2,4-triazolino-5-tionu)]etenu

LEOKADIA STRZEMECKA

Tautomerism of 1,3,4-thiadiazole. Part I
Tautomeria 1,3,4-tiadiazolu. I

WIESŁAWA WOŁODKIEWICZ

Wpływ położenia atomów chloru w pierścieniu benzenowym na właściwości
dichlorobenzoesanów Co (II) i Ni (II)
Influence of the chlorine atom position in benzene ring on the properties
of Co (II) and Ni (II) dichlorobenzoates

BOŻENA MODZELEWSKA, EDMUND PYRA

Synthesis of N³-substituted amidrazones
Synteza N³-podstawionych amidrazonów

KAJETAN AMANOWICZ, MARIAN JANCZEWSKI

Studia nad elementami symetrii węglowodorów wielopierścieniowych.
Wzajemna równocенność położeń 2 i 6 w cząsteczce antracenu
Studies on symmetry elements of polynucleons hydrocarbons. Mutual
equivalence of 2 and 6 positions in the anthracene molecule

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XL/XLI

SECTIO AA

1995/1996

ZENON ŁUKASZEWSKI

Problemy i specyfika oznaczania surfaktantów w wodach powierzchniowych
Determination of surfactants in surface water. Critical review

WANDA BRZYSKA, RENATA KURPIEL-GORGOL

Scandium (III) complexes with 2,5-, 2,6- and 3,4- dichlorobenzoic acids
Kompleksy skandu (III) z kwasami 2,5-, 2,6- i 3,4-dichlorobenzoesowymi

WANDA BRZYSKA, ELŻBIETA ŚWITA

Thermal decomposition of rare earth element complexes
with 2,3-dichlorobenzoic acid
Termiczny rozkład kompleksów pierwiastków ziem rzadkich z kwasem
2,3-dichlorobenzoesowym

WAWRZYNIEC PODKOŚCIELNY, WANDA KOWALEWSKA

The synthesis, structure and properties of 2,3,5,6-tetramethyl-benzene-1,4-dithiol
and some of its derivatives
Synteza, struktura i właściwości 2,3,5,6-tetrametylobenzeno-1,4-ditiolu oraz jego
niektórych pochodnych

ZBIGNIEW RYKOWSKI, OLAF GUBRYNOWICZ, KRZYSZTOF BURAK

On nucleophilic substitution reaction of 2- α -(1-tosyloxyethyl)-5,5-
-dimethylbicyclo[2.1.1] hexane
Reakcja podstawienia nukleofilowego 2- α -(1-tosyloksyetylo)-5,5-
dimetylobicyklo[2.1.1] heksanu

CZASOPISMA

Biblioteka Uniwersytetu
MARII CURIE-SKŁODOWSKIEJ
w Lublinie

4051

52/53

1997/1998

UMCS



WYDAWNICTWO

WYDAWNICTWO
UNIwersytetu MARIi CURIE-SKŁODOWSKIEJ
Pl. Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin
POLSKA
