

ZU EINIGEN BESONDERHEITEN DES THERMISCHEN ZERFALLS VON Ni(II)-KOMPLEXEN MIT DREIZÄHNIGEN SCHIFFSCHEN BASEN

J. Kameníček, F. Březina, R. Pastorek und Z. Šindelář

INSTITUT FÜR ANORGANISCHE UND PHYSIKALISCHE CHEMIE
DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER PALACKÝ-UNIVERSITÄT, 771 47 OLOMOUC, ČSSR

(Eingegangen am 14. Mai 1985; in revidierter Form am 21. Oktober 1986)

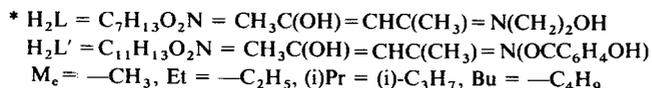
Ni(II) Schiff base complexes of compositions $\text{NiL} \cdot \text{ROH}$ ($R = \text{Me, Et, Pr, i-Pr}$) and $\text{NiL}' \cdot \text{ROH}$ ($R = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, Bu}$) were prepared and investigated by methods of thermal analysis. The thermal decomposition of $\text{NiL} \cdot \text{ROH}$ led to NiL (plateau in TG curve), whereas $\text{NiL}' \cdot \text{ROH}$ underwent a similar decomposition only in an inert atmosphere (N_2); thermal decomposition in air involved alcohol fragmentation, followed by a mass increase due to oxidation by atmospheric oxygen. The activation energy of alcohol fragmentation was calculated.

Die Komplexverbindungen des zweiwertigen Nickels mit dreizähligen Schiffschenschen Basen wurden im Gegensatz zu Komplexen mit zwei- und vierzähligen Schiffsbasen relativ weniger untersucht.

Physikalisch-chemische Untersuchungen dieser Stoffe beschränkten sich bisher meist auf magnetochemische und spektroskopische Messungen, während thermoanalytische Untersuchungen nur selten [1] veröffentlicht wurden. In dieser Arbeit werden einige interessante Ergebnisse der thermischen Analyse von Nickel(II)-Komplexen dreizähliger Schiffscherscher Basen mitgeteilt.

Experimenteller Teil

Die Komplexverbindungen $\text{NiL} \cdot \text{ROH}$ wurden aus dem NiL -Komplex durch Erhitzen mit dem Alkohol ROH unter Rückfluß [2] gewonnen. Der NiL -Komplex wurde aus $\text{NiL} \cdot \text{MeOH}$ nach [3] hergestellt. Den Grundkomplex $\text{NiL} \cdot \text{MeOH}$ kann



man aus wasserfreiem NiCl_2 und H_2L in Methanol durch Zusatz von CH_3ONa gewinnen. $\text{NiL} \cdot \text{ROH}$ -Komplexe wurden analog [4, 5] hergestellt. Alle Stoffe weisen nach magnetochemischen und spektroskopischen Studien eine tetramere pseudooktaedrische Anordnung auf. Die Stoffe $\text{NiL} \cdot i\text{-PrOH}$, $\text{NiL}' \cdot \text{PrOH}$, $\text{NiL}' \cdot i\text{-PrOH}$ und $\text{NiL}' \cdot \text{ButOH}$ stellen neue Verbindungen dar.

Zur Synthese der Komplexe wurden Chemikalien von Lachema Brno in „p. a.“-Reinheit verwendet.

Der thermische Zerfall wurde mit Hilfe des Derivatographen (MOM Budapest) verfolgt. Die Einwaage 120–150 mg, Heizrate 2,5 grad/min, resp. beim $\text{NiL}' \cdot \text{MeOH}$ auch 1 grad/min, 5 grad/min, 10 grad/min. Der Zerfall in der definierten N_2 -Atmosphäre wurde mittels des Gerätes DuPont 990 (die Einwaage 11,20 mg, Steuerprogramm 10 grad/min) durchgeführt.

Die röntgenographische Charakterisierung des Endprodukts erfolgte mit dem HZG-4 (Präzisionsmechanik Freiberg).

Die Elementaranalysen wurden mittels CHN-Analyser (Laborgeräte Praha) durchgeführt. Der Ni-Gehalt wurde komplexometrisch (Murexid) bestimmt. Die Resultate s. Tab. 1.

Tabelle 1 Analytische Zusammensetzung der isolierten Verbindungen

Verbindung	Ni, % ber./gef.	N, % ber./gef.	C, % ber./gef.	H, % ber./gef.
$\text{NiL} \cdot \text{MeOH}$	25,31/25,27	6,04/6,25	41,43/40,88	6,52/6,84
$\text{NiL} \cdot \text{EtOH}$	23,87/24,22	5,70/5,50	43,95/43,61	6,97/6,56
$\text{NiL} \cdot \text{PrOH}$	22,58/22,12	5,39/5,61	46,20/45,98	7,37/7,02
$\text{NiL} \cdot i\text{-PrOH}$	22,58/23,07	5,39/5,41	46,20/—	7,37/6,94
$\text{NiL}' \cdot \text{MeOH}$	20,98/21,07	5,00/4,85	51,47/51,15	5,40/5,14
$\text{NiL}' \cdot \text{EtOH}$	19,97/20,01	4,76/4,38	53,11/52,18	5,83/6,11
$\text{NiL}' \cdot \text{PrOH}$	19,06/19,10	4,55/4,46	54,54/53,84	6,21/6,05
$\text{NiL}' \cdot i\text{-PrOH}$	19,06/19,19	4,55/4,71	54,54	6,21/5,75
$\text{NiL}' \cdot \text{ButOH}$	18,23/17,74	4,35/4,67	55,94/55,38	6,57/6,79

Ergebnisse und Diskussion

Die TG/DTA-Kurven verlaufen bei allen Verbindungen $\text{NiL} \cdot \text{ROH}$ ähnlich wie auf Abb. 1 für $\text{NiL} \cdot \text{MeOH}$ dargestellt; die übrigen Resultate sind in der Tab. 2 zusammenfaßt. Das Plateau AB entspricht stets dem Zwischenprodukt NiL , das Endprodukt ist immer NiO . Die Alkoholabspaltung ist von einem endothermen Effekt, der Zerfall des NiL von zwei exothermen Effekten begleitet.

Einen ganz anderen Verlauf hat die TG-Kurve bei allen $\text{NiL}' \cdot \text{ROH}$ Addukten

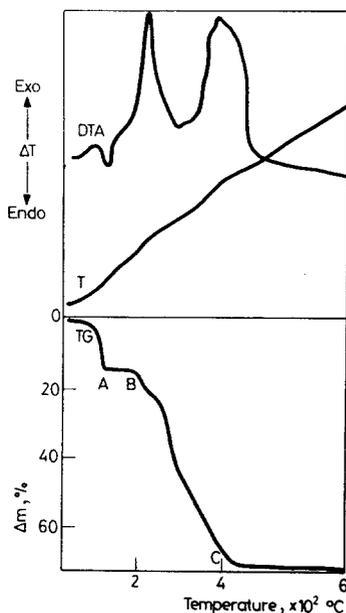


Abb. 1 TG, DTA-Kurven von NiL·MeOH

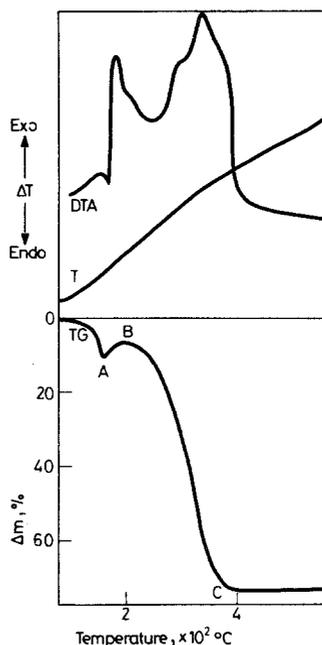


Abb. 2 TG, DTA-Kurven von NiL'·MeOH

(Tab. 2, Abb. 2). Zuerst (bis A) verläuft die Kurve ähnlich der entsprechenden NiL·ROH-Kurve; es handelt sich hier um eine reversible Alkoholabsplaltung und man kann durch Extraktion des Produktes mit Alkohol das NiL'·ROH zurück erhalten. Mit steigender Temperatur tritt im Bereich AB eine Massezunahme auf. Dieser Prozeß ist von einem starken Exoeffekt in der DTA-Kurve begleitet. Ein Zwischenprodukt der Oxidation konnte nicht isoliert werden, denn diese Oxidation ist mit einem weitergehenden thermischen Zerfall des Stoffes bis zum Endprodukt NiO (Bereich BC) verbunden.

Das verschiedenartige Verhalten von NiL·ROH und NiL'·ROH hängt mit dem unterschiedlichen Bau der Liganden L und L' zusammen. Während beim NiL die Schiff'sche Base aliphatisch ist, enthält sie beim NiL' einen aromatischen Ring. Die Massezunahme tritt wahrscheinlich als Folge einer Oxidation des Benzolrings ein.

Zur näheren Erklärung dieses interessanten Verhaltens wurden folgende Experimente mit NiL'·MeOH als Modellstoff durchgeführt:

1. Der thermische Zerfall mit Steuerprogramm 1 grad/min, 5 grad/min bzw. 10 grad/min (Tab. 2) bringt keine neue Information. Auch hier bemerkt man auf der TG-Kurve eine Massezunahme; je kleiner die Heizrate, desto größer ist die Massezunahme und das Maximum B auf der TG-Kurve liegt bei höherer Temperatur.

Tabelle 2 Die Resultate der Thermoanalyse

Verbindung	Anfang des Zer., °C	Plateau, °C	Massezuga- bereich, °C	Abnahme Δm , %		Ende des Zerfalls, °C	E_a , kJ/mol	Effekte	
				für NiL' ber./gef.	für NiO ber./gef.			endo, °C	exo, °C
NiL·MetOH	50	105-205	—	13,8/13,7	67,8/68,6	430	83	100	215 360
NiL·EtOH	50	120-205	—	17,9/18,5	69,6/69,0	380	77	110	220 360
NiL·PrOH	50	110-205	—	23,1/22,8	71,3/70,9	400	91	100	230 380
NiL·i-PrOH	50	100-205	—	23,1/22,6	71,3/71,3	410	100	95	230 400
NiL·MetOH	45	—	130-200	11,4/11,1	73,3/72,5	390	41	120	140 350
NiL·EtOH	70	—	140-200	15,6/15,5	74,6/74,3	380	112	125	140 340
NiL·PrOH	60	—	140-200	19,5/18,0	75,7/75,2	400	73	140	180 360
NiL·i-PrOH	50	—	130-180	19,5/18,2	75,7/74,9	360	58	120	150 330
NiL·ButOH	80	—	150-200	23,0/22,3	76,8/77,3	400	140	120	180 340
NiL·MetOH ^a	80	—	135-205	11,4/10,7	73,3/73,5	370	—	—	— 330
NiL·MetOH ^b	40	—	120-185	11,4/11,0	73,3/73,4	420	—	110	195 330
NiL·MetOH ^c	40	—	115-180	11,4/10,6	73,3/73,6	490	—	—	— 350
NiL·MetOH ^d	40	160-220	—	11,4/11,9	—/76,1	1000	—	300*	— 150*

^a Aufheizgeschwindigkeit 1 grad/min, ^b 5 grad/min, ^c 10 grad/min, ^d N₂-Atmosphäre, DSC*

2. In O_2 -Atmosphäre bei 2,5 grad/min (Abb. 3) ist nur eine geringe Massenzunahme zu beobachten, die Zersetzung verläuft sehr schnell bis zum NiO. Auf der DTA-Kurve erscheint ein großer exothermer Effekt in Folge des Verbrennens des organischen Teiles der Komplexverbindung.

3. In N_2 -Atmosphäre bei 10 grad/min (Abb. 4) zeigt die TG-Kurve das Plateau entsprechend der Bildung des NiL' -Komplexes. Eine röntgendiffraktometrische Untersuchung des Endproduktes zeigte, daß hier außer NiO auch Ni entsteht. Allein aus dem Massenverlust $\Delta m = 76,1\%$ wäre Ni_3C als Endprodukt nicht auszuschließen. Aber die Analyse ergab keinen C-Gehalt im Produkt und die Entstehung des Ni_3C wurde röntgenographisch auch nicht bestätigt (Tab. 3). Die DSC-Kurve weist ein Maximum bei 150° (Methanolabspaltung) und ein Minimum bei 300° (Zerfall des Stoffes) auf.

Die berechneten Werte der Aktivierungsenergie E_a nach Pilojan [6] für die Alkoholabspaltung (Tab. 2) sind verhältnismäßig klein ($40\text{--}140\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Die Tabellendaten zeigen, daß die Temperatur des Zersetzungsbeginns sich mit zunehmender Aktivierungsenergie erhöht. Der Zusammenhang zwischen E_a und R

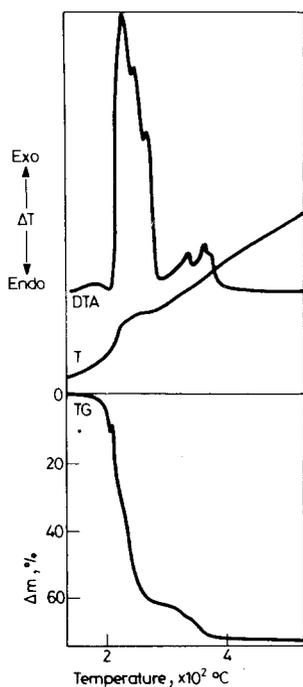


Abb. 3 TG, DTA-Kurven von $NiL' \cdot MeOH$ (O_2 -Atmosphäre)

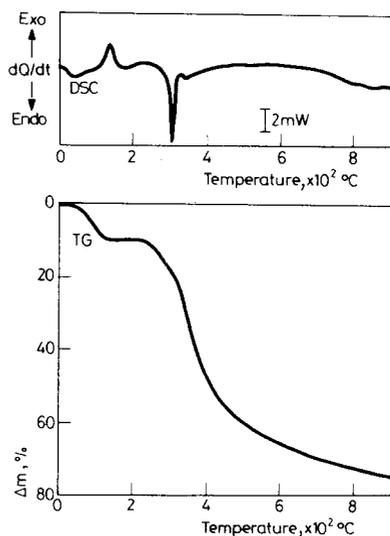


Abb. 4 TG, DSC-Kurven von $NiL' \cdot MeOH$ (N_2 -Atmosphäre)

Tabelle 3 Das röntgenographische Studium des Endprodukts vom Zerfall der $\text{NiL}' \cdot \text{MetOH}$ /Stickstoffatmosphäre

Probe		Ni (ASTM 4-0850)		NiO (ASTM 4-0835)		Ni ₃ C (ASTM 6-0697)	
$d \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	I/I_1	$d \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	I/I_1	$d \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	I/I_1	$d \cdot 10^{-1} \text{ nm}$	I/I_1
2,405	90			2,410	91	2,2808	25
2,086	100			2,088	100	2,1563	25
2,033	100	2,034	100			2,0189	100
1,755	80	1,762	42			1,5731	25
1,473	70			1,476	57	1,3228	50
1,259	20			1,259	16	1,1420	5
1,244	25	1,246	21			1,2213	50
1,204	15			1,206	13	1,1277	100
1,063	25	1,062	20			1,1076	50
1,046	10			1,044	8	1,0827	25
1,018	10	1,017	7			1,0128	25
0,961	10			0,958	7		
0,885	5	0,881	4				

ist nicht ganz eindeutig, doch ist die thermische Stabilität des $\text{NiL}' \cdot \text{MeOH}$ am geringsten und die des $\text{NiL}' \cdot \text{BuOH}$ am größten.

Schlußfolgerungen

Die genannten Komplexverbindungen zerfallen thermisch in Luftatmosphäre auf verschiedenen Wegen:

- $\text{NiL} \cdot \text{ROH}$ über das Zwischenprodukt NiL
- $\text{NiL}' \cdot \text{ROH}$ ohne definiertes Zwischenprodukt mit einer intermediären Massezunahme als Folge der Oxidation des Stoffes. Das Endprodukt des Zerfalls ist immer NiO .

In einer Stickstoffatmosphäre läßt sich auch bei $\text{NiL}' \cdot \text{ROH}$ das Zwischenprodukt NiL' durch ein Plateau der TG-Kurve nachweisen. In diesem Fall entsteht als Endprodukt des Zerfalls ein Gemisch aus NiO und Ni .

* * *

Wir möchten uns sehr herzlich bei Doz. RNDr. E. Jóna, CSc. und RNDr. I. Horváth, CSc. für die Messungen in der Stickstoffatmosphäre in SAV Bratislava bedanken.

Literatur

1. J. Kameníček und J. Orság: Acta Univ. Palacki. Fac. Rerum Natur., 76 (1983) 17.
2. A. F. Landers und D. J. Phillips: Inorg. Chim. Acta, 32 (1979) 53.
3. J. A. Bertrand und C. E. Kirkwood: Inorg. Chim. Acta, 4 (1970) 192.
4. F. Březina und J. Kameníček: Z. Chem., 21 (1981) 233.
5. J. Kameníček und Z. Poláčeková-Římanová: Acta Univ. Palacki. Fac. Rerum Natur.— im Druck.
6. G. O. Pilojan und O. S. Novikova: Zh. Neorg. Khim., 12 (1967) 602.

Zusammenfassung — Es wurde eine Reihe von Komplexen des zweiwertigen Nickels mit den Schiffbasen H_2L , H_2L' der Zusammensetzung $NiL \cdot ROH$ ($R = Me, Et, Pr, i-Pr$) und $NiL' \cdot ROH$ ($R = Me, Et, Pr, i-Pr, Bu$) hergestellt und deren thermischer Zerfall untersucht. Es wurde festgestellt, dass bei den Addukten $NiL \cdot ROH$ der Zerfall unter Abspaltung des Alkohols (Zwischenprodukt NiL) verläuft, während bei $NiL' \cdot ROH$ sofort nach der Abspaltung des Alkohols zur Massenzunahme auf TG-Kurve durch Oxidation des Stoffes kommt. Das Plateau, das dem Zwischenprodukt NiL' entspricht, ist hier nur in der Ineratmosphäre erhaltbar. Es wurden auch die Aktivierungsenergien für die Abspaltung des Alkohols berechnet.

Резюме — Получены продукты присоединения комплексных соединений двухвалентного никеля и тридентатных шиффовых оснований со спиртами с общей формулой $NiL \cdot ROH$ ($R =$ метил-, этил-, пропил- и изопропил) и $NiL' \cdot ROH$ ($R =$ метил-, этил-, пропил-, изопропил-, бутил). Термические исследования показали, что в случае аддуктов NiL выделение спирта происходит в атмосфере воздуха, тогда как в случае аддуктов NiL' — в атмосфере азота. В атмосфере же воздуха здесь происходит окисление вещества, сопровождающееся увеличением веса. Вычислены энергии активаций реакций выделения спирта.