

Zirkon(IV)derivate von bifunktionellen drei- und vierzähligen *Schiffschen* Basen

Von

S. R. Gupta und J. P. Tandon

Department of Chemistry, University of Rajasthan, Jaipur, India

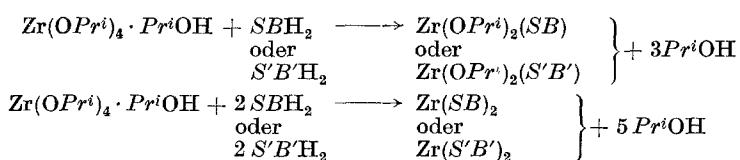
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 3. Mai 1973)

Zirconium(IV) Derivatives of Bifunctional Tridentate or Tetradentate Schiff Bases

Reactions of zirconium isopropoxide-isopropanolate with bifunctional tridentate *Schiff* bases such as acetylacetone-(2-hydroxy-anil), benzoylacetone-(2-hydroxy-anil) and salicylidene-o-aminophenol and bifunctional tetradentate *Schiff* bases such as bisacetylacetone ethylenediimine, bisbenzoylacetone ethylenediimine and bis-salicylidene ethylenediamine have been investigated in different molar ratios. The resulting products of the type $Zr(OPr^i)_2(SB)$, $Zr(SB)_2$, $Zr(OPr^i)_2(S'B')$ and $Zr(S'B')_2$ (where SB and $S'B'$ represent the anions of the bifunctional tridentate and bifunctional tetradentate *Schiff* bases respectively) have been isolated in almost quantitative yields. I.R. spectral studies of a few representative derivatives have been made and their molecular weights determined ebullioscopically in benzene. Thermogravimetric analysis of the salicylidene-o-aminophenol derivative has also been carried out.

Einige Derivate von *Schiffschen* Basen mit Elementen der IV. und V. Gruppe wurden in der Literatur bereits beschrieben^{1, 2}. Erst vor kurzem konnten wir über die Synthese mehrerer neuer Derivate von Si(IV), Ti(IV), Nb(V) und Ta(V) mit bifunktionellen dreizähligen *Schiffschen* Basen berichten^{3, 4, 5}. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit den Reaktionen von Zirkontetraisopropylat-Isopropylalkoholat mit einigen dreizähligen und vierzähligen *Schiffschen* Basen. Diese Reaktionen lassen sich für die Molverhältnisse 1 : 1 und 1 : 2 folgendermaßen darstellen:



SBH_2 und $S'B'H_2$ sind hier die bifunktionellen dreizähligen und bifunktionellen vierzähligen *Schiffschen* Basen und SB^{--} und $S'B'^{--}$ die entsprechenden Anionen.

Experimenteller Teil

Zirkontetraisopropylat-Isopropylalkoholat wurde nach der Ammoniakmethode hergestellt⁶. Die *Schiffschen* Basen wurden durch direkte Kondensation der Aldehyde und Ketone mit den entsprechenden Aminen in absol. Alkohol erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Umkristallisation aus absol. Alkohol. Salicyliden-o-aminophenol wurde sublimiert.

Die thermogravimetrische Analyse wurde mit einer automatisch registrierenden Stanton thermogravimetrischen Waage (Massflow-Typ) durchgeführt. Die eingewogene Probenmenge wurde mit geregelter Geschwindigkeit aufgeheizt (4 °C/Min.).

Zirkon wurde als Dioxid bestimmt, Stickstoff nach *Kjeldahl* und Isopropylalkohol durch Oxydation mit *1n*-Dichromat in 12,5proz. $H_2SO_4^8$.

Reaktionen

Die Reaktionen von Zirkonisopropylat-Isopropylalkoholat mit *Schiffschen* Basen in verschiedenen Molverhältnissen wurden in wasserfr. Benzol durchgeführt. Der bei diesen Reaktionen freiwerdende Isopropylalkohol wurde azeotrop abgetrennt und im Destillat bestimmt. Die Reaktionsprodukte wurden unter vermindertem Druck vom Lösungsmittel befreit und anschließend getrocknet. Nähere Angaben zur Synthese der verschiedenen Derivate finden sich in den Tab. 1 und 2.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktionen von $Zr(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH$ mit bifunktionellen dreizähligen *Schiffschen* Basen in äquimolarem Verhältnis ergeben gelbe bis braune feste Verbindungen vom Typ $Zr(OPr^i)_2(SB)$. Diese lassen sich aus Isopropylalkohol oder einem Gemisch von Benzol und Isopropylalkohol umkristallisieren. Mit Ausnahme des 2-Anilidenacetylacetonderivates liegen die Schmelzpunkte sämtlicher Verbindungen über 250 °C.

Reaktionen von Zirkonisopropylat mit bifunktionellen dreizähligen *Schiffschen* Basen im Molverhältnis 1 : 2 führen zu gelben bis braunen festen Verbindungen vom Typ $Zr(SB)_2$ in fast quantitativer Ausbeute. Diese Verbindungen sind weniger hydrolyseempfindlich als die Zirkondiisopropoxykomplexe. Da ihre Löslichkeit in Benzol gering ist, mußte auf eine ebullioskopische Molgewichtsbestimmung verzichtet werden.

Die Ergebnisse der thermogravimetrischen Analyse (Abb. 1, Kurve A) des Diisopropoxyzirkon-salicyliden-o-aminophenolderivates zeigt, daß bis 225 °C keine Zersetzung eintritt. Darüber wird eine ständige Gewichtsabnahme registriert, bis bei 650 °C ZrO_2 zurückbleibt. Das Zirkon-bis-salicyliden-o-aminophenolderivat ist bis 200 °C thermisch stabil. Seine vollständige Umwandlung in ZrO_2 ist bei 750 °C abgeschlossen (Abb. 1, Kurve B).

Tabelle 1. Reaktionen von $Zr(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH$ mit bifunktionellen dreizähligen Schiffischen Basen (SBH_2) in Benzol

Reaktanten (in g) $Zr(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH$ SBH_2	Molver- hältnis	Reaktionsprodukte, Farbe, Aggregatzustand und Ausb. (in g)	Isopropylalkohol, im Azeotrop,		Analyse, %	
			in g gef. (ber.)	Zirkon gef. (ber.)	Stickstoff gef. (ber.)	gef. (ber.)
1,86 $C_{11}H_{13}NO_2$ 0,92	1 : 1	$Zr(OPr^i)_2(C_{11}H_{11}NO_2)_2$, gelb, fest (1,85)	0,83 (0,86)	23,51 (22,93)	3,49 (3,51)	
2,51 $C_{16}H_{15}NO_2$ 1,64	1 : 1	$Zr(OPr^i)_2(C_{16}H_{13}NO_2)_2$, braun, fest (2,85)	1,03 (1,16)	19,60 (19,79)	2,97 (3,04)	
1,46 $C_{13}H_{11}NO_2$ 0,80	1 : 1	$Zr(OPr^i)_2(C_{13}H_9NO_2)_2$, gelb, fest (1,50)	0,66 (0,68)	21,93 (21,69)	3,29 (3,33)	
1,79 $C_{11}H_{13}NO_2$ 1,77	1 : 2	$Zr(C_{11}H_{11}NO_2)_2$, gelb, fest (2,02)	1,31 (1,38)	19,73 (19,41)	5,85 (5,96)	
1,67 $C_{16}H_{15}NO_2$ 2,19	1 : 2	$Zr(C_{16}H_{13}NO_2)_2$, braun, fest (2,53)	1,19 (1,29)	15,49 (15,36)	4,65 (4,71)	
2,16 $C_{13}H_{11}NO_2$ 2,37	1 : 2	$Zr(C_{13}H_9NO_2)_2$, gelb, fest (2,83)	1,61 (1,67)	18,03 (17,71)	5,48 (5,45)	

Tabelle 2. Reaktionen von $Zr(OPr^t)_4 \cdot Pr^tOH$ mit bifunktionellen vierzähligen Schiffischen Basen ($S'B'H_2$) in Benzol

Zr(OPr ^t) ₄ · Pr ^t OH	Reaktanten (in g)	S'B'H ₂	Molver- hältnis	Reaktionsprodukte, Farbe, Aggregatzustand und Ausb., (in g)	Isopropylalkohol im Azeotrop (in g) gef. (ber.)	Analyse, %		MCl gef. (ber.)
						Zirkon	Stickstoff	
					gef. (ber.)	gef. (ber.)		
3,27	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ 1,89		1 : 1	Zr(OPr ^t) ₂ (C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂), rotlich-gelb, fest (3,61)	1,38 (1,52)	21,30 (21,12)	6,53 (6,48)	1387 (432)
2,16	C ₂₂ H ₃₄ N ₂ O ₂ 1,94		1 : 1	Zr(OPr ^t) ₂ (C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂), gelb, fest (2,91)	0,97 (1,00)	16,13 (16,41)	5,00 (5,04)	841 (556)
2,87	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ 1,99		1 : 1	Zr(OPr ^t) ₂ (C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂), gelb, fest (3,50)	1,27 (1,33)	19,04 (19,17)	5,81 (5,88)	—
2,57	C ₁₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ 2,98		1 : 2	Zr(C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O ₂) ₂ , gelb, fest (3,42)	1,83 (1,99)	16,85 (17,01)	10,23 (10,44)	494 (536)
1,18	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₂ 2,12		1 : 2	Zr(C ₂₂ H ₂₂ N ₂ O ₂) ₂ , braun, fest (2,23)	0,88 (0,91)	11,53 (11,63)	7,64 (7,65)	717 (784)
2,76	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₂ 3,83		1 : 2	Zr(C ₁₆ H ₁₄ N ₂ O ₂) ₂ , gelb, fest (4,38)	2,00 (2,14)	14,78 (14,62)	8,68 (8,97)	—

Ähnlich wie bei den Derivaten vom Typ $Zr(OPr^i)_2(SB)$ mit bifunktionellen dreizähligen Schiffischen Basen konnten bei den Reaktionen von Zirkonisopropoxid mit bifunktionellen vierzähligen Schiffischen Basen ($S'B'H_2$) im Molverhältnis 1 : 1-Komplexe der Zusammensetzung $Zr(OPr^i)_2(S'B')$ isoliert werden. Die Bisacetylaceton- und Bisbenzoyl-acetonäthylendiiminverbindungen sind in Benzol ziemlich löslich, aus-

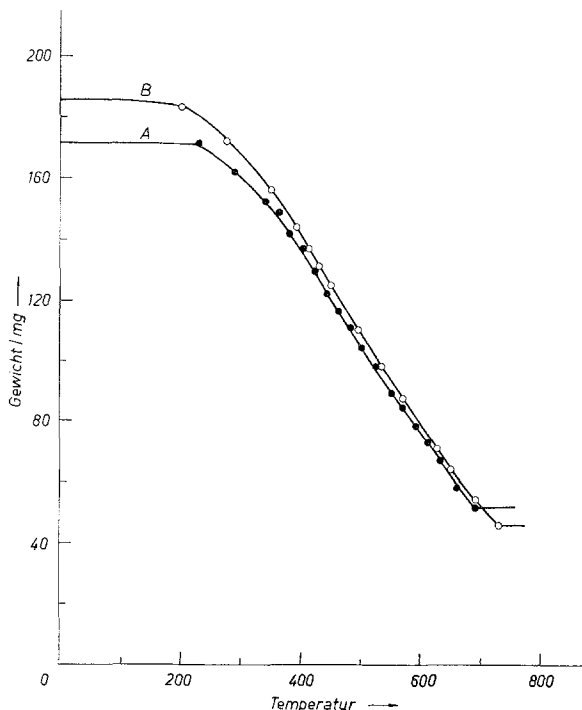
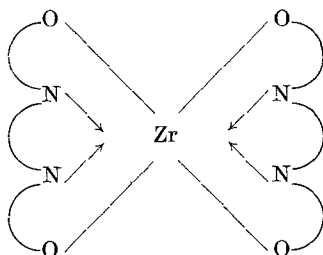


Abb. 1. Thermolysekurven. Kurve A, $Zr(OPr^i)_2(C_{13}H_9NO_2)$: Einwaage = 172 mg; Rückstand, gef. = 52 mg; ber. als ZrO_2 = 50 mg. Kurve B, $Zr(C_{13}H_9NO_2)_2$: Einwaage = 186 mg; Rückstand, gef. = 46 mg; ber. als ZrO_2 = 45 mg

genommen das Bissalicylidenäthylendiiminderivat. Der Grad der molekularen Assoziation ist beim Diisopropoxyzirkon(IV)-bisacetylacetonäthylendiimin 3,2 und beim Diisopropoxyzirkon(IV)-bisbenzoyl-acetonäthylendiimin 1,5 (Tab. 2). Der niedrigere Wert im zweiten Fall ist wahrscheinlich auf die sterische Behinderung durch die sperrigere Phenylgruppe im Liganden zurückzuführen.

Die Reaktionen von $Zr(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH$ mit bifunktionellen vierzähligen Schiffischen Basen im Molverhältnis 1 : 2 ergeben Verbindungen vom Typ $Zr(S'B')_2$. Wie in den anderen Fällen verlaufen auch diese

Reaktionen glatt. Bei der azeotropen Destillation mit Benzol werden 5 Mol Isopropylalkohol pro Mol $Zr(OPr^i)_4 \cdot Pr^iOH$ übergetrieben. Die Reaktionsprodukte sind feste gelbe bis braune Substanzen, die wenig Neigung zu Hydrolyse zeigen. Die Molekulargewichtsbestimmungen lassen darauf schließen, daß sie in monomerem Zustand vorliegen. Das metallische Zentralatom dürfte also in diesen Produkten die Koordinationszahl acht besitzen. Die Struktur läßt sich somit folgendermaßen darstellen:



IR-Messungen

Die IR-Spektren der *Schiffschen* Basen und ihrer Zirkon(IV)komplexe wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord, Modell 337, aufgenommen (Nujol, KBr-Optik, Meßbereich $4000-400\text{ cm}^{-1}$).

Ein Vergleich der IR-Spektren der Derivate der *Schiffschen* Basen mit den Spektren ihrer Metallkomplexe legt den Schluß nahe, daß die Chelatbildung über den Sauerstoff (phenolisch und alkoholisch) und den Stickstoff der C=N-Gruppe des Liganden erfolgt. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die OH-Bande im Bereich 3400 bis 3150 cm^{-1} bei den Metallkomplexen verschwindet, hingegen treten im Bereich $620-520\text{ cm}^{-1}$ neue oder intensivere Banden auf. Die C=N-Bande bei $1640-1601\text{ cm}^{-1}$ tritt in den freien Liganden und den Metallkomplexen beinahe unverändert auf.

Die Autoren danken Prof. *R. C. Mehrotra*, dem Vorstand des Chemischen Institutes der Universität Rajasthan, Jaipur, für die Bereitstellung der Laboreinrichtungen. *S. R. Gupta* dankt dem Rat für Wissenschaftliche und Industrielle Forschung, Neu Delhi, für die Gewährung eines Forschungstipendiums.

Literatur

¹ *A. S. Kudravnsev* und *I. A. Savich*, J. Obschtsch. Khim. **33**, 3763 (1963); Chem. Abstr. **60**, 8873 (1964).

² *Y. Y. Chuang*, *I. A. Savich*, *A. V. Lapitskii*, *V. R. Samorukov* und *L. G. Titov*, Vestn. Mosk. Univ., Ser. II, **15/40** (1960); Chem. Abstr. **55**, 9141 (1961).

- ³ *J. P. Tandon* und *R. N. Prasad*, *Indian J. Chem.* **11**, 366 (1973).
- ⁴ *J. P. Tandon* und *P. Prashar*, *J. Less-Common Metals* **13**, 541 (1967).
- ⁵ *J. P. Tandon* und *P. Prashar*, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 32 (1970).
- ⁶ *R. C. Mehrotra*, Ph. D. Thesis, London University (1952).
- ⁷ *J. P. Tandon* und *S. R. Gupta*, *Z. Naturforsch.* **25 b**, 1231 (1970).
- ⁸ *D. C. Bradley* und *W. Wardlaw*, *J. Chem. Soc. [London]* **1950**, 3450.