

## Metallchelate mit Acetophenon-Benzoylhydrazon und Acetophenon-Salicoylhydrazon

Von

Y. M. Temerk und M. M. Ghoneim

Department of Chemistry, Faculty of Science, Assiut und Tanta Universities, Ägypten, A.R.E.

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 10. Februar 1975)

*Metal Chelates with Acetophenone Benzoylhydrazone and Acetophenone Salicyloylhydrazone*

The stoichiometry and structure of acetophenone benzoylhydrazone and acetophenone salicyloylhydrazone chelates with some divalent metal ions are studied by conductometric titration and visible and infra-red absorption spectrophotometry. The results are supported by analysis of the solid complexes. The infra-red study revealed that coordination occurs through C=O and C=N groups. The shift in the C=O and C=N bands is utilised for the determination of bond lengths.

### Einführung

Metallkomplexe mit Hydraziden und deren Derivaten gelangten in den letzten Jahren zu besonderem Interesse infolge der Bedeutung der Hydrazide und deren Derivate als tuberkulostatische Verbindungen<sup>1</sup>, basierend auf ihrer Fähigkeit, mit Metallionen Komplexe zu bilden<sup>2</sup>. Wichtig ist auch die Struktur des Liganden — ob Enol- oder Ketoform<sup>3, 4</sup> — in solchen Metallchelaten. In der vorliegenden Untersuchung werden die Komplexe von Acetophenon-benzoylhydrazon (*AcBH*) und Acetophenon-salicoylhydrazon (*AcSH*) mit einigen zweiwertigen Übergangsmetallionen behandelt.

### Experimenteller Teil

#### a) Darstellung der organischen Liganden

Acetophenon-benzoylhydrazon und Acetophenon-salicoylhydrazon wurden durch Kondensation von Acetophenon mit Benzoylhydrazid bzw. Salicyloylhydrazid nach der üblichen Methode<sup>5</sup> hergestellt und mehrmals

aus Äthanol umkristallisiert. Die Reinheit wurde mittels Elementaranalyse kontrolliert.

b) Die Herstellung der Metallehelate, Lösungen, Arbeitsmethode und Apparatur entsprechen den in vorherigen Veröffentlichungen beschriebenen<sup>3, 4</sup>.

## Ergebnisse und Diskussion

### 1. Reaktionen in Lösung

#### a) Spektrophotometrische Messungen

Die Untersuchungen im sichtbaren Bereich waren hauptsächlich auf alkohol. Lösungen des Acetophenon-benzoylhydrazon— $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexes beschränkt. Eine alkohol. Lösung von *AcBH* oder *AcSH* reagiert leicht mit äthanol.  $\text{Cu}^{2+}$ -Lösung und ergibt je nach relativer Konzentration von Ligand und  $\text{Cu}^{2+}$  eine grünliche oder dunkelgrüne Lösung. Beim Stehenlassen werden die Lösungen braun, doch bleibt die Absorption im Bereich 600—800 nm ungefähr 2 Stdn. fast konstant; später wird die Lösung trüb und bildet einen braunen Niederschlag. Diese Verhaltensweise ist der von  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexen mit Nicotinsäure<sup>9</sup> und Benzoesäurehydraziden<sup>3</sup> sehr ähnlich. Deshalb wurden die Spektren der Reaktionsgemische kurz nach dem Zusammenfügen aufgenommen.

Die Absorptionsspektren von Lösungen mit  $1,0 \cdot 10^{-2} M$ - $\text{Cu}^{2+}$  und verschiedenen *AcBH*-Konzentrationen ( $5 \cdot 10^{-3}$ — $5 \cdot 10^{-2} M$ ) sind durch eine Rotverschiebung bei  $\nu_{\max}$  von 670 zu 698 nm bei ansteigender *AcBH*-Konzentration gekennzeichnet (Abb. 1). Hält man [*AcBH*] konstant bei  $0,036 M$ , während die  $\text{Cu}^{2+}$ -Konzentration von  $0,004 \pm 0,01 M$  variiert wird, so steigt das Absorptionsvermögen stetig an und  $\nu_{\max}$  zeigt eine Rotverschiebung. Dieses Verhalten könnte auf Bildung von Komplexen mit verschiedenem *AcBH*-Gehalt hindeuten.

Die Stöchiometrie der zwischen  $\text{Cu}^{2+}$  und *AcBH* in Lösung gebildeten Komplexe wurde mit einigen spektrophotometrischen Methoden bestimmt. Die Ergebnisse der begrenzenden logarithmischen Methode<sup>10</sup> bewiesen, daß in verd. Lösungen hauptsächlich der  $\text{Cu}^{2+}$ —*AcBH*-1 : 1-Komplex vorliegt. Die Neigungsverhältnis<sup>11</sup>-, Molverhältnis<sup>12</sup>- und Geraden<sup>13</sup>-Methoden ergaben Hinweise auf die Existenz eines 1 : 2-Komplexes.

Die Ergebnisse der Methode der kontinuierlichen Variation<sup>14</sup> sind recht interessant. Die Absorptionskurven sind durch eine allmähliche Verschiebung von  $\nu_{\max}$  von 645 nach 685 nm beim Erhöhen des  $\text{Cu}^{2+}$ -Molenbruches von 0,1 auf 0,7 gekennzeichnet. Dieses Verhalten deutet auf Bildung von mehr als einer Komplexart in Lösung hin. Ein Diagramm der Absorbanz vs. Molenbruch von  $\text{Cu}^{2+}$  (Abb. 2) weist auf die mögliche Existenz von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen hin. Die Kurve für  $\nu = 650 \text{ nm}$  ist durch ein Maximum beim Molenbruch 0,35, was einem

1 : 2-Komplex entspräche, charakterisiert. Bei  $\nu = 680 \text{ nm}$  erscheint das Maximum beim  $\text{Cu}^{2+}$ -Molenbruch 0,5 (1 : 1-Komplex). Die Existenz eines 1 : 2-Komplexes wird durch eine Schulter bei 0,35 angedeutet.

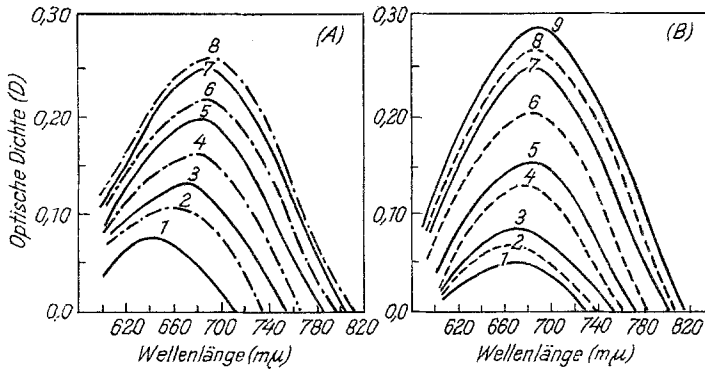


Abb. 1. Absorptionsspektren des Kupfer-Acetophenon-benzoylhydrazon-Komplexes. (A) Ligand =  $3,6 \cdot 10^{-2} M$ ;  $\text{Cu}^{2+}$  = (1)  $4 \cdot 10^{-3} M$ , (2)  $5 \cdot 10^{-3} M$ , (3)  $6 \cdot 10^{-3} M$ , (4)  $7 \cdot 10^{-3} M$ , (5)  $8 \cdot 10^{-3} M$ , (6)  $8,5 \cdot 10^{-3} M$ , (7)  $9 \cdot 10^{-3} M$ , (8)  $1 \cdot 10^{-2} M$ . (B)  $\text{Cu}^{2+}$  =  $1 \cdot 10^{-2} M$ ; L = (1)  $1 \cdot 10^{-2} M$ , (2)  $1,3 \cdot 10^{-2} M$ , (3)  $1,5 \cdot 10^{-2} M$ , (4)  $1,7 \cdot 10^{-2} M$ , (5)  $2,0 \cdot 10^{-2} M$ , (6)  $2,5 \cdot 10^{-2} M$ , (7)  $3,4 \cdot 10^{-2} M$ , (8)  $4,0 \cdot 10^{-2} M$ , (9)  $4,5 \cdot 10^{-2} M$

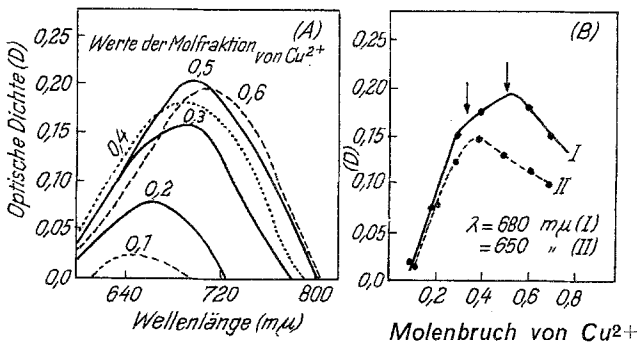


Abb. 2. Methode der kontinuierlichen Veränderung für den Acetophenon-benzoylhydrazon- $\text{Cu}^{2+}$ -Komplex

Damit ist evident, daß sich die Schulter je nach der gewählten Wellenlänge in ein Maximum oder dessen Gegenteil verwandeln kann.

### b) Konduktometrische Titration

Die Ergebnisse der konduktometrischen Titration von  $10^{-3} M$ -alkohol. Lösungen der Übergangsmetallionen mit  $10^{-2} M$ -AcBH und AcSH lassen Komplexe des 1 : 1- und 1 : 2-Typs vermuten (Abb. 3).

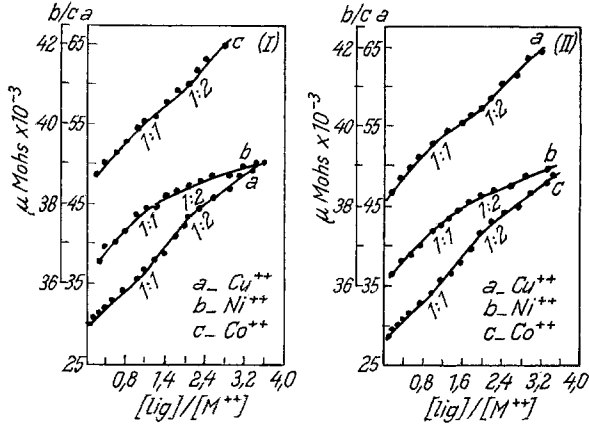


Abb. 3. (I) Acetophenon-salicyloylhydrazon; (II) Acetophenon-benzoylhydrazon

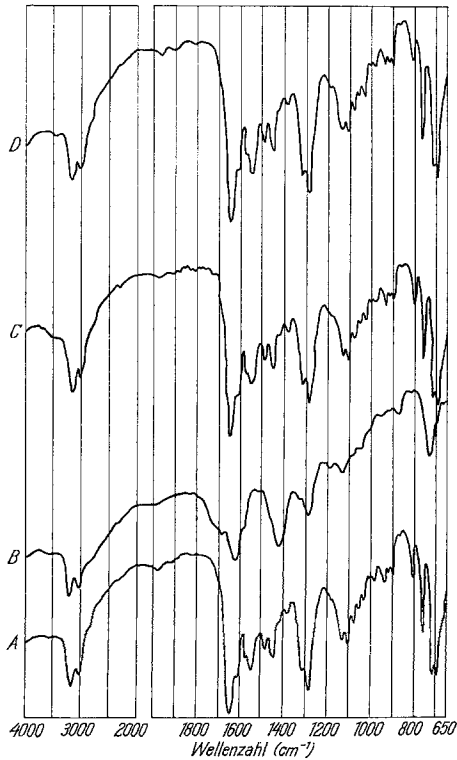


Abb. 4. (A) Acetophenon-benzoylhydrazon; (B) AcBH—Cu-Komplex; (C) AcBH—Co-Komplex; (D) AcBH—Ni-Komplex

Tabelle 1. *Analysenwerte der festen Metallchelate*

| Metall-<br>ion                       | % Metall |       | % Cl <sup>-</sup> |       | % H <sub>2</sub> O |      | Formel   |
|--------------------------------------|----------|-------|-------------------|-------|--------------------|------|--|
|                                      | ber.     | gef.  | ber.              | gef.  | ber.               | gef. |  |
| Acetophenon-benzoylhydrazon-Komplex  |          |       |                   |       |                    |      |  |
| Cu <sup>2+</sup>                     | 9,82     | 9,72  | 10,96             | 10,90 | 5,56               | 5,61 | CuCl <sub>2</sub> (AcBH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Ni <sup>2+</sup>                     | 9,14     | 9,02  | 11,04             | 11,10 | 5,61               | 5,66 | NiCl <sub>2</sub> (AcBH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Co <sup>2+</sup>                     | 9,17     | 8,99  | 11,04             | 10,97 | 5,60               | 5,58 | CoCl <sub>2</sub> (AcBH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Mn <sup>2+</sup>                     | 8,60     | 8,14  | 11,10             | 10,88 | 5,64               | 5,66 | MnCl <sub>2</sub> (AcBH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Cd <sup>2+</sup>                     | 16,15    | 16,02 | 10,91             | 10,76 | 5,17               | 5,20 | CdCl <sub>2</sub> (AcBH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Zn <sup>2+</sup>                     | 10,07    | 10,03 | 10,93             | 10,28 | 5,55               | 5,57 | ZnCl <sub>2</sub> (AcBH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Acetophenon-salicoylhydrazon-Komplex |          |       |                   |       |                    |      |  |
| Cu <sup>2+</sup>                     | 9,36     | 9,23  | 10,44             | 10,10 | 5,30               | 5,32 | CuCl <sub>2</sub> (AcSH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Ni <sup>2+</sup>                     | 8,70     | 8,63  | 10,52             | 10,23 | 5,35               | 5,33 | NiCl <sub>2</sub> (AcSH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Co <sup>2+</sup>                     | 8,70     | 8,51  | 10,52             | 10,31 | 5,34               | 5,31 | CoCl <sub>2</sub> (AcSH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Mn <sup>2+</sup>                     | 8,19     | 8,01  | 10,57             | 10,35 | 5,37               | 5,39 | MnCl <sub>2</sub> (AcSH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Cd <sup>2+</sup>                     | 15,44    | 15,31 | 9,74              | 9,43  | 4,95               | 4,91 | CdCl <sub>2</sub> (AcSH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |
| Mn <sup>2+</sup>                     | 9,51     | 9,43  | 10,41             | 10,37 | 5,29               | 5,26 | ZnCl <sub>2</sub> (AcSH) <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O |

Tabelle 2. *Bandenlage, Bandenverschiebung und Länge der Koordinationsbindung für einige Chelate des Acetophenon-benzoylhydrazons und des Acetophenon-salicoylhydrazons*

| Metallion                            | C=O   |              |  | C=N   |              |  |
|--------------------------------------|-------|--------------|--|-------|--------------|--|
|                                      | $\nu$ | $\Delta \nu$ | O $\rightarrow$ M <sup>2+</sup><br>(r) | $\nu$ | $\Delta \nu$ | N $\rightarrow$ M <sup>2+</sup><br>(r) |
| Acetophenon-benzoylhydrazon-Komplex  |       |              |  |       |              |  |
| Ligand                               | 1660  |              |  | 1620  |              |  |
| Co <sup>2+</sup>                     | 1640  | 20           | 2,95                                   | 1605  | 15           | 3,27                                   |
| Ni <sup>2+</sup>                     | 1640  | 20           | 2,95                                   | 1610  | 10           | 3,55                                   |
| Cu <sup>2+</sup>                     | 1630  | 30           | 2,68                                   | 1595  | 25           | 2,92                                   |
| Zn <sup>2+</sup>                     | 1630  | 30           | 2,72                                   | 1605  | 15           | 3,31                                   |
| Cd <sup>2+</sup>                     | 1630  | 30           | 2,72                                   | 1605  | 15           | 3,32                                   |
| Mn <sup>2+</sup>                     | 1630  | 30           | 2,70                                   | 1610  | 10           | 3,56                                   |
| Acetophenon-salicoylhydrazon-Komplex |       |              |  |       |              |  |
| Ligand                               | 1650  |              |  | 1610  |              |  |
| Co <sup>2+</sup>                     | 1625  | 25           | 2,805                                  | 1595  | 15           | 3,27                                   |
| Ni <sup>2+</sup>                     | 1625  | 25           | 2,81                                   | 1595  | 15           | 3,27                                   |
| Cu <sup>2+</sup>                     | 1630  | 20           | 2,96                                   | 1595  | 15           | 3,27                                   |
| Zn <sup>2+</sup>                     | 1630  | 20           | 3,00                                   | 1600  | 10           | 3,55                                   |
| Cd <sup>2+</sup>                     | 1630  | 20           | 3,01                                   | 1600  | 10           | 3,61                                   |
| Mn <sup>2+</sup>                     | 1630  | 20           | 2,98                                   | 1600  | 10           | 3,56                                   |

Die Titrationskurven sind durch das gemeinsame Merkmal, daß die Leitfähigkeit der Lösung (mit Verdünnungseffekt-Korrektur) mit steigender Menge des Titranten allmählich ansteigt, charakterisiert. Der kleine Anstieg der Leitfähigkeit, der während der Titration zu beobachten ist, deutet an, daß die Metallionen mit dem in seiner Ketoform<sup>3</sup> vorliegenden Liganden reagieren. Unterstützt wird diese Annahme durch das Analysenergebnis der festen Komplexe: Chlorid- und Metallgehalt sind äquivalent.

## 2. Die festen Komplexe

Die Anwesenheit von Chloridionen im Komplex spricht für die Ketonstruktur des Liganden. Der Vergleich der IR-Spektren der Komplexe mit denen der organischen Liganden, Abb. 4, zeigt, daß die Banden, die den C=O- und C=N-Schwingungen entsprechen, in den Spektren der Chelate zu niedrigeren Frequenzen hin verschoben sind. Daraus ergibt sich, daß die Koordination des org. Liganden an die Metallionen durch den Carbonyl-Sauerstoff und durch das Stickstoffatom der Azomethin-Gruppe erfolgt. Die Existenz der  $\nu_{\text{NH}}$ -Bande nahe  $3400 \text{ cm}^{-1}$  in den Spektren der Chelate bekräftigt die Annahme, daß der Ligand in der Keto-Form<sup>3</sup> vorliegt.

### Die Länge der Koordinationsbindung

Die Verschiebung der C=O- und C=N-Banden kann zur Bestimmung der Länge der Koordinationsbindung herangezogen werden unter Verwendung der von *Issa* und *Ibrahim* beschriebenen Methode<sup>15</sup>. Diese Methode geht von folgender Beziehung aus:

$$\Delta \nu = \left( \frac{32 \pi}{a^2} \right) \left( \frac{\alpha (\nu_{\text{x-y}} - \nu_{\text{x-y}}) e^{-2 \pi \sqrt{2r/a}}}{l} \right)$$

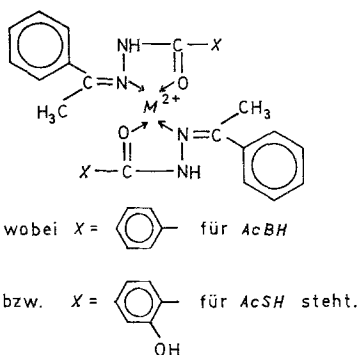
- $\Delta \nu$  = Verschiebung der Oszillatorfrequenz, d. h. ( $\nu_{\text{Ligand}} - \nu_{\text{Komplex}}$ )  
 $a$  = Gitterkonstante des verwendeten Metallsalzes  
 $\nu_{\text{x-y}}$  = Frequenz des Oszillators mit Doppelbindung  
 $\nu_{\text{x-y}}$  = Frequenz des Oszillators mit Einfachbindung  
 $l$  = Länge des an das Metallion koordinierten Oszillators  
 $r$  = Entfernung zwischen Oszillator und Metallion, d. h. Länge der Koordinationsbindung  
 $\alpha$  = Bindungspolarisierbarkeit

Die auf diesem Weg gefundenen Werte (Tab. 2) zeigen, daß die Länge der Koordinationsbindung innerhalb vertretbarer Werte liegt.

Daß die  $O \rightarrow M^{2+}$ -Bindung kürzer gefunden wird als die  $N \rightarrow M^{2+}$ -Bindung, spricht für eine höhere Affinität der untersuchten Metallionen zu Sauerstoff als zu Stickstoff.

### Schlußbemerkung

Der organische Ligand liegt in den *AcBH*- und *AcSH*-Komplexen in seiner Keto-Form vor. Die Struktur der 1:2-*AcBH* bzw. -*AcSH*-Komplexe mit zweiwertigen Metallionen mit der Koordinationszahl 4 kann wie folgt dargestellt werden:



### Literatur

- <sup>1</sup> Ng. Ph. Buu Hoï, Ng. D. Xuong, Ng. H. Nam, F. Binon, R. Royer, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1358.
- <sup>2</sup> J. C. Craic und D. Edgar, Nature **176**, 34 (1955).
- <sup>3</sup> R. M. Issa, M. F. El-Shazly und M. F. Iskander, Z. anorg. allgem. Chem. **354**, 90, 98 (1967).
- <sup>4</sup> I. M. Issa, R. M. Issa, Y. M. Temerk und M. M. Ghoneim, Mh. Chem. **104**, 963 (1973).
- <sup>5</sup> G. Stuve, J. prakt. Chem. **50**, 295 (1895); **52**, 170 (1895).
- <sup>6</sup> F. J. Welcher, The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid. Princeton-New Jersey-Toronto-London-New York: Van Nostrand. 1961.
- <sup>7</sup> A. Vogel, Quantitative inorganic analysis. London: 1962.
- <sup>8</sup> H. El-Khadem, M. F. Iskander und S. E. Zayan, Z. anorg. allgem. Chem. **320**, 261 (1963).
- <sup>9</sup> A. Korkuc, S. Sommer und T. Lipiac, Zitiert in: B. Jezowska-Trzebiatowska, Theory and structure of complex compounds, S. 551. New York: Pergamon. 1964.
- <sup>10</sup> H. E. Bent und C. L. French, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 568 (1941).
- <sup>11</sup> A. E. Harvey und D. L. Manning, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4488 (1950).
- <sup>12</sup> J. H. Yoe und A. L. Jones, Ind. Engng. Chem. (Analyt. Edit.) **66**, 111 (1944).

<sup>13</sup> *E. I. Asmus*, Z. anal. Chem. **178**, 104 (1960).

<sup>14</sup> *P. Job*, Ann. Chim. **9**, 113 (1928); *Schrief, F. G.*, und *A. M. Awad*, Inorg. Nucl. Chem. **24**, 179 (1962).

<sup>15</sup> *R. M. Issa* und *N. A. Ibrahim* (im Druck).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. Y. M. Temerk*  
*Department of Chemistry*  
*University of Assiut*  
*Assiut*  
*Egypt*

*z. Z. Institut für organische Chemie*  
*Universität Würzburg*  
*Röntgenring 11*  
*D-8700 Würzburg*  
*Bundesrepublik Deutschland*