

## Hexakoordinierte Komplexe von Mangan(III) mit Hydrazonen

Von

Ningond S. Biradar, Vinayak B. Mahale und Bhim gond R. Havinala

Chemistry Department, Karnatak University, Dharwar, Indien

(Eingegangen am 30. März 1976)

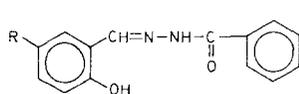
### *Hexacoordinated Complexes of Manganese(III) with Aroyl Hydrazones*

A few complexes of Mn(III) have been prepared by reacting manganese acetate with aroyl hydrazones in methanolic medium. The elemental analyses indicate 1 : 2 or 1 : 3 stoichiometry depending on the ligands. On the basis of the physico-chemical investigations, coordination number six has been suggested for all these complexes.

### Einleitung

Die Chemie des dreiwertigen Mangans ist nicht umfangreich<sup>1</sup>. Dies kann der Unbeständigkeit dieses Zustandes zugeschrieben werden (Oxidationspotential  $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{Mn}^{+3} = -1,51 \text{ V}$ ). In den letzten Jahren kam jedoch eine beträchtliche Menge an Information über die Stöchio-

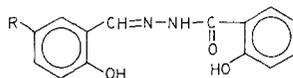
### Formel 1



I: R = H

II: R = CH<sub>3</sub>

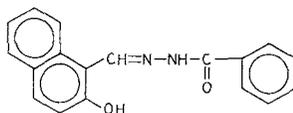
III: R = Cl



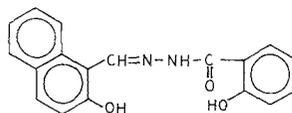
V: R = H

VI: R = CH<sub>3</sub>

VII: R = Cl



IV



VIII

metrie von  $\text{Mn}^{+3}$ -Komplexen hinzu<sup>2</sup>.  $\text{Mn}^{+3}$  weist in seinen Komplexen Koordinationszahlen zwischen vier und sechs auf<sup>1</sup>. Die Koordina-

tionszahl sechs kommt hierbei verbreitet vor. Kürzlich wurden Hydrazone als Chelatbildungsmittel für Mangan angewendet<sup>3, 4</sup>. Über die Hydrasonkomplexe von  $Mn^{+3}$  liegen aber nur spärliche Informationen vor.

In der vorliegenden Arbeit werden die Synthese sowie die magnetischen und spektralen Eigenschaften von  $Mn^{+3}$ -Komplexen mit verschiedenen Hydrazonen (I—VIII) beschrieben.

## Experimenteller Teil

### Materialien und Verfahren

Manganacetat wurde nach der Standardmethode<sup>5</sup> hergestellt.

Als Reagentien zur Herstellung der Hydrazide dienten Äthylbenzoat, Methylsalicylat und Hydrazinhydrat.

Benzoylhydrazid und o-Hydroxybenzoylhydrazid wurden nach dem Standardverfahren hergestellt<sup>6</sup>. Die substituierten Aldehyde wurden nach dem Verfahren von *Duff*<sup>7</sup> gewonnen.

Die Hydrazone wurden durch Umsetzung von Benzoylhydrazid bzw. o-Hydroxybenzoylhydrazid (0,1 Mol) in Äthanol mit dem entsprechenden Aldehyd (0,1 Mol) gewonnen und aus Äthanol umkristallisiert.

### Herstellung der Komplexe

Eine Lösung von 0,1 Mol Manganacetat in Methanol und 0,2 Mol des Liganden wurden im Falle der Liganden I—IV im selben Lösungsmittel miteinander vermischt. Das Reaktionsgemisch wurde 1—2 Stdn. auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht. Der Komplex wurde abfiltriert, mit heißem Methanol sowie schließlich mit Äther gewaschen und im Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Im Falle der Liganden V—VIII wurden 0,3 Mol des Liganden und 0,1 Mol Manganacetat zur Herstellung der Komplexe verwendet.

### Elementaranalyse

Das in den Komplexen enthaltene Mangan wurde volumetrisch mit *EDTA*<sup>8</sup>, der Stickstoff nach *Dumas* bestimmt (Tab. 1).

### Physikalische Messungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe einer Leitfähigkeitsbrücke ELICO CM-82 in einer Zelle mit einer Zellkonstanten von  $0,829\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt. Die magnetischen Messungen wurden auf einer Gouy-Waage bei Raumtemp. mittels  $Hg[CO(SCN)_4]$  als Eichsubstanz vorgenommen. Die elektronischen Spektren der Komplexe wurden mit einem Spektralphotometer Beckman DB im Bereich zwischen 350—2000 nm aufgezeichnet. Die IR-Spektren der Liganden und der Komplexe wurden in Nujol-Mull mit dem Spektrophotometer UR-10 von Carl Zeiß im Bereich zwischen 4000 bis  $400\text{ cm}^{-1}$  aufgezeichnet.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe sind bräunlich gefärbt und in den gewöhnlichen org. Lösungsmitteln unlöslich. In *DMF* und *DMSO* sind sie jedoch

etwas löslich. Die Ergebnisse der Elementaranalyse (Tab. 1) zeigen bei den Hydrazonen zwei Typen von Formeln: Die Liganden I—IV bilden 1 : 2-Komplexe, während die Komplexe der Liganden V—VIII die Zusammensetzung 1 : 3 aufweisen.

### Leitfähigkeit

Die Werte für die molare Leitfähigkeit der Komplexe in *DMF* bei einer Konzentration von  $\sim 10^{-3}M$  liegen im Bereich von 0 bis  $5 \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^2/\text{mol}$ . Diese Werte sind zu niedrig, als daß sie auf

Tabelle 1. *Elementaranalyse und magnetische Momente von Mn(III)-Komplexen mit Aroylhydrazonen*

Ligand	Komplex	Summenformel	% Mn,		% N,		$\mu_{\text{eff.}}$ (298 K), $\mu_{\text{B}}$
			Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	
I	IX	$\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{OAc}$	9,83	9,28	9,87	9,46	5,08
II	X	$\text{Mn}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{OAc}$	9,62	8,86	9,62	9,03	5,18
III	XI	$\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{O}_2)_2\text{OAc}$	9,06	8,31	8,99	8,47	5,17
IV	XII	$\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2)_2\text{OAc}$	8,47	7,94	8,10	8,09	5,15
V	XIII	$\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_3)_3$	6,87	6,70	9,96	10,24	5,18
VI	XIV	$\text{Mn}(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3)_3$	6,50	6,37	9,57	9,74	5,13
VII	XV	$\text{Mn}(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{ClN}_2\text{O}_3)_3$	6,10	5,95	9,10	9,09	4,78
VIII	XVI	$\text{Mn}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_3)_3$	5,36	5,66	9,08	8,66	5,05

irgendein elektrolytisches Verhalten der Komplexe hinweisen. Die Komplexe sind daher Nichtelektrolyte. Diese Information gibt einen Anhaltspunkt über die Natur des  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Restes in den Komplexen mit den Liganden I—IV. Bekanntlich ist *DMF* ein starkes Donor-Lösungsmittel<sup>9</sup> und vermag leicht  $\text{NO}_3^-$ - und  $\text{Br}^-$ -Ionen aus der Koordinationssphäre zu verdrängen. Das  $\text{Cl}^-$ -Ion läßt sich teilweise verdrängen, das  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ion jedoch nicht<sup>10</sup>. Das  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Ion bleibt daher in der Koordinationssphäre und bewirkt so ein nichtelektrolytisches Verhalten der Komplexe.

### Magnetische Eigenschaften

Die für diese Komplexe bei Raumtemp. erhaltenen effektiven magnetischen Momente (Tab. 1) fallen alle in den Bereich von 4,74 bis  $5,18 \mu_{\text{B}}$ . Diese Werte stimmen mit der Bildung spinfreier Komplexe (etwa  $4,9 \mu_{\text{B}}$ ) gut überein<sup>11</sup>. Dies ist ein Beweis für die Dreiwertigkeit des Metallions in den Komplexen. Diese Beobachtungen decken sich gut mit jenen von *Patel* und Mitarb.<sup>2a</sup>.

Tabelle 2. *Wichtige Infrarotfrequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Mn(III)-Komplexe mit Aroylhydrazonen und ihre Zuordnungen*

Li-gand	Kom-plex	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{C=O})$ $\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=C})$	$\nu(\text{COO})$ Sym.	$\nu(\text{C—O})$	$\nu(\text{M—N})$	$\nu(\text{M—O})$	
I	IX	3170	1613	1580	1550	1450	1315	575	480	
					1530				545	460
					1500					430
II	X	3175	1625	1580	1550	1450	1300	575	475	
					1530				555	460
					1500					430
III	XI	3150	1612	1580	1540	1460	1310	575	480	
					1525				535	465
					1500					430
IV	XII	3140	1615	1580	1550	1450	1305	575	480	
					1525				545	465
					1500					440
										425
V	XIII	3200	1615	—	1560	—	1310	575	480	
					1500				560	440
										430
VI	XIV	3190	1620	—	1565	—	1325	565	480	
					1500				540	440
										430
VII	XV	3200	1620	—	1565	—	1320	560	475	
					1500				540	455
										435
VIII	XVI	3210	1610	—	1580	—	1315	565	480	
					1560				545	460
					1500					425

In den Liganden konnten folgende Zuordnungen getroffen werden:  
 $\nu(\text{NH}) \approx 3200 \text{ cm}^{-1}$ , als Wasserstoffbrücke vorliegende OH-Gruppe  
 $\nu = 2800\text{—}2700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O}) 1670\text{—}1650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=N}) 1625\text{—}1610 \text{ cm}^{-1}$ ,  
 $\nu(\text{C—O}) \approx 1280 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Elektronische Spektren

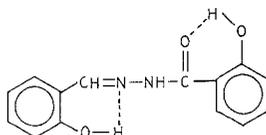
Da die d—d-Übergänge von  $\text{Mn}^{+3}$  von recht schwacher Intensität sind<sup>1</sup> und die Löslichkeit der Komplexe in *DMSO* sehr gering ist, wurden keine befriedigenden elektronischen Spektren erhalten.

#### Infrarot-Spektren

Wichtige Infrarot-Banden und ihre Zuordnungen werden in Tab. 2 gezeigt. Bei allen Komplexen wurde eine breite Bande von mittlerer

Intensität im Bereich zwischen  $3140$  und  $3210\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die bei den Liganden bei etwa  $3200\text{ cm}^{-1}$  aufscheint. Diese wird im Hinblick auf die vorhergehenden Zuordnungen<sup>12</sup> der  $\nu(\text{NH})$ -Schwingung zugerechnet. In den Komplexen der Liganden I—IV verschwindet die breite schwache Bande, die auf die intramolekulare Wasserstoffbrücke der OH-Gruppe zurückzuführen ist<sup>13</sup>, während die Komplexe mit den Liganden V—VIII eine Bande mit mittlerer Intensität bei  $2700\text{ cm}^{-1}$  zeigen. Diese Bande erscheint bei den Liganden als breite schwache Bande im Bereich zwischen  $2800$  und  $2700\text{ cm}^{-1}$  und wird als den intramolekular H-gebundenen OH-Schwingungen des folgenden Typs zugehörig betrachtet:

Formel 2



Es ist ziemlich schwierig, die Spektren der Komplexe mit den Liganden I—IV im Bereich der Doppelbindung zu erklären, da sie zusätzlich zu C=O- und C=N-Gruppen den  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Rest enthalten. Diese Komplexe weisen eine intensive breite Bande auf, die sich über den Bereich  $1625$  bis  $1610\text{ cm}^{-1}$  erstreckt. Die Verbreiterung der Bande läßt sich einem Überlappen des asymmetrischen  $\nu(\text{COO})$  der  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Gruppe in den C=O- und C=N-Gruppen der Hydrazone zuschreiben; man kann nicht zwischen zwei C=O-Gruppen unterscheiden. Es ist bekannt<sup>14</sup>, daß das  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  zwei Schwingungsarten hervorruft. Die asymmetrische Erscheinungsform (COO) tritt im Bereich von  $1700$  bis  $1600\text{ cm}^{-1}$  auf, die symmetrische Form bei etwa  $1400\text{ cm}^{-1}$ . Beträgt der Unterschied zwischen den symmetrischen und den asymmetrischen Schwingungen etwa  $150\text{ cm}^{-1}$ , so läßt sich der  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Rest als einfach gebunden betrachten. Beträgt aber der Unterschied etwa  $120\text{ cm}^{-1}$ , kann er als zweizähliger Ligand<sup>15</sup> angesehen werden. Bei diesen Komplexen beobachtet man eine asymmetrische (COO)-Schwingung bei etwa  $1610\text{ cm}^{-1}$  und eine symmetrische Schwingung bei etwa  $1450\text{ cm}^{-1}$ . Der zwischen den symmetrischen und asymmetrischen Schwingungen beobachtete Unterschied liegt bei den Komplexen mit den Liganden I—IV im Bereich von  $200$  bis  $175\text{ cm}^{-1}$ . Dies deutet daraufhin, daß der  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Rest an das  $\text{Mn}^{+3}$  monodentat gebunden ist. Ähnliche Beobachtungen machten *Patel* und Mitarb.<sup>16</sup>. Die hohe Frequenz der asymmetrischen (COO)-Bande bei

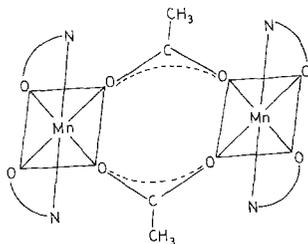
etwa  $1610\text{ cm}^{-1}$  weist wahrscheinlich auf eine Brückenbildung der  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Gruppe hin. Die Unlöslichkeit dieser Komplexe in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln scheint diese Brückenbildung zu begünstigen. Von den vier Banden im Bereich zwischen  $1580$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  ist die bei  $1580\text{ cm}^{-1}$  als  $\text{C}=\text{N}$ -stretch aufzufassen. Die Verschiebung gegen die niedrigere Frequenz ist der Koordinierung von  $\text{C}=\text{N}$  durch den Stickstoff zuzuschreiben. Die restlichen Banden werden als aromatische  $\text{C}=\text{C}$ -Stretch-Schwingungen zugeordnet. Die Verschiebung des phenolischen  $\text{C}-\text{O}$  nach höheren Frequenzen beweist, daß die Hydroxygruppe am Entstehen der Bindung beteiligt ist.

Die Komplexe mit den Liganden V—VIII zeigen bei  $1625\text{ cm}^{-1}$  starke Banden, die den Stretching-Schwingungen von  $\text{C}=\text{O}$  und  $\text{C}=\text{N}$  zuzuschreiben sind. Das phenolische  $\text{C}-\text{O}$  bei  $1280\text{ cm}^{-1}$  ist gegen höhere Frequenzen in den Bereich von  $1325$  bis  $1300\text{ cm}^{-1}$  verschoben. Dies weist auf die Entstehung von  $\text{M}-\text{O}$ -Bindungen in den Komplexen hin.

In allen Komplexen findet man zwei Banden mittlerer Intensität bei  $575\text{ cm}^{-1}$  und  $540\text{ cm}^{-1}$ , die den  $\nu(\text{M}-\text{N})$ -Schwingungen zuzuordnen sind. Diese Zuordnungen stimmen mit vorangegangenen genau überein<sup>17-22</sup>. Die  $\text{M}-\text{O}$ -Schwingungen sollen, wie berichtet wird, im Bereich zwischen  $500$  und  $400\text{ cm}^{-1}$  auftreten. In unseren Komplexen kann man vier bis fünf Banden mittlerer Stärke in der Gegend von  $480$  bis  $420\text{ cm}^{-1}$  beobachten. Die festgestellte große Anzahl von Banden deuten auf eine *cis*-Anordnung der Sauerstoffatome der Ligandenreste in den Komplexen hin<sup>23</sup>. Diese wurden im Hinblick auf die vorangegangenen Zuordnungen<sup>24, 25</sup> den  $\text{Mn}-\text{O}$ -Schwingungen zugeteilt.

Die Komplexe IX—XII haben eine Stöchiometrie von  $1:2$ , zwei  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ -Reste bilden Brücken zwischen den zwei Teilstücken. Diese Komplexe besitzen die folgende Struktur mit der Koordinationszahl sechs:

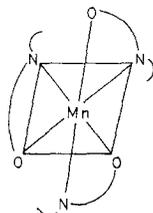
Formel 3



Die Komplexe XIII—XVI haben eine Stöchiometrie von  $1:3$  und die Infrarot-Daten zeigen, daß die  $\text{OH}$ - und  $\text{C}=\text{N}$ -Gruppen in

die Bindungsbildung mit eingeschlossen sind. Diese Komplexe zeigen die folgende Struktur mit der Koordinationszahl sechs:

Formel 4



### Danksagung

Einer der Autoren (*B. R. H.*) dankt Herrn Prof. *E. S. Jayadevappa*, dem Leiter des Departments für Chemie der Karnatak Universität in Dharwar, für den Arbeitsplatz und Förderung im Laboratorium. Auch Herrn Dr. *V. H. Kulkarni* wird Dank ausgesprochen.

### Literatur

- <sup>1</sup> *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, *Advanced Inorganic Chemistry*. New Delhi: Wiley-Eastern. 1972.
- <sup>2</sup> a) *B. C. Sharma* und *C. C. Patel*, *Indian J. Chem.* **11**, 941 (1973);  
b) *M. M. Patel* und *R. P. Patel*, *J. Indian Chem. Soc.* **51**, 833 (1974);  
c) *K. Dey* und *K. C. Ray*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 695 (1975).
- <sup>3</sup> *I. M. Issa*, *R. M. Issa*, *Y. M. Temerk* und *M. M. Ghoneim*, *Mh. Chem.* **104**, 963 (1973).
- <sup>4</sup> *K. K. Narang* und *A. Aggarwal*, *Inorg. Chim. Acta* **9**, 137 (1974).
- <sup>5</sup> *G. Brauer*, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. II, S. 1469. New York: Academic Press Inc. 1965.
- <sup>6</sup> *A. I. Vogel*, *A Text Book of Practical Organic Chemistry*. London: Longmans-Green. 1968.
- <sup>7</sup> *J. C. Duff*, *J. Chem. Soc.* **1941**, 547.
- <sup>8</sup> *A. I. Vogel*, *A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis*. London: Longmans-Green. 1969.
- <sup>9</sup> *W. J. Geary*, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
- <sup>10</sup> *V. V. Savant* und *C. C. Patel*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **31**, 2319 (1969).
- <sup>11</sup> *B. N. Figgis* und *J. Lewis*, *Progress in Inorganic Chemistry*, Vol. 6, S. 150. New York: Interscience. 1964.
- <sup>12</sup> *C. N. R. Rao*, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*. New York-London: Academic Press. 1962.
- <sup>13</sup> *N. S. Biradar* und *V. H. Kulkarni*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2451 (1971).
- <sup>14</sup> *K. Nakamoto*, *J. Fujita*, *S. Tanaka* und *M. Kobayashi*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4904 (1957).
- <sup>15</sup> *N. F. Curtis*, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1579.

- <sup>16</sup> *M. M. Patel, R. P. Patel, K. A. Patel und N. L. Patel*, Indian J. Chem. **11**, 1176 (1973).
- <sup>17</sup> *K. Ueno und A. E. Martell*, J. Phys. Chem. **60**, 1270 (1956).
- <sup>18</sup> *J. R. Durig, B. R. Mitchell, D. W. Sinks, J. N. Sillis und A. S. Wilson*, Spectrochim. Acta **23 A**, 1121 (1967).
- <sup>19</sup> *J. R. Durig, R. Layton, D. W. Sinks und B. R. Mitchell*, Spectrochim. Acta **21**, 1365 (1965).
- <sup>20</sup> a) *C. P. Prabhakaran, C. C. Patel*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3316 (1969);  
b) *B. C. Sharma und C. C. Patel*, Indian J. Chem. **8**, 747 (1970).
- <sup>21</sup> *N. S. Biradar, V. B. Mahale und V. H. Kulkarni*, Inorg. Chim. Acta **7**, 267, 1973; Inorg. Nuclear Chem. Letters **8**, 997 (1972).
- <sup>22</sup> *K. Nakamoto und A. E. Martell*, J. Chem. Phys. **32**, 588 (1960).
- <sup>23</sup> *K. Nakamoto und P. J. McCarty*, Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds. New York: Wiley. 1968.
- <sup>24</sup> *K. Nakamoto, P. J. McCarty und A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1272 (1961).
- <sup>25</sup> *G. T. Behnke und K. Nakamoto*, Inorg. Chem. **6**, 433 (1967).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. N. S. Biradar  
Department of Chemistry  
Karnatak University  
IND-580 003 Dharwar  
Indien*