

Die Chelate von Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) und Cd(II) mit Malonsäurehydrazid und dessen Arylidenderivaten

Von

R. M. Issa*, Y. M. Temerk, M. R. Mahmoud und M. A. Khattab

Chemistry Department, Faculty of Science, Assiut University, A. R. Egypt

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. Juli 1975)

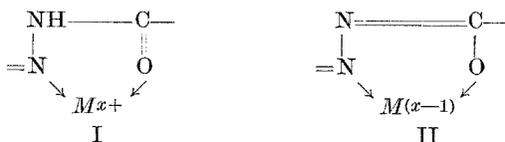
The Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), and Cd(II), Chelates with Malonic Hydrazide and Its Arylidene Derivatives

The metal chelates formed by the reaction of Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} with malonic hydrazide and its arylidene derivatives are investigated. The i.r.-absorption spectra of the solid compounds supported the tetradentate character of these compounds; they also show that the ligand still attained the keto form. The shift of the $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{N}$ bands is utilized in determining the coordination bond length. The stoichiometry of the metal complexes, as studied by spectrophotometric and conductometric methods, is found to be metal ion: ligand = 1:1. The apparent formation constants of the malonic hydrazide complexes are also determined.

Einleitung

Metallchelate mit Hydrazinderivaten waren Gegenstand mehrerer Untersuchungen. Das Interesse an solchen Untersuchungen entstand hauptsächlich aus Strukturproblemen¹⁻³ und auf Grund der anti-tuberkulösen Wirksamkeit von Hydraziden^{4, 5} infolge ihrer Fähigkeit zur Bildung von Metallchelaten⁶.

Die meisten früheren Untersuchungen über Metallchelate von Hydrazinderivaten wurden an Hydraziden einbasischer Säuren durchgeführt. In diesem Falle wirkt der Ligand als neutrales zweizähniges



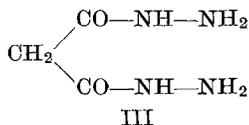
* Gegenwärtige Adresse: Tanta University, Tanta, A. R. Egypt.

Tabelle 1. Wichtige IR-Banden und Koordinationsbindungsängen einiger Chelate mit Malonsäurehydrazid und dessen Arylidenderivaten

Ligand	Metallion	C=O	C=N	r, Å	
				C=O	C=N
<i>MH</i>		1660	—	—	—
	Co ²⁺	1630	—	2,81	—
	Cu ²⁺	1630	—	2,69	—
	Zn ²⁺	1650	—	3,30	—
<i>BMH</i>		1660	1610		
	Cu ²⁺	1640	1600	3,00	3,43
	Cd ²⁺	1650	1600	3,28	3,53
		1660	1630		
<i>SMH</i>		1660	1630		
	Co ²⁺	1600	1560	2,19	2,17
	Ni ²⁺	1600	1550	2,19	2,06
	Cu ²⁺	1630	1590	2,69	2,65
	Zn ²⁺	1620	1610	2,52	3,10
<i>AMH</i>		1660	1610		
	Cd ²⁺	1650	1600	3,30	3,11
		1670	1610		
	Co ²⁺	1650	1600	2,97	3,54
	Ni ²⁺	1650	1600	2,96	3,50
<i>CMH</i>		1660	1600	2,96	3,50
	Zn ²⁺	1660	1600	3,30	3,43
	Cd ²⁺	1660	1600	3,30	3,43
		1660	1610		
	Co ²⁺	1610	1580	2,34	2,48
<i>FMH</i>		1660	1630		
	Cu ²⁺	1610	1580	2,36	2,56
	Zn ²⁺	1620	1590	2,52	2,62
	Cd ²⁺	1620	1590	2,53	2,63
<i>FMH</i>		1660	1630		
	Co ²⁺	1620	1580	2,49	2,61
	Cu ²⁺	1610	1580	2,36	2,49
	Cd ²⁺	1650	1615	3,30	3,27

Molekül^{1, 3} (I), wenn er in der Ketoform, oder als einbasischer zwei-zähliger Ligand, wenn er in der Enolform¹ (II) reagiert.

In Fortsetzung unserer Untersuchungen über Metallchelate mit Hydrazinderivaten^{3, 7, 8} wird in der vorliegenden Arbeit über Untersuchungen der chelatbildenden Eigenschaften von Malonsäurehydrazid (III) und dessen Arylidenderivaten berichtet. Insbesondere soll die Anzahl der an der Chelatbildung teilnehmenden aktiven Stellen und die Struktur des Liganden in dem Chelat festgestellt werden.



Experimenteller Teil

Malonsäurehydrazid wurde durch die Umsetzung von Hydrazinhydrat mit Malonester in üblicher Weise⁹ erhalten. Das Produkt wurde durch Umkristallisieren aus verdünntem Äthanol gereinigt. Die Arylidenbis-hydrazone wurden durch Kondensation⁷ von Malonsäurehydrazid mit

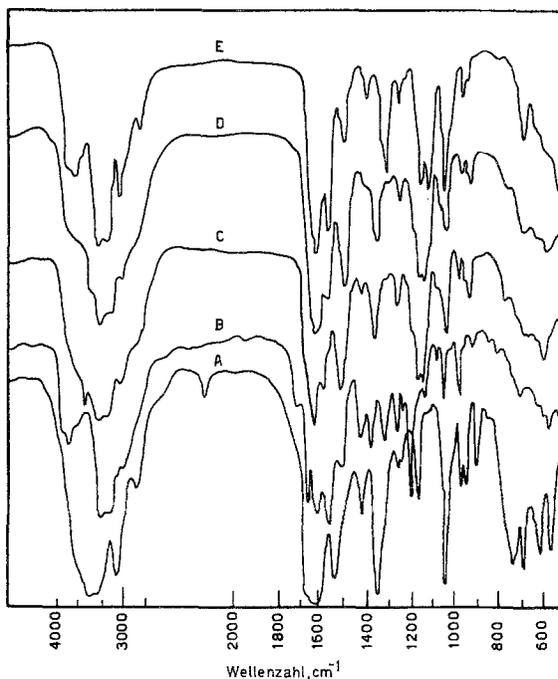


Abb. 1. IR-Spektren von Malonsäurehydrazid und dessen Metallchelaten: A: Ligand; B: Cu-Komplex; C: Co-Komplex; D: Zn-Komplex; E: Cd-Komplex

den entsprechenden aromatischen Aldehyden erhalten und durch Umkristallisieren gereinigt. Abkürzungen: Malonsäurehydrazid (*MH*), Malonsäure-(bisbenzylidenhydrazid) (*BMH*), Malonsäure-(bis-salicylidenhydrazid) (*SMH*), Malonsäure-(bis-anisylidenhydrazid) (*AMH*), Malonsäure-(bis-cinnamylidenhydrazid) (*CMH*) und Malonsäure-(bis-furfurylidenhydrazid) (*FMH*).

Die Metallchelate wurden, wie früher¹ beschrieben, hergestellt und die Chelate zur Bestätigung ihrer Struktur analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Arbeitsweise und die verwendeten Apparate waren die gleichen, wie früher beschrieben^{3, 7}.

Ergebnisse und Diskussion

Die Reaktion von Malonsäurehydrazid und dessen Arylidenderivaten mit zweiwertigen Metallionen, wie Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} und Cd^{2+} wurde mittels Absorptionsspektrophotometrie im UV, im sichtbaren

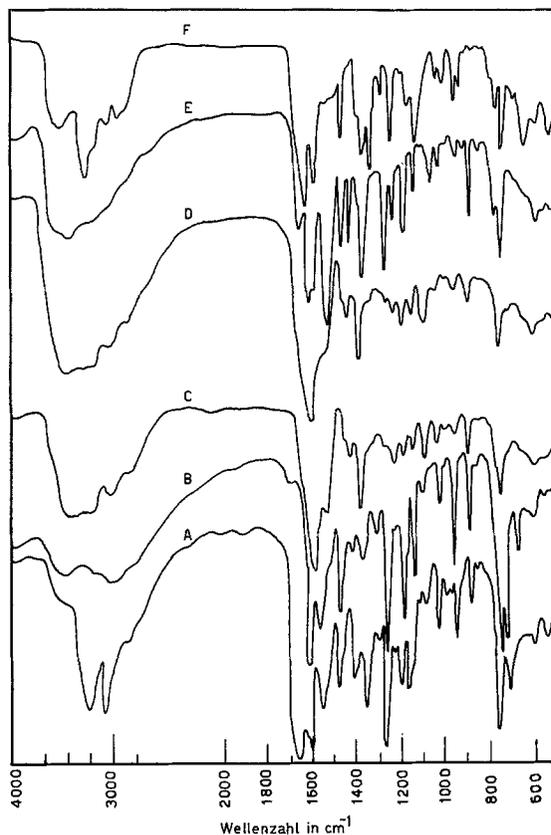
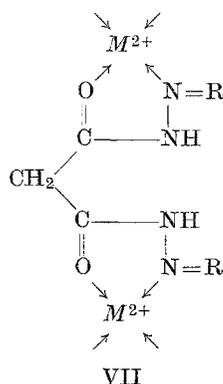
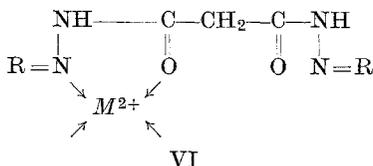
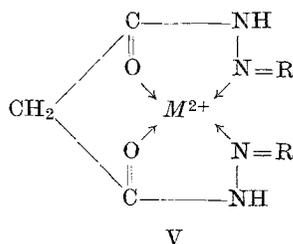
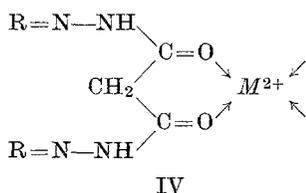


Abb. 2. IR-Spektren von Malonsäure(bis-salicylidenedehydrizid) und dessen Metallchelaten: A: Ligand; B: Cu-Komplex; C: Co-Komplex; D: Ni-Komplex; E: Zn-Komplex; F: Cd-Komplex

Licht und im IR-Bereich, sowie durch Leitfähigkeitsmessungen untersucht.

Die Analysen (CH , N , Cl^- , M^{2+}) der Metallchelate zeigen, daß der Ligand an das Metallion in der Ketoform gebunden ist, da das Chelat das Kation und Anion in äquivalenten Mengen enthält^{1, 3, 8}. Auch weisen die IR-Spektren (Abb. 1 und 2) Banden auf, die für die NH-Gruppe charakteristisch sind; diese sollten aber fehlen, wenn der

Ligand bei der Chelatbildung enolisiert vorläge¹⁻³. Die Bindung des Liganden an ein Metallion könnte nach einer der Formeln IV—VII erfolgen.



Hierin ist $R = 2 H$ für *MH*, und für die Derivate ein Arylidenrest.

Die Strukturformel VII stellt eine polymere Form dar; wegen der deutlichen Löslichkeit in mäßig polaren organischen Lösungsmitteln ist diese jedoch auszuschließen.

In der Strukturformel IV nehmen nur die C=O-Gruppen an der Bindung mit dem Metallion teil, so daß Chelate, analog denen der β -Diketone, entstehen sollten. In Strukturformel V tritt der Ligand vierzählig auf, in den Strukturformeln IV, VI oder VII verhält er sich jedoch wie ein zweizähligiger Ligand.

Die IR-Spektren der Verbindungen (Tab. 2, Abb. 1 und 2) zeigen, daß die C=O-Banden nahe 1680 cm^{-1} , die NH₂-Banden nahe 3300 cm^{-1} für *MH* und die C=N-Banden¹⁰ nahe 1640 cm^{-1} deutlich zu niedrigeren Werten verschoben sind, infolge der Koordination mit den Metallionen. Daher kann Strukturformel IV nicht die Struktur des Komplexes darstellen. Neben diesen auf die Koordination zurückzuführenden Verschiebungen kann man andere, kleinere Verschiebungen bei den NH- und CH-Banden beobachten, die auf die Wirkung des elektro-

statischen Feldes des Metallions auf die Ladungsverteilung in dem Chelatmolekül zurückzuführen sind.

Für die C=O-, NH₂- oder C=N-Gruppen wurde nur *eine* Absorptionsbande in den Spektren der Metallchelate beobachtet und daher sollten alle C=O- und C=N-Gruppen eines und desselben Moleküls an der Chelatbildung teilnehmen; daher kann der Komplex nicht die Formel VI haben. Demnach wäre die Bindung zwischen den Metallionen und Malonsäurehydrazid oder dessen Arylidenhydrazonen durch Formel V darzustellen.

Tabelle 2. *Scheinbare Bildungskonstanten der MH-Chelate*

Metall- ion	λ	Scheinbare Bildungskonstante				Mittel
		<i>M. V.</i>	<i>K. V.</i>	<i>G.</i>	<i>G. L.</i>	
Co ²⁺	500	1,0 × 10 ³	0,76 × 10 ³	0,77 × 10 ³	0,65 × 10 ³	0,86 × 10 ³
	470	1,0 × 10 ³	0,95 × 10 ³	—	—	
Ni ²⁺	610	0,6 × 10 ³	0,81 × 10 ³	0,76 × 10 ³	0,63 × 10 ³	0,76 × 10 ³
	380	—	—	0,95 × 10 ³	0,76 × 10 ³	
Cu ²⁺	720	—	2,26 × 10 ³	2,00 × 10 ³	1,23 × 10 ³	1,65 × 10 ³
	680	1,9 × 10 ³	1,35 × 10 ³	1,60 × 10 ³	1,24 × 10 ³	

M. V. = Molverhältnis; *K. V.* = Kontinuierliche Variierung; *G.* = Gerade; *G. L.* = Grenzlogarithmus; — = nicht bestimmt.

Diese Formel stellt eine ebene, quadratische Struktur oder eine verzerrt oktaedrische Form dar, wobei im letzteren Falle die beiden restlichen Stellen von den Anionen oder von Wassermolekülen besetzt wären. Die Leitfähigkeit der Komplexe in Äthanol ergab, daß die Komplexe unter diesen Bedingungen als zweiwertige Kationen vorliegen und daß daher Chlor nicht in der inneren Koordinationssphäre gebunden ist.

Bei *SMH* zeigen die analytischen Ergebnisse, daß die phenolische OH-Gruppe nicht mit dem Metallion reagiert, im Gegensatz zu dem Verhalten der Salicylidenaroylhydrazone⁸. Im letzteren Falle verhielt sich der Ligand wie ein dreizähliger, einbasischer Ligand. Das Vorhandensein der phenolischen OH-Gruppe in dem Chelat wird bestätigt durch das Vorhandensein der ν_{OH} -Bande nahe 3300 cm⁻¹, wobei diese jedoch, im Vergleich zu dem freien Liganden, in dem Chelat nach höheren Wellenzahlen verschoben ist. Dies ist durch die Zerstörung der intramolekularen Wasserstoffbrücken zwischen dem Azomethin-Stickstoff und der OH-Gruppe bei der Chelatbildung zu erklären.

Die Länge der Koordinationsbindung wurde aus der Verschiebung der IR-Banden, unter Benutzung der früher angegebenen Gleichung^{8, 11} berechnet:

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

worin

- $\Delta \nu$ = Frequenzverschiebung
- α = Gitterkonstante des verwendeten Metallsalzes
- $\nu_{X=Y}$ = Frequenz des Oscillators mit Doppelbindung, z. B. C=O
- ν_{X-Y} = Frequenz des Oscillators mit Einfachbindung, z. B. C—O
- l = Länge des Oscillators
- α = Bindungspolarisierbarkeit
- r = Abstand zwischen dem Oscillator und dem Metallion, d. h. Länge der Koordinationsbindung.

Die aus den Verschiebungen der C=O- und C=N-Banden berechneten Werte von r sind in Tab. 1 aufgeführt; sie stehen in guter Übereinstimmung mit den für bekannten Längen der Koordinationsbindungen, welche nach Röntgen-Verfahren erhalten wurden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung weisen darauf hin, daß die untersuchten chelatbildenden Verbindungen sich als vierzählige Liganden verhalten und zu einer quadratischen ebenen Anordnung der vom Liganden ausgehenden Bindungen führen. Bei Metallionen mit sechs vakanten Niveaus sind die restlichen Stellen von Wassermolekülen besetzt. Die vorgeschlagenen Strukturen werden durch die Betrachtung der stöchiometrischen Verhältnisse und der Elektronenspektren der untersuchten Verbindungen gestützt.

Die im sichtbaren Bereich gelegenen Absorptionsspektren der Co²⁺-, Ni²⁺-, und Cu²⁺-Lösungen zeigen mit steigenden Gehalten von *MH* einen deutlichen Anstieg der Absorption sowie eine Blauverschiebung von λ_{\max} (Abb. 3). Dieses Verhalten läßt eine erhöhte Übergangswahrscheinlichkeit und eine höhere ($d-d$)-Aufspaltung in dem Chelat erkennen, im Vergleich zu reinen wäßrigen Lösungen. Die beobachteten Verschiebungen nehmen mit steigender Ligandenkonzentration zu, bis bei ausreichenden Konzentrationen keine deutlichen Verschiebungen mehr beobachtet werden (Abb. 3).

Die stöchiometrischen Verhältnisse in den Metallchelaten wurden nach üblichen spektrophotometrischen und konduktometrischen Verfahren (Abb. 4) in der früher^{3, 7} beschriebenen Weise bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß nur eine Art eines Komplexes, mit dem stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1, gebildet wird. Dies ist in Übereinstimmung

mit der Vierzähigkeit des Liganden; für früher untersuchte zweizählige Liganden^{3, 7, 8} wurden 1:1- und 1:2-Komplexe nachgewiesen.

Die Stabilitätskonstanten der *MH*-Komplexe in wäßrigen Lösungen wurden bestimmt. Diese Verbindungen zeigten deutliche Wasser-

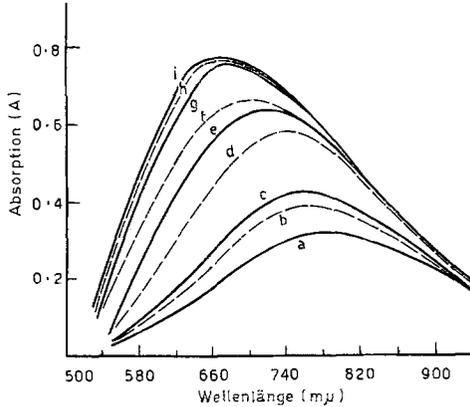


Abb. 3. Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich des Cu^{2+} -Malonsäurehydrazidkomplexes. $\text{Cu}^{2+} = 2 \times 10^{-2} M$, $c_{\text{Lig}} \times 10^2 = 0,4a, 0,8b, 1,0c, 2,0d, 3,0e, 4,0f, 6,0g, 7,0h, 8,0i$

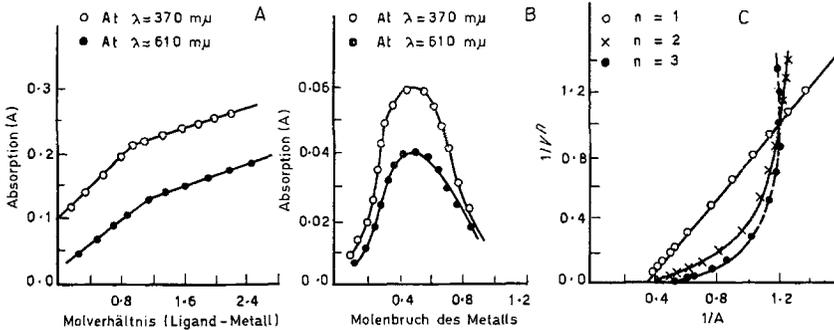


Abb. 4. Abszisse. A = Verfahren der Molverhältnisse; B = Verfahren der kontinuierlichen Variierung; C = Verfahren der Geraden

löslichkeit. Es wurden das Verfahren der Molverhältnisse, der kontinuierlichen Variierung, der Geraden und des Grenzlogarithmus in der früher angegebenen Weise⁷ angewendet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 3 aufgeführt und zeigen, daß die Verbindungen offenbar nur geringe Stabilität besitzen; die Reihenfolge der Stabilitäten ist: $\text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$.

Literatur

- ¹ *L. Sacconi*, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4503 (1952); **76**, 3400 (1954).
- ² *H. Ohta*, Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 1056 (1958); **33**, 2 (1960).
- ³ *R. M. Issa*, *M. F. El-Shazly* und *M. F. Iskander*, Z. anorg. Chem. **354**, 90, 98 (1967).
- ⁴ *Ng. Ph. Buu Hoi*, J. Chem. Soc. [London] **1953**, 1358.
- ⁵ *H. H. Fox*, *J. T. Gibas* und *J. Motchane*, J. org. Chem. **21**, 356 (1956).
- ⁶ *J. C. Craig* und *D. Edgar*, Nature [London] **176**, 34 (1955).
- ⁷ *I. M. Issa*, *R. M. Issa* und *M. K. Hassan*, Egypt. J. Chem. **16**, 1, 19 (1973).
- ⁸ *I. M. Issa*, *R. M. Issa*, *Y. M. Temerk* und *M. M. Ghoneim*, Mh. Chem. **104**, 963 (1973).
- ⁹ *G. Struve*, J. Prakt. Chem. **50**, 295 (1895); **52**, 170 (1897).
- ¹⁰ *L. J. Bellamy*, Infrared spectra of complex compounds, S. 240. New York: Wiley. 1960.
- ¹¹ *R. M. Issa*, *N. A. Ibrahim* und *M. F. El-Shazly*, in Vorbereitung.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. R. M. Issa
Faculty of Science
Tanta University
Tanta
Egypt