

Untersuchungen an einigen Anilkomplexen

Von

R. K. Upadhyaya und V. P. Singh

Department of Chemistry, N. R. E. C. College, Khurja (U. P.), Indien

(Eingegangen am 19. August 1975)

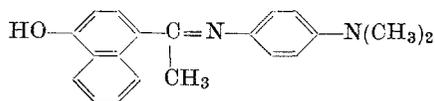
Studies in Some Anil Complexes

Complexes of monodentate ligand p-dimethylaminoanil of 4-acetyl-1-naphthol with some 3d-transition metals have been studied for their stoichiometry, electrolytic nature, magnetic, infrared and electronic spectral behaviour. Structures and stereochemistry of the adducts have been elucidated. Various ligand field parameters have also been calculated.

Einleitung

In Fortsetzung unserer Untersuchungen¹ über die Metallkomplexe mit Anilen als Liganden beschreibt die vorliegende Mitteilung die Stöchiometrie und das elektrolytische und magnetische Verhalten sowie die Elektronenspektren einiger Komplexe eines neuen, einzähnigen Anils, welches das Reaktionsprodukt aus p-Dimethylaminoanilin und 4-Hydroxy-1-acetonaphthon ist. Die IR-Spektren des Anils und seiner Komplexe wurden zur Aufklärung ihrer Strukturen verwendet.

Das p-Dimethylaminoanil von 4-Hydroxy-1-acetonaphthon hat zwei Donoratome, nämlich den Azomethinstickstoff und den phenolischen Sauerstoff. Da sie aber zu weit voneinander entfernt sind, kann nur Stickstoff, der stärkere Donor, als Komplexbildner wirken; infolgedessen ist der Ligand einzähnig.



Experimenteller Teil

Darstellung des Liganden

p-Dimethylaminoanilin und 4-Hydroxy-1-acetonaphthon² wurden (mit einem leichten Überschuß des Amins) in Chloroform vermengt und das

Gemisch zur Kristallisation stehengelassen; die dunkelbraunen Kristalle wurden erst mit einer geringen Menge Äther, anschließend mit Chloroform gewaschen und durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmp. 190 °C.

$C_{20}H_{20}N_2O$. Ber. C 78,95, H 6,58, N 9,21.
Gef. C 78,81, H 6,54, N 9,30.

Isolierung der Komplexe

Alle untersuchten Komplexe wurden nach dem bereits früher⁵ beschriebenen Verfahren aus acetonischer Lösung isoliert.

Analysen und physikalische Messungen

Chlor und die Metallkomponenten der Komplexe wurden gravimetrisch und volumetrisch³ bestimmt. Die Stickstoffbestimmungen wurden von C. D. R. I., Lucknow (Indien) ausgeführt.

Stöchiometrische Untersuchungen wurden spektrophotometrisch unter Verwendung eines Bausch & Lomb-, „Spectronic-20“ durchgeführt. Die konduktometrischen Messungen erfolgten mit der Leitfähigkeitsbrücke von Toshniwal unter Verwendung einer Eintauch-Leitfähigkeitszelle. Die IR-Spektren wurden in Nujolmull auf einem Spectrophotometer-621-Modell aufgezeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Spektrophotometrische und konduktometrische Untersuchungen

Die stöchiometrischen Verhältnisse der untersuchten Komplexe wurden spektrophotometrisch in Aceton bestimmt. Bei Anwendung des Verfahrens von *Vosburgh* und *Cooper*⁴ auf alle Systeme (bei jedem Verhältnis Metall : Ligand) ergab sich in jedem Falle die Existenz von nur einem Komplex. Für die Komplexe von Mn(II) bzw. Co(II), Cu(II), Cr(III) und Fe(III) wurden die Absorptionsmaxima bei 560 m μ bzw. 660 m μ , 560 m μ , 600 m μ und 520 m μ gefunden.

Das Verhältnis Metall : Ligand wurde in jedem Komplex nach dem Verfahren von *Job*⁵ und dem Verfahren der Molverhältnisse⁶ bestimmt, wobei Absorptionsmessungen bei dem λ_{\max} des Komplexes an den, in mit Stopfen verschlossenen Teströhrchen über lange Zeit aufbewahrten, Lösungen des Metall—Ligandgemisches durchgeführt wurden. Bei dem Verfahren von *Job* wurden äquimolare Lösungen der Reaktionsteilnehmer, jedoch in verschiedenen Konzentrationen, verwendet. Knicke der *Job*-Kurven ließen klar erkennen, daß in den Komplexen von Co(II), Cu(II), Mn(II), Cr(III) und Fe(III) die Reaktion im Verhältnis Metall zu Ligand 1 : 1 und 1 : 2 erfolgt. Die nach dem Verfahren von *Job* festgestellten stöchiometrischen Verhältnisse wurden nach dem Verfahren der Molverhältnisse bestätigt. Bei diesem Verfahren wurden äquimolare und nicht-äquimolare Lösungen der Reaktionsteilnehmer für jedes Metall—Ligand-System verwendet.

Die Ergebnisse der chemischen Analyse (Tab. 1) bestätigten ebenfalls die auf spektrophotometrischem Wege erhaltenen Ergebnisse für die Stöchiometrie eines jeden der festen Addukte.

Die Bestimmung der molaren Leitfähigkeit (λ_m)⁷ in Nitrobenzol (Tab. 1) bewies, daß die Cr(III)- und Fe(III)-Komplexe 1 : 1-Elektrolyte, die übrigen Komplexe Nichtelektrolyte sind.

Tabelle 1. Charakteristika der Komplexe

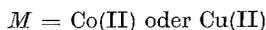
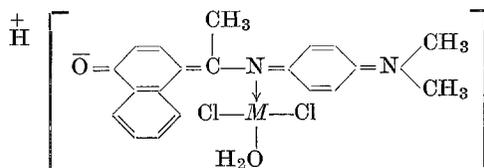
Komplex	Farbe	Metall, %		Analyse N, %		Cl, %		λ_{m} (M μ)
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	
(CrB ₂ Cl ₂ · 2 H ₂ O)Cl	schwarz	6,48	6,04	6,98	6,91	13,25	13,35	16,23
(MnB ₂ Cl ₂ · 2 H ₂ O)	schwarz	7,13	6,90	7,27	7,12	9,21	9,28	0,41
(FeB ₂ Cl ₂ · 2 H ₂ O)Cl	schwarz	6,93	6,72	6,95	6,84	13,19	13,08	18,01
(CoBCl ₂ · H ₂ O)	dunkel- braun	13,04	12,94	6,20	6,10	15,69	15,82	0,595
(CuBCl ₂ · H ₂ O)	schwarz	13,92	13,82	6,13	6,08	15,53	15,47	1,16

B = Ligand (p-Dimethylaminoanil des 4-Hydroxy-1-acetonaphthons).

IR-Studien

Ein Blick auf die IR-Daten des Liganden und seiner Komplexe zeigt, daß bei der Komplexbildung die meisten Frequenzen verändert werden. Ein starker Peak bei 1653 cm^{-1} wird in den Komplexen nach niedrigeren Werten, $1625\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$, verschoben; hierdurch wird angezeigt, daß die Azomethingruppe während der Komplexbildung als Sitz der Koordination wirkt. Das Auftreten einer neuen Bande bei $455\text{--}520\text{ cm}^{-1}$, die nur einer Metall—Stickstoffbindung zuzuordnen ist, stützt stark den obigen Schluß. Die Verschiebung der Frequenzen der C=C-Bindung (aromatisch) von 1575 cm^{-1} und 1527 cm^{-1} nach $1540\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$ und $1500\text{--}1505\text{ cm}^{-1}$ kann auf Konjugation in dem Liganden während der Reaktion zurückgeführt werden. Die Störung der Frequenz der aromatischen tertiären C—N-Bindung (1389 cm^{-1}) stützt die Annahme, daß in dem Liganden während der Komplexbildung Konjugation auftritt. Nimmt man an, daß die Bande bei 833 cm^{-1} in dem Spektrum des Liganden auf para-Substitution zurückzuführen ist, dann kann deren Verschiebung zu niedrigeren Werten in den Komplexen nur so erklärt werden, daß bei der Komplexbildung die Benzolstruktur des Liganden sich in eine chinonoide umwandelt. Eine neue, im Bereich von $370\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ auftretende Bande wird einer neuen Metall—Chlorbindung in den Addukten zugeordnet⁸. Eine andere neue Bande im Bereich von $1555\text{--}1605\text{ cm}^{-1}$ konnte der H—O—H-Deformationsschwingung (aquo) zugeordnet werden, was auf die Möglichkeit der Anwesenheit eines Wassermoleküls in der Koordinationssphäre eines jeden Metallions hindeutet.

Unter Berücksichtigung obiger Schlußfolgerungen kann nachstehende Struktur für die Komplexe vorgeschlagen werden:

*Magnetische Messungen und Elektronenspinresonanzspektren*

Die experimentellen Werte für die magnetischen Momente der untersuchten Mn(II)- und Fe(III)-Komplexe liegen sehr nahe dem „Nur-Spin“-Wert $5,92\ \mu_{\text{B}}$ und auch den bekannten Werten ($5,90\text{--}0,15\ \mu_{\text{B}}$) für d^5 -oktaedrische Systeme und stützen die Annahme einer oktaedrischen Anordnung.

Tabelle 2. IR-Spektren der Komplexe (Hauptfrequenzen und deren Zuordnung)

Ligand (B)	(CrB ₃ Cl ₃ ·2 H ₂ O)Cl	(MnB ₂ Cl ₂ ·2 H ₂ O)	(FeB ₂ Cl ₂ ·2 H ₂ O)Cl	(CoBCl ₂ H ₂ O)	(CuBCl ₂ H ₂ O)	Zuordnung
3333 (s)	3280 (s)	2950 (s)	3280 (s)	3280 (m)	3460 (m)	O—H Str. (phenolisch)
1653 (s)	1625 (s)	1625 (s)	1630 (s)	1625 (m)	3330 (s)	C=N Str.
1626 (s)	1600 (s)	1605 (s)	1605 (s)	1555 (s)	1650 (w)	H—O—H Def. (aquo)
1575 (s)	1550 (s)	1540 (s)	1550 (s)	—	1575 (w)	C=C Str.
1527 (s)	1505 (sh, s)	1505 (sh, s)	1500 (s)	1500 (m)	1550 (w)	O—H Def. & C—O Str.
1449 (m)	1480 (s)	1480 (s)	1475 (s)	—	1500 (w)	δ (O—H) + γ (C—O)
1408 (m)	1400 (s)	1405 (s)	1400 (s)	1400 (w)	—	CH ₃ symm. Def. + C—N Str. (aromatisch tertiär)
1389 (s)	1370 (s)	1375 (s)	1375 (s)	1370 (w)	—	δ (O—H) + γ (C—O)
1351 (s)	1345 (s)	1350 (s)	1345 (s)	1340 (m)	—	O—H Def.
1266 (s)	1250 (s)	1250 (s)	1250 (s)	1250 (sh, m)	—	δ (O—H) + γ (C—O)
1235 (s)	1235 (s)	1230 (s)	1225 (s)	1225 (m)	—	δ (O—H) + γ (C—O)
1205 (s)	—	—	—	—	—	C—N Str. (aliphatisch)
1170 (m)	—	—	—	—	—	Benzolring
1124 (m)	—	—	—	—	—	C—H Def. (2 angrenzende H-Atome + 1,4-Di-substitution)
1070 (s)	1055 (s)	1055 (s)	1055 (s)	—	—	C—H Def. (4 angrenzende H-Atome)
1015 (s)	1005 (s)	1000 (s)	1000 (s)	1000 (w)	975 (sh, w)	
847 (m)	910 (s)	—	915 (s)	—	900 (sh, w)	
833 (s)	810 (s)	815 (s)	820 (s)	820 (sh, w)	820 (w)	
775 (s)	775 (s)	765 (s)	765 (s)	760 (w)	—	
—	570 (m)	575 (s)	605 (s)	560 (w)	570 (w)	
—	535 (m)	535 (s)	665 (s)	—	—	
—	515 (m)	520 (m)	540 (s)	—	—	
—	370 (w)	380 (sh, m)	520 (s)	520 (w)	455 (m)	M—N Str.
			380 (m)	390 (m)	420 (m)	M—Cl Str.

s = stark; m = mittelstark; w = schwach; sh = Schulter; m = Metall; B = Ligand wie in Tab. 1; Str. = Streck-schwingungen; Def. = Deformationsschwingungen.

Tabelle 3. *Elektronenspinresonanzspektren und magnetische Eigenschaften*

Metallion im Komplex	Medium	Beobachtete Banden, cm^{-1}	Zuordnung	10 Dq, cm^{-1}	Racahs Parameter, cm^{-1}	Nephelauxetisches Verhältnis, β	$\mu_{\text{eff.}}$ μ_B	
Cr(III)	Dioxan	14925	$4A_{2g}(F) \rightarrow 2E_g$	17241	B = 703,71 C = 2603,7	0,683	3,78	
		17241	$\rightarrow 4T_{2g}(F)$					
		18519	$4T_{1g}(F)$ $\rightarrow 4T_{1g}(P)$					
		22727						
		31250						
Mn(II)	Dioxan	13793	Charge Transfer L \rightarrow M	6790,2	B = 617,29 C = 2160,5	0,643	5,88	
		14815						$6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}(G)$
		17241						$\rightarrow 4T_{2g}(G)$
		19802						$\rightarrow 4E_g(G)$
		21739						
		14706						
		17241						$6A_{1g} \rightarrow 4T_{1g}(G)$
Fe(III)	Dioxan	18868	7902,12	B = 718,37	0,552	5,90		
		20000					$\rightarrow 4T_{2g}(G)$	
		22727					$\rightarrow 4E_g(G)$	
		8475					$4A_2(F) \rightarrow 4T_1(F)$	
		8745						
Co(II)	Dioxan	9260	4593,4	B = 1072,7 C = 4183,5	0,958	4,77		
		15504					$\rightarrow 4T_1(P)$	
		17241					Spin forbidden	
		21053						
		23810						
		31250					$\rightarrow 4T_2(F)$	
Cu(II)	Dioxan	13514	—	—	—	1,96		
		14286					$2B_{1g} \rightarrow 2A_{1g}$	
		15385						
		17241					$\rightarrow 2E_g$	
		20833						

In den ESR-Spektren wurden einige Banden, entsprechend angeregten Quartett-Termen, beobachtet und unter sorgfältiger Anführung einer großen Anzahl von Beispielen zugeordnet⁹. In beiden Fällen wurde die erste Bande dem niedrigsten Quartett-Term ${}^4T_{1g}(G)$ zugeordnet. Die Verhältnisse ${}^4T_{1g}(G)/B$ (24,0) und Dq/B (1,1) wurden zur Berechnung von $10 Dq$ benutzt. B und β wurden ebenfalls berechnet. Die Werte sind in Tab. 3 aufgeführt.

Es wird angegeben, daß das magnetische Moment des Cr(III)-Komplexes im Bereich von $3,70$ — $3,90 \mu_B$ liegt; da dieser Wert nicht stark von dem „Nur-Spin“-Wert ($3,88 \mu_B$) für die d^3 -oktaedrische Konfiguration abweicht, ist eine oktaedrische Anordnung für das untersuchte Produkt anzunehmen. Im Elektronenspektrum des Komplexes wurden zwei starke Banden bei 17241 cm^{-1} bzw. 22727 cm^{-1} beobachtet, die auf Grund der diagrammatischen Voraussagen von *Tanabe* und *Sugano*¹⁰ am besten den Übergängen von dem ${}^4A_{2g}(F)$ -Grundterm zu den angeregten Quartett-Termen ${}^4T_{2g}(F)$ und ${}^4T_{1g}(F)$ zugeordnet werden können. Die schwache Bande bei 14925 cm^{-1} in dem Spektrum könnte eine „Spin-verbotene“ Bande sein und den Übergang ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^2E_g$ betreffen. Die Bande bei 31250 cm^{-1} wurde zuverlässig dem ${}^4T_{1g}(P)$ -Übergang zugeordnet. Die Energie der Ligandenfeld-Aufspaltung, ähnlich der Energie des Überganges ${}^4A_{2g}(F) \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, erscheint bei 17241 cm^{-1} . Der Wert von „ B “ wurde aus dem Verhältnis Dq/B (2,45) berechnet; auch β wurde berechnet (Tab. 3).

Für den Co(II)-Komplex wurde ein μ_{eff} -Wert von $4,77 \mu_B$ gefunden; dieser liegt in dem Bereich von $4,30$ — $5,20 \mu_B$ und diese Werte wurden für das d^7 -paramagnetische Tetraedersystem mit drei ungepaarten Elektronen mitgeteilt. Somit läßt dieses Ergebnis für das untersuchte Addukt eine tetraedrische Stereochemie annehmen. Das ESR-Spektrum des Komplexes kann mit Hilfe des Diagramms von *Tanabe* und *Sugano*¹¹ gedeutet werden. Die bei 8475 cm^{-1} , 15504 cm^{-1} und 31250 cm^{-1} auftretenden Banden können nur die „Spin-erlaubten“ Übergänge von dem Grundterm ${}^4A_2(F)$ zu den angeregten Termen ${}^4T_1(F)$, ${}^4T_1(P)$ und ${}^4T_2(F)$, in der angegebenen Reihenfolge, sein. Die Banden nahe 20000 cm^{-1} (17241 cm^{-1} , 21053 cm^{-1} und 23810 cm^{-1}) wurden „Spin-verbotenen“ Übergängen zugeordnet. Die Verhältnisse Dq/B (0,44) und ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(F)/B$ (7,9) wurden zur Berechnung von $10 Dq$ benutzt; B und β wurden ebenfalls berechnet (Tab. 3).

Cu(II) bildet im allgemeinen quadratische, ebene Komplexe, die paramagnetisch sind. Der untersuchte Komplex ist ebenfalls paramagnetisch, mit dem μ_{eff} -Wert $1,96 \mu_B$. Dieser Wert liegt sehr nahe an $1,73 \mu_B$, dem „Nur-Spin“-Wert, wodurch eine d^1 -quadratische, ebene Konfiguration des Komplexes wahrscheinlich gemacht wird. Von den im ESR-Spektrum des Komplexes beobachteten fünf Banden schienen

nur die beiden Banden bei 14286 cm^{-1} und 17241 cm^{-1} zu den d—d-Übergängen ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ bzw. ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ gut zu passen¹².

Die Autoren danken Herrn Rektor Dr. *P. C. Gupta* für sein freundliches Interesse an der Bereitstellung der erforderlichen Einrichtungen.

Literatur

- ¹ *R. K. Upadhyay, R. C. Saxena und R. R. Sharma*, J. Indian Chem. Soc. **50**, 736 (1973); *R. K. Upadhyay und R. C. Saxena*, Indian J. Chem. **11**, 697 (1973); *R. K. Upadhyay, M. L. Singhal, A. K. Saxena und R. Prasad*, Acta Chim. (Budapest). **83**, 299 (1974); *R. K. Upadhyay, V. P. Singh und S. C. Sharma*, J. Indian Chem. Soc. **51**, 781 (1974); *R. K. Upadhyay und V. P. Singh*, J. Indian Chem. Soc. **51**, 831 (1974); *R. K. Upadhyay, Usha Vajpai und R. Prasad*, Acta Chim. (Budapest), im Druck; *R. K. Upadhyay und R. R. Bansal*, J. Indian Chem. Soc., im Druck.
- ² *M. A. Kram und R. D. Desai*, Proc. Indian Acad. Sci. **49**, II (1940).
- ³ *A. I. Vogel*, A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis. London: Longman. 1969.
- ⁴ *W. C. Vosburgh und C. R. Cooper*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 437 (1931).
- ⁵ *P. Job*, Ann. Chim. [10] **9**, 113 (1928).
- ⁶ *J. H. Yoe und A. L. Jones*, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. **16**, 111 (1944).
- ⁷ *M. M. Jones*, Elementary Coordination Chemistry. New Jersey: Prentice Hall. 1964.
- ⁸ *R. N. Saxena und K. K. Pandey*, J. Indian Chem. Soc. **49**, 782 (1972).
- ⁹ *D. Forster und D. M. L. Goodgame*, J. Chem. Soc. **1962**, 268; *T. M. Dunn, D. S. Meclure und R. G. Pearson*, Some Aspects of Crystal Field Theory. New York: Harper & Row. 1965; *R. R. Sharma*, Ph.D. Thesis, Meerut Univ. Meerut, 1973; *S. C. Maheshwari*, Ph.D. Thesis, Meerut Univ. Meerut, 1975.
- ¹⁰ *Y. Tanabe und S. Sugano*, J. Phys. Soc. Japan **4**, 293 (1949).
- ¹¹ *B. N. Figgis*, Introduction of Ligand Fields. London: Interscience. 1966.
- ¹² *D. K. Rastogi*, Ph.D. Thesis, Agra Univ. Agra, 1970.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

R. K. Upadhyaya
 57 Chatta street
 Khurja (U. P.)
 Indien