

Dioxouran(VI)-Komplexe mit *Schiffschen* Basen

Von

Ningond S. Biradar und Subhaschandra D. Angadi

Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, Indien

(Eingegangen am 30. Juni 1976)

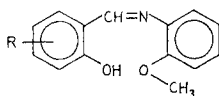
Dioxouranium(VI) Complexes With Schiff Bases

Complexes of uranyl chloride with five *Schiff* bases have been prepared. The dioxouranium(VI) forms 1:2 adducts with these *Schiff* bases. With the help of conductivity, analytical, UV, IR and NMR data, it has been shown that these complexes have coordination number eight with hexagonal bipyramid structure.

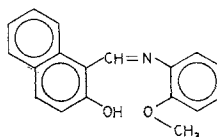
Einleitung

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Daten über die Komplexe des $\text{UO}_2(\text{VI})$ mitgeteilt¹. *Vidali* und Mitarb.² und *Khim* und Mitarb.³ berichteten über gemischte Uranylkomplexe mit mehrzähligen *Schiffschen* Basen bzw. β -Diketon-diaminen. Die von diesen Autoren mittels Spektren beigebrachte Evidenz paßt gut zu dem Konzept linearer $\text{O}=\text{U}=\text{O}$ -Bindungen in dem UO_2^{2+} -Ion.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über die Komplexe von $\text{UO}_2(\text{VI})$ mit nachstehenden *Schiffschen* Basen:



- I: R = H
- II: R = 4-CH₃
- III: R = 5-CH₃
- IV: R = 5-Cl



V

Experimenteller Teil

Die *Schiffschen* Basen I—V wurden nach bekannten Verfahren⁴ hergestellt. Zur Herstellung dieser *Schiffschen* Basen wurde o-Anisidin (BDH-Reagens-Qualität) verwendet. Die Aldehyde wurden nach dem Verfahren von *Duff*⁵ bereitet. Das zur Herstellung der Komplexe verwendete Uranylchlorid stammte von der Fa. BDH.

Uranylchlorid in Alkohol kochte man mit einem geringen Überschuß der *Schiffschen* Base in demselben Lösungsmittel unter Rückfluß. Den ausgeschiedenen Komplex ließ man absetzen, filtrierte ihn ab, wusch ihn mit Alkohol und trocknete im Vak. über geschmolzenem CaCl_2 .

Physikalische Messungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden in *DMF* an einer ELICO-Leitfähigkeitsbrücke CM-82, unter Verwendung einer Zelle mit der Zellkonstanten $0,829 \text{ cm}^{-1}$ durchgeführt.

Die UV-Spektren der Komplexe in *DMF* wurden auf einem Beckman „DU recording spectrophotometer“ im Bereiche von 210—400 nm aufgezeichnet.

Die IR-Spektren (in KBr) wurden auf einem Perkin Elmer-221-Spektrophotometer im Bereich von 4000—250 cm^{-1} aufgenommen.

Komplex der *Schiffschen* Base I, $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N})_2$:

Ber. U 29,93, N 3,52, Cl 8,93.

Gef. U 30,34, N 4,33, Cl 9,19.

Mol. Leitfähigkeit: λ_M : 22,40 $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Komplex der *Schiffschen* Base II, $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N})_2^*$:

Mol. Leitfähigkeit λ_M : 35,56 $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Komplex der *Schiffschen* Base III, $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N})_2^*$:

Mol. Leitfähigkeit λ_M : 31,38 $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Komplex der *Schiffschen* Base IV, $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl})_2^*$:

Mol. Leitfähigkeit λ_M : 27,04 $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Komplex der *Schiffschen* Base V, $\text{UO}_2\text{Cl}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N})_2^*$:

Mol. Leitfähigkeit λ_M : 33,32 $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe sind orangegelb, löslich in *DMF* und *DMSO*. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit der Annahme von 1 : 2-Addukten, das heißt $\text{UO}_2 \cdot \text{L}_2 \cdot \text{Cl}_2$ überein.

Die Werte für die molare Leitfähigkeit in *DMF* bei einer Konzentration von $\approx 10^{-3} \text{ M}$ liegen im Bereiche von 20—35 $\text{Ohm}^{-1} \text{ cm}^2 \text{ Mol}^{-1}$. Es ist bekannt, daß *DMF* ein guter Donor ist und NO_3^- in der Koordinationssphäre ersetzen kann⁶. Kürzlich wurde auch gezeigt, daß *DMF* aus der Koordinationssphäre Cl^- verdrängen kann⁷, wodurch die Komplexe Elektrolyt-Eigenschaften annehmen. Im Hinblick auf diese Beobachtungen können die Komplexe von $\text{UO}_2(\text{VI})$ als Nichtelektrolyte angesehen werden.

* Die Analysen stehen mit der angegebenen Zusammensetzung in Einklang (Metall, N, Cl).

Elektronenspektren

Die Elektronenspektren der Liganden sind durch starke Bandenmaxima im Bereiche von 310—380 nm charakterisiert; diese entstehen durch Elektronenübergänge, welche Änderungen des Zustandes der Vibrationsenergie in dem, Wasserstoffbrückenbindungen enthaltenden, Chelating hervorrufen⁸. Für eine zusätzlich zu diesen Banden im Bereiche von 280—260 nm auftretende Bande wird angenommen, daß sie auf den $\pi-\pi^*$ -Übergang der Phenylringe zurückzuführen ist; die Bande bei etwa 230 nm ist durch den $\phi-\phi^*$ -Übergang verursacht. Diese Zuordnungen stehen in Übereinstimmung mit den früheren⁹.

Das Muster der Spektren der Liganden ist in den Komplexen nicht verändert, außer den Änderungen der Intensitäten der im UV-Bereich beobachteten Bandenmaxima. Zusätzlich zu diesen Banden wurde ein starkes Maximum im Bereiche von 370—360 nm beobachtet. Es wurde berichtet¹⁰, daß die Elektronenspektren der Uranylkomplexe Bandenmaxima im Bereiche von 340—500 nm aufweisen; hiedurch wird die Schwingungsstruktur definiert und das Vorliegen der dreiatomigen UO_2^{+2} -Gruppe festgestellt. Dieses Bandenmaximum deutet auf den Sauerstoff-f-Übergang der Uranylgruppe hin.

Tabelle 1. *Elektronenspektren*

I	II	III	IV	V	
240 sh	240 sh	245 sh	240 sh	250 sh	Maxima (in nm, in <i>DMF</i>)
272 sh	278 sh	272 sh	275 sh	270 sh	
365 sh	360 sh	365 sh	370 sh	324 sh	
				445 sh	
				475 sh	

Die starken Banden, die dem Übergang durch Ladungsübertragung von den äquatorialen Liganden entsprechen, deuten auf eine mögliche Ladungsübertragung durch einen $\pi-f$ -Übergang von den Orbitalen der Schiffischen Basen hin. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von *Vidali* und Mitarb.² gemacht. Daher kann man annehmen, daß die im Bereiche von 370—360 nm beobachteten Bandenmaxima auf die dreiatomige UO_2^{+2} -Gruppe zurückzuführen sind (Tab. 1).

IR-Spektren

Die wichtigen IR-Frequenzen der Komplexe sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2. IR-Frequenzen (in cm^{-1}) der $\text{UO}_2(\text{VI})$ -Komplexe der Schiffischen Basen I—V und deren Zuordnungen

I	II	III	IV	V	Zuordnungen
2726 br, w	2706 br, w	2726 br, w	2666 br, w	2700 br, w	OH-Gruppe in einer intramol. H-Brückenbindung
1624 s	1624 s	1620 s	1630 s	1614 s	
1595 s	1595 s	—	1595 s	—	C=N-Valenzbindung
1524 s	1584 sh	1584 m	1526 s	1585 s	Aromat, C=C-Valenzbindungen
	1484 s	1484 s	1495 s	1500 s	
1300 s	1295 s	1295 s	1290 s	1300 s	Phenol, C—O-Valenzbindung
1275 m	1270 m	1260 s	1275 s	1255 s	
1255 m	1255 s	1240 m	1255 s	1240 m	C—O—C-asyymm. Valenzbindung
1040 w	1035 w	1035 m	1040 w	1030 w	
1015 s	1010 s	1010 s	1010 s	1015 s	C—O—C-symm. Valenzbindung
920 s	910 s	910 s	920 s	920 s	
900 s	900 sh	900 sh	910 sh	910 sh	$\nu_3 \text{ O}=\text{U}=\text{O}$
			900 sh	905 sh	
			820 s	820 s	$\nu_1 \text{ O}=\text{U}=\text{O}$
840 m	815 m	810 s	820 s	—	
830 sh	—	—	—	—	
520 s	510 m	505 s	520 s	520 s	U—N-Valenzbindung
420 s	415 s	450 s	430 s	460 s	U—O-Valenzbindung
320 s	320 s	350 s	320 s	315 s	U—Cl-Valenzbindung

w: Schwach; m: mittelstark; s: stark; sh: Schulter; br: verbreitert.

Es wurde berichtet, daß die, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufweisende, —OH-Gruppe *Schiffscher* Basen Frequenzen im Bereiche von 2800—2600 cm^{-1} besitzt^{11, 12}. Bei diesen *Schiffschen* Basen beobachtet man eine breite, schwache Bande im Bereiche von 2740—2680 cm^{-1} , die auf die intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufweisende OH-Gruppe zurückgeführt wird. In den Komplexen wird diese Bande um 2700 cm^{-1} gefunden, was annehmen läßt, daß die Hydroxylgruppe der *Schiffschen* Basen an der Bindungsbildung nicht teilnimmt.

Eine starke Bande um 1630 cm^{-1} , die den C=N-Valenzschwingungen zugeordnet werden kann^{11, 13}, wird im Bereiche von 1620—1614 cm^{-1} gefunden und läßt die Koordination des Azomethinstickstoffs mit der metallischen Gruppe annehmen.

Für die phenolische C—O-Gruppe der *Schiffschen* Basen wurde über eine mittelstarke bis starke Bande um 1280 cm^{-1} berichtet¹⁴. Da in diesen Liganden das C—O der OCH₃-Gruppe sich mit der phenolischen C—O-Gruppe überschneidet, wird eine breite, kräftige Bande in dem höheren Frequenzbereich von 1295—1290 cm^{-1} beobachtet. In den Komplexen liegt diese Bande im Bereiche von 1300—1290 cm^{-1} , woraus hervorgeht, daß die OH-Gruppe an den Bindungen nicht beteiligt ist.

Die Banden in den Bereichen von 1265—1220 cm^{-1} und 1065 bis 1030 cm^{-1} werden, unter Berücksichtigung früherer Zuordnungen¹⁵, den asymmetrischen bzw. symmetrischen C—O—C-Schwingungen zugeordnet. In den Komplexen weisen diese Banden beträchtliche Verschiebungen auf und dies ist ein Hinweis auf die Teilnahme von Sauerstoff an der Herstellung der Bindungen.

Es wurde festgestellt¹⁶, daß das Uranyl-Ion drei charakteristische Schwingungen aufweist, nämlich ν_1 symm. \approx 860 cm^{-1} , ν_3 asymm. \approx 930 cm^{-1} und ν_2 (Deform.) \approx 210 cm^{-1} . Wenn die UO₂-Gruppe nicht linear ist, werden alle drei Frequenzen sowohl im Raman-, als auch im IR-Gebiet aktiv. Ist die UO₂-Gruppe linear, dann werden ν_2 und ν_3 IR-aktiv und ν_1 Raman-aktiv. Die Zuordnung der ν_1 -Bande erfolgt versuchsweise, da auch die Ligandenschwingungen in diesem Bereich als starke Banden auftreten.

In den Spektren der Komplexe wurde eine Bande von hoher Intensität im Bereich von 920—900 cm^{-1} beobachtet und der ν_3 -Schwingung zugeordnet. Eine Bande von mittlerer bis hoher Intensität wurde im Bereiche von 840—810 cm^{-1} beobachtet und kann als ν_1 -Schwingung betrachtet werden. Diese Beobachtungen stimmen gut zu der Annahme kristalliner Störungen der lokalen Symmetrie der UO₂-Ionen, und zwar besser als zu einer leichten Deformation dieser Gruppe.

Äquatoriale (U—N)- und (U—O)-Schwingungen

Im Hinblick auf die früheren Zuordnungen¹³ wurden die im Bereich von 520—505 cm^{-1} beobachteten starken Banden der $\nu_{(\text{U}-\text{N})}$ -Valenzschwingung zugeordnet.

Die schlüssige Zuordnung der Uran—Sauerstoff-Banden im CsBr-Bereich ist wegen der Wechselwirkung der $\nu_{(\text{M}-\text{O})}$ -Modi und der Ligan-
denschwingungen recht schwierig. Es wurde berichtet¹⁸, daß Uranyl-
acetylacetonat und -benzoylacetonat im Bereiche von 440—400 cm^{-1}
absorbieren. In Übereinstimmung mit diesen Zuordnungen und den
verfügbaren Daten¹⁹ über reine $\nu_{(\text{M}-\text{O})}$ -Schwingungen wird eine starke,
im Bereiche von 460—415 cm^{-1} bei diesen Komplexen beobachtete
Bande den $\nu_{(\text{U}-\text{O})}$ -Schwingungen zugeordnet.

 $\nu_{(\text{M}-\text{Cl})}$

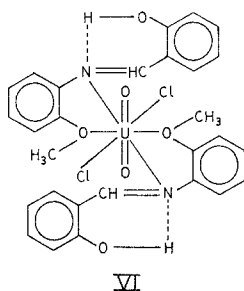
Es wurde berichtet²⁰, daß bei einer Anzahl bivalenter und tetra-
valenter Metallkomplexe Banden für Metall—Chlorid-Bindungen zwi-
schen 300 und 250 cm^{-1} auftreten. Unter Berücksichtigung dieser
Zuordnungen wird die Bande von mittlerer bis hoher Intensität im
Bereiche von 350—315 cm^{-1} der $\nu_{(\text{U}-\text{Cl})}$ -Schwingung zugeordnet.

NMR-Spektren

Die NMR-Spektren dieser *Schiffschen* Basen sind durch vier Signale
charakterisiert, die auf die o-OH-, CH=N-, C₆H₅- und OCH₃-Gruppe
zurückzuführen sind. Die auf die CH₃-Gruppe zurückzuführende Reso-
nanz wurde nicht ausgewertet, da die Spektren in *DMSO* aufgenommen
wurden. Drei dieser Absorptionen, im Bereiche von 6,94—7,5 ppm,
wurden den Phenylprotonen zugeordnet. Das CH der Azomethingruppe
hat seine Resonanz bei ungefähr 9,07 ppm. Das Signal der OH-Gruppe
des Salicylaldehydrestes erscheint jedoch bei ungefähr 13,8 ppm. In
den Komplexen ist eine beträchtliche Verschiebung der Resonanz nach
höherem Feld zu beobachten. Es wurde bereits von anderer Seite be-
richtet²¹, daß die Koordination des Azomethin-Stickstoffs zu einer
weniger starken Abschirmung des Azomethin-Protons und zu einer Ver-
schiebung nach niederem Feld führen sollte; dies ist unabhängig von
der Größe, der Ladung und der Bindefähigkeit des Metalls. In unseren
Komplexen tritt die auf das Azomethin-Proton zurückzuführende
Resonanz mit den Phenyl-Protonen im Bereiche von 7,0—7,9 ppm auf,
und die Hydroxy-Gruppe erscheint als starke, intensive Resonanz im
Bereiche von 11,3—12,4 ppm. Diese Verschiebungen nach höherem
Feld können mit der Einwirkung der magnetischen Anisotropie der

Uranyl-Gruppe² auf die Liganden in Beziehung gebracht werden. So unterscheidet sich die Gruppe O=U=O von den diamagnetischen, zweiwertigen Übergangsmetallen. Das Auftreten der OH-Resonanz in den Komplexen zeigt, daß in den Komplexen die o-OH-Gruppe erhalten bleibt. Durch die NMR-Spektren werden die Schlüsse aus den IR-Spektren gestützt.

Die Ergebnisse der analytischen und Leitfähigkeitsmessungen, sowie die Aussagen der Spektren führen zu der Annahme, daß diese Uranylkomplexe die Koordinationszahl von insgesamt acht besitzen, wovon sechs in äquatorialer Koordination, wahrscheinlich mit der Struktur einer hexagonalen Bipyramide (VI), vorliegen, wie dies für Uran(VI)-Komplexe mit der Koordinationszahl acht zu erwarten ist.



Dank

Einer der Autoren (S. D. A.) dankt der U. G. C. für die Zuerkennung eines Junior Fellowship.

Literatur

- ¹ N. S. Biradar, T. R. Goudar, V. B. Mahale, V. H. Kulkarni und M. A. Pujar, Proc. DAE, Symp. **1**, 321 (1970); N. S. Biradar und T. R. Goudar, Rev. Roum. Chim. **19**, 14 (1974); M. Seyhan, Chem. Ber. **85**, 436 (1952); **90**, 218 (1957); S. Jamada und A. Takeuchi, Bull. Chem. Soc. [Japan] **42**, 2549 (1969); S. N. Poddar, K. Dey, J. Haldar und S. C. Nath Sarkar, J. Indian Chem. Soc. **47**, 743 (1970); A. V. Bergan, K. S. Murry und B. O. West, Austral. J. Chem. **25**, 705 (1972); H. T. Andrew, R. M. Sheahan und B. O. West, Austral. J. Chem. **28**, 885 (1975); H. A. Tayim, M. Assi, A. Darwish und S. K. Thabet, Inorg. Nuclear Chem. Letters **11**, 395 (1975); R. G. Vijay und J. P. Tandon, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 2326 (1975).
- ² M. Vidali, P. A. Vigato und U. Casellato, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 955 (1975).
- ³ B. Il. Kim, C. Miyake und S. Imoto, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 963 (1975).
- ⁴ N. S. Biradar und V. H. Kulkarni, Rev. Roum. Chim. **16**, 1203 (1971).

- ⁵ J. C. Duff, J. Chem. Soc. [London] **1947**, 547.
- ⁶ J. V. Quaglino, J. Fujita, G. Franz, P. J. Phillips, J. A. Walmsley und S. Y. Tyres, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 3770 (1956).
- ⁷ V. V. Savant und C. C. Patel, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 231 (1969).
- ⁸ K. Ueno und A. E. Martell, J. Phys. Chem. **61**, 257 (1957).
- ⁹ K. K. Chatterjee und B. E. Douglas, Spectrochim. Acta **21**, 1625 (1965).
- ¹⁰ S. P. McGlynn und J. K. Smith, J. Molec. Spectr. **6**, 164 (1961).
- ¹¹ P. Teyssie und J. J. Chatte, Spectrochim. Acta **19**, 1407 (1963).
- ¹² a) H. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2900 (1961); b) A. W. Baker und A. T. Schulgin, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1523 (1959); **80**, 5358 (1958).
- ¹³ a) L. E. Clougherty, J. A. Sousa und G. M. Wyman, J. Org. Chem. **22**, 462 (1957); b) C. S. Marvel und N. Torkou, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6000 (1957); **80**, 832 (1958).
- ¹⁴ A. E. Kovacic, Spectrochim. Acta **23 A**, 183 (1967).
- ¹⁵ C. N. R. Rao, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. New York: Academic Press. 1963.
- ¹⁶ J. Selbin, Angew. Chem. **5**, 712 (1966).
- ¹⁷ a) D. M. Adams, Metal-Ligand and Related Vibrations. London: Arnold. 1967; b) K. Ueno und A. E. Martell, J. Phys. Chem. **60**, 1280 (1956).
- ¹⁸ a) G. T. Behnke und K. Nakamoto, Inorg. Chem. **6**, 433 (1967); b) C. Djordjevic, Spectrochim. Acta **17**, 448 (1961); c) R. C. Fay und T. J. Pinnavaia, Inorg. Chem. **7**, 508 (1968).
- ¹⁹ a) K. Nakamoto, Y. Morimoto und A. E. Martell, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 4533 (1961); b) M. S. Subramanian und V. V. Manachandra, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3001 (1971).
- ²⁰ a) D. M. Adams und P. J. Chandler, Chem. Commun. **3**, 69 (1966); b) D. M. Adams, J. Chatt, J. M. Davidson und J. Gerratt, J. Chem. Soc. **1963**, 2189.
- ²¹ R. H. Holm und F. A. Cotton, J. Amer. Chim. Soc. **80**, 5658 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. N. S. Biradar
Department of Chemistry
Karnatak University
IND-580003 Dharwar
India