

Koordinationschemie von Dinitrosoresorcin mit Kupfer-, Kobalt-, Nickel-, Eisen- und Zinksalzen

Von

Mamdouh S. Masoud, T. M. Salem und M. Elessawi

Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria, Egypt

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 8. Februar 1977)

Coordination Chemistry of Dinitrosoresorcinol With Copper, Cobalt, Nickel, Iron, and Zinc Salts

The reactions of the bidentate dinitrosoresorcinol (*DNR*) with copper, cobalt, nickel, iron and zinc salts were investigated. This ligand was found to react with these metal salts in aqueous media where hydrogen ion was confirmed to be liberated except in case of iron. The solid complexes were prepared in alcoholic media. Chemical analyses, magnetic and spectral data were compatible to determine the structure of these complexes and their mode of chelation.

Einleitung

Phenolische Nitrosoverbindungen werden zur analytischen Bestimmung von Metallionen und zur Strukturbestimmung der entstandenen Komplexe verwendet¹. Sie werden ferner medizinisch auf Grund ihrer antibakteriellen Wirkung² und ihrer antiviralen Eigenschaften³ eingesetzt. Vor Kurzem wurde über umfangreiche Untersuchungen⁴ über die Kontrollmechanismen berichtet, die bei Enzym—Metallion—Substratreaktionen auf die Koordination von Metallionen einwirken, und über die Änderungen, die bei dieser Art Reaktion in Gegenwart von Metallionen auftreten⁵. Die Verbindungen werden auch bei chromatographischen Verfahren angewendet⁶.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit den Reaktionen des Dinitrosoresorcins als Ligand mit fünf Übergangsmetallionen. Die Strukturen der gewonnenen Komplexe wurden spektrophotometrisch (mittels sichtbarer, UV- und IR-Strahlen) und durch Messungen der magnetischen Suszeptibilität aufgeklärt. Die löslichen Komplexe wurden mittels elektrischer Verfahren nachgewiesen.

Experimenteller Teil

Es wurden ein Carl Zeiss-Spektrophotometer der Type USU 2-P und ein Perkin-Elmer 237 B-Spektrophotometer verwendet. Für die Elektronenspektren wurden filtrierte, gesätt. Lösungen verwendet, die man durch Erwärmen der wäßr. Suspensionen der Komplexe erhielt; hingegen wurde für die komplexen Schwingungsspektren die KBr-Technik angewendet. Für die potentiometrischen Titrationsen wurde ein Radiometer 28-pH-Meter angewendet. Zur Messung der Leitfähigkeit im Verlaufe der Titrationsen wurde eine Pye-Leitfähigkeitsbrücke mit magischem Auge (Kat.-Nr. 11700) verwendet. Zur Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität dieser Komplexe bediente man sich des Verfahrens von Gouy. Die quantitative Analyse der Komplexe erfolgte nach Vogel⁷.

Dinitrosoresorcin (*DNR*, H_2L) wurde durch Nitrosierung von Resorcin (B. D. H.) mit Natriumnitrat hergestellt⁸ und aus 50proz. Alkohol umkristallisiert; die Analyse stimmte auf $C_6H_4N_2O_4 \cdot 2 H_2O$, Schmp. 166 °C.

Vermengte man eine heiße, alkohol. Lösung von 0,65 g $FeCl_3$ mit 0,40 g *DNR* und kochte 10 Min., so entstand ein grüner Niederschlag. Der Komplex wurde abfiltriert, mehrmals mit *EtOH* gewaschen und im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet. Die Analysenwerte dieses Komplexes ergaben die Formel $Fe(HL)Cl \cdot 3 H_2O$. Setzte man 0,01 g $FeCl_3$ mit 0,35 bzw. 0,53 g des Liganden *DNR* um, so erhielt man grüne Feststoffe der Zusammensetzung $Fe(HL)_2 \cdot 4 H_2O$ bzw. $Fe(HL)_2(H_2L)$.

Analog erhielt man dunkelbraune Niederschläge beim Vermengen von 0,65 g $CuCl_2$ mit 0,42 bzw. 1,80 g *DNR*, wobei Komplexe der Zusammensetzung $Cu(HL)Cl \cdot 4 H_2O$ bzw. $Cu(HL)_2 \cdot H_2O$ entstanden.

Zur Herstellung des Kobalt-Komplexes ließ man 0,20 g $CoCl_2$ mit 0,55 g *DNR* über Nacht stehen, wobei man $Co(HL)_2 \cdot 2 H_2O$ erhielt. In ähnlicher Weise wurde durch Zugabe von 0,28 g $Ni(NO_3)_2$ zu 0,55 g *DNR* über Nacht der olivfarbenen Nickel-Komplex $Ni(HL)_2 \cdot H_2O$ hergestellt.

Durch Vermengen einer heißen, wäßr. Lösung von 0,28 g $ZnSO_4$ mit 0,55 g *DNR*, Eindampfen zur Trockene, Zufügen von Überschuß. Alkohol und Stehenlassen der Lösung über Nacht erhielt man den schwarzen Komplex $Zn(HL)_2 \cdot 3 H_2O$.

Alle diese Komplexe waren amorph, unlöslich in Wasser, Aceton und Benzol und etwas löslich in Äthanol, gaben aber Analysenzahlen (Metall, N, ggf. auch Cl), welche den angegebenen Formeln entsprechen.

Ergebnisse und Diskussion

Messungen der pH-Werte an Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Zink-ionen gegen *DNR* zeigten eine Abnahme des pH-Wertes, während im Falle des Eisen-Systems der pH-Wert nahezu konstant blieb. Dies wurde der Freisetzung von Wasserstoffionen in den zuerst genannten Systemen, nicht aber in dem zuletzt genannten, zugeschrieben. Diese Annahme wurde durch die konduktometrischen Titrationsen gestützt, da die Leitfähigkeit im Falle der Kupfer-, Kobalt-, Nickel- und Zink-Systeme anstieg, im Falle von Eisen jedoch abnahm. Aus den Änderungen der Leitfähigkeit kann man die Anzahl der an der Reaktion teilnehmenden Ionen feststellen. So zeigte sich, daß die Eisenkomplexe

in drei Species, 1:1, 1:2 und 1:3, die Kupfersysteme in den Species 1:1, 1:2, 1:3, 2:3 und 3:2, die Nickelkomplexe in den Species 1:1, 1:2 und 1:3 und die Kobaltsysteme in den Species 1:1 und 1:2 entstehen können; hingegen wurde im Falle von Zink nur ein Komplex, 1:2, nachgewiesen. Die Ergebnisse der konduktometrischen Titrations für die Ni(II)- und Co(II)-Systeme stehen mit denen frühe-

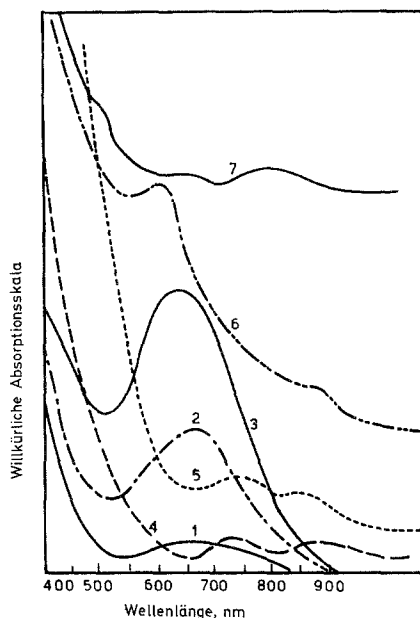


Abb. 1. Elektronenspektren von *DNR*-(*H₂L*)-Komplexen:
 1 $\text{Fe}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; 2 $\text{Fe}(\text{HL})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; 3 $\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})$; 4 $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$;
 5 $\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 6 $\text{Co}(\text{HL})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$; 7 $\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

rer Arbeiten² nicht im Einklang. Dies könnte auf den Konzentrations-effekt zurückzuführen sein.

Die Reaktionen von *DNR* mit diesen Übergangsmetallsalzen lieferten in Äthanol zwei verschiedene Komplexe: Die Monokomplexe der allgemeinen Formel $M(\text{HL})\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$ oder Cu) und die Bis-Komplexe der allgemeinen Formel $M(\text{HL})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Fe}$, Cu , Co , Ni oder Zn). Mit Eisen entstand auch ein Tris-Komplex, $\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})$.

Die in Petroläther oder Benzol hergestellten grünen Eisenchelate wurden beim Schütteln mit einigen Tropfen verdünnter HCl braun, infolge der Valenzänderung des Zentralions⁹. Die Spektren der Eisen-

komplexe im Sichtbaren, Abb. 1, ergaben eine schwache, verbotene und asymmetrische Bande des ${}^5T_{2g} \rightarrow {}^5E_g$ -Überganges bei $15\,430\text{ cm}^{-1}$. Diese ist typisch für Fe(II)-Komplexe von Nitrosonaphtholen¹⁰. Jedoch wird diese Ansicht durch die $4,90$ Bohr-Magneton gestützt¹¹, die wir gemessen haben. Sone¹² berichtet über Bildung eines solchen ungesättigten intramolekularen Ringes.

Die braunen Kupferkomplexe lieferten zwei gut definierte Banden bei $15\,430\text{ cm}^{-1}$ und $14\,030\text{ cm}^{-1}$, die einem Chelat-Ringsystem zugeschrieben werden¹³. Die diamagnetischen Eigenschaften dieser Komplexe lassen darauf schließen, daß das Cu(II)-chelate zu Cu(I)-chelate reduziert wird, oder aber lassen sie die Bildung einer dimeren Species annehmen, in welcher der Paramagnetismus durch Spin-Kopplung unterdrückt wird¹⁴. Letztere Ansicht nehmen wir auf Grund der analytischen und magnetischen Daten, sowie der Elektronenspektren an. Die UV-Spektren der Kupferkomplexe lieferten zwei Banden (bei 275 und 330 nm) infolge der Anwesenheit der tautomeren Nitrosophenol- und Ketoximformen. Die Elektronenspektren des Liganden bewiesen das Vorhandensein beider Formen¹⁵.

Der rote Kobaltkomplex $\text{Co}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ lieferte eine intensive Bande bei $18\,182\text{ cm}^{-1}$ (Abb. 1), die charakteristisch für die Reaktion von Co(II) mit Nitrosonaphtholen ist¹⁶. Diese könnte auf den Elektronenübergang ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^4T_{2g}$ von O_h -Symmetrie zurückzuführen sein¹⁷. Das magnetische Moment dieses Komplexes wurde durch Messung zu $3,80\ \mu_B$ bestimmt.

Der helle Komplex $\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wies drei Banden, bei $20\,000$, $16\,100$ und $13\,000\text{ cm}^{-1}$, auf (Abb. 1). Diese sind den Übergängen ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (P) bzw. ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$ (F) bzw. ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, welche für eine O_h -Umgebung um das Ni(II)-ion charakteristisch sind, zuzuschreiben. Durch den Wert von $3,25\ \mu_B$ für diesen Komplex wird diese Anschauung gestützt¹⁸. Die UV-Spektren dieses Komplexes zeigten das Vorliegen einer tautomeren Struktur an.

Der Ligand besitzt zwei gleichwertige Koordinationsstellen am o-Nitrosophenol-Skelett. Im Bereich der Valenzschwingungsfrequenzen der OH-Gruppe wurden vier intensive Banden beobachtet (Abb. 2). Die beiden ersten Banden, bei 3520 und 3400 cm^{-1} , konnten freien Gruppen zugeordnet werden. Der erste Peak ist für ein Oxim zu erwarten, während der zweite durch eine phenolische OH-Gruppe, die an einer Wasserstoffbrückenbindung teilnimmt, verursacht sein kann¹⁹. Die dritten und vierten Banden, bei 3180 und 2750 cm^{-1} , können auf gebundene OH-Gruppen zurückzuführen sein. Diese Verbindung kann daher in einer über Wasserstoffbrückenbindungen assoziierten Form vorliegen oder aber können Wassermoleküle vorhanden sein, die über Wasserstoffbrückenbindungen angelagert sind. Dieser Bereich ist

jedoch breit, was die Gegenwart von Wassermolekülen in diesen Chelaten andeutet. Dies wird gestützt durch das Auftreten einer deformierten Schwingung bei 1650 cm^{-1} , die kennzeichnend für die Gegenwart

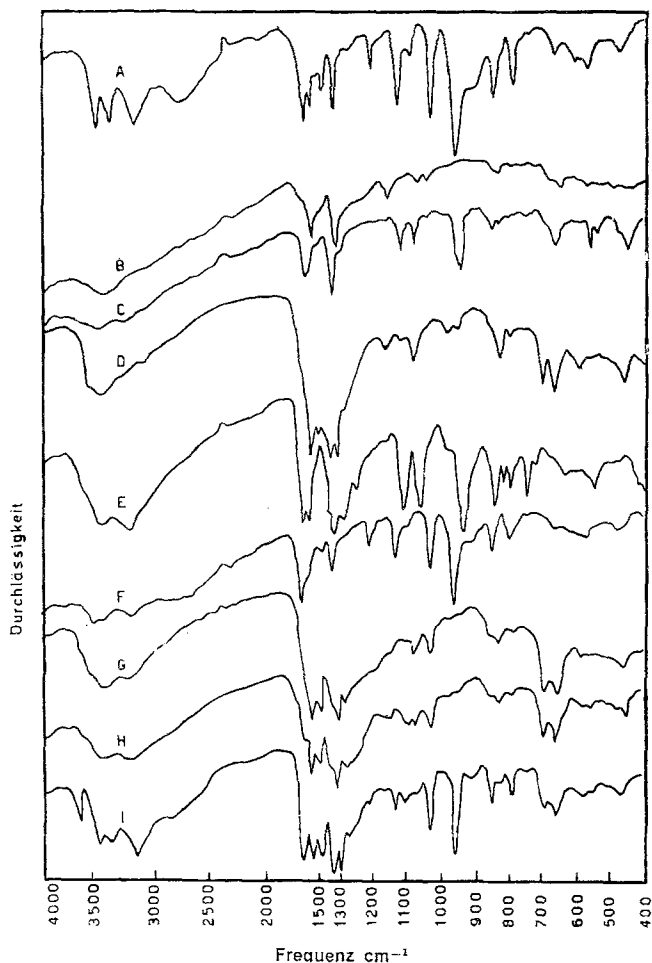


Abb. 2. IR-Spektren von: *A* *DNR*; *B* $\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *C* $\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; *D* $\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *E* $\text{Zn}(\text{HL})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *F* $\text{Co}(\text{HL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *G* $\text{Fe}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; *H* $\text{Fe}(\text{HL})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; *I* $\text{Fe}(\text{HL})_2 \cdot (\text{H}_2\text{L})$

von Wassermolekülen ist²⁰. Die für den freien Liganden beobachteten scharfen Banden bei 1700 , 1660 , 1600 und 969 cm^{-1} (Abb. 2, Kurve A) können versuchsweise der Oximstruktur²¹, mit einer, intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierenden, Resonanz²², zugeordnet werden.

Diese Region verschwand nahezu bei der Komplexbildung. Die beiden an *DNR* beobachteten Banden bei 1490 und 850 cm^{-1} können verschiedenen Schwingungsarten der N—O-Gruppe, nämlich Valenz- und Deformationsschwingungen, zugeordnet werden²³. Letztere ist deutlich ausgeprägt in jedem der Chelate. Eine intensive Bande im Frequenzbereich 1570—1580 cm^{-1} (Abb. 2) wurde bei dem Mono-

Tabelle 1. *Schwingungsbanden* (cm^{-1}) *von DNR* (H_2L) *und dessen Komplexen*

Verbindung	ν_{OH} frei	ν_{OH} gebunden	$\nu_{\text{C=O}}$ frei	$\nu_{\text{C=O}}$ und $\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{N=O}}$	ν_{NOH}
H_2L	3460 (b)	3180 (s)	1700 (s)	1600 (s)	1490	965 (s)
$\text{Fe}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3450 (b)	2750 (b)			1510	
$\text{Fe}(\text{HL})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	3455 (b)	3180 (b)		1670 (s)	1500 (s)	
$\text{Fe}(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{L})$	3710 3520 3400	(s) 3160 (s)		1660 (s)	1500 (s)	965 (s)
$\text{Cu}(\text{HL})\text{Cl} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	3460 (b)					
$\text{Cu}(\text{HL})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3500 (b)					
$\text{Co}(\text{HL})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3445 (b)					950 (s)
$\text{Ni}(\text{HL})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	3465 (s)	3200 (b)		1660 (s)	1445 (s)	990 (s)
						950 (s)
$\text{Zn}(\text{HL})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	3460 (b)	3200 (b)		1670 (s)	1490 (s)	960 (s)

(s) = Stark, (b) = breit.

kupfer-, Biskobalt- und allen Eisenkomplexen beobachtet und kann der N=O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die starken Banden im *DNR* entsprechen verschiedenen CH-Schwingungen (δ und γ) und die C—C-Deformationsschwingungen sind in den Nickel- und Eisenkomplexen nach Rot, im Zink-Komplex jedoch nach Blau verschoben; hiedurch wird die Ansicht gestützt, daß die Dichte der Elektronenwolke und die Aromatizität der entstandenen Chelate untereinander differieren. Die entstandenen Chelatringe sind durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen —OH \cdots O— geschlossen. Die Änderungen der Intensitäten könnten auf die polarisierende Wirkung des Metallions auf die Ladungsverteilung im Liganden zurückzuführen sein²⁴. Tab. 1 zeigt die Zuordnungen der Banden des Liganden und seiner Komplexe.

Literatur

- ¹ H. El Khadem, W. M. Orabi und S. E. Zayan, Z. Anorg. allgem. Chem. **362**, 210 (1968); S. E. Zayan, N. A. Ibrahim und M. S. Masoud, Bull. Fac. Sci. Alexandria Univ. (1971); S. E. Zayan, N. A. Ibrahim, R. M.

- Issa* und *J. Y. Maghrabi*, Egypt. J. Chem. **15**, 445 (1972); *S. E. Zayan*, *R. M. Issa*, *J. Y. Maghrabi* und *M. A. El-Dessoukey*, Egypt. J. Chem. **16**, 459 (1973); *S. E. Zayan*, *R. M. Issa* und *J. Y. Maghrabi*, Microchem. J. **20**, 100 (1974); *M. S. Masoud*, *T. M. Salem* und *M. Eleessawi*, Z. Phys. Chem. [N. F.] **99**, 203 (1975).
- ² *A. Schranfstatler*, Z. Mater. Forsch. **51**, 190 (1950).
- ³ *A. Batafocha*, Petrol. Maatschapp. [holl.] **87**, 796 (1958).
- ⁴ *H. Sigel* und *D. B. McCormick*, Acc. Chem. Res. **3**, 201 (1970).
- ⁵ *P. H. Chapman*, *R. P. Houghton* und *C. S. Williams*, J. Chem. Soc. **C 1970**, 1183.
- ⁶ *R. Panlais*, Ann. Pharm. France **4**, 101 (1946); Chem. Abstr. **41**, 3500 (1947); *H. A. Shizawa*, Repts. Boloneol. Lab. Okayama Univ., No. 5, 1 (1951).
- ⁷ *A. I. Vogel*, A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis, 3. Aufl. London: Longmans. 1957.
- ⁸ *W. R. Orndorft* und *M. L. Nichols*, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 1535 (1923).
- ⁹ *G. Corhein*, J. Org. Chem. **12**, 1 (1947).
- ¹⁰ *S. Gill*, J. Chem. Soc. **1961**, 3512.
- ¹¹ *D. Forster* und *D. M. L. Goodgame*, J. Chem. Soc. **1965**, 268, 454.
- ¹² *K. Sone*, Bull. Chem. Soc. Japan **25**, 1 (1952).
- ¹³ *B. N. Figgis*, Progr. Inorg. Chem. **6**, 207 (1964).
- ¹⁴ *C. J. Ballhausen*, Introduction to Ligand Field Theory, S. 261. New York: McGraw-Hill. 1962.
- ¹⁵ *S. E. Zayan*, *R. M. Issa*, *M. A. El-Dessouky* und *M. F. Iskander*, Z. Physik. Chem. [Leipzig] **233**, 313 (1966).
- ¹⁶ *R. M. Spipman*, *S. C. Foti* und *W. Simon*, Analyst. **27**, 1240 (1955).
- ¹⁷ *R. L. Carlin* und *M. Baker*, J. Chem. Soc. **1964**, 5008.
- ¹⁸ *S. M. Nelson* und *T. M. Shepherd*, J. Chem. Soc. **1965**, 3276.
- ¹⁹ *W. C. Sears* und *L. J. Kitchen*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 4110 (1949).
- ²⁰ *J. Fujita*, *K. Nakamoto* und *M. Kobayashi*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3963 (1956).
- ²¹ *M. S. Masoud*, M. Sc. Thesis, Alexandria University (1966).
- ²² *A. C. Evans*, Spectrochim. Acta **16**, 1382 (1960).
- ²³ *A. Ganowski* und *J. Cukvovski*, J. Mol. Struct. **7**, 92 (1971).
- ²⁴ *T. Singh*, *A. Mahan* und *A. K. Dey*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 2551 (1972).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. M. S. Masoud
Chemistry Department
Faculty of Science
P.O.B. 1540
Jeddah
Saudi Arabia