

Koordinationsverbindungen des zweiwertigen Nickels und dreiwertigen Kobalts mit Äthylendiimino-bis-acetylaceton

František Březina* und Helena Navrátilová

Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Palacký-Universität, CS-771 47 Olomouc, ČSSR

(Eingegangen 3. Juni 1977)

Coordination Compounds of Ni(II) and Co(III) With Ethylenediamino-bis-acetylaceton

The preparation of compounds with formula $\text{Ni}(\text{enac}_2)$ and $[\text{Co}(\text{enac}_2)\text{L}_2]\text{X}$ is reported [$\text{H}_2(\text{enac}_2)$ = ethylenediimino-bis-acetylaceton, $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, $\text{L} = \text{NH}_3$, *py*, γ -*pic*, diethylamine; $\text{X} = \text{Cl}^-$, ClO_4^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$]. The complexes have been studied by means of magnetic susceptibility measurements, infrared, electronic and NMR spectra and conductivity measurements.

Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen mit *Schiff*-schen Basen werden schon längere Zeit systematisch und planmäßig untersucht¹. Verhältnismäßig wenig finden wir in der Literatur hinsichtlich der von Äthylendiimino-bis-acetylaceton [$\text{H}_2(\text{enac}_2)$], $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$, abgeleiteten Komplexe. Das Ni(II)-Salz dieses Liganden sowie die von Co(II), Cu(II), Pd(II) und Pt(II) wurden von *Martell* und Mitarb.² hergestellt. *Fujii*³ hat Koordinationsverbindungen des dreiwertigen Kobalts mit optisch aktiven axialen Liganden untersucht. Die erhaltenen Substanzen wiesen die Formel $[\text{CoLL}]\text{ClO}_4$ auf, in der $\text{L} = (\text{enac}_2)^{2-}$ bzw. Fluor bezeichnet, $\text{L}' = \text{MePhCHNH}_2$ oder $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{CH} = \text{NC}_2\text{H}_4\text{N} = \text{CHC}_6\text{H}_4\text{OH}$. *Costa* und Mitarb.^{4,5} haben Verbindungen $[\text{Co}(\text{enac}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $[\text{Co}(\text{enac}_2)(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$, $[\text{Co}(\text{enac}_2)\text{-py}_2]\text{Br}$ (*py* = Pyridin) und $[\text{Co}(\text{enac}_2)\text{PPh}_3]\text{Br}$ gewonnen (PPh_3 = Triphenylphosphin). Die isolierten Substanzen wurden nicht weiter untersucht.

Derselbe Autor hat auf polarographische Weise auch Verbindungen vom Typ $[\text{Co}(\text{enac}_2)\text{L}_2]\text{ClO}_4$ untersucht, wo $\text{L} = \text{MeNH}_2$, *PrNH*₂, *PhCH*₂*NH*₂, *p-MeC*₆*H*₄*NH*₂, *PhNH*₂, *py* und γ -Picolin bezeichnet,

während *Marcu* und Mitarb.⁶ die Substanzen $[\text{Co}(\text{enac}_2)\text{Z}_3][\text{Cr}(\text{CNS})_6]$ und $[\text{Co}(\text{enac}_2)\text{Z}]X$ hergestellt haben, wo *Z* Phenanthrolin oder Propylendiamin ist und $X = \text{NO}_3^-$ oder $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{CNS}_4)]^-$.

Die vorliegende Mitteilung hatte zum Ziel, eine Reihe Koordinationsverbindungen des zweiwertigen Nickels bzw. dreiwertigen Kobalts mit der angeführter *Schiffschen* Base zu gewinnen, in denen als Axialliganden einige molekulare Monodentatliganden gebunden sind.

Ergebnisse und Diskussion

Alle von uns neu dargestellten Verbindungen (Tab. 1) sind diamagnetisch. Im Falle des Ni(II)-Komplexes kann man daraus auf eine planare Anordnung schließen, bei den Komplexen des dreiwertigen Kobalts dagegen kann eine oktaedrische Anordnung vorausgesetzt werden.

Weil aus der Literatur wohl bekannt ist, daß planare Komplexe des zweiwertigen Nickels in einigen Fällen weitere Liganden zu oktaedrischen Komplexen aufnehmen können, haben wir versucht, Additionsreaktionen unserer Verbindung des zweiwertigen Nickels mit weiteren potentionellen Liganden zu realisieren, indem wir methanolischen Ni(enac₂)-Lösungen Ammoniak, Pyridin, γ -Picolin, Dimethylamin, Triphenylphosphin, Triphenylphosphinoxid, Tributylphosphinoxid, Tributylphosphin, Dimethylsulfoxid und Thioharnstoff zufügten. In keinem Falle, auch nicht nach mehrstündigen Kochen des Reaktionsgemisches, ist es so gelungen, einen oktaedrischen Komplex des zweiwertigen Nickels zu gewinnen. Eine wahrscheinliche Erklärung wäre, daß das Äthylendiimin-bis-acetylaceton ein sehr starkes Ligandenfeld ausbildet, das eine so ausgeprägte Aufspaltung der *d*-Orbitale von Nickel hervorruft, daß die oktaedrische Koordination unmöglich wird.

Aus den in der Tab. 2 angegebenen Molarleitfähigkeitswerten geht hervor, daß sich die Co(III)-Verbindungen als binäre Elektrolyte⁷ verhalten. Das bedeutet also, daß Chlorid und Perchlorat, gegf. Tetraphenylborat, in diesen Verbindungen nicht koordiniert sind. Diese Schlußfolgerung ist im Falle eines Perchlorats auch durch das Studium von IR-Absorptionsspektren bestätigt, in denen wir bei der Wellenzahl 625 cm^{-1} (ν_4) und 1090 bzw. 1085 cm^{-1} (ν_3) liegende Maxima finden. Diese Maxima entsprechen⁸ der Valenzvibration eines ClO_4^- -Anions (T_d).

Der Vergleich der IR-Spektren unserer Substanzen mit dem von Äthylendiimino-bis-acetylaceton selbst (Tab. 3) weist auf gewisse Verschiebungen von Absorptionsmaxima hin, von denen man auf die

Tabelle 1. Analytische Zusammensetzung der isolierten Substanzen

Ver- bindung*	%C		%N		%H		%X**		%Co	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
1 Ni(enac ₂)	51,30	50,28	9,97	9,32	6,45	6,63				
2 Co(enac ₂)(NH ₃) ₂ Cl	41,10	40,38	15,97	15,29	6,90	6,89	10,11	9,70		
3 Co(enac ₂)py ₂ Cl	55,64	55,26	11,80	11,47	5,94	6,38	7,47	7,37		
4 Co(enac ₂)pic ₂ Cl	57,08	56,50	11,10	10,95	6,39	6,61	7,02	6,86		
5 Co(enac ₂)py ₂ BPh ₄	72,63	71,57	7,37	7,07	6,35	6,60				
6 Co(enac ₂)pic ₂ BPh ₄	73,27	73,21	7,12	7,06	6,66	6,90				
7 Co(enac ₂)(dan) ₂ BPh ₄	70,77	70,73	7,50	7,52	8,10	8,10				
8 Co(enac ₂)py ₂ ClO ₄							18,45	18,26	10,93	10,56
9 Co(enac ₂)pic ₂ ClO ₄							17,48	17,25	10,39	10,18

* H₂(enac₂) = Äthylendiimino-bis-acetylaceton, py = Pyridin, pic = β-Picolin, dan = Et₂NH, Ph = Phenyl.

** X = Cl⁻, ClO₄⁻.

Tabelle 2. Eigenschaften der untersuchten Verbindungen

Ver- bindung	Ω ⁻¹ cm ² mol ⁻¹	¹ A _{1g} → ¹ T _{1g} (cm ⁻¹)	Thermische Zersetzung Beginn	Ende (°C)
1			140	460
2	91,4		80	500
3	76,2	22 000	80	540
4	72,3	22 800	77	540
5	72,1	22 500	77	480
6	70,7	22 800	78	440
7	96,2	22 000	95	400
8	83,4	22 500		explosiv
9	81,9	23 000		explosiv

Tabelle 3. Wichtige Absorptionsmaxima der untersuchten Substanzen (cm⁻¹)

Ver- bindung	ν _{C=O}	ν _{C=N}	ν _{C=C}	ν _{C=O}	ClO ₄ ⁻	
					ν ₄	ν ₃
H ₂ (enac ₂)	1147 (m)	1530 (s)	1580—90 (s, sh)	1610 (s)		
1	1130 (w)	1520 (s)	1590 (s)			
2	1125 (w)	1520 (s)	1585 (m)			
3	1125 (w)	1510 (s)	1595 (s)			
4	1120 (m)	1505—15 (s, sh)	1598 (s)			
5	1120 (m)	1510 (s)	1597 (m)			
6	1120 (m)	1505 (s)	1590 (s)			
7	1120 (s)	1510 (s)	1590 (s)			
8	1090 (s)-ClO ₄ ⁻	1505—15 (s, sh)	1600 (s)		625 (s)	1090 (s)
9	1105 (s)	1505 (s)	1590 (s)		625 (s)	1085 (s)

Koordination schließen kann. Auch das NMR-Spektrum von Äthylendiimino-bis-acetylaceton hat sich infolge der Koordination geändert (Tab. 4).

Ammoniak, Pyridin, γ -Picolin bzw. Diäthylamin, die als Axialliganden koordiniert sind, sind offensichtlich nicht sehr fest gebunden. Darauf kann man vor allem aus der Tatsache schließen, daß sie sich

Tabelle 4. NMR-Spektren der untersuchten Substanzen in δ (ppm)

Verbindung	$\text{CH}_3\text{C(N)}$	$\text{CH}_3\text{C(O)}$	$(\text{CH}_2)_2$	$\text{CH}=\text{C}$	
$\text{H}_2(\text{enac}_2)$		1,88	3,43	4,95	10,67 (OH)
1	1,68	1,85	2,98	4,88	
2	2,02	2,17	3,50	4,93	2,20 (NH_3)
3	1,95	2,22	3,65	4,97	7,2—7,6 (4 H) 7,7—8,2 (6 H)

unter Erwärmen verhältnismäßig leicht abspalten, indem sich z. B. der Ni(II)-Komplex bei 110 °C zu zersetzen beginnt und es ab 260 °C zur Beschleunigung der dann bei 400 °C abklingenden Zersetzung kommt. Bei den Co(III)-Verbindungen dagegen tritt diese thermische Zersetzung durchwegs beginnend mit 80 °C ein. Bloß im Falle eines Diäthylaminokomplexes beginnt die thermische Zersetzung bei 93 °C. Diese Zersetzung geht bei sämtlichen untersuchten Substanzen ohne Bildung von definierten Zwischenprodukten vor sich. Im Falle der Co(III)-Salze ergibt sich als Endprodukt das Co_3O_4 (röntgenographisch kontrolliert). Man kann nicht sagen, daß einzelne Axialliganden den Verlauf einer thermischen Zersetzung spezifisch beeinflussen könnten. Nicht einmal in der thermischen Stabilität von Chloriden und Tetraphenylboraten hat sich ein Unterschied gezeigt. Die thermische Zersetzung von Perchloraten konnte nicht untersucht werden, weil sie explosiv verläuft.

Wie aus Tab. 2 hervorgeht, auf der die Position eines dem Übergang $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{T}_{1g}$ entsprechenden Absorptionsmaximums angeführt ist, kommt auch nicht im sichtbaren Teil des Absorptionsmaximums der Austausch von Axialliganden in Co(III)-Komplexen in einer ausgeprägteren Form zum Ausdruck.

Man kann also sagen, daß das zweiwertige Nickel mit dem Äthylendiimino-bis-acetylaceton einen planaren Komplex bildet, der weder unter Einwirkung von N-, P-, S- noch unter Einwirkung von O-Liganden in einen oktaedrischen Komplex übergeht. Dreiwertiges

Kobalt bildet mit dieser *Schiffschen* Base oktaedrische Komplexe. In der Funktion von Axialliganden wurden in ihnen N- und P-Liganden gebunden, der Versuch zur Bindung von O-Liganden (Wasser, Dimethylsulfoxid) war aber erfolglos.

Experimenteller Teil

Wasserfreies Äthylendiamin stammte von der Fa. Lobachemie (Wien). Diaminoethan von WEB Laborchemie Apolda (DDR) und Acetylaceton von Koch-Light (England). Diese Chemikalien gleichwie die anderen — sämtliche Erzeugnisse der Fa. Labora — waren analysenrein. Triphenylphosphinoxid wurde nach ⁹ gewonnen.

IR-Absorptionsspektren wurden mit dem Spektrometer UR 20 (Zeiss Jena) unter Benutzung der Nujolmethode gewonnen, Absorptionsspektren im sichtbaren Bereich mit dem Spektrophotometer Specord UV-VIS (Zeiss Jena) gemessen. Die thermische Stabilität der isolierten Verbindungen wurde mit dem Derivatograph (MOM, Budapest) mit einer Einwaage von 100—200 mg beim Temperaturgradient 2 °C/min studiert. Die elektrische Leitfähigkeit wurde in Nitromethanlösungen ($5 \cdot 10^{-4} M$) bei 25 °C mittels einer RLC-Brücke Tesla TM 393 vermessen. Die Messungen der magnetischen Suszeptibilität wurden bei 298 K in N₂-Atmosphäre an den von unseren Entwicklungslaboratorien und Werkstätten hergestellten Magnetowaagen nach der *Gouyschen* Methode vorgenommen, die mit den üblichen Standards¹⁰ geeicht wurden. Bei der Berechnung der magnetischen Suszeptibilität wurde Korrektur auf Diamagnetismus¹¹ durchgeführt. NMR-Spektren wurden an einem Varian T-60 im 5proz. *W/V*-Konzentrationsbereich im *DMSO-d₆* mit *TMS* als inn. Standard vermessen.

Ni(*enac*₂) wurde durch 6stdg. Kochen einer Ni(OH)₂-Suspension in einer acetonischen Lösung von Äthylendiimin-bis-acetylaceton (Molverhältnis 1:1) gewonnen. Nach dem Abkühlen wurde das überschüss. Hydroxid abgesaugt, aus dem Filtrat der Komplex mit Wasser gefällt und aus Aceton—Wasser umkristallisiert.

Die Co(III)-Komplexe wurden aus methanol. Lösungen von Kobaltchlorid oder -perchlorat und Äthylendiimin-bis-acetylaceton (1:1) dargestellt. Der noch warmen Lösung wurden unter Rückfluß Ammoniak bzw. die gewählten Amine sowie die ber. Menge einer methanolischen Lösung von NaOH oder LiOH zugesetzt.

Nach 3stdg. Kochen unter Durchperlen von Luft wurde abgesaugt und die Lösung eingedampft bzw. gegf. mit methanol. N-Tetraphenylborat-Lösung gefällt.

Literatur

- ¹ *F. A. Cotton* (Hrsg.), *Progress in Inorganic Chemistry* **7**, S. 83. New York: Interscience. 1966.
- ² *P. J. McCarthy, R. J. Hovey, K. Ueno* und *E. Martell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5820 (1955).
- ³ *Fujii, Yuki*, *J. Sci. Hiroshima Univ.*, **A 38**, 313 (1974); *Chem. Abstr.* **83**, 21107 (1975).
- ⁴ *G. Costa, G. Mestroni, G. Tauzher* und *L. Stefani*, *J. Organomet. Chem.* **6**, 181 (1966).

- ⁵ *G. Costa, G. Mestroni, A. Puxeddu und E. Reisenhofer*, J. Chem. Soc. **A 1970**, 2870.
- ⁶ *G. Marcu, C. Varhelyi und I. Muller*, Univ. Babeş-Bolyai, Ser. Chem. **19**, 13 (1974); Chem. Abstr. **83**, 70759 (1975).
- ⁷ *W. J. Geary*, Coord. Chem. Rev. **7**, 81 (1971).
- ⁸ *B. J. Hathaway und A. E. Underhill*, J. Chem. Soc. **1961**, 3091.
- ⁹ *K. Issleib und A. Brack*, Z. anorg. Chem. **277**, 258 (1954).
- ¹⁰ *J. Lewis und R. G. Wilkins* (Hrsg.), Modern Coordination Chemistry. New York: Interscience. 1960.
- ¹¹ *F. E. Mabbs und D. J. Machin*, Magnetismus and Transition Metal Complexes. London: Chapman & Hall. 1973.