

Untersuchungen über die Chelate einiger seltenerer Übergangsmetalle, I. Mitt.:

Ir(III), Pt(IV) und Au(III)

Von

R. K. Upadhyay und Rashmi R. Bansal

Department of Chemistry, N.R.E.C. College, Khurja, Indien

(Eingegangen am 24. Januar 1977)

Studies in the Chelates of Some Less Common Transition Metals, I: Ir(III), Pt(IV), and Au(III)

Chelates of bidentate ligands, p-dimethylamino and p-diethylaminoanils of 3-benzoylmethylglyoxal with Ir(III), Pt(IV) and Au(III) ions have been studied for their stoichiometry, electrolytic nature, infrared, magnetic, and electronic spectra. In addition to the elucidation of stereochemistry and structures various ligand field parameters have been calculated and unusual paramagnetic behaviour has been accounted for.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit über die Ketoanil-Chelate einiger seltenerer 5d-Block-Übergangsmetallionen, nämlich von Ir(III), Pt(IV) und Au(III), wurde in Anbetracht des spärlichen Wissens über das magnetische Verhalten und die d—d- und Charge—transfer-Übergänge dieser Ionen in dem Feld von Ketoanil-Liganden unternommen. Es sind zwar bereits Untersuchungen über einige Chelate seltener Metallionen mit Ketoanilen bekannt¹⁻⁴, in der vorliegenden Arbeit wurden jedoch Chelate aus zwei anderen Ketoanilen, nämlich den p-Dimethylamino-(A)- und p-Diäthylamino-(B)-anilen von 3-Benzoylmethylglyoxal hergestellt. $C_6H_5COCH_2COCH = N-C_6H_4-NR_2$ (p-), worin



und



ist.

Aus den Analysenergebnissen und den IR-Spektren wurden die empirischen Formeln und versuchsweise Strukturformeln der Produkte abgeleitet.

Experimentelles

Herstellung der Liganden und Chelate

Die beiden Liganden wurden hergestellt⁵, indem man äquimolare Mengen von 3-Benzoyl-methylglyoxal mit dem entsprechenden Amin in Äther kondensierte.

Alle Chelate wurden in größerer oder geringerer Ausbeute ausgefällt, wenn man konz. Lösungen des Liganden mit den Metallchloridlösungen in Aceton vermenigte; eine Ausnahme bildeten die Chelate mit Ir(III), die aus den Lösungsgemischen durch Eindampfen am Wasserbad isoliert wurden. Die als Niederschläge oder Eindampfrückstände erhaltenen Feststoffe wurden zur Entfernung von überschüss., nicht in Reaktion getretenem Liganden mehrmals mit Äther gewaschen. Die dunkelfarbigen Komplexe wurden bei Raumtemp. über wasserfr. CaCl_2 unter vermind. Druck getrocknet. Die zur Herstellung der Komplexe verwendeten Metallchloride waren Produkte der Marke J. M. (London), die org. Verbindungen Produkte der Marke B. D. H.

Analysen und physikalische Messungen

Alle Produkte wurden von C. D. R. I., Lucknow analysiert und gaben einwandfreie Werte für N und Metall.

Die magnetischen Messungen wurden an gepulv. Material mittels einer Gouy-Waage bei Raumtemp. (305 K) durchgeführt. Elektronenspektren wurden auf einem DU-2-Beckman-Spektrophotometer in Acetonitrillösungen bei Raumtemp. (297 K) beobachtet. Die molaren Leitfähigkeiten (λ_M) wurden an Nitrobenzollösungen mittels der Leitfähigkeitsbrücke von Toshniwal gemessen. Die IR-Spektren der Liganden und Chelate wurden mit einem 621-Beckman-Spektrophotometer in Nujol-Mull, unter Verwendung einer CsF-Optik, aufgenommen. Die Frequenzen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Allgemein folgen Ir(III)- und Pt(IV)-ionen in ihren Komplexen nicht der Regel von *Hund* über die maximale Multiplizität und daher paaren sich alle ihre d^6 -Elektronen, wodurch sie Diamagnetismus mit oktaedrischer Stereochemie, aufweisen. Das von den hier untersuchten Komplexen gezeigte ungewöhnliche paramagnetische Verhalten kann nur durch einen Zeeman-Effekt zweiter Ordnung, nicht aber durch die Gegenwart spinfreier Elektronen erklärt werden, da deren sehr kleine μ_{eff} -Werte (Tab. 1) nicht denen für irgendein freies Elektron entsprechen können. So sind es letzten Endes diese Ergebnisse, die auf eine oktaedrische Geometrie der Komplexe schließen lassen, was vollständig spin-gepaarte d^6 -Elektronen und $d^2 sp^3$ -Hybridisierung erfordert.

Die Absorptionsspektren der Komplexe weisen aufgespaltene Formen auf, ähnlich denen der isoelektronischen Co(III)-, Ru(II)- und

Rh(III)-Ionen in starken Ligandenfeldern⁶⁻⁹ von oktaedrischer Symmetrie. Die ersten vier Banden in jedem Spektrum (Tab. 1) wurden daher den d—d-Übergängen von dem Grundterm ${}^1A_{1g}$ des Substatus t_{2g}^6 zu dem erregten Term ${}^3T_{1g}$, ${}^3T_{2g}$, ${}^1T_{1g}$ und ${}^1T_{2g}$ des Substatus $t_{2g}^5 \cdot e_g^1$ zugeordnet. Die Werte der Feldstärkenparameter (Dq) von Schlapp und Penny¹⁰, von L. F. S. E. und die interelektronischen Repulsionsparameter von Racah¹¹ (B und C) wurden nach bekannten Gleichungen¹² berechnet und sind in derselben Tabelle aufgeführt.

Eine Stütze für die Richtigkeit der Zuordnung der Banden ist die Tatsache, daß diese Ligandenfeldbanden die erwarteten Verschiebungen entsprechend einer zunehmenden Anzahl von Übergangsserien $5d^n > 4d^n > 3d^n$ (mit den Werten der Funktion im Verhältnis 1,75 : 1,45 : 1,00) und entsprechend den steigenden Oxidationszahlen $+4 > +3 > +2$ — die mit den isoelektronischen Ionen erhalten werden — aufweisen.

Zusätzlich zu den vier d—d-Übergängen wurden zwei Banden mit sehr hohen Extinktionskoeffizienten bei $\approx 40\,000\text{ cm}^{-1}$ und bei $\approx 43\,500\text{ cm}^{-1}$ fast in allen Fällen beobachtet (mit Ausnahme von Ir(III)-A, mit Banden bei $32\,787\text{ cm}^{-1}$ und $39\,215\text{ cm}^{-1}$). Diese wurden den Ligand—Metall-Charge-Transfer-Übergängen, $t_{1u}^5(\sigma) \cdot e_g^1$ (a, ${}^1T_{1u}$) bzw. $t_{1u}^5(\pi) \cdot e_g^1$ (b, ${}^1T_{1u}$) zugeordnet¹⁵, da voll erlaubte Übergänge ${}^1T_{1u}$ -Zustände, die aus diesen Konfigurationen hervorgehen, mit sich bringen.

Da spektroskopische Beobachtungen zeigen, daß t_{2g}^6 der Grundzustand ist, kann die oktaedrische Geometrie mit niederem Spin sofort bestätigt werden. Unter Verwendung von 10 Dq -Werten (Tab. 1) wurden μ_{eff} -Werte der Chelate berechnet¹⁴ (Tab. 1).

Die gute Übereinstimmung der auf Grund magnetischer und der auf Grund spektroskopischer Daten berechneten Werte zeigt die Richtigkeit der oktaedrischen Stereochemie, die eine $d^2 sp^3$ -Hybridisierung mit sich bringt. Jedoch erhält das magnetisch festgestellte anormale paramagnetische Verhalten auch eine Bestätigung.

Ein schwach paramagnetisches Verhalten zeigen die sehr kleinen μ_{eff} -Werte der Au(III)-Komplexe (Tab. 1) an und dies braucht nicht logisch durch die Annahme der Gegenwart eines spinfreien Elektrons erklärt zu werden, sondern könnte wegen des Paramagnetismus des Liganden entstanden sein, infolge des teilweisen Ladungsüberganges von dem elektronenabstoßenden p-Substituenten zu einer Carbonylgruppe im Molekül. So zeigen die experimentellen Ergebnisse, daß in den Chelaten des Au(III)-ions alle acht Elektronen gepaart sind und daß dieses eine quadratische, planare Stereochemie mit niederem Spin, mit dsp^2 -Hybridisierung, aufweist.

Tabelle 1. Spektroskopische und magnetische Ergebnisse und molare Leitfähigkeiten

Komplex	Banden, cm ⁻¹	Zuordnung	10 Dq, cm ⁻¹	L. F. S. E.	Racah- Parameter	μ_{eff} nach Gouy	μ_{eff} , spektr. (Elektronenverhältnis)	λ_M (Elektronenverhältnis)
[IrA ₂ Cl ₂]Cl	16 878	¹ A _{1g} → ³ T _{1g}	24 528	104,04	B = 412,06 C = 2550	0,870	0,45	16,76 (1 : 1)
	18 518	→ ³ T _{2g}						
	21 978	→ ¹ T _{1g}						
	28 571	→ ¹ T _{2g}						
	32 787	→ a, ¹ T _{1u}						
	39 215	→ b, ¹ T _{1u}						
[IrB ₂ Cl ₂]Cl	18 691	¹ A _{1g} → ³ T _{1g}	24 362	118,65	B = 365,25 C = 1890	0,949	0,45	19,31 (1 : 1)
	20 000	→ ³ T _{2g}						
	22 472	→ ¹ T _{1g}						
	28 571	→ ¹ T _{2g}						
	40 322	→ a, ¹ T _{1u}						
	43 956	→ b, ¹ T _{1u}						
[Pt ₂ Cl ₄]	19 230	¹ A _{1g} → ³ T _{1g}	26 970	119,86	B = 428,75 C = 2580	0,903	0,43	2,97 (Nichtelektrolyt)
	21 277	→ ³ T _{2g}						
	24 390	→ ¹ T _{1g}						
	31 250	→ ¹ T _{2g}						
	40 816	→ a, ¹ T _{1u}						
	43 478	→ b, ¹ T _{1u}						
[Pt ₂ Cl ₄]	19 801	¹ A _{1g} → ³ T _{1g}	26 684	125,28	B = 369,56 C = 2294	0,913	0,43	0,19 (Nichtelektrolyt)
	21 505	→ ³ T _{2g}						
	24 390	→ ¹ T _{1g}						
	30 303	→ ¹ T _{2g}						
	38 461	→ a, ¹ T _{1u}						
	43 478	→ b, ¹ T _{1u}						

Tabelle 2. Wichtigste IR-Frequenzen und deren versuchsweise Zuordnungen

A	[IrA ₂ Cl ₂]Cl	[Pt ₂ Cl ₄]	[Au ₂ Cl ₂]Cl	B	[IrB ₂ Cl ₂]Cl	[Pt ₂ BCl ₄]	[Au ₂ Cl ₂]Cl	Zuordnungen
1734 sh, m	1688 m	1680 sh, s	1666 sh, m	1720 m	1680 m	1672 m	1656 sh, m	C=O Valenzschw.
1708 sh, m	1656 m	1648 m	1640 sh, m	1688 m	1648 sh, m	1632 sh, m	1624 m	C=N Valenzschw.
1636 s, b	—	1608 m	1628 m	1604 s	1608 sh, m	—	1596 m, b	C=C Valenzschw.
—	1560 m	1580 m	1556 w	1564 s, b	1546 m	1584 s	1540 m	C—H-Deformations- schwingung (zwei benachbarte H-Atome) + 1:4- Disubstitution
856 s	840 s	836 m	830 w	834 m	830 s	824 m	830 m	
—	488 w	488 w	494 w	—	478 m	480 m	490 m	M—N Valenzschw.
—	328 m	336 s	342 m	—	318 w	322 s, b	342 w	M—Cl Valenzschw.
—	316 m	316 s	322 m	—	302 s	304 s	318 w	M—O Valenzschw.

sh = Schulter; s = stark; m = mittel; w = schwach.

Auf Grund einer vollständigen Durchsicht des „Molecular Orbital Scheme“ von *Gray* und *Ballhausen*¹⁵ über quadratische, planare Komplexe und anderer Berichte^{16, 17} über Au(III)-Komplexe wurden die Spektren der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Chelate interpretiert. Alle im sichtbaren Teil des Spektrums auftretenden Banden wurden spin-verbotenen und spin-erlaubten $d-d$ -Übergängen zugeordnet. Jedoch wurden die beiden letzten Banden mit sehr hohen Extinktionskoeffizienten und Peakdifferenzen von $\approx 7500 \text{ cm}^{-1}$ Ligand \rightarrow Metall-Charge-Transfer-Übergängen, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2u}$ bzw. ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_u$ zugeordnet (Tab. 1). Eine Bande trat bei dem Au(III)-A-Komplex bei $20\,617 \text{ cm}^{-1}$ auf. Diese ist sehr nahe der ${}^1B_{1g}$ -Bande ($22\,472 \text{ cm}^{-1}$) und könnte als Teil der letzteren betrachtet und erklärt werden, indem man die Wirkung einer hohen Spin—Orbital-Kopplung in Betracht zieht.

Versuchsweise Molekülformeln und die in Tab. 1 angegebenen elektrolytischen Eigenschaften¹⁸ der Chelate wurden aus den Elementaranalysen bzw. aus Messungen der molaren Leitfähigkeit ihrer Lösungen in Nitrobenzol abgeleitet.

Ein Vergleich der IR-Spektren (der Hauptfrequenzen) der Liganden mit denen ihrer Komplexe zeigt Störungen bei mehreren Frequenzen der Liganden (bei $C=O$, $C=N$, 1 : 4-Disubstitution, $C=C$ [aromat.] u. a.) während der Komplexbildung. Die Teilnahme der $C=O$ - und $C=N$ -Gruppen der Liganden an der Koordination zeigt sich deutlich durch die Erniedrigung ihrer Frequenzen während der Komplexbildung und dies wird durch das Auftreten zweier neuer, $M-O$ - und $M-N$ -Bindungen entsprechenden, Banden in den Spektren der Komplexe gestützt. Die Störung der Frequenzen der $C=C$ - (aromat.) Valenzschwingungen kann erklärt werden, indem man die Konjugation in den Liganden in Betracht zieht, wenn diese mit Metallionen reagieren. Wird das bei $834-856 \text{ cm}^{-1}$ in den Spektren der Liganden auftretende Dublett der 1 : 4-Disubstitution zugeordnet, dann ist dessen Änderung zu einem Singlett und dessen Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen in den Komplexen nur zu erklären, wenn man den Übergang einer benzoiden Struktur des Liganden in eine chinonoide nach der Komplexbildung in Betracht zieht. Die dritte neue Bande der Komplexe mit einer Frequenz von $314-342 \text{ cm}^{-1}$ wurde der $M-Cl$ -Bindung zugeordnet^{19, 20}. Ein genaues Studium von IR-Daten zeigt, daß beide Liganden zweizählig sind, mit Azomethin- und angrenzenden Carbonyldonorhaftstellen, während die andere, dem Phenylkern benachbarte, Carbonylgruppe sich in entfernterer Stellung befindet und nicht an der Koordination teilnimmt, wie aus ihrer sehr geringen Frequenzverschiebung hervorgeht.

Auf Grund der vorstehenden Untersuchungen können der Mechanis-

