

Komplexbildung mit 1,2-bis(*o*-Aminobenzylidenamino)-ethan als neutralem Liganden

František Březina

Institut für Anorganische Chemie, Palacký-Universität,
Olmütz (Olomouc), ČSSR

(Eingegangen 28. Februar 1978. Angenommen 3. April 1978)

Coordination Compounds With 1,2-bis(o-Aminobenzylideneamino)ethan as Neutral Ligand

Compounds $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4$), $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}-\text{Br}_2)]\text{Br}_2$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}-\text{Br}_2) \cdot \text{py}_2]\text{Br}_2$ and $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ were isolated. They were investigated by means of thermoanalysis, IR and VIS spectroscopy, magnetochemistry and molar conductivity.

(*Keywords: Cobalt complexes; Conductivity measurements; Magnetic measurements; Thermoanalysis*)

Einleitung

Die durch Kondensation von *o*-Aminobenzaldehyd mit Ethylendi-amin entstandene *Schiffsche* Base — im folgenden als H_2L bezeichnet — wurde als Ligand verhältnismäßig oft untersucht. Der Co(II)-Komplex der Zusammensetzung CoL wurde von *Green* und *Tasker*¹ hergestellt. *Green* und Mitarb. hat das ESR-Spektrum² wie auch die kristalline Struktur³ dieser Verbindung untersucht. *Abel* u. a.⁴ haben molekularen Sauerstoff enthaltende Addukte der Zusammensetzung CoLO_2 gewonnen. Auf Grund der ESR-Untersuchung kamen diese Autoren zur Schlußfolgerung, daß das nichtgepaarte Elektron am Sauerstoff lokalisiert ist. Die Redoxeigenschaften einiger Planarkomplexe — unter diesen auch das CoL — haben *McKenzie* und *Higson*⁵ polarographisch untersucht und dann auch Co(III)-Komplexe^{6,7} der Zusammensetzung CoLCl , CoLBr wie auch CoLI gewonnen. Es ist interessant, daß diese Verbindungen paramagnetischen Charakter aufweisen ($\mu \doteq 3 \text{ BM}$) und daß das Zentralatom die Koordinationszahl 5 aufweist.

Nur in einem einzigen Fall wurde von dieser *Schiffschen* Base als molekularem Liganden Gebrauch gemacht. *Fischer* und *Elias*⁸ haben Komplexe der Zusammensetzung $M^{II}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2$ hergestellt, $\text{H}_2\text{L} =$ „Amber“, $M^{II} = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}$; die gewonnenen Verbindungen wurden analysiert und deren Elektronenspektren vermessen.

Unsere Arbeit hat zum Ziel, Co—Verbindungen mit dieser *Schiffschen* Base als molekularen Liganden (Neutralliganden) zu untersuchen, insbesondere Co(II)-Komplexe mit einer Koordinationszahl größer als 4 zu gewinnen, sowie auch einen Co(III)-Komplex darzustellen.

Ergebnisse und Diskussion

Die Zusammensetzung der hergestellten Substanzen ist aus Tabelle 1 zu ersehen.

Präparate mit der Zusammensetzung CoH_2LX_2 ($\text{H}_2\text{L} =$ *Schiffsche* Base, $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-$) wurden aus dem entsprechenden Co(II)-Salzen mit einer Lösung der *Schiffschen* Base in Tetrahydrofuran oder Dioxan gewonnen. Das Reaktionsgemisch wurde in der Regel eine Stunde lang bei erhöhter Temperatur gerührt (im Falle des Nitrats drei Stunden lang). Nach Abkühlung wurde die ausgeschiedene Substanz abgesaugt, mit dem Lösungsmittel allein gewaschen und bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Nur im Fall der Chloridisolierung wurde in Stickstoffatmosphäre gearbeitet. Das Perchlorat wurde aus einem im Aceton gelösten Gemisch von $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit H_2L (1:1) isoliert. Die Lösung wurde nach einstündigem Sieden unter Rückflußkühlung konzentriert und die ausgeschiedenen Kristalle wie im vorangehenden Falle bearbeitet.

Die Werte der magnetischen Momente dieser Substanzen (Tab. 2) deuten auf eine ebene Anordnung⁹ hin. Diese Schlußfolgerung stimmt auch mit den Werten der molaren Leitfähigkeiten¹⁰ gut überein. Aus diesen geht hervor, daß sich die untersuchten Verbindungen wie ternäre Elektrolyte verhalten; das bedeutet, daß sie zwei X^- -Anionen abspalten. Auch im Infrarot-Absorptionsspektrum von Nitrat und Perchlorat wurden Absorptionsmaxima gefunden, die dafür sprechen, daß die NO_3^- - bzw. ClO_4^- -Gruppe in diesen Verbindungen nicht koordiniert, sondern ionisch gebunden ist. Im Nitratspektrum werden Absorptionsmaxima bei den Wellenzahlen von 1380 cm^{-1} (s) — ν_3 , 1060 cm^{-1} (m) — ν_1 , 825 cm^{-1} (s) — ν_2 und 730 cm^{-1} — ν_4 (m) gefunden, die den NO_3^- -Anionen (D_{3h}) entsprechen¹¹. Im Falle von Perchlorat liegen diese Absorptionsmaxima bei 1110 cm^{-1} (s) — ν_3 wie auch bei 615 cm^{-1} (w) — ν_4 , die für das ClO_4^- -Anion (T_d) charakteristisch sind¹². Infrarot-Spektren der *Schiffschen* Base (Tab. 3) wurden nach¹ zugeordnet. Elektronenspektren dieser Substanzen liegen den von *Green* und *Tasker*¹ für das CoL wie auch den von *Fischer* und *Elias*⁸ für $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})(\text{NO}_3)_2$ angeführten Angaben sehr nahe, sind aber von den

Tabelle 1. Analytische Zusammensetzung der isolierten Substanzen

Verbindung	Nr.	%Co		%C		%H		%N		%X*	
		Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
[Co(H ₂ L)]Cl ₂	1	14,87	14,47	48,51	47,87	4,52	4,53	14,14	13,88	17,89	18,06
[Co(H ₂ L)]Br ₂	2	12,15	11,90	39,61	38,41	3,74	3,72	11,55	11,73	32,94	32,95
[Co(H ₂ L)]I ₂	3	7,08	6,92	23,07	23,37	2,19	2,09	6,73	6,98		
[Co(H ₂ L)](NO ₃) ₂	4	13,12	12,86	42,77	42,28	4,04	4,49	18,70	18,07		
[Co(H ₂ L)](ClO ₄) ₂	5	11,24	10,56							37,98	37,36
[Co(H ₂ L)]Cl ₂	6	13,65	13,99	44,52	44,09	4,20	4,45	12,98	12,22	24,64	24,73
[Co(H ₂ L-Br ₂)]Br ₂	7	9,14	9,19	29,79	28,60	2,81	2,79	8,69	8,37	49,57	49,62
[Co(H ₂ L-Br ₂) · py ₂]Br ₂	8	7,33	6,70	38,88	38,08	3,26	3,13	10,46	9,96	39,80	39,70

* X = Cl, Br, ClO₄

Tabelle 2. *Physikalische Eigenschaften der isolierten Komplexe*

Verb.	$\mu_{\text{eff.}}$ (BM)	λ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)	Ligandenfeldmaxima (kK)
1	2,71	152,0	12,2; 19,4, 25,0
2	2,93	177,0	12,0, 19,4; 25,0; 27,0
3	2,91	114,0	12,6; 19,4; 28,4
4	2,10	151,5	12,5; 19,5; 27,0
5	2,20	141,5	19,4; 26,5
6	3,01	182,5	16,5; 21,0; 29,0
7	2,32	208,0	12,5; 19,5
8	4,45	225,0	19,5; 21,0

Tabelle 3. *Charakteristische IR-Daten der isolierten Substanzen*

Verb.	ν_{NH}	ν_{CN}	ν_{NH_2}	$\nu_{\text{C}=\text{Caryl}}$	$\nu_{\text{CH}_2}^{\text{aliph.}}$	ν_{X} (X = ClO ₄ , NO ₃)
1	3250(m)	1605(s)	1595(s)	1560(s)	1465(s)	
2	3245(m)	1610(s)	1590(s)	1570(s)	1450—60(s)	
3	3100-sh	1602(s)	1596(s)	1552(s)	1470(s)	
4		1605(s)	1595(s)	1570(m)	1470(s)	1380(s), 1060(m), 825(s)
5	3260(s)	1610(s)	1598(s)	1560(m)	1490(w)	1110(s), 615(w)
6	3100(s)	1608(s)	1585(s)	1560(s)	1435(m)	
7		1608(s)	1596(s)	1567(s)	1435(m)	
8		1602(s)		1570(s)	1480(s)	

typischen Spektren der quadratisch-planaren Co(II)-Komplexe etwas verschieden. Es ist sehr wahrscheinlich, daß hier auch die Spektren des CT-Typs in Erscheinung treten.

Einen verhältnismäßig niedrigen Wert der molaren Leitfähigkeit weist der Komplex der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{I}_2$ auf. Ähnlich weisen auch *Tasker* und Mitarb.¹³ einen anomal niedrigen Wert für das Jodid $\text{Co}(\text{Cl}_2\text{-Ph}_2\text{-O-en-N-pn})\text{I}_2$ nach, in dem nach den magnetochemischen Messungen das Zentralatom die Koordinationszahl 5 besitzt, der Wert seiner molaren Leitfähigkeit ist aber bedeutend niedriger als es bei dem binären Elektrolyten der Fall ist. Untersuchungen der thermischen Stabilität haben gezeigt, daß diese durch den Charakter des Anions nicht beeinflußt wird.

Interessant ist auch eine ziemliche Stabilität der gewonnenen Co(II)-Komplexe, und zwar im Hinblick auf Oxidation, als auch auf die Änderung der Koordinationszahl. Die Reaktion von $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2$ mit

Pyridin (Molarverhältnis 1:8, dreistündiges Sieden im Tetrahydrofuran unter Rückflußkühlung) führt zwar zur Isolierung einer Verbindung mit der Zusammensetzung $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2$, 2 *py* (*py* = Pyridin), diese setzt aber nach mehrtägigem Stehenbleiben im Vakuumexsikkator über KOH bei Raumtemperatur Pyridin frei und geht in das ursprüngliche Bromid $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2$ über. Die Beständigkeit des zweiwertigen Co in diesen Komplexen gegenüber Oxidation ist nicht nur aus der Möglichkeit ihrer Gewinnung in Gegenwart von Luft, sondern auch aus dem Verlauf der Reaktion $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2$ mit Brom ersichtlich. Diese Reaktion wurde in Cyclohexan durchgeführt, in dem das $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Br}_2$ mit Brom (Molarverhältnis 1:3) drei Tage bei Labortemperatur umgesetzt wurde. Die isolierte Substanz weist die Zusammensetzung $\text{Co}(\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Br}_2)\text{Br}_2$ auf (Tab. 1). Der Wert des magnetischen Moments entspricht einem quadratisch-planaren Komplex des zweiwertigen Kobalts. Auch die molare Leitfähigkeit (Tab. 2) spricht für einen ternären Elektrolyten. Daher liegt es nahe, daß es in diesem Fall zum Angriff der *Schiffschen* Base durch Brom gekommen ist, also zur Wasserstoffsubstitution; das Zentralatom wurde aber dadurch nicht beeinflusst. Bei 60 °C beginnt sich diese Substanz thermisch zu zersetzen und an der *GTA*-Kurve kann die Andeutung des Plateaus verfolgt werden, das der Abspaltung von zwei Br-Atomen entspricht. Es ist aber nicht gelungen ein definiertes Zwischenprodukt zu isolieren.

Die auf ähnliche Weise vorgenommene Reaktion von Jod mit Jodid $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})]\text{I}_2$ hat die Bindung einer analogen Verbindung $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}\cdot\text{I}_2)]\text{I}_2$ zu Folge.

Ber.: 23,07 %C, 2,19 %H, 6,73 %N; Gef.: 23,37 %C, 2,09 %H, 6,97 %N.

Diese Verbindungen sind geneigt weitere Liganden zu binden. So führt z. B. die Reaktion $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Br}_2)]\text{Br}_2$ mit Pyridin im Tetrahydrofuran (Molarverhältnis 1:8) zur Bildung einer Verbindung mit der Formel $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}\cdot\text{Br}_2)\cdot\text{py}_2]\text{Br}_2$ (Tab. 1). Diese Reaktion wurde so durchgeführt, daß das Reaktionsgemisch eine Stunde lang unter Rückflußkühlung gekocht wurde und dann bis zum nächsten Tag bei Raumtemperatur belassen wurde. Nach Konzentrieren wurde das braunschwarze Präparat abgesaugt, mit Tetrahydrofuran gewaschen und bei Labortemperatur im Vakuumexsikkator über KOH getrocknet. Das magnetische Moment der isolierten Substanz entspricht einem highspin-oktaedrischen Co(II)-Komplex, der Wert der molaren Leitfähigkeit ist mit dem eines ternären Elektrolyts (Tab. 2) identisch. In dem Elektronenspektrum findet man bei 21000 $\text{cm}^{-1}(\nu_3)$ und bei 19500 $\text{cm}^{-1}(\nu_2)$ liegende Absorptionsmaxima, die für oktaedrische Komplexe¹⁴ typisch sind. An der *DTA*-Kurve kann die Andeutung des Plateaus gefunden werden, das der Abspaltung zweier Pyridinmolekeln entspricht. Dieses Plateau endet bei 280 °C. Daraus kann man

schließen, daß in dieser Verbindung das Pyridin als Axialligand koordiniert wird.

Die auf analoge Weise durchgeführte Reaktion mit Jodid führte zu einem Komplex der Formel $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L}-\text{I}_2) \cdot \text{py}_2]\text{I}_2$ (Ber.: 42,30 %C, 3,83 %H, 11,40 %N; Gef.: 41,53 %C, 3,53 %H, 11,27 %N); nur dieses Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Der Co(III)-Komplex der Formel $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ wurde durch Oxydation einer mit HCl angesäuerten Suspension des entsprechenden Co(II)-Komplexes in Chloroform mittels zweitägigem Durchleiten von Luft hergestellt. Nach Absaugen der festen Phase und nach Waschen mit Chloroform wurde das Präparat bei Raumtemperatur im Vakuumexsikkator getrocknet. Die Zusammensetzung der isolierten Substanz ist in Tab. 1 angeführt. Das magnetische Moment entspricht den Koordinationszahl 5 aufweisenden Co(III)-Komplexen und auch die molare Leitfähigkeit (Tab. 2) zeigt, daß in der untersuchten Substanz nur zwei Cl-Ionen vorliegen. Zu analogen Resultaten sind auch *McKenzie* und *Worthington*⁷ beim Studium des CoLX-Komplexes gelangt ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

Zum Schluß können wir also feststellen, daß das bis(*o*-Aminobenzylidenamino)ethan („Amben“) als molekularer Ligand mit dem zweiwertigen Kobalt planare Komplexe vom Typ $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{X}_2$ bildet, wobei H_2L die *Schiffsche* Base und X das Anion bezeichnet. Diese Komplexe sind verhältnismäßig oxidationsresistent. Bei Brom bzw. Jod kommt es zum Angriff der *Schiffschen* Base, wobei die Zweiwertigkeit des Zentralatoms erhalten bleibt. Der mit dem Dibromderivat der *Schiffschen* Base gewonnene Komplex bindet verhältnismäßig gut zwei Pyridinmolekel und geht so in einen highspin-oktaedrischen Co(II)-Komplex über. Es liegt nahe, daß der negative Substituent die an den Donoratomen herrschende Elektronendichte herabsetzt und hiemit den Eintritt von weiteren Liganden in die Innere Sphäre ermöglicht. Im Wege der Oxidation des Chlorides $\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}_2$ wird ein sonst kaum vorkommender paramagnetischer Co(III)-Komplex $[\text{Co}(\text{H}_2\text{L})\text{Cl}]\text{Cl}_2$ mit der Koordinationszahl 5 gebildet.

Experimenteller Teil

Wasserfreies, analysenreines Ethylendiamin war von der Firma Lobachemie (Wien), ebenso der *o*-Nitrobenzaldehyd (rein). Das Brom war von der Firma BDH Chemicals (England). Die übrigen Chemikalien, durchwegs analysenrein, Erzeugnisse der Firma Lachema.

C, H wie auch N-Bestimmungen wurden an der Apparatur Perkin-Elmer Elementar Analyser 240 vorgenommen. Kobalt wurde durch Glühen der Probe als Co_3O_4 bestimmt¹⁵, Brom und Chlor nach der von *Schöniger*¹⁶ vorgeschlagenen Methode.

Infrarot-Absorptionsspektren (Nujoltechnik) wurden mit dem Gerät UR 20 (Zeiss Jena) aufgenommen, die Elektronen-Absorptionsspektren an der Apparatur Specord (Zeiss, Jena). Die Leitfähigkeit wurde mit der RLC-Brücke Tesla BM 393 in $5 \cdot 10^{-4}M$ -Methanolösung bei 25 °C erhalten (in den anderen Lösungsmitteln lösten sich die Präparate durchwegs schlecht auf). Die magnetische Suszeptibilität wurde bei Raumtemperatur in Stickstoffatmosphäre mittels der *Gouyschen* Methode an der von den Entwicklungslaboratorien und Werkstätten der Palacký-Universität erzeugten Magnetowaage gemessen. Für Kalibrierung wurde $Hg[Co(CNS)_4]$ verwendet. Die Korrektur bezüglich Diamagnetismus wurde nach¹⁷ vorgenommen. Die thermische Stabilität der hergestellten Substanzen wurde an der Apparatur Derivatograph (MOM Budapest) mit durchwegs etwa 100 mg Einwaagen beim Temperaturgradienten von 2,5 °C/min untersucht.

Das *o*-Aminobenzaldehyd wurde aus Nitrobenzaldehyd nach¹⁸ hergestellt, die *Schiffsche* Base unter Kondensation dieses Produkts mit Ethylendiamin nach¹⁹ gewonnen (für $C_{16}H_{18}N_4$. Ber.: 72,10 %C, 6,75 %H, 21,03 %N; Gef.: 71,97 %C, 6,91 %H, 20,93 %N. Schmp. 180 °C).

Literatur

- 1 *M. Green* und *P. A. Tasker*, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 3105.
- 2 *L. M. Engelhardt*, *J. D. Duncan* und *M. Green*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **8**, 725 (1972).
- 3 *R. Karlsson*, *L. M. Engelhardt* und *M. Green*, *J. Chem. Soc. (A)* **1972**, 2463.
- 4 *E. W. Abel*, *J. M. Pratt* und *R. Whelan*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **7**, 901 (1971).
- 5 *B. M. Higson* und *E. D. McKenzie*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **6**, 209 (1970).
- 6 *B. M. Higson* und *E. D. McKenzie*, *J. Chem. Soc. (Dalton)* **1972**, 269.
- 7 *E. D. McKenzie* und *J. M. Worthington*, *Inorg. Chim. Acta* **16**, 9 (1976).
- 8 *J. Fischer* und *H. Elias*, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **11**, 239 (1975).
- 9 *B. N. Figgis* und *J. Lewis*, *Progress in Inorganic Chemistry (F. A. Cotton, Hrsg.)*, Vol. 6, S. 37. New York: Wiley. 1964.
- 10 *W. J. Geary*, *Coord. Chem. Rev.* **7**, 81 (1971).
- 11 *F. A. Hart* und *F. P. Laming*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 1605 (1965).
- 12 *N. M. Karayannis*, *C. M. Mikulski*, *M. J. Srocko* und *L. L. Pytlewski*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **32**, 2629 (1970).
- 13 *L. G. Armstrong*, *L. F. Lindoy*, *M. McPartlin*, *G. M. Mockler* und *P. A. Tasker*, *Inorg. Chem.* **16**, 1665 (1977).
- 14 *D. K. Rastogi*, *K. C. Sharma*, *S. K. Dua* und *M. P. Teotia*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 685 (1975).
- 15 *Z. Holzbecher*, *Analytická chemie*, S. 362. Praha: SNTL. 1968.
- 16 *M. Jureček*, *Organická analýza II*, N ČSAV, Praha 1957.
- 17 *F. E. Mabbs* und *D. J. Machin*, *Magnetismus and Transition Metal Complexes*. London: Chapman and Hall. 1973.
- 18 *L. I. Smith* und *J. W. Opeie*, *Organic Synthesis*, Vol. 28, S. 11 (*H. R. Snyder*, Hrsg.). New York: Wiley. 1948.
- 19 *M. Green* und *P. A. Tasker*, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 2531.