

Komplexe des Blei(IV) mit zweizähnigen *Schiffschen* Basen

Von

N. S. Biradar*, V. H. Kulkarni und N. N. Sirmakadam

Department of Chemistry, Karnatak University, Dharwar, India

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 21. Oktober 1969)

Es wurden Komplexe des Blei(IV)chlorids mit zweizähnigen *Schiffschen* Basen hergestellt. Aus den Analysenergebnissen ergibt sich die Stöchiometrie als 1 : 2. Die Komplexe sind in *DMF* Nichtelektrolyte und scheinen oktaedrische Struktur zu besitzen. Die UV- und IR-Spektren der Komplexe werden diskutiert und mögliche Strukturen vorgeschlagen.

Complexes of Lead(IV) with Bidentate Schiff Bases

Complexes of lead(IV) chloride with bidentate *Schiff* bases have been prepared. The analytical data indicate 1 : 2 stoichiometry. The complexes are nonelectrolytes in *DMF*, and appear to be octahedral. The UV and infrared spectra of the complexes are discussed and possible structures have been proposed.

In den letzten Jahren wurde von der Herstellung einer Anzahl Blei(IV)-Komplexe mit Liganden berichtet, die Stickstoff, Sauerstoff und Phosphor als Donoratome enthielten^{1, 2}. Auf dem Gebiet der Blei(IV)-Komplexe mit *Schiffschen* Basen scheint nicht gearbeitet worden zu sein. Wir haben in unserem Labor diese Untersuchungen in der Absicht begonnen, die Komplexe des Blei(IV) mit *Schiffschen* Basen systematisch zu studieren.

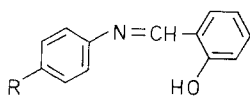
In dieser Arbeit berichten wir über Herstellung und Eigenschaften der Komplexe des Blei(IV) mit zweizähnigen *Schiffschen* Basen.

Es werden folgende Liganden verwendet:

* Wir bitten, alle Korrespondenz an diesen Autor zu richten.

¹ J. M. Matthew, J. Amer. Chem. Soc. **20**, 815 (1898).

² J. E. Fergusson, W. R. Roper und C. J. Wilkins, J. Chem. Soc. **1965**, 3716.; H. Clees und F. Huber, Z. anorg. allgem. Chem. **350**, 35 (1967); **352**, 200 (1967).



- I. $R = H$
 II. $R = CH_3$
 III. $R = Cl$
 IV. $R = OCH_3$

Experimenteller Teil

Reagentien: Die verwendeten Reagentien sind p. a. Die Reinheit der Amine wurde durch ihren Schmp. überprüft. Anilin und Salicylaldehyd wurden vor Gebrauch destilliert. Alle vier zweizähligen *Schiff'schen* Basen wurden nach bekannten Methoden³ hergestellt, aus Alkohol umkristallisiert und im Vak. über wasserfr. $CaCl_2$ getrocknet.

Diammoniumhexachlorplumbat wurde nach der Standardmethode⁴ hergestellt und diente zur Erzeugung von Blei(IV)chlorid¹. Das Blei(IV)-chlorid wurde in CCl_4 gelöst, über rauchender Schwefelsäure getrocknet und diese Lösung für die Reaktionen verwendet.

Herstellung und Eigenschaften

Die Lösung von $PbCl_4$ in CCl_4 wurde unter kräftigem Rühren mit einem leichten Überschuß von *Schiff'scher* Base in CCl_4 mehrere Stunden bei Zimmertemp. stehengelassen. Der ausgefallene Komplex wurde abfiltriert, mit CCl_4 und dann mit Äther gewaschen und im Vak. über wasserfr. $CaCl_2$ getrocknet. Alle Komplexe sind dunkel gefärbt, amorph, unlöslich in Benzol, Nitrobenzol, Aceton und Alkohol, löslich in Acetonitril, *DMF* und *DMSO*.

Analysenergebnisse

In allen Komplexen wurde der Bleigehalt gravimetrisch⁵ als $PbSO_4$, Chlor als $AgCl$ und N nach der Methode von *Kjeldahl* bestimmt.

Apparativer Aufwand

Leitfähigkeitsmessungen wurden mit einer „Elico“ CM-82 Leitfähigkeitsbrücke und einer Zelle mit der Zellkonstante $0,829\text{ cm}^{-1}$ (Electronic & Industrial Instruments Co., Pvt. Ltd., Hyderabad) durchgeführt. Die UV- und sichtbaren Spektren wurden mit einem Hilger Uvispek H-700 und Quarzzellen aufgenommen. Die gewogenen Proben wurden in *DMF* (Baker analyt. reagent) gelöst und die Lösungen auf den erforderlichen Gehalt ($10^{-4}M$) verdünnt. Alle Messungen wurden bei Zimmertemp. durchgeführt. Die Infrarotspektren wurden auf einem Perkin Elmer 221 Infrarotspektrometer (KBr) aufgenommen.

³ A. I. Vogel, „Text Book of Pract. Org. Chemistry“, Longmans, London (1956).

⁴ G. Brauer, „Preparative Inorganic Chemistry“, Vol. I, Academic Press, New York (1963).

⁵ A. I. Vogel, „Text Book of Quantit. Inorg. Analysis“, Longmans, London (1961).

Ergebnisse und Diskussion

Die *Schiffschen* Basen vom oben gezeigten Typ können mit PbCl_4 in zweierlei Weise reagieren:

a) Es kann Adduktbildung durch Koordination über die Azomethingruppe der *Schiffschen* Basen eintreten.

b) Es kann Substitution an der o-Hydroxygruppe und Koordination mit der Azomethingruppe eintreten.

Auf Grund der Analysenergebnisse (Tab. 1) kann die erste Möglichkeit ausgeschlossen werden. Die Möglichkeit b) wird auch durch die IR-Spektren weiter bestätigt.

Die molaren Leitfähigkeiten in *DMF* bei einer Konzentration von $10^{-3}m$ zeigen die Nichtelektrolytnatur der Komplexe. Die beobachtete geringe Leitfähigkeit kann einer teilweisen Hydrolyse der Komplexe in *DMF* oder Verunreinigungen in den Komplexen zugeschrieben werden.

Elektronenspektren

Die Absorptionsspektren der Liganden und die der Komplexe sind in Abb. 1 und 2 gezeigt. In diesen Diagrammen wurden die Werte von $\log \epsilon$ gegen die Wellenlänge in $m\mu$ aufgetragen. Tab. 2 enthält die Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Liganden und der Komplexe.

Die Elektronenspektren dieser zweizähligen Liganden sind durch zwei starke Bandenmaxima im Gebiet 310–380 $m\mu$ und ein zusätzliches Maximum im Gebiet 280–300 $m\mu$ charakterisiert. Alle Liganden haben ein charakteristisches Bandenmaximum in dem Gebiet 240–250 $m\mu$ (Abb. 1).

Die Absorptionsspektren aller dieser Liganden sind im UV-Gebiet ziemlich ähnlich, was wegen des gleichen konjugierten Systems in allen diesen Molekülen verständlich ist.

Tabelle 1. Elementaranalyse

Verb. Nr.	Ligand	Formel	% Pb		% N		% Cl	
			gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
V	I	$(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{NO})_2\text{PbCl}_2$	29,14	30,98	4,28	4,19	10,52	10,63
VI	II	$(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO})_2\text{PbCl}_2$	29,0	29,65	3,65	4,01	10,01	10,16
VII	III	$(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{ClNO})_2\text{PbCl}_2$	27,51	28,02	3,05	3,79	9,35	9,61
VIII	IV	$(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2)_2\text{PbCl}_2$	29,0	28,36	3,38	3,84	9,5	9,72

Bei der Koordination mit dem Metallion werden die starken Banden im Gebiet 310—380 $m\mu$ durch stärkere Banden wechselnder Intensität

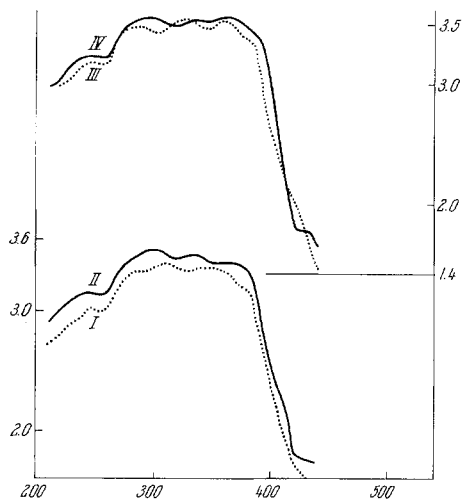


Abb. 1. $\log \epsilon$ gegen Wellenlänge (in $m\mu$); Liganden I bis IV

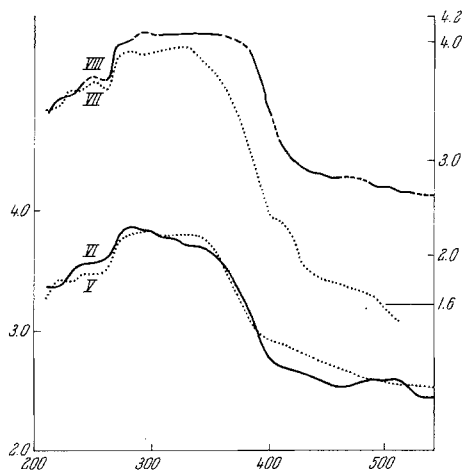


Abb. 2. $\log \epsilon$ gegen Wellenlänge; Blei(IV)komplexe V bis VIII

ersetzt. Die Spektren der Komplexe ähneln denen der Liganden nicht (Abb. 1); das kann als Beweis für die Komplexbildung angesehen werden. Trotzdem tritt die Bande bei 240—250 $m\mu$ stets, sowohl bei den Liganden (Abb. 1) als auch bei ihren Komplexen, auf (Abb. 2); die Lage

dieses Maximums der Benzolkern- π — π^* -Bande stimmt gut mit den Angaben von *Chatterjee* und *Douglas*⁷ überein. Aus Tab. 2 sieht man, daß diese π — π^* -Bande sowohl im Liganden wie im Komplex um so intensiver ist, je stärker elektronenspendend die paraständige Gruppe (H, CH₃, Cl, OCH₃)⁶ ist. Abb. 2 zeigt, daß auch die Intensität der Banden im UV-Gebiet mit wachsender elektronenspendender Kraft der para-ständigen Gruppe zunimmt.

Tabelle 2. Absorptionsmaxima (in m μ) der *Schiffschen* Basen und ihrer Blei(IV)komplexe (in DMF)

Liganden max (m μ)	log ϵ	Komplexe max (m μ)	log ϵ
I 245 sch	3,0437	V 220	3,4396
280—290 sh	3,3326—3,3466	240—250	3,4970
310	3,4002	300	3,8560
340 brsch	3,3751	310—340 br	3,8143
370—380 sh	3,2440—3,1925	570—580*(w)	
II 240—250	3,1559	VI 240—250	3,5841
300	3,5140	280	3,8900
330	3,4793	290—300 sh	3,8649—3,8527
370	3,4150	330—340	3,7381
		400—410 sh	
		480 w	
		500 w	
III 245	3,1815	VII 230—240 sh	3,6032—3,6175
290	3,4615	250	3,6879
330	3,5247	280	3,9316
360	3,5177	310	3,9431
		330	3,9525
		400—410 sh	
		480—490 w	
		550—560 w*	
		schw	
IV 250	3,2196	VIII 250	3,7196
300	3,5359	270—280 sh	3,9818—4,0165
330	3,5263	290 sbr	4,0962
360	3,5453	300—340 vbr	4,0641
		430—440 sh	
		470 w	
		490—500 w	

* In den Abbildungen nicht gezeigt.

⁶ C. N. R. Rao, „Ultra violet and Visible Spectroscopy“, Butterworth, London (1961).

⁷ K. K. Chatterjee und B. E. Douglas, Spectrochim. Acta **21**, 1625 (1965).

In den Komplexen kann man die starken Banden im nahen UV und die schwachen im sichtbaren Bereich dem zentralen Metallion zuschreiben.

Infrarotspektren

Die Infrarotfrequenzen der Komplexe und ihre Zuordnung sind in Tab. 3 zusammengestellt. Die aromatische CH-Streckschwingung gibt im allgemeinen Absorption im Bereich $3085\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$. Die Banden sind schwach und werden weniger deutlich, wenn der Ring substituiert ist⁸. Die $=\text{CH}$ -Streckschwingung der dem Ring konjugierten Gruppe ($3085\text{--}3010\text{ cm}^{-1}$), überlagert⁸ sich z. T. den aromatischen Streck-schwingungen. Die bei den Komplexen gefundenen Banden bei 3040 bis 3020 cm^{-1} wurden dieser Schwingungsart zugeschrieben.

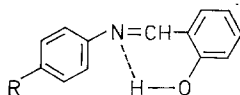
Tabelle 3. Frequenzen (in cm^{-1}) der *Schiffschen* Base-komplexe des Pb(IV) im Infrarot und ihre Zuordnung

V	VI	VII	VIII	Zuordnung
3035	3020	3040	3040	$\nu\text{ CH}$
1600	1598	1600	1600	$\nu\text{ C}=\text{C}$
1578	1570	1570	1580	
1493	1495	1480	1485	
1632	1632	1635	1635	$\nu\text{ C}=\text{N}$
1330	1325	1325	1325	$\nu\text{ C}=\text{O}$

ν = Streckschwingung

Die drei starken Banden in dem Bereich $1600\text{--}1480\text{ cm}^{-1}$ gehören zur $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung.

Eine starke Bande im Bereich $1630\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$, die in der freien *Schiffschen* Base der $\text{C}=\text{N}$ -Streckschwingung zugeordnet wird⁹, tritt in den Komplexen bei etwa 1635 cm^{-1} auf, was auf eine Vergrößerung der Bindungsordnung der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung hinweist, also auf eine Koordination der *Schiffschen* Base durch die Azomethingruppe. Es ist wohl-bekannt, daß sich im Liganden eine intramolekulare Wasserstoffbrücke mit einem stabilen sechsgliedrigen Ring ausbilden kann:

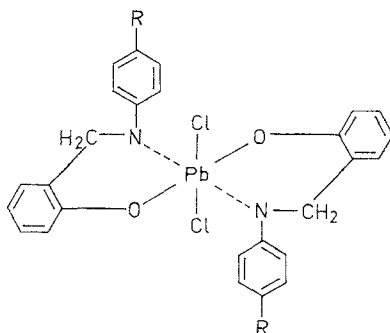


⁸ L. J. Bellamy, „Infrared spectra of Complex Molecules“, Wiley 1958.

⁹ J. E. Kovacic, Spectrochim. Acta **23 A**, 183 (1967).

Daher fehlen im IR-Spektrum dieser Liganden die Absorptionsbanden, die der freien OH-Streckschwingung entsprechen; die nach *Baker* und *Shulgin*¹⁰ und nach *Freedman*¹¹ der intern gebundenen OH-Streckschwingung entsprechende schwache breite Bande bei 2800 bis 2600 cm^{-1} wurde in den Spektren der Komplexe in der vorliegenden Arbeit nicht gefunden. Es wurde aber eine durch die OH-Schwingung verursachte Feinstruktur beobachtet.

Marvel und Mitarbeiter¹² ordneten der phenolischen C—O-Schwingung in den Chelaten das Gebiet zwischen 1390 und 1310 cm^{-1} zu. *Kovacic* findet eine starke Bande bei 1280 cm^{-1} für die freie *Schiffsche* Base, die in Komplexen zu höheren Frequenzen verschoben ist. Die in unseren Komplexen auftretende starke Bande bei 1325 cm^{-1} ordnen wir der phenolischen C—O-Streckschwingung zu. Die Verschiebung zu höheren Frequenzen zeigt, daß die ortho-Hydroxygruppe an der Komplexbildung beteiligt ist. Die Komplexe lassen sich durch die folgende allgemeine Formel darstellen:



Stereochemie

Bekanntlich bilden die Elemente der vierten Nebengruppe sowohl mit einzähnigen wie mit zweizähnigen Liganden Komplexe mit der Koordinationszahl 6¹³. In der Literatur finden sich auch einige wenige Komplexe mit der Koordinationszahl 5¹⁴.

Angesichts der vorherrschenden Hexakovalenz der IVB-Gruppenelemente und der anderen besprochenen Punkte können diese Blei(IV)-

¹⁰ A. W. Baker und A. T. Shulgin, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1523 (1959).

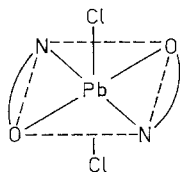
¹¹ H. H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2900 (1961).

¹² C. S. Marvel, S. Alan Aspey und E. A. Dudley, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 4905 (1956).

¹³ I. R. Beattie, Quart. Rev. Chem. Soc. **17**, 382 (1961).

¹⁴ a) A. G. Berg, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2674 (1954); b) J. Y. Corey und R. West, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 4034 (1963); c) R. Hulme, J. Chem. Soc. **1963**, 1524.

komplexe als oktaedrisch angesehen werden. Das läßt sich schematisch folgendermaßen darstellen:



Die Autoren danken *V. S. Desai* und *Prem Kumar Reddy* für die Aufnahme der Infrarotspektren der Komplexe.