

# ÜBER DIE LICHTABSORPTION DER METALLKOMPLEXE DES BIS-(SALICYL-ALDEHYD)-ÄTHYLENDIIMINS UND DES BIS-(ACETYL-ACETON)-ÄTHYLENDIIMINS

Von J. CSÁSZÁR

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

Mit Hilfe der Term-aufspaltungstheorie [1], [2], [3], [4], [5], [6] wird der Lichtabsorptionsmechanismus der Metallkomplexe des bis-(Salicylaldehyd)-Äthylendiimins (SAED) und des bis-(Acetylaceton)-Äthylendiimins (AED) kurz besprochen.

Die Verbindungen SAED und AED sind wirkliche tetradentate Liganden. Wie bei SAED auch bei AED steht die saure Form mit seiner Ketoform in Gleichgewicht [7], [8] und die saure Form wird durch eine H-Brücke stabilisiert [9], [10]. Nach Dipol- und magnetischen Messungen [11], [12] sind die Komplexe planar-tetragonal. Diese Komplexe können in gelöstem Zustand zwei dipolartige Lösungsmittelmoleküle einbinden [5]. Wegen der grossen Stabilität nimmt man eine Polarisierung der Ligand-Elektronen an und auch dass das Metall im  $\pi$ -Elektronen-system der zwei konjugierten Ringe teilnimmt [13].

Bei den untersuchten Komplexen - auch im Falle der Bindung der zwei Lösungsmittelmoleküle - muss man die niedrige Symmetrie  $C_{2v}$  annehmen [5], bei welcher im Falle einer elektrovalenten Bindung und schwachen Wechselwirkung [6] 2L Banden b auftreten würden. Man darf aber nicht ausser Acht lassen, dass der Grundterm bei den Chelat-Komplexen wegen des starken Kraftfeldes nicht derselbe ist, wie bei dem Gasion. [6] und dass die Banden nach kurzen Wellen verschoben werden. Darum ist die Erkennung der kurzwelligsten Banden b wegen der Eigenabsorption der Liganden schwer.

Das AED hat nach unseren Aufnahmen (Fig. 1. Kurve I; in den folgenden kurz I/1) zwischen 305-325  $m\mu$  eine hohe, doppelte Bande. Diese Bande entspricht entweder dem Elektronenübersprungsprozess im H-Chelat [14], oder dem mesomeren System von  $-N=C-C=C-O-$  [15]. In basischer Lösung ist das Spektrum unverändert, in saurerer Lösung bekommen wir die deformierte Bande des Acetylacetons zurück. In der Kurve von SAED (I/2) sind vier scharfe Banden zu finden. In saurerer Lösung wird die Verbindung zersetzt, in basischer Lösung erhalten wir aber ein ganz neues Spektrum, das der Bildung eines Na-Salzes oder eines Na-Chelat-Komplexes entspricht [16] (I/3).

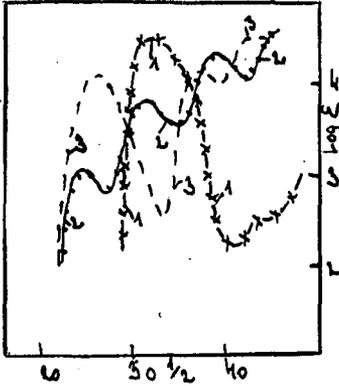


Fig. 1. Kurve 1: AED in Äthanol (cc: 0,00052); Kurve 2: SAED in Äthanol (cc: 0,00032); Kurve 3: SAED in 0,1 n HCL-Äthanol (cc: 0,00032).

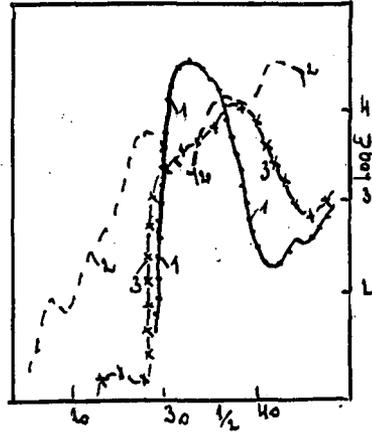


Fig. 2. Kurve 1: AED; Kurve 2: Ni(II) AED in Äthanol (cc: 0,0127); Kurve 3: Ni(II) AED in 0,1 n HCL-Äthanol (cc: 0,00164).

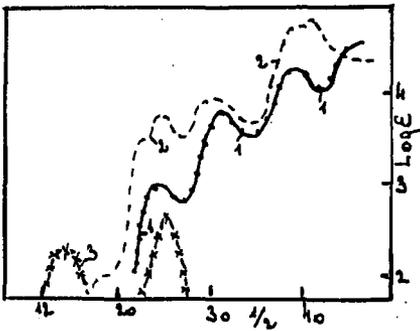


Fig. 3. Kurve 1: SAED; Kurve 2: Ni(II) SAED in Äthanol (cc: 0,000134); Kurve 3:  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  (mit log 2,0 nach oben versch.

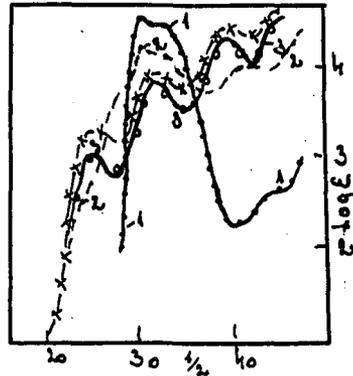


Fig. 4. Kurve 1: AED; Kurve 2: Pd(II) AED in Äthanol (cc: 0,00129); Kurve 3: SAED; Kurve 4: Pd(II) SAED in Äthanol (cc: 0,00152).

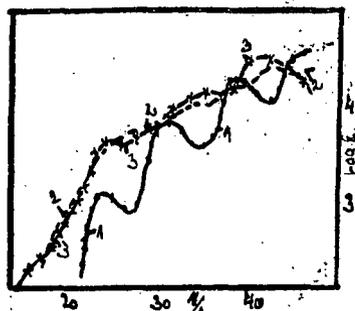


Fig. 5. Kurve 1: SAED; Kurve 2: Fe(III) SAED-OH in Äthanol (cc: 0,00154); Kurve 3: Mn(III) SAED-OH in Äthanol (cc: 0,00095).

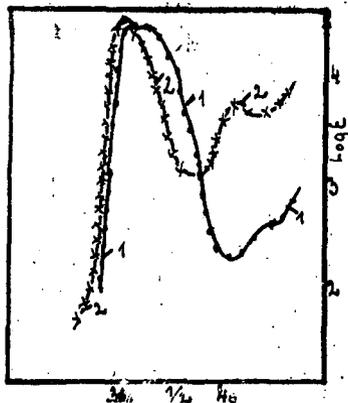


Fig. 6. Kurve 1: AED; Kurve 2: Cd(II) AED in Äthanol (cc: 0,000935).

Die Ni(II)- und Pd(II)-Ionen haben zwei ungepaarte d-Elektronen. Die Kurve des Ni(II) SAED-Komplexes (3/2) ist ähnlich, die des Pd(II) SAED-Komplexes (4/4) ganz gleich dem Spektrum der Liganden [5]. Auf Grund des Spektrums muss man für beide Komplexen eine kovalente Bindung annehmen. Die Absorptionskurve des Pd(II) AED (4/2) zeigt bei 345 und 240 m $\mu$  zwei Elektronenübersprungsbanden d. Die Kurve des Ni(II) AED-Komplexes (2/2) zeigt bei 574 bzw. 460 m $\mu$  eine Bande bzw. eine Inflexion, was auf das Auftreten der zwei Banden b hinweist.

Beim Spektrum des Cu(II) AED-Komplexes (3d<sup>9</sup>) ist die hohe scharfe Bande bei 308 m $\mu$  zu finden. Bei 548 bzw. 380, 330, 276 und 236 m $\mu$  liegen die Banden b bzw. die Banden d. Beim Spektrum des Cu(II)-SAED-Komplexes sind die Banden des gebundenen Ligandes in kleinem Masse nach langen Wellen verschoben, in guter Übereinstimmung mit den Daten von früheren Arbeiten [17].

Das Cr(III)-Ion hat drei ungepaarte d-Elektronen. Im Spektrum des Cr(III) SAED ist eine ausgeprägte Inflexion zu finden, die der Bande des [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>-Ions bei 586 m $\mu$  entspricht [1]. Die zweite Bande b liegt schon im Gebiet der Banden e. Wegen der starken Wechselwirkung sind die Banden der gebundenen Liganden mehr oder weniger verschwommen. Auf Grund des Spektrums kann die Bindungsart nicht entschieden werden.

In der Extinktionskurve des Mn(III) SAED-Komplexes befinden sich zwei Inflexionen, die das Einschmelzen der Banden b zeigen (5/3). Die bei 500 m $\mu$  auftretende Inflexion wird der Bande bei 476 m $\mu$  entsprechen, wie es von HARTMANN und Mitarbeitern [18], [19] bei CsMn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> nachgewiesen wurde. Die weitere Struktur der Kurve ist ganz verwischt.

Die Kurve des Fe(III) SAED-OH Komplexes (5/2) enthält, in guter Übereinstimmung mit Daten von japanischen Verfassern [20], keine

Banden b. Die Banden e erscheinen nur als flache Inflexionen.

Das Cd(II)-Ion hat eine aufgefüllte äussere Elektronenschale. Das Spektrum des AED- und das des SAED-Komplexes (6/2) sind gleich den Spektren der betreffenden Liganden [21].

Mit der Ausnahme der Pd(II)AED-, Cd(II)AED- und Cd(II)SAED-Komplexe verändern sich die Extinktionskurven mit der Konzentration nur in kleinem Masse.

In basischer Lösung weisen die Kurven keine Veränderung auf. In saurerer Lösung zerfallen die Komplexe und wir bekommen dieselben Banden, die in saueren Lösungen der Liganden gemessen wurden.

Auch an dieser Stelle möchte ich meinen innigsten Dank Herrn Prof. Dr. Á. Kiss für die wertvolle Unterstützung äussern.

#### Literatur

- [1] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 10, 39 (1956).
- [2] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 10, 373 (1957).
- [3] Kiss, Á.: Z. anorg. allg. Chem. 282, 141 (1955).
- [4] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 11, 113 (1957).
- [5] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 14, 141 (1958); Acta Phys. Chem. Szeged, N.S. 2, 101 (1956).
- [6] Kiss, Á.: Acta Chim. Hung. 17, 225 (1958).
- [7] Conant, J.B., A. Thompson: J. Am. Chem. Soc. 54, 4039 (1932).
- [8] McCarthy, P.J., A.E. Martell: J. Am. Chem. Soc. 78, 264 (1956).
- [9] Bergmann E.D., Y. Hirshberg, S. Pinchas: J. Chem. Soc. London 2351 (1950).
- [10] Blout, E.R., R.M. Gofstein: J. Am. Chem. Soc. 67, 13 (1945).
- [11] Hall, N., B. Willeford: J. Am. Chem. Soc. 73, 5419 (1951).
- [12] McCarthy, P.J., A.E. Martell: J. Am. Chem. Soc. 78, 2106 (1956).
- [13] McCarthy, P.J., und Mitarb.: J. Am. Chem. Soc. 77, 5820 (1955).
- [14] Ueno, K., A.E. Martell: J. Phys. Chem. 61, 257 (1957).
- [15] Honda, M., G. Schwartzenback: Helv. Chim. Acta 40, 27 (1957).
- [16] Kiss, Á., P. Csokán, G. Nyiri: Z. physik. Chem. 190, 65 (1942).
- [17] Kiss, Á., G. Bacskai, P. Csokán: J. prakt. Chem. 160, 1 (1942).
- [18] Ilse, F.E., H. Hartmann: Z. physik. Chem. 197, 16 139 (1951).
- [19] Hartmann, H., H.L. Schläfer: Z. Naturforschung 6a, 757, 760 (1951).
- [20] Tsunaki, T.: Bull. Chem. Soc. Japan 13, 252 (1928).
- [21] Csonti, F.: Diplomarbeit, 1957. Szeged.