

Oxotitan(IV)-Komplexe mit 2,2'-Dihydroxychalkonen^a

Ningond S. Biradar* und Subhaschandra D. Angadi

Abteilung für Chemie, Karnatak-Universität,
Dharwar 580 003, Indien

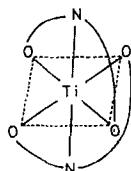
(Eingegangen 31. Mai 1977)

Oxotitanium(IV) Complexes With 2,2'-Dihydroxychalkones

A few new complexes of oxotitanium(IV) with 2,2'-dihydroxy chalkones have been prepared by reacting $TiO(ClO_4)_2$ in alcoholic medium. The complexes are characterised by the elemental analysis and molecular weight determination show the monomeric nature of the complexes. The infrared spectral results suggest the involvement of the $—OH$ group and $C=O$ group in the bond formation. The complexes are shown to contain $Ti=O$ bondings and square pyramidal configuration is proposed for these complexes.

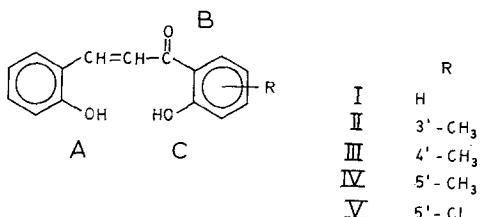
Einleitung

In den letzten Jahren wurden Koordinationsverbindungen der Übergangsmetalle mit dreizähnigen Liganden, die ONO -, NNN - und SNS -Donorstellen aufweisen, untersucht¹. Titan(IV)-Komplexe mit solchen Liganden haben, wie im Schrifttum gezeigt wird², eine Koordinationszahl von sechs, wenn auch Titan(IV) verschiedene Koordinationszahlen von vier bis sechs³ zeigen kann. Kürzlich wurde über einige Komplexe von Titan(IV)-isopropoxid mit dreizähnigen *Schiff*-Basen berichtet⁴. Bei den Komplexen von bifunktionellen dreizähnigen *Schiff*-Basen wird gezeigt, daß zwei Moleküle *Schiff*-Base ein gleichseitiges Dreieck in dem oktaedrischen Gebilde einnehmen.



^a Vorgetragen beim Seminar über Komplexe von Übergangsmetallen in Rourkela (1976).

In der Literatur finden sich keine Angaben über mit dreizähnigen Liganden mit 0,0,0-Sequenzen gebildeten Titan(IV)-Komplexe. Die 2,2'-Dihydroxychalkone bilden eine solche Gruppe von Liganden mit 0,0,0-Sequenzen. Von den drei Sauerstoffatomen sind die der zwei Hydroxylgruppen (**A**, **C**) aktive Zentren, das der Ketogruppe **B** ein Koordinationszentrum.



Die Geometrie der Liganden, die jener von Salicylidien-*o*-hydroxyanilin analog ist, veranlaßte uns, vierwertige Metallionenkomplexe mit diesen Liganden zu untersuchen.

In der vorliegenden Mitteilung soll über die Synthese und die Untersuchung von Infrarotspektren einiger Titan(IV)-Komplexe mit den 2,2'-Dihydroxychalkonen I—V berichtet werden.

Experimenteller Teil

Verwendete Materialien

Die *o*-hydroxy-substituierten Acetophenone wurden mittels Acetylierung der entsprechenden Phenole, gefolgt von einer *Fries*-Umlagerung hergestellt. Die substituierten Chalkone wurden nach der Methode von *Dhar*⁵ bereitet und aus Benzol—Petröläther umkristallisiert.

Titanylperchlorat wurde aus $TiCl_4$ mittels Perchlorsäure hergestellt und durch Umkristallisieren gereinigt.

Herstellung der Komplexe

0,01 mol Titanylperchlorat wurde mit 0,02 mol Chalkon in *EtOH* unter Rückfluß erhitzt, dann der dunkelrote Komplex mit wenig destill. Wasser gefällt, mit wäsr. Alkohol und schließlich mit Äther ausgewaschen und im Vak. über geschmolzenem $CaCl_2$ getrocknet.

Elementaranalyse

Das Titan in den Komplexen wurde gravimetrisch als TiO_2 bestimmt, Kohlenstoff und Wasserstoff nach mikroanalytischen Verfahren. Die Molekulargewichte der Komplexe wurden kryoskopisch nach *Beckmann* in Nitrobenzol bestimmt.

Physikalische Messungen

Die Leitfähigkeitsmessungen wurden mit Hilfe einer ELICO-Leitfähigkeitsbrücke CM-82 in einer Zelle mit einer Zellenkonstanten von $0,829\text{ cm}^{-1}$ (Electronic Industrial Co., Hyderabad) durchgeführt.

Die Infrarotspektren wurden in Nujol-Mull mittels eines Spektrophotometers von Carl Zeiß UR-10 im Bereich zwischen $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ aufgezeichnet.

Ergebnisse und Diskussion

Stöchiometrie

Die Elementaranalysen der Komplexe stimmen mit der Stöchiometrie von 1:2 überein. Die Komplexe sprechen auf den Perchlortat-test nicht an und es ist anzunehmen, daß beide Perchlortat-ionen von Titanylechlorid bei der Reaktion mit dem Liganden I—V verloren gingen. Die Komplexe sind dunkel gefärbt und in Nitrobenzol, *DMF* und *DMSO* löslich. Die kryoskopisch in Nitrobenzol bestimmten Molekulargewichte zeigen, daß die Komplexe monomer sind.

Die Werte für die molare Leitfähigkeit (Tab. 1), die in Nitrobenzol bestimmt wurden, sind für eine Dissoziation der Komplexe im Lösungsmittel zu niedrig.

Tabelle 1. Elementaranalysen, Molekulargewichte und Leitfähigkeitsdaten von Oxotitan(IV)-Komplexen mit 2,2'-Dihydroxychalkonen

Komplexbildner	Komplex	Formel*	Mol · Leitfäh. $\text{ohm}^{-1}\text{ cm}^2\text{ mole}^{-1}$
I	$\text{TiO}(2,2'\text{-dihydroxy-chalkonat})_2$	$\text{TiO}(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3)_2$	—
II	$\text{TiO}(2,2'\text{-dihydroxy-3'-Me-chalkonat})_2$	$\text{TiO}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3)_2$	1,77
III	$\text{TiO}(2,2'\text{-dihydroxy-4'-Me-chalkonat})_2$	$\text{TiO}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3)_2$	1,63
IV	$\text{TiO}(2,2'\text{-dihydroxy-5'-Me-chalkonat})_2$	$\text{TiO}(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3)_2$	2,28
V	$\text{TiO}(2,2'\text{-dihydroxy-5'-Cl-chalkonat})_2$	$\text{TiO}(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{ClO}_3)_2$	0,72

* Die Analysen (CH, Ti) stützen die angegebenen Formeln.

Infrarotspektren

Die wichtigsten Infrarot-Frequenzen mit ihren Zuordnungen werden in Tab. 2 dargestellt.

Bei den Spektren der Liganden (I—V) ist eine breite schwache

Tabelle 2. *Infrarot-Frequenzen (in cm^{-1}) von Oxotitan(IV)-Komplexen mit 2,2'-Dihydroxy-chalkonen und ihre Zuordnungen*

Komplexbildner					Zuordnungen
I	II	III	IV	V	
3400 br	3400 br	3400 br	3400 br	3400 br	Intermolekular geb. —OH
1625 m	1625 s	1620 s	1630 s	1630 s	$\nu(\text{C}=\text{O})$
1575 m	1575 s	1565 s	1560 s	1560 s	$\nu(\text{C}=\text{C})$ Arom.
1525 br	1565 w	1500 sh	1520	1250 b	
1490 s	1542 w				
	1500 s				
1325 s	1358 s	1345 w	1315 s	1320 s	$\nu(\text{C}-\text{O})$
1045 s	1085 s	990 m	1035 s	1030 s	$\nu(\text{Ti}=\text{O})$
575 sh					
525 w	540 w	505 m	490 w	510 w	$\nu(\text{Ti}-\text{O})$
500 s	480 w	480 w	460 brm	475 br	

Bei den Liganden können die folgenden Zuordnungen getroffen werden: 3300—3200 cm^{-1} für intramolekular gebundenen Wasserstoff —OH, 2650 cm^{-1} für intramolekular gebundenen Wasserstoff —OH, 1650—1639 cm^{-1} für $\nu(\text{C}=\text{O})$; 1268—1265 cm^{-1} für $\nu(\text{C}-\text{O})$.

Banden bei 2650 cm^{-1} zu beobachten, die dem an OH gebundenen intramolekularen Wasserstoff zuzuordnen ist. Diese Bande fehlt beim Benzyliden-acetophenon. Eine andere Bande von mittlerer Intensität wird zusätzlich zur obigen Bande bei allen diesen Liganden im Bereich zwischen 3300—3200 cm^{-1} beobachtet und wird in Anbetracht der vorhergehenden Zuordnungen⁷ dem an OH gebundenen intramolekularen Wasserstoff zugewiesen. Bei den Komplexen verschwindet die dem an OH gebundenen intramolekularen Wasserstoff zugeschriebene Bande; eine andere mittelbreite Bande, die diesem Wasserstoff zuzuschreiben ist, erscheint etwa bei 3400 cm^{-1} . Dies weist darauf hin, daß die ortho-Hydroxygruppe am Ketonrest an der Bildung der Bindung beteiligt ist, während die ortho-Hydroxygruppe des Salicylaldehydrestes an der Bildung der Wasserstoffbindung beteiligt ist. Dies ist vielleicht infolge des in Aldoximaten⁷ realisierten Typs der Fall. Wird der gewogene Komplex im Vakuum über P_2O_5 oder für längere Zeit bei 110—120 °C getrocknet, wird kein Gewichtsverlust festgestellt, was deutlich zeigt, daß die Komplexe wasserfrei enthalten.

Eine in der Gegend von 1650—1639 cm^{-1} liegende Bande wird der $\text{C}=\text{O}$ -Stretch-Schwingung⁸ zugeschrieben; sie wird bei diesen Komplexen im Bereich von 1630—1620 cm^{-1} beobachtet.

Diese Verschiebung gegen die niedrigere Frequenz ist vielleicht der

Koordination von $C=O$ zum Metallion durch den Sauerstoff zuzuschreiben, welche den Bindungsgrad von Kohlenstoff- zum Sauerstoff vermindert. Banden mit starker Intensität in der Gegend von $1575-1460\text{ cm}^{-1}$ sind der aromatischen $C=C$ -Stretch-Schwingung zuzuordnen.

Die im Bereich von $1280-1263\text{ cm}^{-1}$ befindliche sehr intensive Bande, die der phenolischen $C=O$ -Stretch-Schwingung entspricht, wird in der Gegend von $1325-1300\text{ cm}^{-1}$ beobachtet, womit die Tatsache Unterstützung findet, daß die Hydroxygruppe an der Bindungsbildung beteiligt ist.

Aus früheren Arbeiten¹⁰ ist bekannt, daß ein getrenntes $Ti=O$ Anlaß zu einer scharfen Bande im Stretch-Bereich der Doppelbindung Metall-Sauerstoff bei $1100-900\text{ cm}^{-1}$ gibt, $Ti(aceae)_2$ soll, wie mitgeteilt wurde¹¹, bei 1087 cm^{-1} eine intensive Bande und viereckig pyramidale Titanyl-Schiff-Basenkomplexe¹² für $\nu(Ti=O)$ eine bei etwa 1090 cm^{-1} zeigen. Werden alle diese Beweise in Betracht gezogen, so hat man eine Bande mit hoher Intensität im Bereich von $1085-990\text{ cm}^{-1}$ der $Ti=O$ -Stretch-Schwingung zuzuordnen.

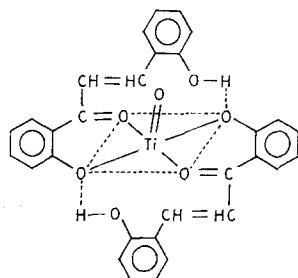
Die im Bereich von $600-400\text{ cm}^{-1}$ gemachten Zuweisungen stützen sich auf die vorher mitgeteilten Daten.

Eine reine $\nu M-O$ -Bande soll¹³ im Bereich von $500-400\text{ cm}^{-1}$ der Infrarotspektren von Acetylacetonen von Übergangsmetallen auftreten. Einige Autoren¹⁴ berichten auch über eine empfindliche Metall- $\nu(M-O)$ -Bande unterhalb dieses Bereiches. *Fay* und Mitarb.¹⁵ haben eine Bande mit mittlerer Intensität dem Bereich von $422-398\text{ cm}^{-1}$ zugewiesen. *Biradar* u. a.¹⁶ berichten ebenso über fast den gleichen Bereich von $\nu(M-O)$ -Schwingungen von vierwertigen Metallkomplexen mit Schiff-Basen. Auf Grund dieser Beweise werden Banden mit mittlerer bis starker Intensität im Bereich $500-410\text{ cm}^{-1}$ den $\nu(Ti-O)$ -Schwingungen zugeschrieben. Diese Zuweisungen stimmen genau mit jenen von *Kawasaki* u. a.¹⁷ sowie von *Jain* und *Rivest*¹⁸ überein.

Die Molekulargewichtsbestimmungen in Nitrobenzol zeigen an, daß die 1:2-Komplexe monomer sind. Der Aufbau der Modelle für die Komplexe schließt die Möglichkeit aus, daß beide OH-Gruppen wegen der sterischen Spannung, verursacht durch das Vorliegen der äthylenischen Doppelbindungen, an dasselbe Metallion gebunden sind. Die Infrarot-Spektraluntersuchungen zeigen, daß die Komplexe intramolekularen, an OH- und $Ti=O$ -Bindungen verknüpften Wasserstoff enthalten.

Alle diese Beweise geben Anlaß, für diese Komplexe, bei welchen Wasserstoffbindung vorliegt, eine Pyramidenstruktur mit fünf koordinierten Vierecken anzunehmen. Die folgende Struktur wurde auf Grund

der Aldoxim-Komplexe vorgeschlagen; sie enthält ebenfalls eine intramolekulare Wasserstoffbindung:



Titan(IV)-Komplexe sind mit Koordinationszahlen von vier bis acht bekannt³. Komplexe mit der Koordinationszahl fünf sind auch im Schrifttum gut belegt¹⁹. Eine Mehrzahl von Komplexen unter ihnen besitzt, wie gezeigt wurde, eine trigonale bipyramidale (D_{3h}) Geometrie²⁰. Es sind jedoch nur wenige Komplexe mit viereckiger pyramidaler Geometrie (C_{4v}) bekannt. Es ist ziemlich schwierig, nur mit Hilfe der Infrarotspektren zur Konfiguration des komplexen d^0 -Ions zu gelangen. Werden jedoch die sterischen Anforderungen der Liganden in Betracht gezogen, so ist anzunehmen, daß in diesem Fall die viereckige pyramidale Konfiguration leichter entsteht als die trigonale bipyramidale. Die Koordinationszahl von Ti(IV) in diesen Komplexen bleibt jedoch die gleiche.

Danksagung

Einer der Autoren (S. D. A.) dankt dem *U. G. C.* für die finanzielle Unterstützung.

Literatur

- 1 a) *R. H. Holm, G. W. Everett, jr., and A. Chakravorty*, Progr. Inorg. Chem. **7**, 83 (1966). b) *L. Sacconi*, Coord. Chem. Rev. **1**, 126, 192 (1966). c) *A. V. Ablov, N. V. Gerbeleu und N. V. Shapron*, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 386, 932 (1971). d) *C. C. Lee, A. Syamal und L. J. Theriot*, Inorg. Chem. **10**, 1669 (1971). e) *N. S. Biradar, V. B. Mahale und V. H. Kulkarni*, Inorg. Chim. Acta **7**, 267 (1973).
- 2 *H. A. Goodwin*, Chelating Agents and Metal Chelat (*F. P. Dwyer und D. P. Mellor*, Hrsg.), S. 143. New York: Academic Press. 1964.
- 3 *I. R. Beattie*, Quart. Rev. **17**, 382 (1963).
- 4 *S. R. Gupta und J. P. Tandon*, Z. Naturforsch. **B 25**, 1231 (1970).
- 5 *D. N. Dhar und J. B. Lal*, J. Org. Chem. **23**, 1159 (1958); *D. N. Dhar*, J. Org. Chem. **25**, 1247 (1960); *J. Indian Chem. Soc.* **37**, 363 (1960).
- 6 *V. Krishnan und C. C. Patel*, Chem. Ind. **1961**, 321.
- 7 *K. K. Ramaswamy, C. I. Jose und D. N. Sen*, Indian J. Chem. **5**, 156 (1967).

- ⁸ a) *D. N. Dhar* und *V. P. Gupta*, Indian J. Chem. **9**, 818 (1971). b) *N. S. Biradar*, *B. R. Patil* und *V. H. Kulkarni*, Inorg. Chim. Acta **15**, 33 (1975).
- ⁹ *J. E. Kovacic*, Spectrochim. Acta **23 A**, 183 (1967).
- ¹⁰ a) *J. Selbin*, J. Chem. Educ. **41**, 86 (1964). b) *N. S. Biradar* und *V. B. Mahale*, J. Less-Common Metals **31**, 159 (1973).
- ¹¹ *C. G. Barraclough*, *J. Lewis* und *R. S. Nyholm*, J. Chem. Soc. **1959**, 3552.
- ¹² *N. S. Biradar*, *V. B. Mahale* und *V. H. Kulkarni*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **8**, 997 (1972).
- ¹³ *K. Nakamoto*, Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds (*K. Nakamoto* und *P. J. McCarthy*, Hrsg.). New York: Wiley-Interscience. 1968.
- ¹⁴ *C. Djordjevic*, Spectrochim. Acta **17**, 448 (1961); *C. P. Prabhakaran* und *C. C. Patel*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3316 (1969); *B. C. Sharma* und *C. C. Patel*, Indian J. Chem. **8**, 747 (1970).
- ¹⁵ *R. C. Fay* und *T. J. Pinnavaya*, Inorg. Chem. **7**, 508 (1968). *R. W. Jones* und *R. C. Fay*, Inorg. Chem. **12**, 2599 (1973).
- ¹⁶ a) *N. S. Biradar* und *V. H. Kulkarni*, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3847 (1971); Z. anorg. allg. Chem. **387**, 275 (1972). b) *N. S. Biradar*, *V. H. Kulkarni* und *N. N. Sirmokadam*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3651 (1972). c) *N. S. Biradar* und *A. L. Locker*, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 1915 (1974).
- ¹⁷ *Y. Kawasaki*, *T. Tanaka* und *R. Ikawara*, Spectrochim. Acta **22 A**, 157 (1966).
- ¹⁸ *S. C. Jain* und *R. Rivest*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 399 (1969).
- ¹⁹ *G. W. A. Fowles*, *D. F. Lewis* und *R. A. Walton*, J. Chem. Soc. A **1968**, 1468; *I. R. Beattie* und *R. Collis*, J. Chem. Soc. A **1969**, 2960.
- ²⁰ *E. L. Muetterties* und *R. A. Schunn*, Quart. Rev. **20**, 245 (1966).