

Komplexe Kupfer(II)-Verbindungen mit organischen Liganden. XI. Formiatokupfer(II)-Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

^aJ. KOHOUT, ^aJ. GAŽO, ^bJ. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ und ^bJ. SOKOLÍK

^aInstitut für anorganische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule,
Bratislava 1

^bInstitut für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenskij-Universität, Bratislava 1

Eingegangen am 24. April 1969

Neue Formiatokupfer(II)-Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wurden bereitet, wobei NL* Pyridin (Py), β -Picolin (β -Pic), 3,4-Lutidin (3,4-Lut) oder Isochinolin (ICH) bezeichnet. Ihre magnetische Suszeptibilität wurde bei Zimmertemperatur gemessen und ihre Diffusions-Reflektionspektren sowie die Absorptionsspektren wurden angefertigt. Auf Grund der ermittelten Daten wird die Struktur dieser Komplexe diskutiert.

New formiate copper(II) complexes of the type $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ have been prepared; NL* is pyridine (py), β -picoline (β -pic), 3,4-lutidine (3,4-lut) or isoquinoline (iqu). Their magnetic susceptibilities were measured at room temperature and their diffusion reflexion spectra as well as their absorption spectra have been investigated. The structure of the above complexes are discussed on the basis of the results found.

Die Formiatokupfer(II)-Komplexe stellen — vom Standpunkt der Struktur — eine sehr interessante Gruppe der Kupfer(II)-Komplexe dar. Das Formiatanion zeigt — zum Unterschied von den Anionen der höheren Fettsäuren — keine besondere Tendenz die Kupferionen in der zweikernigen Brückenstruktur, die für das Monohydrat des Kupfer(II)-Acetats typisch ist [1], zu binden und bildet mit diesen Ionen Komplexe verschiedener komplizierterer Strukturen, die sich sowohl durch anomal niedrige als auch durch normale Werte der magnetischen Momente auszeichnen [2]. *Martin* und *Waterman* ermittelten [3], daß das Tetrahydrat des Kupfer(II)-Formiats, dessen Struktur mittels einer kompletten Röntgenstrukturanalyse des Monokristalls bestimmt wurde [4], ein abnorm niedriges magnetisches Moment von 1,67 B. M. mit ausgeprägter Temperaturabhängigkeit aufweist und erklären diese Tatsache mit einer Superaustausch-Interaktion zwischen den Kupferionen, die mittels der Anionen HCOO^- als Brücken, ein unendliches ebenes Netz bilden. Die Wassermoleküle, die in dieser Struktur einerseits koordinativ an die Kupferionen, andererseits mittels Wasserstoffbrücken im Kristallgitter gebunden sind, können teilweise mit Harnstoffmolekülen [5, 6] ersetzt werden, wobei der Komplex $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{NCONH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gebildet wird, dessen magnetisches Moment praktisch mit dem des Tetrahydrats identisch ist. Das Monohydrat des Bis(formiato)dipyridinkupfer(II)-Komplexes $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{Py})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ weist wieder ein

* NL bezeichnet einen monofunktionellen Molekülliganden mit einem Stickstoff-Donoratom.

normales magnetisches Moment von 1,88 B. M. [7] auf. Die Anwendung von Dioxan, Pyridin, isomerer Picolinen [8] oder Urea [5, 6] ermöglichte auch die Bereitung von Komplexen des Typs $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})$, denen auf Grund ihrer magnetischen Eigenschaften die zweikernige Struktur vom Typ des Monohydrats des Cupriacetats zugebilligt werden muß.

Durch präparative Forschung der Formiatokupfer(II)-Komplexe mit Stickstoffliganden der Pyridin-, Chinolin- event. der Isochinolingruppe wurde festgestellt, daß es — zum Unterschied von älteren Erkenntnissen [9] — in manchen Fällen möglich ist, Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2$ in Form von Dihydraten zu isolieren. Da ergibt sich die Frage, ob diese Verbindungen das gleiche Verhältnis zur Struktur des Tetrahydrats des Kupfer(II)-Formiats aufweisen, wie dies beim erwähnten Harnstoffaddukt des Kupfer(II)-Formiats magnetochemisch gefunden wurde [5, 6]. Zwecks Lösung dieser Frage wurden die isolierten Komplexverbindungen mittels magnetischer und spektralphotometrischer Messungen untersucht.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Das verwendete basische Cupricarbonat der ungefähren Zusammensetzung $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ wurde durch Fällung der Lösung $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (p. a.) mit einer Natriumcarbonatlösung (ebenfalls p. a.) bereitet. Die 99%ige Ameisensäure und die Stickstoffliganden waren analytisch rein oder rein, tschechoslowakischer Produktion.

Reaktionen des Kupfer(II)-Formiats mit heterocyclischen Stickstoffbasen

Die Reaktionen des Kupfer(II)-Formiats mit Stickstoffliganden des heterocyclischen Basentyps wurden in wäßrigen Lösungen bei einer Temperatur von ca. 80°C durchgeführt. Von den heterocyclischen Basen wurden Pyridin, isomere Picoline, 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin, 3,4-Lutidin, 2,4,6-Kollidin, Chinolin und Isochinolin verwendet. Die wäßrige Lösung des Kupfer(II)-Formiats wurde jeweils durch Behandlung von 13,1 g 36%iger wäßriger Lösung zum Sieden erhitzter Ameisensäure ($1,02 \cdot 10^{-1} \text{ M}$) mit basischem Cupricarbonat (im Überschuß) bereitet. Nach Abfiltrierung des unlöslichen Teiles wurde die heiße reine Lösung mit der entsprechenden heterocyclischen Base versetzt. Die Endprodukte wurden beim Auskühlen der Systeme in Form von blaugefärbten kristallinen Stoffen spontan ausgeschieden. Das molare Verhältnis der Basen, die mit Wasser vermengt werden, zu Cu(II), wie sie den Systemen beigefügt wurden, betrug 4 : 1 ($2,04 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ für NL). Für Chinolin und Isochinolin war es 2 : 1 ($1,02 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ für NL). Die Endprodukte wurden nach ihrer Isolierung mit kleinen Mengen Eiswasser gründlich gewaschen und bei Laboratoriumstemperatur frei getrocknet.

Bei den aus α - event. γ -Picolin, 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin, 2,4,6-Kollidin und Chinolin enthaltenden Systemen isolierten Produkten hat im Verlauf des Trocknens eine allmähliche Zersetzung eingesetzt, wobei sich grün gefärbte Substanzen bildeten. Demgegenüber wurden aus Pyridin, β -Picolin, 3,4-Lutidin und Isochinolin enthaltenden Systemen Komplexe isoliert, deren Zusammensetzung — auf Grund der chelatometrischen Kupfergehaltbestimmung und der laut der Dumas-Methode vorgenommenen Stickstoffgehaltbestimmung — der Formel $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die Analysenergebnisse dieser Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Analyse der isolierten Komplexe $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

NL	M	Berechnet/gefunden	
		% Cu	% N
Pyridin	347,81	18,27	8,05
		18,25	8,08
β -Picolin	375,86	16,90	7,45
		17,00	7,57
3,4-Lutidin	403,92	15,73	6,94
		15,67	7,07
Isochinolin	447,93	14,18	6,25
		14,16	6,36

Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität der untersuchten Komplexe wurde bei Zimmertemperatur mit der Gouy-Methode und mit einer Apparatur eigener Konstruktion bestimmt. Gemessen wurden feste Proben in Pulverform, und zwar jede bei drei verschiedenen Intensitäten des magnetischen Feldes im Intervall von 1700–3500 Oe. Als Kalibrationsstoff wurde das Tetrarhodanokobaltoquecksilber(II) $\text{HgCo}(\text{SCN})_4$ verwendet [10] und die Vergleichsmessungen mit einer Kupfervitriolprobe $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ergaben Resultate, die mit den Literaturangaben [11] gute Übereinstimmung zeigten. Die gemessenen Suszeptibilitäten wurden auf den Diamagnetismus der einzelnen Komponenten durch Verwendung der entsprechenden Pascal-Konstanten [12] korrigiert und aus den korrigierten molaren Suszeptibilitäten χ'_M wurden die effektiven magnetischen Momente mittels der Beziehung

$$\mu_{\text{eff}} = 2,84 \sqrt{(\chi'_M - N\alpha)T}$$

berechnet, in welcher für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus $N\alpha$ der Wert von $60 \cdot 10^{-6}$ absoluter Einheiten eingesetzt wurde. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2

Die spezifischen, molaren und die korrigierten molaren Suszeptibilitäten (abs. Einh.) und die magnetischen Momente (B. M.) der Komplexe $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei Zimmertemperatur (293,5°K)

Komplex	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi'_M \cdot 10^6$	μ_{eff} (B. M.)
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{Py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,94	1370	1534	1,87
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\beta\text{-Pic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,71	1395	1563	1,89
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(3,4\text{-Lut})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,29	1329	1541	1,87
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(1\text{CH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	3,02	1353	1591	1,90

Spektrale Messungen

Die Absorptionsspektren der bereiteten Komplexe wurden auf dem Registrier-Spektrophotometer UNICAM SP 700 im Gebiet von 8000–42 000 cm^{-1} gemessen, und zwar mit Methanollösungen der Proben in einer Quarzküvette vom Durchmesser 10 mm. Die Reflektions-Diffusionsspektren dieser Komplexe wurden mit dem Registrier-Spektrophotometer Perkin–Elmer 450 im Gebiet von 13 300–28 600 cm^{-1} gemessen, wobei die Proben im Gewichtsverhältnis von 1 : 4 mit Magnesiumcarbonat verdünnt wurden und MgCO_3 als Vergleichssubstanz benützt wurde. Die grundlegenden Daten der gewonnenen Spektren sind in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

Die Elektronenspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Komplex	Absorptionsmaximum [cm^{-1}]		
	A	R	
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{Py})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8 800 Schulter 13 950 38 050	(8,2) (53) (6650)	15 050
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\beta\text{-Pic})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8 700 Schulter 13 950 37 100	(8,2) (54) (6700)	15 000
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(3,4\text{-Lut})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8 800 Schulter 14 100 37 600	(7,8) (55) (6100)	15 400
$\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{ICH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	8 800 Schulter 13 950 31 550	(9,0) (57) (7550)	15 250

A — Absorptionsspektrum (Methanollösungen, Konzentration $5 \cdot 10^{-3}$ M im Bereich 8000–30 000 cm^{-1} und $5 \cdot 10^{-5}$ M im Bereich über 30 000 cm^{-1} , von denen immer nur die erste aus der Reihe der intensiven Banden angeführt wird, in Klammern ϵ_M); R — Reflektionsspektrum.

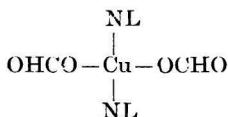
Diskussion

Die Werte der magnetischen Momente der Komplexe $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bewegen sich im Bereich [13], das für Komplexe des zweiwertigen Kupfers tetragonal deformierter oktaedrischer Struktur üblich ist. Hierin liegt der prinzipielle Unterschied zwischen dem Tetrahydrat des Kupfer(II)-Formiats [3] und seinem Harnstoffderivat $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{H}_2\text{NCONH}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5, 6], so daß die Annahme, daß die untersuchten Komplexe eine analoge Struktur wie dieses Tetrahydrat [4] haben könnten, wobei zwei Wassermoleküle durch Moleküle der Stickstoffliganden NL ersetzt würden, ausgeschlossen werden kann. Hingegen ist die Annahme berechtigt, daß diese Komplexe aus isolierten Struktureinheiten gebildet werden, ohne Brückenbildung zwischen den Kupferionen, so daß keine Möglichkeit zu Super-austausch-Interaktionen zwischen diesen Ionen besteht.

Die Reflektions-Diffusionsspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ weisen im Bereich von $15\,000$ — $15\,400\text{ cm}^{-1}$ ziemlich breite asymmetrische Banden auf, die man den Übergängen $d-d$ im Ligandenfeld der tetragonalen Symmetrie (D_{4h}) zuordnen kann [14]. Die einander nahen Frequenzwerte der beobachteten Maxima weisen auf eine ähnliche Feldstärke in allen untersuchten Komplexen; die kleinen Unterschiede sind wahrscheinlich durch bestimmte Veränderungen in der Feldstärke der verschiedenen Liganden NL bedingt.

Die Absorptionsspektren dieser Komplexe in Methanollösungen haben ihre den Übergängen $d-d$ entsprechenden Maxima, im Vergleich mit den Reflektionsspektren, zu den niedrigeren Frequenzen hin verschoben, u. zw. in das Bereich von $13\,950$ bis $14\,100\text{ cm}^{-1}$. Außerdem erscheinen im nahen IR-Bereich Schultern einer wesentlich niedrigeren Intensität bei 8700 — 8800 cm^{-1} ,* die offensichtlich mit der Spaltung des oktaedrischen Zustandes 2E_g im Feld von der ungefähren Symmetrie D_{4h} zusammenhängt [15]. Diese Spaltung, die notwendigerweise größer ist als die des Zustandes ${}^2T_{2g}$ (O_h), ermöglicht die Übergänge ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ und ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$, ${}^2B_{2g}$; die ermittelte Bandenspaltung von ungefähr 5000 cm^{-1} ist in Übereinstimmung mit den in anderen, analogen Fällen angeführten Werten. Im UV-Bereich erscheint eine ganze Reihe sehr intensiver Banden (die ersten im Gebiet von $31\,550$ — $38\,050\text{ cm}^{-1}$), die man den auf den Liganden selbst lokalisierten Elektronenübergängen oder Übergängen des Ladungstransfer-Typs zuschreiben kann. Auffallend erscheint die Tatsache, daß bei Komplexen mit Pyridin, β -Picolin und 3,4-Lutidin die Form der Spektren in diesem Gebiet sehr ähnlich ist, und umgekehrt unterscheidet sich die Form des analogen Spektrums beim Isochinolinkomplex sehr deutlich von dieser.

Auf Grund der ermittelten magnetischen und spektralen Eigenschaften kann man bei den Komplexen $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ am ehesten eine Struktur voraussetzen, in der das Kupferion durch zwei Stickstoffatome der NL-Moleküle in der *trans*-Position, sowie durch zwei Sauerstoffatome der Formiatogruppen in der Ebene koordiniert wird:



Wahrscheinlich wird das Koordinationspolyeder des Kupfers durch schwächere Bindungen zu den axial placierten Sauerstoffatomen anderer vorausgegangener Struktureinheiten zu einer tetragonalen Bipyramide ergänzt. Es scheint nicht, daß die axialen Positionen durch Wassermoleküle, die ein stärkeres Ligandenfeld haben [16] als die HCOO-Gruppen, besetzt waren, so daß sie wahrscheinlich im Kristallgitter durch Wasserstoffbrücken an die Sauerstoffatome der Formiatogruppen gebunden werden. Die beobachtete Verschiebung der $d-d$ -Banden in den Spektren der Komplexe in Methanollösungen ist daher — im Hinblick auf die Position dieser Banden in festen Komplexen — offensichtlich dadurch bedingt, daß durch das Auflösen die erwähnten schwächeren Bindungen Cu—O in axialer Richtung zerstört werden und in der Lösung sich quadratisch planare Gebilde

* Die Diffusions-Reflektionsspektren in diesem Bereich wurden nicht untersucht, so daß keine entsprechenden Schultern vermerkt werden konnten.

befinden, wobei die fünfte und sechste Koordinationsstelle des Kupfers von Methanolmolekülen besetzt wird. Man kann folgern, daß diese axialen Bindungen der Methanolmoleküle mit dem Kupferatom stärker sind, als die ergänzenden Bindungen Cu—O im Kristallgitter, so daß die energetischen Unterschiede ${}^2B_{1g} - {}^2A_{1g}$ und ${}^2B_{1g} - {}^2E_g$ durch Auflösung und Solvatation kleiner werden und demzufolge verschiebt sich die Absorption in das Bereich niedrigerer Frequenzen.

Eine analoge Struktur wie wir sie den Komplexen $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zuordnen, wurde durch Röntgenstrukturanalyse für das Tetrahydrat des Kupfer(II)-Salicylats $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Sal — Anion der Salicylsäure) nachgewiesen [17] und wird auch für die Komplexe $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{NL})_2$ (NL — stickstoffhaltiger Ligand von der Pyridin- event. Anilingrouppe) angenommen [18], deren magnetische Momente im Intervall von 1,87—1,91 B. M. sehr nahe den Momenten der untersuchten Komplexe liegen. Wahrscheinlich wird eine Struktur dieser Art auch vom Komplex $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{Py})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ aufgewiesen, einem Komplex, der durch die Größe seines magnetischen Momentes (1,88 B. M.) [7] ganz in die Reihe der untersuchten Komplexe fällt; nur die Anzahl der im Gitter durch Wasserstoffbrücken gebundenen Wassermoleküle ist hier um die Hälfte kleiner.

Der Umstand, daß die Komplexe $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht die Struktur vom Typ des Tetrahydrats des Cupriformiats $\text{Cu}(\text{HCOO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ besitzen, kann wahrscheinlich mit den Koordinationseigenschaften der Stickstoffliganden NL erklärt werden. Diese Liganden zeigen nämlich wegen ihres starken Ligandenfeldes, das wesentlich stärker ist als das des Wassers, sowie wegen ihrer ausgeprägten Fähigkeit dative π -Bindungen zu bilden, offensichtlich keine Tendenz mit dem Kupferatom längere Bindungen in axialer Richtung zu bilden, wie dies für die Wassermoleküle in der Struktur des Tetrahydrats des Kupfer(II)-Formiats der Fall ist; hingegen ist es für sie vorteilhafter sich mit den Formiatgruppen mittels fester Bindungen in einer Ebene an das Kupfer zu koordinieren. Bei dieser Koordination, sowie bei der Bildung der ganzen Kristallstruktur werden an die Liganden NL auch gewisse sterische Anforderungen gestellt, womit ungefähr erklärt werden kann, warum es mit einigen Verbindungen von NL, ansonsten ungefähr gleicher Koordinationseigenschaften, nicht gelungen ist Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{HCOO})_2(\text{NL})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ darzustellen.

Herrn Doz. Ing. Dr. M. Liška, CSc., vom Institut für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava sind wir zu Dank verpflichtet für die Möglichkeit magnetische Messungen an dem von ihm konstruierten Apparat vorzunehmen.

Literatur

1. van Niekerk J. N., Schoening F. R., *Acta Crystallogr.* **6**, 227 (1953).
2. Kato M., Jonassen H. B., Fanning J. C., *Chem. Rev.* **64**, 99 (1964).
3. Martin R. L., Waterman H., *J. Chem. Soc.* **1959**, 1359.
4. Kyriyama R., Ibamoto H., Matsuo K., *Acta Crystallogr.* **7**, 482 (1954).
5. Kishita M., Kubo M., *Naturwissenschaften* **49**, 230 (1962).
6. Kishita M., Inoue M., Kubo M., *Inorg. Chem.* **3**, 237 (1964).
7. Gillard R. D., Harris D. M., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.* **1964**, 2838.
8. Martin R. L., Waterman H., *J. Chem. Soc.* **1959**, 2960.
9. King H. J. S., *J. Chem. Soc.* **1930**, 2307.
10. Figgis B. N., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1958**, 4190.

11. Figgis B. N., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1959**, 331.
12. Selwood P. W., *Magnetochemistry*. Interscience, New York 1956; *Magnetochemija*, S. 89—90, 105. Izdatelstvo inostranoj literatury, Moskau 1958.
13. Figgis B. N., Lewis J., *Progress in Inorganic Chemistry VI.* (Ed. F. A. Cotton.) S. 211—220. Interscience, New York 1964.
14. Gould R. O., Jameson R. F., *J. Chem. Soc.* **1963**, 15.
15. Elliott H., Hathaway B. J., *Inorg. Chem.* **5**, 885 (1966).
16. Vlček A. A., *Struktura a vlastnosti koordinačních sloučenin. (Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen.)* S. 337. Academia, Prag 1966.
17. Hanic F., Michalov J., *Acta Crystallogr.* **13**, 299 (1960).
18. Kohout J., Gažo J., Krätšmár-Šmogrovič J., *Chem. Zvesti* **22**, 831 (1968).

Übersetzt von T. Guttmannová