

# Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit organischen Liganden. XII. Die Absorptionsspektren von Cyanato-Kupfer(II)-Komplexen mit heterozyklischen Stickstoff-Liganden in verschiedenen Lösungsmitteln

M. HVASTIJOVÁ, J. KOHOUT und J. GAŽO

*Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,  
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 6. März 1973

*Herrn Prof. Dr. Dipl.-Ing. Z. Valtr zu seinem 60. Geburtstag gewidmet*

Die Absorptionsspektren von Cyanato-Kupfer(II)-Komplexen des Typs  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$  und  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ , wobei L methylsubstituiertes Pyridin oder einen Liganden der Chinolin- bzw. Isochinolingruppe bezeichnet, wurden in Methanol, Azeton, *N,N*-Dimethylformamid, Dioxan, bzw. in Chloroform gemessen. In allen Spektren finden sich Ligandenfeldbanden, die für deformierte oktaedrische Cu(II)-Gebilde charakteristisch sind. Für  $\text{L} = \beta$ - bzw.  $\gamma$ -Picolin und Isochinolin werden die Komplexe  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$  in Lösungen durch zwei Moleküle des Lösungsmittels in axialen Stellungen ergänzt. Die übrigen Komplexe dieses Typs spalten ein Molekül L ab und werden, ebenso wie die Komplexe  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ , durch drei Moleküle des Lösungsmittels mit Ausnahme von Chloroform solvatisiert. Die Ligandenfeldbanden in den Spektren der Komplexe wurden in den genannten Lösungsmitteln untersucht und ihre charakteristischen Eigenschaften werden diskutiert.

The absorption spectra of cyanato-copper(II) complexes of the type  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$  and  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$  (L is methylsubstituted pyridine or a ligand of the quinoline or the isoquinoline group) were measured in methanol, acetone, *N,N*-dimethylformamide, dioxan, and chloroform, respectively. All the spectra show ligand field bands characteristic of distorted octahedral Cu(II) species. The complexes  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$  with  $\text{L} = \beta$ - or  $\gamma$ -picoline and isoquinoline are completed in solutions by two molecules of the solvent in axial positions. The other complexes of this type split off one molecule L; these complexes as well as  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$  are solvated by three molecules of the solvent (except for chloroform). The ligand field bands in the spectra of the complexes were investigated in the given solvents and their characteristic features are discussed.

In den vorangegangenen Arbeiten [1–4] untersuchten wir die Festkörper-Elektronenspektren einer Reihe von neuen Cyanato-Kupfer(II)-Komplexen von der Zusammensetzung  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$  (Typ 1 : 2) und  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$  (Typ 1 : 1), wobei L methylsubstituiertes Pyridin oder einen Liganden der Chinolin- bzw. Isochinolingruppe bezeichnet.\*

\* Pic — Picolin, Lut — Lutidin, Koll — Kollidin, Chin — Chinolin, Ichin — Isochinolin, Metchin — Methylchinolin, Metichin — Methylisochinolin.

Gleichzeitig hatten wir das Verhalten dieser Komplexe gegenüber verschiedenen organischen Lösungsmitteln qualitativ untersucht [1, 3]; dieses zeigte sich — je nach Komplextyp und dem Charakter des betreffenden Liganden L — verschieden. Wir erachteten es als wünschenswert, die Strukturverhältnisse der Komplexe beider Typen in Lösungen mit organischen Lösungsmitteln näher zu untersuchen, da deren Kenntnis auch für ihre strukturechemische Charakteristik im festen Zustand von Nutzen sein könnte. Daher wurden die Absorptionsspektren der einzelnen Komplexe gelöst in organischen Lösungsmitteln mit verschiedenen physikalisch-chemischen Eigenschaften, insbesondere solchen mit verschiedener Basizität, bzw. Koordinationsfähigkeit, gemessen; die Ergebnisse werden in diesem Beitrag besprochen.

### Experimenteller Teil

Verwendet wurden feste Komplexe des Typs 1 : 2 und 1 : 1, die nach den Methoden in den Arbeiten [1, 3] dargestellt worden sind. Die flüssigen organischen Liganden wurden mit doppelter Destillation im Vakuum, die festen mittels Umkristallisation aus Äthanol gereinigt. Zum Reinigen und Trocknen der verwendeten Lösungsmittel wurden aus der Literatur bekannte Verfahren angewendet [5–7].

Die Absorptionsspektren wurden mit den registrierenden Spektrophotometern SF-8 (sowjetischer Erzeugung) und Specord UV VIS (Zeiss, Jena) gemessen. Die Messungen wurden für alle Lösungen bis zu 1000 nm durchgeführt, bei Methanol von 220 nm, bei Azeton von 350 nm, bei *N,N*-Dimethylformamid und Dioxan von 280 nm und bei den Chloroformlösungen von 250 nm beginnend.

Komplexe des Typs 1 : 2 und 1 : 1 sind in Methanol, Azeton und Dioxan verhältnismäßig wenig löslich, so daß die dargestellten Lösungen praktisch gesättigt waren. In *N,N*-Dimethylformamid ist die Löslichkeit wesentlich besser, während sie für den Großteil der Komplexe vom Typ 1 : 2 und alle Komplexe des Typs 1 : 1 in Chloroform geringfügig ist. Im sichtbaren und nahen Infrarotbereich wurden die einzelnen Lösungen bei folgenden Konzentrationen gemessen: Azetonlösungen bei  $5 \cdot 10^{-4}$  M,  $1 \cdot 10^{-3}$  M oder  $2 \cdot 10^{-3}$  M, Methanol- und *N,N*-Dimethylformamidlösungen bei  $2 \cdot 10^{-3}$  M, Dioxanlösungen bei  $5 \cdot 10^{-4}$  M oder  $1 \cdot 10^{-3}$  M und die Chloroformlösungen bei  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M oder  $1 \cdot 10^{-3}$  M. Die *N,N*-Dimethylformamidlösungen einiger Komplexe wurden auch bei höheren Konzentrationen gemessen (siehe Ergebnisse und Diskussion). Im ultravioletten Bereich wurden die Methanol- und die Chloroformlösungen bei Konzentrationen von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  —  $4 \cdot 10^{-4}$  M gemessen, die *N,N*-Dimethylformamid- und die Dioxanlösungen hatten die gleiche Konzentration wie vorher. Bei Messungen im sichtbaren und nahen Infrarotbereich wurden Küvetten von 1, 2, 3 und 5 cm, im ultravioletten Bereich von 0,2 und 0,5 cm benützt.

Um die zu den eigentlichen Liganden gehörenden Banden zu bestimmen, wurden die ultravioletten Spektren ihrer Methanollösungen gemessen. Im sichtbaren, bzw. nahen Infrarotbereich absorbieren diese Liganden nicht.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Absorptionsspektren der Lösungen von Cyanato-Kupfer(II)-Komplexen des Typs 1 : 2 und 1 : 1 weisen in allen verwendeten Lösungsmitteln Ligandenfeldbanden auf (Tabelle 1), die durch ihre Wellenlänge und Intensität ( $\epsilon$ -Wert), sowie durch ihre Form allgemein zeigen [8–10], daß in diesen Lösungen deformierte oktaedrische Gebilde

Tabelle 1

Lösungsspektren der Komplexe  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$  und  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$   
 Die Werte von  $\lambda_{\text{max}}$  sind in nm, die von  $\epsilon$  in  $\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$  gegeben

Verbindung	Methanol		Azeton		N,N-Dimethylformamid		Dioxan		Chloroform	
	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)	$\lambda_{\text{max}}$ (ε)
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$	312 (1010)	770 (33)	710 (88) ca. 872 Sch	304 (1700)	710 (46) ca. 980 Sch	310 (1570)	706 (52) ca. 974 Sch			
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\beta\text{-Pic})_2$	303 (2090)	750 (42)	710 (98)	304 (2650)	716 (73) ca. 984 Sch	312 (2250)	698 (78)		327 (1000) 688 (115)	
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	306 (1810)	758 (46)	700 (100)	311 (2070)	762 (66)	312 (1625)	700 (47) ca. 934 Sch	ca. 978 Sch	334 (1280) 682 (139)	
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})_2$	308 (1690)	784 (38)	700 (117)	304 (2870)	720 (81)	314 (2755)	698 (63) ca. 934 Sch	ca. 969 Sch		
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lut})_2$	306 (1910)	790 (38)	728 (114) ca. 898 Sch	313 (1620)	810 (50) ca. 978 Sch	310 (2065)	722 (62) ca. 972 Sch		339 <sup>a</sup>	658 <sup>a</sup>
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4,6\text{-Koll})_2$	310 (1400)	784 (27)	706 (83) ca. 880 Sch	302 (2790)	724 (37) ca. 984 Sch	317 (1560)	708 (49) ca. 980 Sch		332 <sup>a</sup>	660 <sup>a</sup>
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})_2$		800 (37)	724 (93) ca. 896 Sch		730 (65) ca. 996 Sch		728 (50)			
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metichin})_2$		776 (29) ca. 976 Sch	722 (90) ca. 900 Sch		802 (55) ca. 972 Sch		684 (62) ca. 932 Sch			
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-Metichin})_2$		782 (41)	720 (98) ca. 880 Sch		726 (74) ca. 992 Sch		724 (52) ca. 978 Sch			
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(i\text{-Chin})_2$		746 (38)	714 (120)		718 (81)		700 (48) ca. 936 Sch	ca. 968 Sch		728 (1000)
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-Metichin})_2$		726 (40)	722 (120) ca. 920 Sch		800 (62) ca. 978 Sch		698 (30) ca. 938 Sch	ca. 978 Sch		
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})$	300 (1900)	742 (39)	700 (108) ca. 898 Sch	310 (1630)	808 (53) ca. 972 Sch	309 (1470)	750 (47) ca. 934 Sch	ca. 968 Sch		
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})$	296 (1600)	742 (31)	702 (146) ca. 884 Sch	304 (2810)	720 (72)	311 (2110)	726 (60) ca. 924 Sch	ca. 964 Sch		
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})$		742 (40)	720 (96) ca. 900 Sch		812 (53) ca. 982 Sch		742 (58)			
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metichin})$		786 <sup>a</sup> ca. 982 Sch	746 <sup>a</sup> ca. 964 Sch		754 <sup>a</sup> b		710 <sup>ac</sup> ca. 914 Sch	ca. 952 Sch		
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-Metichin})$		778 (35)	720 (63) ca. 890 Sch		742 (111)		762 <sup>a</sup> ca. 956 Sch			
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-Metichin})$		772 (38)	710 (117) ca. 898 Sch		798 (59)		748 (34) ca. 934 Sch	ca. 976 Sch		

a) Die Verbindung ist nicht genügend löslich, so daß es nicht möglich war eine Lösung bekannter Konzentration zu darstellen.

b) Das Spektrum zeigt einen breiten Bereich mit höherer Absorption in der Spannweite von 810–990 nm.

c) Das Absorptionsmaximum ist sehr breit und seicht,

Sch — Schulter,

von Cu(II) anwesend sind, die einen höheren oder niedrigeren Grad axialer Verzerrung aufweisen. Diese Banden unterscheiden sich größtenteils in ausgeprägter Weise von den Ligandenfeldbanden der betreffenden Komplexe im festen Zustand [1–4] und zeugen auf diese Weise von bedeutsamen Veränderungen, denen die absorbierenden Objekte beim Übergang vom festen Zustand in Lösungen unterliegen. *Burmeister* u. Mitarb. [11] zeigten, daß bei den Komplexen  $M(\text{NCO})_2\text{L}_2$  (wo  $M = \text{Pd(II)}, \text{Pt(II)}$  und  $L$  verschiedene organische Liganden bezeichnet) in der Lösung die Bindungsweise der Cyanatgruppe von der Art des Lösungsmittels nicht beeinflußt wird, was offensichtlich mit der sehr geringen Fähigkeit dieser Gruppe zusammenhängt, durch das Sauerstoffatom eine Koordination einzugehen [12]. Aus diesem Grunde nehmen wir keine Änderung der Koordination der Cyanatgruppe mit den untersuchten Lösungen in Betracht und setzen ihre Koordination – analog wie bei den festen Komplexen [13] – ausschließlich durch das Stickstoffatom voraus.

Die Komplexe des Typs 1 : 2 bei  $L = \beta$ - bzw.  $\gamma$ -Pic und Ichin bilden mit allen verwendeten Lösungsmitteln blaue Lösungen, deren Farbe der der festen Komplexe ähnlich ist. Wir nehmen an, daß bei diesen Komplexen die *trans*-planaren Gebilde  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ , die die Grundlagen ihrer Struktur im Festkörper bilden [3, 4], in der Lösung im wesentlichen erhalten bleiben, wobei sie in axialen Stellungen durch zwei Moleküle des Lösungsmittels zu pseudooktaedrischen Gebilden ergänzt werden.

Die übrigen Komplexe des Typs 1 : 2, außer für  $L = 2$ -Metchin, die im festen Zustand blau bis violett erscheinen, werden in Methanol, Azeton, Dioxan und *N,N*-Dimethylformamid zu grünen bis grünblauen Lösungen gelöst. Diese Farbänderungen deuten an, daß das Lösen hier mit tieferen chemischen Veränderungen verbunden ist, als bei der vorhergehenden Komplexgruppe. Bei Verwendung derselben Lösungsmittel ist die Farbe der gewonnenen Lösungen praktisch die gleiche, wie die der Komplexe des Typs 1 : 1. Es erscheint daher wahrscheinlich, daß beim Lösen der untersuchten Komplexe des Typs 1 : 2 durch Einwirkung des Lösungsmittels primär ein  $L$ -Molekül abgespalten wird und an die entstandenen Fragmente  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$  drei Moleküle des Lösungsmittels gebunden werden (u. zw. eins in der Ebene und zwei in axialen Stellungen), wodurch tetragonale Bipyramiden entstehen. Die Moleküle  $L$  weisen bei diesen Komplexen immer einen sterischen Effekt auf [3, 14], so daß durch die angenommene Substitution die sterische Wechselwirkung wenigstens teilweise unterbunden wird und gleichzeitig werden die Bedingungen für eine axiale Koordination der Lösungsmittelmoleküle günstiger. Bei den Komplexen mit  $L = 2,6$ -Lut und 2,4,6-Koll wird das  $L$ -Molekül sichtlich schwerer abgespalten, welcher Umstand mit der größeren Stabilität dieser Komplexe im festen Zustand übereinstimmt [3].

Komplexe des Typs 1 : 1 bilden im Festkörper [13, 15] polymere Kettenstrukturen mit brückenbindigen *N*-koordinierten NCO-Gruppen und der Koordinationszahl fünf des Cu(II)-Atoms. Im Lösungsprozeß werden diese Ketten offensichtlich unterbrochen, was wieder zu einer vorübergehenden Bildung der  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ -Fragmente führt; diese werden dann, analog wie vorher, durch drei Lösungsmittelmoleküle ergänzt. Dies würde allerdings bedeuten, daß die charakteristischen Merkmale der Absorptionsspektren der Komplexe 1 : 2 und 1 : 1 mit den gleichen Liganden und in denselben Lösungsmitteln praktisch übereinstimmen müßten, was jedoch tatsächlich nur vereinzelt beobachtet wird. Die gegebenen Umstände können jedoch wesentlich komplizierter vorkommen. So kann z. B. in Lösungen des Komplextyps 1 : 1, je nach den Eigenschaften des Lösungsmittels, ein Teil der polymeren Ketten in verschiedener Länge erhalten bleiben. In Lösungen des Komplextyps 1 : 2 kann wieder eine teilweise Assoziation der Fragmente  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$  auftreten. Es ist auch wahrscheinlich, daß in ihnen außer den er-

wogenen Komplexen  $[\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{LS}_3]$  (S — Lösungsmittel) auch anders solvatisierte Teilchen existieren, wobei das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Komponenten hauptsächlich vom Charakter des Liganden L und vom Lösungsmittel abhängt.

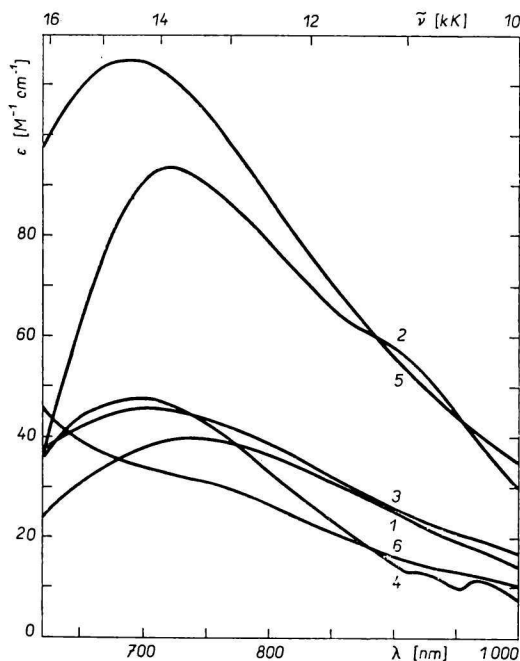


Abb. 1. Die Absorptionsspektren der Komplexe  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})$  in Methanol (1),  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})_2$  in Azeton (2),  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$  in *N,N*-Dimethylformamid (3),  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\gamma\text{-Pic})_2$  in Dioxan (4),  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\beta\text{-Pic})_2$  in Chloroform (5) und  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metchin})_2$  in Methanol (6).

Die beobachteten Banden sind in allen Fällen zu wesentlich größeren Wellenlängen hin verschoben, verglichen mit den Ligandenfeldbanden der entsprechenden festen Komplexe des Typs 1 : 2 [3, 4]. Dies ist im Einklang mit der Koordination zweier Lösungsmittelmoleküle in axialen Stellungen an die ebenen Gebilde von  $\text{Cu}(\text{II})$ , wodurch eine geringere Aufspaltung der Ligandenfeldzustände des  $\text{Cu}(\text{II})$ -Ions bedingt wird [16, 17], als bei seiner stark tetragonalen oder auch planaren Koordination in der Kristallstruktur der Fall wäre. Das Ausmaß dieser Aufspaltung hängt natürlich von den Bindungseigenschaften und von den Entfernungen aller beteiligten Liganden ab, so daß eine nähere Erklärung der erwähnten Verschiebungen sehr schwierig erscheint. Wir können nur einige Erkenntnisse, die aus dem allgemeinen Charakter der gewonnenen Spektren folgen (Abb. 1) darlegen, bzw. versuchen, die mit verschiedenen Lösungsmitteln gewonnenen Spektren zu vergleichen.

Die Spektren der Methanollösungen werden im Ligandenfeldbereich — bis auf zwei Ausnahmen — durch eine einzige Bande gebildet, die verhältnismäßig breit und asymmetrisch in Richtung der längeren Wellenlängen erscheint. Diese Bande deckt offensicht-

lich alle  $d \leftarrow d$ -Übergänge des Cu(II)-Ions im Ligandenfeld [18], wie dies bei Spektren von Cu(II)-Komplexen ziemlich häufig vorkommt.

In den Spektren der Azeton- und *N,N*-Dimethylformamidlösungen erscheinen neben den Ligandenfeldbanden im Gebiet der langen Wellenlängen meistens auch Schultern. Ihre Lagen ändern sich bei denselben Lösungsmitteln verhältnismäßig wenig (vorwiegend in der Spannweite von etwa 30 nm), während sie sich beim Übergang von Azeton zu *N,N*-Dimethylformamid beträchtlich (um etwa 100 nm) zu den längeren Wellenlängen hin verschieben. Dies deutet an, daß diese Schultern mit der axialen Verzerrung der Cu(II)-Gebilde in der Lösung zusammenhängen, deren Ausmaß von der Koordinationsfähigkeit des Lösungsmittels abhängt, die den Unterschied zwischen den Zuständen  $d_{x^2-y^2}$  und  $d_{z^2}$  des Cu(II)-Ions beeinflußt. Daher können die Schultern sehr wahrscheinlich dem Übergang  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$  zugeordnet werden. In *N,N*-Dimethylformamid, als dem stärker koordinierenden Lösungsmittel, kann eine merklich geringere axiale Verzerrung der Cu(II)-Komplexe erwartet werden, als in Azeton, welcher Umstand durch die gegenseitige Lage der Schultern bestätigt wird.

Im Fall einiger *N,N*-Dimethylformamidlösungen wurde mit steigender Konzentration des gelösten Komplexes eine bathochrome Verschiebung des Maximums der Hauptbande festgestellt. Bei Komplexen mit L = 2,4-Lut wurde z. B. bei Konzentrationsänderungen von  $2 \cdot 10^{-3}$  M auf  $4 \cdot 10^{-3}$  M (Typ 1 : 1), bzw. auf  $8 \cdot 10^{-3}$  M (Typ 1 : 2) diese Verschiebung vom gleichen Wert 720 nm auf 750 nm (Typ 1 : 1), bzw. auf 790 nm (Typ 1 : 2) beobachtet. Diese Verschiebungen können durch eine von einem stark basischen Lösungsmittel bewirkte tiefere Solvolyse bedingt sein, deren Grad von der Konzentration des Komplexes in der Lösung abhängt, oder auch durch eine geringe Änderung der Molekularsymmetrie der anwesenden Teilchen.

Die Spektren der Dioxanlösungen enthalten größtenteils außer der Hauptbande auch eine, oder häufiger zwei Schultern bei sehr nahen Wellenlängen, u. zw. in der Spannweite von etwa 35 nm. Dies ist eine bemerkenswerte und sehr seltene Erscheinung, deren Erklärung noch nicht eindeutig gegeben ist. Am annehmbarsten erscheint die Möglichkeit, daß beide Schultern mit den  $d \leftarrow d$ -Übergängen des Cu(II)-Ions im Zusammenhang stehen. In diesem Fall wäre die Existenz deformierter tetraedrischer Gebilde von Cu(II) möglich [19, 20], ihr widersprechen jedoch die niedrigen  $\epsilon$ -Werte der Hauptbanden. Wenn wir, analog zu den vorherbesprochenen Fällen, das Vorhandensein deformierter oktaedrischer Komplexe annehmen, müssen wir zugeben, daß im Cu(II)-Ion die Zustände  $d_{z^2}$  und  $d_{xy}$  sehr nahe beieinander liegen. Diese Situation kann bei solchen axialen Verzerrungen auftreten [21], die der Nähe des Überschneidungspunktes beider Zustände entsprechen. Die verhältnismäßig „saubere“ Trennung der  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{z^2}$ - und  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ -Übergänge, zu denen die Schultern gehören würden, ist jedoch hierbei ziemlich überraschend.

In Chloroform werden nur die Komplexe des Typs 1 : 2 gelöst, von denen wir annehmen, daß sie kein L-Molekül abspalten. Sehr schwach löslich sind in diesem Lösungsmittel noch die Komplexe Cu(NCO)<sub>2</sub>(2,6-Lut)<sub>2</sub> und Cu(NCO)<sub>2</sub>(2,4,6-Koll)<sub>2</sub>. Die Spektren der Chloroformlösungen dieser Komplexe enthalten immer eine einzige Ligandenfeldbande mit einem langen Ausläufer in den Langwellenbereich, die im Hinblick auf analoge Banden in den Spektren der gleichen Komplexe in anderen Lösungsmitteln zumeist zu den kürzeren Wellenlängen hin verschoben erscheint. Dies kann in Übereinstimmung mit der Bandenform sehr wahrscheinlich einer starken axialen Verzerrung der Cu(II)-Gebilde zugeschrieben werden, die in axialen Stellungen Chloroformmoleküle mit geringer Koordinationsfähigkeit enthalten [9].

Durch die Wirkung des Chloroforms auf die anderen Komplexe des Typs 1 : 2 tritt

nach Abbau der  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ -Moleküle offensichtlich eine Polymerisation der Übergangsfragmente  $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$  auf, die wahrscheinlich energetisch vorteilhafter ist, als die Ergänzung dieser Fragmente durch die schwach koordinationsfähigen Chloroformmoleküle. Dies erklärt, warum diese Komplexe unter Wirkung von Chloroform auf die Komplexe des Typs 1 : 1 übergehen, die darin nur geringfügig löslich sind.

Die Lösungsspektren der Komplexe  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metchin})_2$  und  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metchin})$  zeigen im Ligandenfeldbereich statt einer Absorptionsbande nur ein breites Plateau. Diese Form des  $d \leftarrow d$ -Spektrums, die auch bei einigen anderen  $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexen vorkommt [22], kann durch eine gewisse Absorption auf dem Ausläufer einer sehr intensiven, in den sichtbaren Bereich reichenden UV-Bande erklärt werden. In Übereinstimmung damit, erscheint im Festkörper-Elektronenspektrum des Komplexes  $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metchin})_2$  eine ziemlich ausgeprägte Absorptionsbande mit dem Maximum bei etwa 500 nm, die wahrscheinlich als Ladungsübertragungsbande angesehen werden kann.

Im ultravioletten Bereich des Spektrums der Komplexe mit Liganden des Typs methylsubstituierter Pyridine, erscheinen in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Azeton, neben den Banden, die den Übergängen auf den Liganden L entsprechen, auch vergleichsweise weniger intensive Banden (Tabelle 1). Es wird nicht ausgeschlossen, daß diese Banden zum Übergang  $\pi^* \leftarrow n$  auf der NCO-Gruppe gehören, obwohl sie ziemlich hohe  $\epsilon$ -Werte aufweisen. Bei den Komplexen mit Liganden aus der Chinolin- bzw. Isochinolingruppe ist der UV-Bereich der Spektren völlig mit Banden der Übergänge auf den organischen Liganden bedeckt.

*Wir danken Frau O. Lakatošová und Frau M. Belovičová für die experimentelle Hilfe bei den Messungen der Absorptionsspektren.*

### Literatur

1. Kohout, J. und Quastlerová, M., *Chem. Zvesti* **22**, 776 (1968).
2. Kohout, J., Quastlerová, M. und Kohútová, M., *Z. Naturforsch.* **24b**, 134 (1969).
3. Kohout, J., Quastlerová-Hvastijová, M., Kohútová, M. und Gažo, J., *Monatsh. Chem.* **102**, 350 (1971).
4. Kohout, J., Quastlerová-Hvastijová, M. und Gažo, J., *Monatsh. Chem.* **104**, 779 (1973).
5. Herout, V., Keil, B., Protiva, M., Hudlický, M., Ernest, I. und Gut, J., *Laboratorní technika organické chemie*. (Laboratoriumstechnik in der organischen Chemie.) S. 646, 650. Nakladatelství ČSAV. (Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften.) Prag 1954.
6. Weissberger, A., Proskauer, E. S., Ridick, J. A. und Toops, E. E., *Organic Solvents. Technique of Organic Chemistry*, VII, S. 379. New York 1965.
7. Vaughn, J. W. (Editor Lagowsky, J. J.), *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, S. 191. Academic Press, New York 1967.
8. Jørgensen, Ch. K., *Acta Chem. Scand.* **9**, 1362 (1955).
9. Belford, R. L., Calvin, M. und Belford, G., *J. Chem. Phys.* **26**, 1165 (1957).
10. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, S. 356. Elsevier, Amsterdam 1968.
11. Burmeister, J. L., Hassel, R. L. und Phelan, R. J., *Inorg. Chem.* **10**, 2032 (1971).
12. Nelson, S. M., *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 372.
13. Kohout, J., Quastlerová-Hvastijová, M. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **36**, 4026 (1971).

14. Kohout, J., Quastlerová-Hvastijová, M. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, im Druck.
15. Valach, F., Dunaj-Jurčo, M., Garaj, J. und Hvastijová, M., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **39**, 380 (1974).
16. Quastlerová-Hvastijová, M., Kohout, J. und Gažo, J., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 341 (1973).
17. Kohout, J., Gažo, J., Krätzmár-Šmogrovič, J. und Sokolík, J., *Chem. Zvesti* **23**, 488 (1969).
18. Hathaway, B. J. und Billing, D. E., *Coord. Chem. Rev.* **5**, 143 (1970).
19. Karipides, A. H. und Piper, T. S., *Inorg. Chem.* **1**, 970 (1962).
20. Bullock, J. I. und Jones, S. L., *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 2351.
21. Fereday, R. J., *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3035.
22. Waters, J. M. und Waters, T. N., *J. Chem. Soc.* **1964**, 2489.
23. Norbury, A. H. und Sinha, A. I. P., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1598.

Übersetzt von T. Guttmannová