

Cyanato-kupfer(II)-Komplexe in Methanol. II. Spektrophotometrisches Studium der Systeme $\text{Cu(II)}-\text{NCO}^--\text{CH}_3\text{OH}$

M. HVASTIJOVÁ, J. KOHOUT, M. SERÁTOR und J. GAŽO

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

Eingegangen am 30 April 1974

Isomolare Serien und monovariante Systeme von $\text{Cu(II)}-\text{NCO}^--\text{CH}_3\text{OH}$ wurden spektrophotometrisch untersucht. Die gefundenen Absorptionsbanden werden in der Arbeit interpretiert und auf ihrer Grundlage werden Erwägungen über die Zusammensetzung der anwesenden Cu(II) -Komplexe angestellt. Zeitliche Veränderungen der $d \leftarrow d$ -Banden bei Systemen mit unterschiedlichem Verhältnis von $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu(II)}]$ werden verfolgt und die möglichen Vorgänge, die sie verursacht haben könnten sowie die Existenz isosbestischer Punkte bei diesen Veränderungen werden besprochen.

The found absorption bands were interpreted and conclusions on composition of the respective Cu(II) complexes were drawn. In the systems with various ratio of $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu(II)}]$ changes of the $d \leftarrow d$ bands occurring in the course of time were followed and their possible causes as well as the existence of the isosbestic points in the course of these changes were discussed.

In einer früheren Arbeit [1] wurden bereits die Zusammensetzungen der sich in den Systemen $\text{Cu(II)}-\text{NCO}^--\text{CH}_3\text{OH}$ bildenden Cyanato-kupfer(II)-Komplexe sowie die zeitlichen Veränderungen, die bei diesen Systemen vorkommen, spektrophotometrisch untersucht. Die Messungen wurden jedoch nur im schmalen Spektralbereich von 230–400 nm durchgeführt [1]. Wie bekannt [2], weisen Kupfer(II)-Komplexe im sichtbaren, bzw. nahen infraroten Bereich Banden auf, die durch $d \leftarrow d$ -Übergänge auf dem zentralen Atom Cu(II) bedingt sind, also direkt mit der Struktur der betreffenden Komplexe zusammenhängen. Dies veranlaßte uns unser spektrophotometrisches Studium dieser Systeme auf den Bereich der größeren Wellenlängen (bis zu 1000 nm) auszubreiten; die erhaltenen Ergebnisse werden in der vorliegenden Arbeit besprochen.

Experimenteller Teil

Das wasserfreie Kupfer(II)-chlorid wurde mittels Wärmedehydratation von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ p. a. in Chlorwasserstoffatmosphäre dargestellt [3]. Die übrigen Chemikalien sind in Arbeit [1] beschrieben. Die Absorptionsspektren der Lösungen wurden mit einem Registrier-Spektralphotometer SF 8 (Leningrader optisch-mechanische Genossenschaft) und CF 4 (Optica, Milano) vermessen.

Ergebnisse

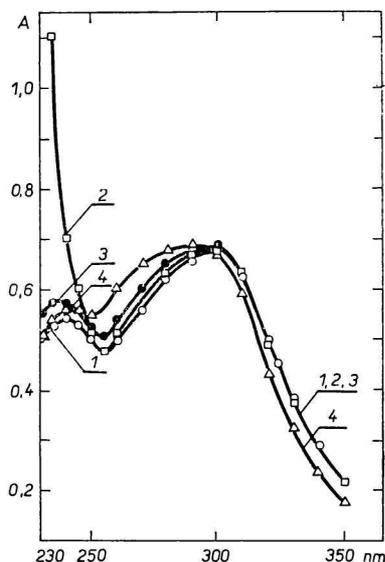
Gemessen wurden die isomolaren Serien $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{\text{I}}\text{NCO} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{\text{I}}\text{NCO} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{\text{I}}\text{NCO} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CuCl}_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{NCO} - \text{CH}_3\text{OH}$, $\text{CuBr}_2 - \text{M}^{\text{I}}\text{NCO} - \text{CH}_3\text{OH}$ und die monovarianten Systeme $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{\text{I}}\text{NCO} - \text{CH}_3\text{OH}$ und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{\text{I}}\text{NCO} - \text{CH}_3\text{OH}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Na}^{\text{I}}$ oder K^{I}). Die Meßbedingungen waren die gleichen wie bei Arbeit [1]. Die Absorptionsspektren der Systeme wurden im Bereich von 230–1000 nm untersucht.

Die durch die Reaktion von Kupfer(II)-perchlorat mit Natriumcyanat entstandenen Lösungen weisen im ultravioletten Bereich intensive Banden auf (Abb. 1) mit Maxima bei 300 nm ($\epsilon \approx 640^*$) und weniger intensive, deren Maxima bei 240 nm ($\epsilon \approx 480$) liegen.

Abb. 1. Abhängigkeit der Absorption des Komplexes $[\text{NCO}^-]:[\text{Cu}(\text{II})] = 1,5$ von dem verwendeten Kupfer(II)-Salz.

1. Das System $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$; 2. das System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{KNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$; 3. das System $\text{CuCl}_2 - \text{KNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$; 4. das System $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{KNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$.

Gemessen in einer 1 cm-Küvette; Konzentration des Cu(II)-Salzes in den verwendeten Lösungen $c = 1,0 \cdot 10^{-3}$ M.



Wird Kupfer(II)-nitrat als Ausgangssalz verwendet, wird die weniger intensive Bande bei 240 nm nicht beobachtet, doch die Bande bei 300 nm zeigt den gleichen Absorbanzwert wie bei der Verwendung von Perchlorat. Bei der Benützung von Kupfer(II)-sulfat zeigt sich eine bestimmte, wenn auch nicht große Verschiebung des Maximums der intensiveren Bande in Richtung der kürzeren Wellenlängen, wobei sie sich in der gleichen Richtung ausbreitet. Mit Cu(II)-chlorid oder -bromid als Ausgangssalz, ist die Absorptionskurve praktisch mit der bei Perchloratanwendung identisch (das Maximum bei 300 nm ist gleich). Treten die NCO^- -Ionen in großen Überschüssen auf ($[\text{NCO}^-]:[\text{Cu}(\text{II})] = 30$ bis 90), wird eine neue Absorption bei 360 nm beobachtet: zuerst als Schulter, die bei wachsendem Überschuß der NCO^- -Ionen und mit der Zeit in eine ausgeprägte Bande übergeht.

Im Langwellenbereich weisen die untersuchten Lösungen wesentlich weniger intensive, asymmetrische Banden auf, deren breite Maxima über 700 nm ($\epsilon \approx 4$) liegen. Mit der Methode der isomolaren Serien und unter Benützung der Strahlung von $\lambda = 810$ nm fanden wir die Bestätigung, daß sich ein Komplex mit dem Molarverhältnis $[\text{NCO}^-]:$

* Die Werte ϵ werden in $\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ angegeben.

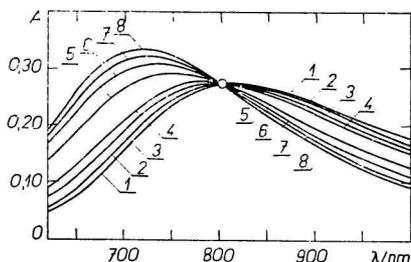


Abb. 2. Änderungen der Absorption mit der Zeit im System $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$ mit dem Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu}(\text{II})] = 1,5$.

Die Zeit zwischen Zusammengießen und Messen in Minuten: 1. 3; 2. 10; 3. 20; 4. 30; 5. 60; 6. 80; 7. 100; 8. 120.

Küvette 3 cm, Konzentration des $\text{Cu}(\text{II})$ -Salzes in den verwendeten Lösungen $c = 2,5 \cdot 10^{-2}$ M.

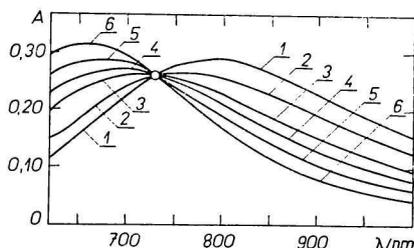


Abb. 3. Änderungen der Absorbanz mit der Zeit im System $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{NaNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$ mit dem Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu}(\text{II})] = 9$.

Die Zeit zwischen Zusammengießen und Messen in Minuten: 1. 7; 2. 15; 3. 25; 4. 35; 5. 45; 6. 65.

Küvette 3 cm, Konzentration des $\text{Cu}(\text{II})$ -Salzes in den verwendeten Lösungen $c = 2,5 \cdot 10^{-2}$ M.

$[\text{Cu}(\text{II})] = 1,5$ bildet, wie wir ihn früher [1] durch Messungen im ultravioletten Bereich ermittelt hatten. Mit steigendem Verhältnis von $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu}(\text{II})]$ zeigt sich auch ein mäßiges Steigen des Absorbanzwertes und die Maxima der Absorptionsbanden werden zu den kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Diese Verschiebung ist um so ausgeprägter, je höher das Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu}(\text{II})]$ ist und je länger die Zeit, die seit dem Zusammengießen der Lösungen verstrich. Wenn das Verhältnis gleich 9 ist, verschiebt sich das Absorptionsmaximum nach ungefähr 60 Minuten vom ursprünglichen Wert 740 nm auf 660 nm. Außerdem wächst die Asymmetrie der Absorptionsbanden mit fortschreitender Zeit sichtbar in Richtung der längeren Wellenlängen, in der ihre Umhüllungskurve verzogen wird. All diese Veränderungen sind von dem Anion des verwendeten $\text{Cu}(\text{II})$ -Salzes unabhängig. (Wir arbeiteten mit Perchlorat, Nitrat, Chlorid und Bromid.)

Die Absorptionskurven der Lösungen mit konstanter Zusammensetzung, gemessen in verschiedenen Zeitintervallen, schneiden sich im isobestischen Punkt über. Diese Erscheinung beobachteten wir in Systemen, in denen das Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu}(\text{II})] = 1; 1,5; 3; 9$ (Tabelle 1). Zwei dieser Fälle sind auf den Abb. 2 und 3 ersichtlich.

Einige Zeit (2 bis 4 Stunden) nach dem Zusammengießen werden die Lösungen trüb, wobei die Trübung der Lösungen, in denen das Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu}(\text{II})]$ höher ist und bei denen Chlorid oder Bromid verwendet wurde, schneller fortschreitet.

Diskussion

Norbury und Sinha [4], ermittelten, daß bei 254 nm im Cyanation der Übergang $\pi^* \leftarrow n$ stattfindet, dessen Energie zufolge der Koordination sinkt, wodurch die betreffende Bande einer roten Verschiebung unterliegt. Wir nehmen an, daß die Banden mit den Maxima bei 300 nm diesem Übergang entsprechen, so daß in den Systemen koordinierte NCO^- -Gruppen vorhanden sind. Die gleichen Banden beobachteten wir auch bei den Systemen $\text{Fe}(\text{II}) - \text{NCO}^- - \text{CH}_3\text{OH}$, bzw. $\text{Fe}(\text{III}) -$

Tabelle 1

Zeitliche Änderungen der Absorption bei Systemen mit unterschiedlichem Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu(II)}]$; Temperatur 20°C

Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu(II)}]$	Zeit seit Zusammengießen [Min]	λ_{max} [nm]	ϵ [mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Isosbestischer Punkt [nm]
1	2	820	3,0	815
	13	790	3,1	
	60	760	3,3	
1,5	2	810	3,6	800
	13	780	3,6	
	60	740	3,9	
3	2	790	4,0	770
	13	770	3,9	
	60	700	4,5	
9	2	740	4,2	730
	13	700	4,3	
	60	660	5,0	
0 ^a	—	840	1,0	—

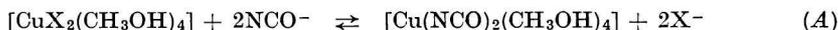
a) Lösung reines $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ ($c = 2,5 \cdot 10^{-3}$ M).

— NCO^- — CH_3OH [5], welcher Umstand diese Annahme unterstützt. Hingegen können die Banden mit den Maxima bei 240 nm, wie sie bei allen Systemen außer $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NaNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$ gefunden wurden, sehr wohl zu demselben Übergang in freien NCO^- -Ionen gehören, die mithin ebenfalls in allen Systemen present sind. Im System $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{NaNCO} - \text{CH}_3\text{OH}$ ist die 240 nm-Bande offensichtlich durch den steil ansteigenden Zweig überdeckt, der zur viel intensiveren Bande des Ions NO_3^- mit ihrem Maximum bei 194 nm gehört [6]. Im System $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 - \text{KNCO} - \text{H}_2\text{O}$ mit dem Verhältnis $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu(II)}] = 1,5$, das wir für Vergleichszwecke vermessen haben, findet sich im ultravioletten Bereich eine einzige Bande mit dem Maximum bei 280 nm ($\epsilon \approx 340$). Diese entspricht wahrscheinlich den 300 nm-Banden der Methanolsysteme, wobei ein mehr ionischer Charakter der Bindungen $\text{Cu} - \text{NCO}$ vorausgesetzt wird; die 240 nm-Bande der freien NCO^- -Ionen wird jedoch nicht beobachtet. Vergleichende Messungen von Systemen mit weniger polaren Lösungsmitteln als Methanol konnten wegen der ungenügenden Löslichkeit von KNCO oder NaNCO in diesen Solvenzien nicht durchgeführt werden.

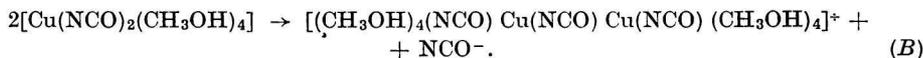
Die neue Bande, die in den untersuchten Systemen bei großem NCO^- -Ionenüberschuß bei 360 nm in Erscheinung tritt, kann durch die Ladungsübertragung $\text{OCN}^- \rightarrow \text{Cu(II)}^*$ bewirkt worden sein [7] die schließlich auch einen Oxidations-Reduktions-Prozeß einleiten könnte.

* Die Rezension weist auch auf die Möglichkeit der Beeinflussung des Spektrums durch Bildung von Ionenpaaren; dies scheint jedoch mit Rücksicht auf die niedrige Konzentration der Lösungen weniger wahrscheinlich.

Die beobachteten wenig intensiven Banden im Langwellenbereich des Spektrums mit gut entwickelten Maxima über 700 nm können eindeutig den Elektronenübergängen $d \leftarrow d$ des Cu(II)-Atoms zugeordnet werden. Die Form der Absorptionsbanden, die Wellenlängen sowie die ϵ -Werte ihrer Maxima (Tabelle 1) zeigen, daß sich in den Lösungen pseudooktaedrische Cu(II)-Gebilde befinden [1, 8, 9]. Ursprünglich sind es wahrscheinlich Cu(II)-Komplexe mit Anionenliganden (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , Br^-), ergänzt durch Methanolmoleküle. Wir nehmen an, daß die Cyanatanionen, die in die Lösung gebracht werden, die Anionenliganden aus der inneren Koordinationssphäre des Cu(II)-Komplexes verdrängen und an ihre Stelle treten. Da die NCO-Gruppe durch ein Stickstoffatom koordiniert wird [10] und sichtlich ein stärkeres Ligandenfeld besitzt als die ursprünglichen Anionenliganden [11], bewirkt sie die beobachtete Verschiebung der Absorptionsmaxima zu den kürzeren Wellenlängen hin (Tabelle 1). Wenn die Cyanatanionen in der Koordinationssphäre die Methanolmoleküle ersetzen, müßte eine Verschiebung der Absorptionsmaxima in umgekehrter Richtung stattfinden, wie dies aus der gegenseitigen Stellung beider Liganden in der spektrochemischen Reihe folgt. Die Tatsache, daß die spektralen Veränderungen der Lösungen der Cu(II)-Salze nach der Cyanatzugabe im wesentlichen gleich sind, ohne Rücksicht auf das anwesende Anion X^- , weist auf die Bildung gleich koordinierter Cu(II)-Gebilde, in denen diese Anionen nicht als Liganden auftreten. Wir nehmen an, daß das Cyanat in jeder der Lösungen die gleiche Substitutionsreaktion bewirkt, wahrscheinlich der Art



bei der das Gleichgewicht eingestellt wird, das sich bei steigender Konzentration der NCO^- -Ionen nach rechts verschiebt. Dadurch wird die wachsende Kurzwellen-Verschiebung der Absorptionsmaxima mit der Menge des in die Lösung zugefügten Cyanats verständlich. Auf das Vorhandensein koordinierter wie auch freier NCO^- -Ionen im Sinne des Gleichgewichtes (A) weisen auch die ultravioletten Spektren der einzelnen Systeme hin (siehe oben). Da die Komplexe mit den Liganden X^- schwach sind und ein Abnehmen der freien Anionen X^- in der Lösung das Gleichgewicht (A) nach rechts verschieben würde, ist eine analytische Bestimmung der verdrängten Anionen X^- praktisch nicht möglich. Die Bildung des Komplexes $[\text{NCO}^-] : [\text{Cu}(\text{II})] = 1,5$ kann jetzt so erklärt werden, daß die Gebilde $[\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{CH}_3\text{OH})_4]$ der Dimerisation unterliegen, wobei die Cyanatgruppe als Brücke dient:



Da die Cyanatgruppen schwächere Liganden sind als die Methanolmoleküle, werden sie mit dem Cu(II)-Atom sichtlich in axialen Stellungen gebunden, wo man also auch die Bildung einer NCO-Brücke erwarten kann. In solchem Falle ist die Dimerisation sehr wahrscheinlich mit einem Steigern der axialen Verzerrung der Umgebung der Cu(II)-Atome verbunden, das die energetische Aufspaltung ihrer Ligandenfeldzustände vergrößert [2, 8], und könnte so die Veränderungen der Absorptionskurven bewirken, die mit der Zeit beobachtet wurden. Wie *Schläfer* und *Kling* [12, 13] zeigten, können bei Verkoppelung analoger Systeme wie (A) und (B) isobestische Punkte in Erscheinung treten, falls die genaue Relation zwischen der Gleichgewichtskonstante des Systems (A) und den molaren Absorptionskoeffizienten aller beteiligten Komponenten erfüllt ist.

Die beobachtete Zersetzung der Komplexe nach einer längeren Zeit, besonders bei einem größeren NCO^- -Ionenüberschuß, deutet darauf hin, daß in den Systemen tiefere Veränderungen stattfinden, die, wie wir schon erwähnten, mit einem Oxidations-Reduktions-Prozeß zusammenhängen können. Bei Anwesenheit von Cl^- - oder Br^- -Ionen werden diese Veränderungen beschleunigt, was sichtlich durch eine Wechselwirkung der anwesenden Komplexe mit diesen Ionen bewirkt wird. Dabei kann ihr Eintritt in die innere Koordinationssphäre der Komplexe nicht ausgeschlossen werden, wodurch ein gegenseitiger Ligandeneinfluß ermöglicht würde, der die Oxidations-Reduktions-Instabilität unterstützen könnte [14]. Einen analogen Einfluß beobachteten wir [5] mit Cl^- -Ionen auf den Oxidations-Reduktions-Prozeß bei Eisencyanato-komplexen in Methanol.

Literatur

1. Quastlerová, M. und Valtr, Z., *Chem. Zvesti* **21**, 894 (1967).
2. Lever, A. B. P., *Inorganic Electronic Spectroscopy*, S. 356. Elsevier, Amsterdam 1968.
3. Brauer, G., *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, S. 753. F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.
4. Norbury, A. H. und Sinha, A. J. P., *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1598.
5. Quastlerová-Hvastijová, M., Kohout, J. und Gažo, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.* **37**, 2891 (1972).
6. Drago, R. S., *Fizičeskije metody v neorganičeskoj chimii*. (Physical Methods in Inorganic Chemistry.) S. 173. Izd. Mir, Moskau 1967.
7. Orgel, L. E., *Vvedenije v chimiju perechodnych metallov*. (Introduction to Transition Metal Chemistry.) S. 113—117. Izd. Mir, Moskau 1964.
8. Belford, R. L., Calvin, M. und Belford, G., *J. Chem. Phys.* **26**, 1165 (1957).
9. König, E. und Schläfer, H. L., *Z. Phys. Chem.* (Frankfurt/Main) **26**, 371 (1960).
10. Nelson, S. M., *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 372.
11. Cotton, F. A. und Goodgame, M., *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 1777 (1961).
12. Schläfer, H. L. und Kling, O., *Angew. Chem.* **68**, 667 (1956).
13. Kling, O. und Schläfer, H. L., *Z. Elektrochem.* **65**, 142 (1961).
14. Gažo, J., *Chem. Zvesti* **19**, 826 (1965).

Übersetzt von T. Guttmanová