Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit organischen Liganden. XII. Reaktionen des Bis(salicylato)diaquokupfer(II)-Komplexes mit 1,2-Propandiamin und 1,3-Propandiamin

[a]J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, [a]M. MELNÍK, [b]V. ŠPRINGER und [c]Z. SKOKANOVÁ

[a]*Institut für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

[b]*Institut für analytische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

[c]*Institut für Physik der Maschinenbau-Fakultät an der Technischen Hochschule, Košice*

Eingegangen am 11. Juni 1971

Durch Reaktionen des Bis(salicylato)diaquokupfer(II)-Komplexes mit 1,2-Propandiamin und 1,3-Propandiamin wurden Verbindungen des Typs $Cu(sal)_2(alkandiamin)_2$ und $Cu(sal)_2(alkandiamin)$ hergestellt. Auf der Grundlage der magnetischen Eigenschaften und der Absorptionsspektren im festen Aggregatzustand und in Lösungen wird über die Struktur der hergestellten Verbindungen, einschl. der Äthylendiaminkupfer(II)-Komplexe der angeführten Typen, die in der Arbeit [1] beschrieben sind, diskutiert.

The reactions of diaquabis(salicylato)copper(II) with 1,2-propanediamine and 1,3-propanediamine were used for the preparation of the compounds of the type $Cu(sal)_2(alkanediamine)_2$ and $Cu\ (sal)_2(alkanediamine)$. The structure of the compounds thus prepared including ethylenediamine copper(II) complexes of the above type described in paper [1] is discussed on the basis of the study of magnetic properties and absorption spectra in solid state and in solutions.

Das Studium der Bildung der Äthylendiaminkupfer(II)-Komplexe in Gegenwart von Salicylationen führte zur Identifizierung von Verbindungen der Zusammensetzung $Cu(en)_2(sal)_2$, resp. dessen Monohydrats, und $Cu(sal)_2(en)$ [1] (sal = Salicylation; en = Äthylendiamin). Bei der angenommenen verzerrt oktaedrischen Koordination besteht die Möglichkeit, bei diesen Komplexen einen unterschiedlichen Aufbau der Innensphäre bereits in planar situierten Lagen um die Cu^{2+}-ionen (die durch die chemische Koordinationszahl 4 definiert sind) erwarten zu können. Während bei der Verbindung $Cu(en)_2(sal)_2$ die Atome des Stickstoffs aus dem en-Molekül die in Betracht gezogenen Lagen des Koordinationspolyeders zu besetzen vermögen, analog wie dies bei den Komplexen $Cu(en)_2(SCN)_2$ [2] und $Cu(en)_2(NO_3)_2$ [3] festgestellt wurde, ist im Falle der Verbindung $Cu(sal)_2(en)$ auch die Bindung der Salicylationen an diesen Stellen evident. Im letzteren der angeführten Fälle bedeuted dies eine heterogene innere Koordinationssphäre eines analogen Typs, wie eine solche beim Dichloro-äthylendiaminkupfer(II)-Komplex [4] festgestellt wurde, mit der Abänderung der gebundenen Chloridionen durch Salicylationen als durch monofunktionelle Anionenliganden.

In der vorliegenden Arbeit wird über das Studium der Bildung der 1,2-Propandiaminkupfer(II)- und 1,3-Propandiaminkupfer(II)-Komplexe in Gegenwart von Salicylationen referiert. Die Festigkeit der Bindung des 1,2-Propandiamins (1,2-pn) und des 1,3-Propandiamins (1,3-pn), verglichen mit Hilfe der Stabilitätskonstanten, ist in den Kupfer(II)-Komplexen unterschiedlich (log K_1K_2 = 19,66 [5], resp. log K_1K_2 = 16,62 [6]). Die Zielsetzung dieser Arbeit war es, zu untersuchen, ob der angeführte Umstand auf die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Verbindungen, die durch Reaktionen des Bis(salicylato)diaquokupfer(II)-Komplexes mit 1,2-pn, resp. mit 1,3-pn entstehen, einen Einfluß ausübt, in Korrelation mit den Erkenntnissen über die entsprechenden Äthylendiaminkupfer(II)-Komplexe [1]. Diese Reaktionen wurden durch eine präparative Methode untersucht. Über die Struktur der isolierten Komplexe, einschl. der Äthylendiaminkupfer(II)-Komplexe aus der Arbeit [1], wird auf der Grundlage des Studiums deren magnetischen Eigenschaften und Absorptionsspektren im festen Aggregatzustand diskutiert. Die 1,2-Propandiaminkupfer(II)- und 1,3-Propandiaminkupfer(II)-Komplexe, gebildet in Gegenwart von Salicylationen, wurden auch in Lösungen studiert, u. zw. spektrophotometrisch.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Geräte

Das 1,2-Propandiamin (rein, Koch-Light Ltd.) und das 1,3-Propandiamin (prakt. Fluka A. G.) wurden durch eine zweifache Destillation gereinigt. Die Konzentration der Alkandiamine in den gereinigten Präparaten wurde acidimetrisch ermittelt. Das Dihydrat des Bis(salicylato)diaquokupfer(II)-Komplexes wurde gemäß [7], das $Cu(sal)_2 \cdot (en)$ sowie das $Cu(en)_2(sal)_2 \cdot H_2O$ nach [1] zubereitet; die übrigen Chemikalien waren tschechoslowakische Erzeugnisse, analytisch rein oder reinst.

Präparatives Studium der Reaktionen des Dihydrats des Bis(salicylato)-diaquokupfer(II)-Komplexes mit 1,2-Propandiamin und 1,3-Propandiamin

Die reagierenden Systeme wurden in Äthanol (96%) hergestellt, mit einem Molverhältnis der Ausgangsstoffe 1 : 2,5 (zugunsten des Alkandiamins), resp. 1 1. Durch ein mäßiges Erwärmen der reagierenden Systeme wurden homogene Lösungen erhalten, aus denen nach dem Abkühlen auf *ca.* 0°C die Endprodukte spontan auskristallisierten. Die isolierten Verbindungen wurden frei bei Laboratoriumstemperatur getrocknet.

Die aus den Systemen mit 1,2-pn isolierten Komplexe stellten Kristallhydrate, jene aus den Systemen mit 1,3-pn wasserfreie Verbindungen dar. Die Proben der Kristallhydrate wurden durch Trocknen bei 100°C und bei erniedrigtem Druck (20—30 Torr) über Silicagel bis zur Gewichtskonstanz in wasserfreie Verbindungen überführt.

Aus den wäßrigen Lösungen der Ausgangsstoffe im Molarverhältnis 1 2,5 (zugunsten des Diamins) darstellenden, reagierenden Systemen wurden Komplexe in der gleichen Zusammensetzung und Färbung isoliert wie aus den Systemen in Äthanollösungen. Im Falle der Systeme mit äquimolarem Verhältnis der Ausgangsstoffe, enthaltend 1,3-pn, ist es nicht gelungen, ein definiertes Endprodukt zu isolieren. Aus den wäßrigen Lösungen, enthaltend 1,2-pn, wurde zwar ein Komplex einer analogen Zusammensetzung isoliert, wie aus dem System in Äthanol, jedoch ausdrucksvoll abweichend von diesem durch die Sattheit der blauen Färbung.

Analyse

Die Zusammensetzung der hergestellten Komplexe wurde auf der Grundlage der Bestimmung des Gehalts an Kupfer, Stickstoff, und im Falle der Kristallhydrate auch des Wassers ermittelt. Der Kupfergehalt wurde nach dem Veraschen der Einwaagen und Überführung der Asche in das Kupfer(II)-nitrat chelatometrisch bestimmt, u. zw. mittels einer 10^{-2} M Maßlösung des Chelatons 3 gegen Murexid als Indikator. Der Stickstoffgehalt wurde mittels der Methode nach Dumas bestimmt. Der Wassergehalt wurde aus den Gewichtsveränderungen der Einwaagen, verbunden mit deren Dehydratation, bestimmt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Zusammensetzung, Färbung und analytische Charakteristik der isolierten Komplexe

		Verbindung	Färbung	Berechnet/gefunden		
				% Cu	% N	% H_2O
a)	*I*	$Cu(C_3H_{10}N_2)_2(C_6H_4OHCO_2)_2 \cdot 2H_2O$*	violett	12,17	10,37	6,90
				12,1	10,5	6,8
	II	$Cu(C_3H_{10}N_2)_2(C_6H_4OHCO_2)_2$*	violett	13,07	11,52	—
				13,1	11,4	—
	III	$Cu(C_6H_4OHCO_2)_2(C_3H_{10}N_2) \cdot H_2O$*	hellblau	14,78	6,51	4,19
				14,7	6,4	4,0
	IV	$Cu(C_6H_4OHCO_2)_2(C_3H_{10}N_2)$***	blau	15,43	6,80	—
				15,3	6,8	—
	V	$Cu(C_6H_4OHCO_2)_2(C_3H_{10}N_2) \cdot H_2O$**	sattblau	14,78	6,51	4,19
				14,9	6,6	4,3
b)	*VI*	$Cu(C_3H_{10}N_2)_2(C_6H_4OHCO_2)_2$*	violett	13,07	11,52	—
				13,0	11,7	—
	VII	$Cu(C_6H_4OHCO_2)_2(C_3H_{10}N_2)$*	blauviolett	15,43	6,80	—
				15,3	6,9	—

a) 1,2-Propandiaminkupfer(II)-Komplex.
b) 1,3-Propandiaminkupfer(II)-Komplex.
* Verbindungen, isoliert aus Äthanollösungen.
** Verbindung, isoliert aus wäßriger Lösung.
*** Wasserfreie Verbindungen, hergestellt durch Dehydratation der entsprechenden Hydrate.

Pulverdiffraktionsaufnahmen der Modifikationen $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$

Die Röntgendiffraktionsaufnahmen (Debye—Scherrer-Verfahren) wurden mit Hilfe des Pulver-Diffraktographen URS-50 (UdSSR) mit automatischer Registrierung der diffraktionierten Strahlung erhalten.

Die Präparate $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$, hergestellt aus einer äthanolischen (*III*), resp. aus einer wäßrigen (*V*) Lösung (unterschiedlich durch die Sattheit der Blaufärbung) wurden mit Hilfe der Röntgen-Pulverdiffraktionsdiagramme verglichen. Es wurde die CuK_α-Strahlung angewandt. Bedingungen des Röntgenaufnahmeverfahrens: Spannung 35 kV, Strom 10 mA, Zeitkonstante der Integration 4.64, Anzahl der Impulse 200, Verschiebung des Goniometers 1°/1′, Verschiebung des Papiers 18 mm/1°. Die Aufnahmen werden in Abb. 1*a* (Präparat *III*), resp. in Abb. 1*b* (Präparat *V*) veranschaulicht.

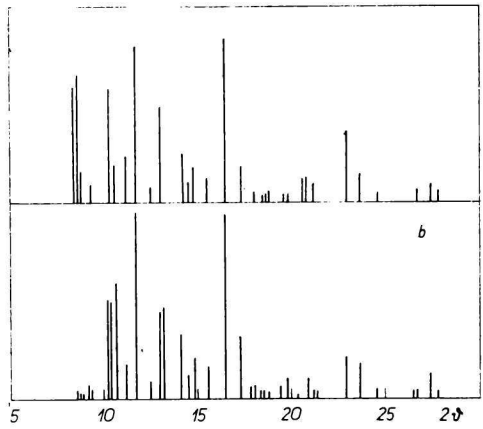

Abb. 1. Pulver-Diffraktionsaufnahmen der Modifikationen $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$. *a*) Präparat, isoliert aus einer Äthanollösung (*III*); *b*) Präparat, isoliert aus wäßriger Lösung (*V*).

Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Komplexe (Präparate *I*, *III*, *V*—*VII*), sowie auch der entsprechenden Äthylendiaminkupfer(II)-Komplexe [1], $Cu(en)_2(sal)_2 \cdot H_2O$ (*VIII*) und $Cu(sal)_2(en)$ (*IX*) wurden bei Laboratoriumstemperatur durch die Gouysche Methode festgestellt. Es wurden pulverisierte Präparate bei zwei Intensitäten des magnetischen Felds im Intervall von 6500—8000 Oe gemessen. Als Kalibriersubstanz wurde das Kaliumhexacyanoferrat(III) [8] benutzt. Die ermittelten Suszeptibilitäten wurden auf den Diamagnetismus der einzelnen Komponenten mit Hilfe der Pascalschen Konstanten [9] korrigiert. Die effektiven magnetischen Momente wurden aus den korrigierten Molsuszeptibilitäten χ'_M mittels der Beziehung $\mu_{eff} = 2{,}83\sqrt{(\chi'_M - N_\alpha)T}$ berechnet. Für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus N_α wurde der Wert $60 \cdot 10^{-6}$ CGS/Mol eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angeführt.

Spektralmessungen

Die Absorptionsspektren der Komplexe im festen Aggregatzustand (suspendiert in Nujol), sowie auch in Lösungen wurden mit Hilfe des Registrierungsspektrophotometers UNICAM SP 700 erhalten.

Die Absorptionsspektren der Komplexe (Bezeichnung der Präparate identisch wie bei den magnetischen Messungen) im festen Aggregatzustand wurden im Intervall der Wellenzahlen $\tilde{\nu} = 28{,}6-13{,}3$ kK ($\lambda = 350-750$ nm) durch Verwendung der fein zerstäubten Präparate erhalten, die auf chromatographisches Papier (Whatman Nr. 1) in Form von Nujol-Suspensionen aufgetragen wurden. Die Lagen des Maximums der Absorptionsbanden werden in Tabelle 2 angeführt.

Die 1,2-Propandiaminkupfer(II)- und 1,3-Propandiaminkupfer(II)-Komplexe, gebildet in Gegenwart von Salicylationen, wurden auch in wäßrigen Lösungen einem spektrophotometrischen Studium unterworfen. Für die Messung der Absorptionsspektren wurden wäßrige Lösungen der einzelnen isolierten Verbindungen zubereitet, sowie Ver-

Tabelle 2

Magnetische und spektrale Eigenschaften der durchgearbeiteten Komplexe

Verbindung	Magnetische Eigenschaften					Spektrale Eigenschaften	
						Lagen des Maximums der Absorptionsbanden	
	T [°K]	$\chi_g \cdot 10^6$	χ_M 10^6	χ'_M 10^6	μ_{eff} [B. M.]	$\bar{\nu}$ [kK]	λ [nm]
I	296,0	2,24	1171	1474	1,83	18,4	543
III	295,1	3,00	1294	1525	1,86	15,3	653
V	294,0	2,98	1281	1512	1,85	15,3	653
VI	295,3	2,40	1169	1446	1,81	17,95	557
VII	295,4	3,08	1273	1491	1,84	15,8	632
VIII	295,6	2,45	1164	1430	1,90	18,2	549
IX	295,7	3,18	1253	1460	1,82	15,1	662

I–VII — Bezeichnung der Präparate wie in Tabelle 1.
VIII — $Cu(en)_2(sal)_2 \cdot H_2O$.
IX — $Cu(sal)_2(en)$; aus der Arbeit [1].

gleichslösungen (ohne Salicylationen), mit einem Molarverhältnis Cu^{2+} : Diamin = 1 : 1, resp. 1 : 2.

Die Lösungen der Verbindungen: *a*) $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$ (*III*), *b*) $Cu(sal)_2(1,3\text{-pn})$ (*VII*), *c*) $Cu(1,2\text{-pn})_2(sal)_2 \cdot 2H_2O$ (*I*) resp. *d*) $Cu(1,3\text{-pn})_2(sal)_2$ (*VI*); $C = 10^{-3}$ M, wiesen (ohne Einstellung) folgende pH-Werte auf: 5,10; 6,95; 7,60, resp. 8,90. Die Absorptionsspektren wurden bei Laboratoriumstemperatur in einer Spannweite der Wellenzahlen von 23,3–11,1 kK (λ = 380–900 nm) gemessen. Die Dicke der Küvette betrug 4 cm (s. Abb. 2).

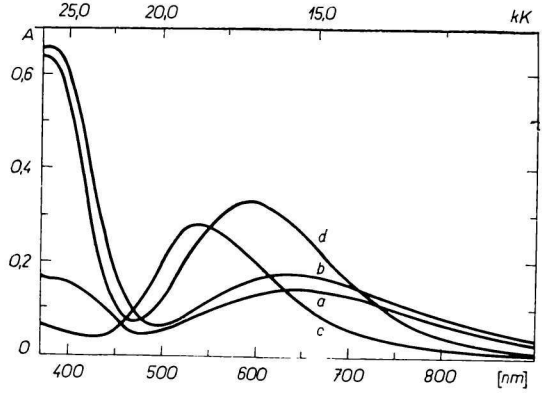

Abb. 2. Absorptionskurven der wäßrigen Lösungen der Komplexe: *a*) $Cu(1,2\text{-pn})(sal)_2 \cdot H_2O$; *b*) $Cu(1,3\text{-pn})(sal)_2$; *c*) $Cu(1,2\text{-pn})_2(sal)_2 \cdot 2H_2O$; *d*) $Cu(1,3\text{-pn})(sal)_2$. Konzentration $1 \cdot 10^{-3}$ M, l = 4 cm.

Die Vergleichslösungen wurden unter Verwendung von $2 \cdot 10^{-1}$ M wäßrigen Lösungen von Kupfer(II)-nitrat und des entsprechenden Diamins ($C_{Cu^{2+}} = 10^{-3}$ M) zubereitet. Der pH-Wert der Lösungen wurde mit Hilfe von 10^{-1} M-NaOH, resp. HNO_3 auf solche Werte eingestellt, die für die Existenz von Komplexen der Zusammensetzung Cu^{2+} : Diamin = 1 1 und 1 : 2 optimal sind. Die Absorptionsspektren werden in Abb. 3 verbildlicht.

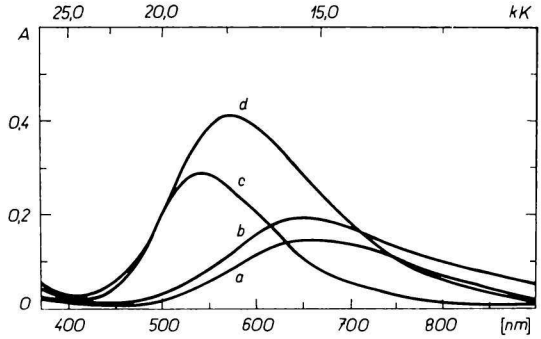

Abb. 3. Absorptionskurven der Komplexe Cu^{2+}—1,2-pn und Cu^{2+}—1,3-pn. Konzentration $Cu^{2+} = 1 \quad 10^{-3}$ M, $l = 4$ cm.
a) Konzentration 1,2-pn = 1 10^{-3} M, pH = 6,70; *b*) Konzentration 1,3-pn = 1 10^{-3} M, pH = 6,85; *c*) Konzentration 1,2-pn = 2 10^{-3} M, pH = 8,80; *d*) Konzentration 1,3-pn = = $2 \cdot 10^{-3}$ M, pH = 9,00.

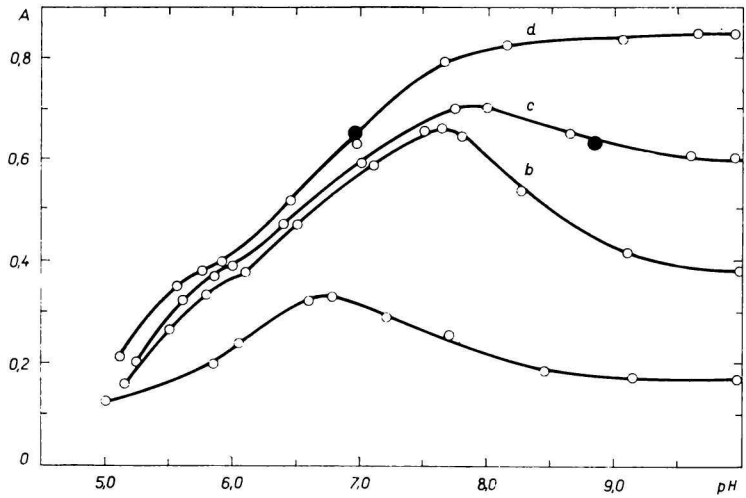

Abb. 4. Kurven der Abhängigkeit der Absorbanz vom pH-Wert.
Konzentration $Cu^{2+} = 1 \quad 10^{-3}$ M, Konzentration des Natriumsalicylats = $2 \cdot 10^{-3}$ M, $\tilde{\nu} = 25{,}64$ kK, $l = 4$ cm.
Konzentration 1,3-pn: *a*) $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M; *b*) $4 \cdot 10^{-3}$ M; *c*) $2 \cdot 10^{-3}$ M; *d*) 1 10^{-3} M.

Eine weitere Serie von Modellösungen wurde mit einer variierten Konzentration des 1,3-pn hergestellt: *a*) $1{,}6 \cdot 10^{-2}$ M, *b*) $4 \cdot 10^{-3}$ M, *c*) $2 \cdot 10^{-3}$ M, resp. *d*) 10^{-3} M, wohingegen die Konzentration der Kupfer(II)-ionen ($C = 10^{-3}$ M) und der Salicylationen ($C = 2 \cdot 10^{-3}$ M) unverändert geblieben ist. In diesen Systemen wurde bei $\tilde{\nu} = 25{,}6$ kK ($\lambda = 390$ nm) die Abhängigkeit der Absorbanz vom pH-Wert, in der Spannweite der Werte 5—10 gemessen. Die Ergebnisse werden in Abb. 4 veranschaulicht, auf der auch die Werte der Absorbanz (volle Ringe) der 10^{-3} M wäßrigen Lösungen der Verbindung $Cu(sal)_2(1,3\text{-pn})$, deren pH = 6,95, und der Verbindung $Cu(1,3\text{-pn})_2(sal)_2$, deren pH = 8,90 beträgt, aufgezeichnet sind.

Die pH-Werte der gemessenen Lösungen wurden unter Verwendung eines Ausschlags-Röhren-pH-meters Seibold GV-52 festgestellt.

Ergebnisse und Diskussion

Das präparative Studium der Reaktionen des $Cu(sal)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ mit 1,2-pn und 1,3-pn führte zur Isolierung analoger Typen von Verbindungen wie im Falle dieses Stoffs mit en [1]. Die unterschiedliche Festigkeit der Bindung 1,2-pn und 1,3-pn mit Kupfer(II)-ionen [5, 6] kam hier lediglich in reagierenden Systemen mit einem Verhältnis der Komponenten Cu^{2+} : Diamin = 1 1 zum Ausdruck. Im Falle des 1,3-pn ist es gelungen, den Komplex $Cu(sal)_2(1,3\text{-pn})$ nur aus Lösungen in Äthanol zu isolieren, wogegen ein definiertes Endprodukt aus wäßrigen Lösungen nicht isoliert wurde. Der Typ der entstehenden Komplexe wurde jedoch in den reagierenden Systemen hauptsächlich durch das Verhältnis der reagierenden Komponenten beeinflußt.

Die Verbindungen $Cu(1,2\text{-pn})_2(sal)_2 \cdot 2H_2O$ und $Cu(1,3\text{-pn})_2(sal)_2$, isoliert aus reagierenden Systemen mit einem Molarverhältnis der Komponenten 1 : 2,5 (zugunsten des Alkandiamins), sind im Hinblick auf ihre Färbung und gute Löslichkeit, sowohl in Wasser als auch in Alkohol, analog der Verbindung $Cu(en)_2(sal)_2 \cdot H_2O$ [1]. Die magnetischen Momente dieser drei Verbindungen ($\mu_{eff} = 1{,}80-1{,}83$ B. M. bei Zimmertemperatur) überragen den rein Spin-Wert 1,73 B. M. für ein ungepaartes Elektron der Konfiguration $3d^9$ des Cu^{2+}-ions. Sie befinden sich in einem Gebiet, das für die magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexe mit tetragonal verzerrter, oktaedrischer, gegebenenfalls quadratischplanarer Koordination des Zentralatoms üblich ist. In guter Übereinstimmung mit den festgestellten magnetischen Eigenschaften ist auch der Charakter des Absorptionsspektrums dieser Verbindungen im festen Aggregatzustand. Im Intervall der Wellenzahlen der Messung weisen alle drei Verbindungen eine breite Bande auf, die den $d-d$ Übergängen zugehörig ist. Die Lagen der Maxima ($\tilde{\nu} = 17{,}95-18{,}4$ kK) dieser Banden sind in dem Gebiet, das für Bis(alkandiamin)kupfer(II)-Komplexe, enthaltend den Chromophor CuN_4, resp. $CuN_4 \langle O_2 \rangle$ (mit Sauerstoff-Donor-Atomen auf der langen Koordinate), üblich. Diese Erkenntnisse gestatten es, die Entstehung der studierten Komplexe durch den Eintritt der entsprechenden Alkandiamine als chelatbildende Liganden in die innere Koordinationssphäre in planar situierten Lagen um die Cu^{2+}-ionen zu erklären, wo sich im Ausgangs-Bis(salicylato)diaquokupfer(II)-Komplex Salicylationen und Wassermoleküle [10] gebunden haben. Salicylationen können sich dann an der Komplettierung des Koordinations-Polyeders (des deformierten Oktaeders) auf der langen Koordinate, die lotrecht auf der Ebene CuN_4 gelegen ist, beteiligen. Die in Betracht gezogene Struktur wurde im Falle des Komplexes $Cu(en)_2(sal)_2 \cdot H_2O$ durch die Röntgenstrukturanalyse [11] bestätigt. Das Koordinationspolyeder dieses Komplexes wird durch die vier Stickstoffatome aus den en-Molekülen und durch die Sauerstoffatome aus der Carboxylgruppe der beiden Salicylationen gebildet. Die Stickstoffatome sind um die Cu^{2+}-ionen planar koordiniert; die Zwischenatom-Abstande Cu ↔ N betragen 0,2 nm

($\pm$ 0,0004 nm). Die Sauerstoffatome, die die verzerrt oktaedrische Koordination vervollständigen, stammen aus den monofunktionellen Carboxylgruppen der Salicylationen: Cu $\leftrightarrow$ O $\approx$ 0,2616 nm. Die Wassermoleküle sind in diesem Komplex außerhalb der inneren Koordinationssphäre durch ein System von Wasserstoffbindungen im Kristallgitter gebunden. Eine analoge Gestalt des Koordinationspolyeders, resp. der Anordnung der Donor-N- und O-Atome wurde auch im Falle der Verbindungen $Cu(1,2\text{-pn})_2(NO_3)_2$ [12] und $Cu(1,3\text{-pn})_2(NO_3)_2$ [13] festgestellt.

Die Tendenz, Kristallhydrate zu bilden, wird im Hinblick auf die einzelnen Alkandiamine, die in den diesem Studium unterzogenen Komplexen gebunden sind, in nachstehender Reihenfolge intensiviert: 1,3-pn < en < 1,2-pn. Die Verbindung $Cu(1,3\text{-pn})_2(sal)_2$ kristallisiert aus den reagierenden Systemen als wasserfreie Verbindung aus, der Komplex mit en als Monohydrat [1], und der Komplex 1,2-pn als Dihydrat. Weniger ausgeprägt ist die Tendenz der Bildung von Kristallhydraten bei den Verbindungen des Typs $Cu(sal)_2$(alkandiamin), unter denen einzig der Komplex mit 1,2-pn als Monohydrat isoliert wurde. Die Komplexe $Cu(1,2\text{-pn})_2(sal)_2 \cdot 2H_2O$, resp. $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$ werden bei erniedrigtem Druck und bei Temperaturen bis 100°C dehydratisiert, analog wie der Komplex $Cu(en)_2(sal)_2 \cdot H_2O$ [1] zur entsprechenden wasserfreien Verbindung.

Die Komplexe $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$ und $Cu(sal)_2(1,3\text{-pn})$, isoliert aus den reagierenden Systemen mit einem äquimolaren Verhältnis der Ausgangsstoffe, sind hinsichtlich der Zusammensetzung und der Färbung analog der Verbindung $Cu(sal)_2(en)$ [1]. Die Synthesen dieser Verbindungen weisen einen eindeutigen Verlauf auf, sofern die reagierenden Systeme in Äthanollösungen zubereitet werden. Aus der wäßrigen Lösung gelang es, den Komplex dieses Typs nur mit 1,2-pn herzustellen. Die Präparate $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$, isoliert aus wäßriger Lösung (*V*), resp. aus Äthanollösung (*III*), unterscheiden sich in der Sattheit der Blaufärbung. Die Pulver-Röntgendiffraktogramme dieser Präparate (Abb. 1*a*, *b*) weisen ausdrucksvolle Unterschiede auf, u. zw. sowohl in den relativen Intensitäten als auch in den Lagen der Diffraktionsmaxima, was grundsätzlichere Unterschiede im Aufbau deren Kristallgitter indiziert als man diese z. B. im Falle der Modifikationen des Bis(salicylato-pyridin)-kupfer(II)-Komplexes wahrgenommen hat [14].

Die Komplexe $Cu(sal)_2(en)$ (*IX*), die beiden Modifikationen $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$ (*III*) und $Cu(sal)_2(1,3\text{-pn})$ (*V*) gehören analog wie die vorhergegangene Gruppe der Bis(alkandiamin)kupfer(II)-salicylate unter die magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexe. Sie weisen bei Laboratoriumstemperatur magnetische Momente in der Spannweite 1,82—1,86 B. M. auf. Die Absorptionsspektren dieser Verbindungen (im festen Aggregatzustand) weisen breite Banden auf, die den $d-d$ Übergängen zugehörig sind, mit Lagen des Maximums $\tilde{\nu}$ = 15,1, 15,3, resp. 15,8 kK. Diese Werte liegen sehr nahe zu jener Energie ($\approx$ 15 kK), die man für den Elektronenübergang des Typs $d_{z^2} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ im Komplex $CuCl_2en$ (Symmetrie D_2), enthaltend den Chromophor CuN_2Cl_2 $\langle Cl_2 \rangle$ [15], festgestellt hat. Diese angeführten Erkenntnisse gestatten es, in den isolierten Verbindungen des Typs $Cu(sal)_2$(diamin) eine verzerrt oktaedrische Koordination mit zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatomen in planaren Lagen um die Cu^{2+}-ionen anzunehmen. Die Koordinationszahl 5 und 6 kann man dann durch Sauerstoffatome aus den benachbarten Struktureinheiten im Kristallgitter ergänzen. Es ist beachtenswert, daß die isolierten Modifikationen des Komplexes $Cu(sal)_2(1,2\text{-pn}) \cdot H_2O$, die durch den Charakter der Pulver-Röntgenaufnahmen nachweislich voneinander unterschiedlich sind, in den magnetischen und spektralen Eigenschaften keine signifikanten Unterschiede zu erkennen geben. Dieser Umstand deutet an, daß der Aufbau, resp. die Symmetrie deren Koordinationspolyeder identisch oder sehr ähnlich sind und daß die festgestellten Unterschiede ihren Ursprung im Aufbau deren Kristallgitter nehmen.

Die Erwägungen über die Struktur der Verbindungen des Typs $Cu(diamin)_2(sal)_2$ und $Cu(sal)_2(diamin)$ im festen Aggregatzustand gehen von der Voraussetzung über die Bindung der Salicylationen in diesen Komplexen als ein monofunktioneller Ligand nur über eines der Sauerstoffatome der Carboxylgruppe aus. Diese Annahme befindet sich in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $Cu(en)_2(sal)_2 \cdot H_2O$, in dem das Salicylation in dieser Weise auf der langen Koordinate (lotrecht auf die Ebene CuN_4) [11] gebunden ist. In gleicher Weise kann das Salicylation (als monofunktioneller Ligand) in planar situierten Lagen um das Cu^{2+} gebunden sein, wie dies beim Komplex $Cu(sal)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ [10] festgestellt wurde. Das Studium der elektrophoretischen Beweglichkeit der Salicylatokupfer(II)-Komplexe in wäßrigen Lösungen zeigte indessen, daß sich ein Teil der Salicylationen (in Lösung) an Cu^{2+} zweifunktionell bindet, u. zw. als chelatbildender Ligand [7]. Der Anteil der zweifunktionell gebundenen Salicylationen (zum Nachteil der monofunktionell gebundenen) wächst in wäßrigen Lösungen von $Cu(sal)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$, resp. in Systemen Cu^{2+}—sal^-—Wasser in Abhängigkeit von einem ansteigenden pH-Wert unter Entstehung von Komplexen [Cu(sal)] (dominantes Gebiet der Existenz von pH = 6—7) und $[Cu(sal)_2]^{2-}$ (basisches Gebiet). Die Stabilitätskonstanten dieser Komplexe werden angegeben durch die Werte $\log K_1 = 10{,}6$; $\log K_2 = 6{,}3$ [16]; $\log K_1 \leq 10$; $\log K_2 = 7$ [7]; $\log K_1 = 10{,}60$; $\log K_2 = 7{,}85$ [17]. Das Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösungen von $Cu(sal)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$ (pH $\approx$ 4) enthält neben der Bande, die den d—d Übergängen zugehörig ist, eine weitere intensive Bande mit der Lage des Maximums bei $\tilde{\nu} = 25{,}6-25{,}0$ kK (λ 390—400 nm) [7, 18], die im Spektrum des festen Komplexes nicht festgestellt und auch im Spektrum des festen Komplexes des Typs $Cu(diamin)_2(sal)_2$ und $Cu(sal)_2(diamin)$ nicht wahrgenommen wurde. Diese Bande, die nach alledem ihren Ursprung in einem Ladungsübertragungsmechanismus (charge transfer) Ligand—Metall hat, hängt sodann mit der Struktur der Salicylatokupfer(II)-Komplexe zusammen, die ein zweifunktionell gebundenes Salicylation (über das Carboxyl- als auch über das phenolische O-Atom) enthalten. Diese angeführten Erkenntnisse muß man notwendigerweise auch beim Studium der Alkandiaminkupfer(II)-Komplexe in Betracht ziehen, die sich in Gegenwart von Salicylationen in wäßrigen Lösungen gebildet haben und die (1,2-pn und 1,3-pn) spektrophotometrisch studiert wurden.

Die wäßrige Lösung der Verbindung $Cu(1,2\text{-pn})_2(sal)_2 \cdot 2H_2O$ weist einen identischen Verlauf des Absorptionsspektrums auf (Abb. 2, Kurve *c*) wie die wäßrige Lösung (Modellösung) mit der gleichen analytischen Konzentration des Komplexes $[Cu(1,2\text{-pm})_2(H_2O)_2]^{2+}$ (Abb. 3, Kurve *c*), der keine Salicylationen enthält. Identisch mit den angeführten Ionen ist auch der Verlauf des Absorptionsspektrums des festen Komplexes $Cu(1,2\text{-pn})_2(sal)_2 \cdot 2H_2O$. Daraus geht hervor, daß in allen drei Fällen die Ursache der Farbigkeit der Chromophor $CuN_4 \langle O_2 \rangle$ ist (ohne der Möglichkeit einer Spektralunterscheidung, ob die Sauerstoffatome auf der langen Koordinate aus den H_2O-Molekülen oder Salicylationen) entstammen.

Das Absorptionsspektrum der wäßrigen Lösung des $Cu(1,3\text{-pn})_2(sal)_2$ (Abb. 2, Kurve *d*) unterscheidet sich demgegenüber ausdrucksvoll von dem Spektrum der Modellösung (ohne Salicylationen), enthaltend den Komplex $[Cu(1,3\text{-pn})_2(H_2O)_2]^{2+}$ (Abb. 3, Kurve *d*). Die intensive Bande bei $\tilde{\nu} = 25{,}6$ kK erbringt den Nachweis über den Eintritt von Salicylationen als zweifunktionellen Ligands in den Komplex, was nur zu Lasten der Moleküle von 1,3-pn gehen kann, wobei dieser Ligand ursprünglich (im festen Komplex) sämtliche vier planar situierte Stellen um das Cu^{2+} besetzt hält. Die teilweise Verdrängung von 1,3-pn durch zweifunktionelle Salicylationen aus dem Komplex kommt auch durch eine Verschiebung des Maximums der Bande der d—d Übergänge in Richtung zu den

niedrigeren Energien (im Vergleich mit der Modellösung) und durch ein Sinken des Werts der Absorbanz zum Ausdruck. Die Verdrängung von 1,3-pn aus dem Komplex durch die zweifunktionellen Salicylationen wird verständlich im Hinblick auf deren festere Bindung an das Cu^{2+} (s. die Stabilitätskonstanten). Man vermag diesen Prozeß durch einen Überschuß von 1,3-pn in der Lösung zu hemmen. In den Systemen Cu^{2+}—Salicylationen—1,3-pn (Abb. 4, Kurven *a*—*d*) erniedrigt sich der Wert der Absorbanz bei $\tilde{\nu}$ = 25,6 kK (die Bande, die mit dem Eintritt der Salicylationen als chelatbildender Ligand in den Komplex im Zusammenhang steht), in Abhängigkeit von der sich erhöhenden Konzentration des 1,3-pn im gesamten untersuchten pH-Bereich. Das Gedankenbild über den Eintritt der Salicylationen in die Innensphäre der Cu^{2+} als chelatbildender Ligand wird auch durch die Tatsache untermauert, daß die wäßrigen Lösungen der Komplexe $Cu(diamin)_2(sal)_2$ und $Cu(sal)_2(diamin)$ pH-Werte in jenem Bereich aufwiesen, wo gemäß den Ergebnissen des elektrophoretischen Studiums der Salicylatokupfer(II)-Komplexe [7] eine solche Art deren Koordination vorherrscht (oder eindeutig zur Geltung gelangt).

Analoge Schlußfolgerungen wie im Falle der wäßrigen Lösung des Komplexes $Cu(1,3\text{-}pn)_2(sal)_2 \cdot 2H_2O$ können auch im Zusammenhang mit dem Vergleich der Absorptionsspektren der wäßrigen Lösungen der Verbindungen $Cu(sal)_2(1,2\text{-}pn) \cdot H_2O$ und $Cu(sal)_2(1,3\text{-}pn)$, und der Modellösungen, enthaltend die entsprechenden Alkandiaminkupfer(II)-Komplexe im Verhältnis 1 1 (ohne Salicylationen) (Abb. 2 und 3, Kurven *a*, *b*), gezogen werden. Der Eintritt der Salicylationen in den Komplex in diesen Lösungen als chelatbildender Ligand wird in wesentlich größerem Maße beim 1,3-Propandiaminkupfer(II)-Komplex evident, im Vergleich zum 1,2-Propandiaminkupfer(II)-Komplex.

Literatur

1. Krätsmár-Šmogrovič J., Jokl V., Melník M., *Chem. Zvesti* ***21***, 676 (1967).
2. Brown B. W., Lingafelter E. C., *Acta Crystallogr.* ***17***, 254 (1964).
3. Komiyama Y., Lingafelter E. C., *Acta Crystallogr.* ***17***, 1145 (1964).
4. Giuseppetti G., Mazzi F., *Rend. Soc. Mineralog. Ital.* ***11***, 202 (1955).
5. Carlson G. A., McReynolds J. P., Verhoek F. H., *J. Amer. Chem. Soc.* ***67***, 1334 (1945).
6. Hares G. B., Fernelius W. C., Douglas B. E., *J. Amer. Chem. Soc.* ***78***, 1816 (1956).
7. Krätsmár-Šmogrovič J., Jokl V., *Chem. Zvesti* ***19***, 881 (1965).
8. Jackson L. C., *Proc. Roy. Soc.* (London) ***A140***, 695 (1933).
9. Earnshaw A., *Introduction to Magnetochemistry*, S. 4—8. Academic Press, London 1968.
10. Hanic F., Michalov J., *Acta Crystallogr.* ***13***, 299 (1960).
11. Madar J., Bubílková N., Albrechtová J., *Private Mitteilung.*
12. Uggla R., Visti J., Lundell L., Näsäkkälä M., *Suomen Kemistilehti* ***B43***, 124 (1970).
13. Pajunen A., *Suomen Kemistilehti* ***B42***, 15 (1969).
14. Garaj J., Krätsmár-Šmogrovič J., *Chem. Zvesti* ***20***, 763 (1966).
15. Billing D. E., Dudley R., Hathaway B. J., Nicholls P., Procter J. M., *J. Chem. Soc.* ***A1969***, 312.
16. Bobko A. K., *Ž. Obšč. Chim.* ***17***, 443 (1947).
17. Perrin D., *Nature* ***182***, 741 (1958).
18. Heitner-Wirguin C., Cohen R., *Bull. Soc. Chim. Fr.* ***1960***, 293.

Übersetzt von K. Ullrich