

Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit organischen Liganden. XIII. Benzoatokupfer(II)-Komplexe mit aliphatischen Alkoholen

10. HULKOVÁ, ^aJ. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, ^bM. KOHÚTOVÁ und ^aM. BLAHOVÁ

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

^b*Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava 9*

Eingegangen am 15. Juli 1971

Es wurde eine einfache, universelle Methode für die Herstellung von Addukten des Kupfer(II)-benzoats mit aliphatischen Alkoholen ausgearbeitet. Auf der Grundlage des Studiums deren magnetischen und spektralen Eigenschaften wird über die Struktur der isolierten Verbindungen diskutiert.

A simple and universal method of preparation of the adducts of copper(II) benzoate with aliphatic alcohols was developed. The structure of the isolated compounds is discussed on the basis of the study of their magnetic and spectral properties.

Aus Lösungen von Kupfer(II)-acetat und Benzoesäure in Äthanol [1, 2] oder in *n*-Butanol [3] kristallisieren nach dem Abkühlen Addukte des Kupfer(II)-benzoats der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, resp. $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ aus (benz = Benzoation). Diese Verbindungen weisen bereits bei Zimmertemperatur subnormale magnetische Momente [1–3] und eine Temperaturabhängigkeit der χ'_M -Werte auf, die für den Antiferromagnetismus typisch ist [2, 3]. Die Elektronenspektren dieser Verbindungen im festen Aggregatzustand (dem Studium unterworfen in Form der Remissionsspektren) weisen außer der Absorptionsbande $d-d$ der Übergänge (Maxima: $\bar{\nu} = 14,45; 14,08$ kK) auch eine Bande auf, die der Interaktion Spin-Spin zugehörig ist [2, 3]. Die Zusammensetzung sowie auch die Eigenschaften dieser Verbindungen gestatten es, diese unter die Zweikern-Kupfer(II)-Komplexe einzuordnen, mit Benzoationen in der Funktion von Brücken und mit Äthanolmolekülen, resp. *n*-Butanolmolekülen, die in Axial-Endlagen (als Molekülligand) gebunden sind. Die präparativen Bedingungen, die für die Herstellung der Addukte des Kupfer(II)-benzoats mit Äthanol und mit *n*-Butanol [1–3] benutzt werden, sind verhältnismäßig wenig effektiv in Hinsicht auf die beschränkte Löslichkeit der Ausgangsverbindung (Kupfer(II)-acetat) in diesen Lösungsmitteln (und in Alkoholen ganz im allgemeinen).

In der Arbeit [4] haben wir die relativ gute Löslichkeit der Verbindung $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{Hbenz}$ in heißem *n*-Butanol für die Herstellung von Benzoatokupfer(II)-Komplexen mit einer Reihe von heterocyclischen *N*-Oxiden nutzbar gemacht. In der vorliegenden Arbeit referieren wir über die Verwendung der Verbindung $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{Hbenz}$ als Ausgangsstoff für die Herstellung von Addukten des Kupfer(II)-benzoats mit einer Gruppe primärer und sekundärer Alkohole. Die Annahmen über die Struktur der isolierten Verbindungen haben wir auf der Grundlage des Studiums deren magnetischen und spektralen Eigenschaften einer Nachprüfung unterzogen.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Geräte

Das Addukt des Kupfer(II)-benzoats mit Benzoesäure wurde gemäß [1] zubereitet. Die verwendeten Alkohole: Äthanol, 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Oktanol, 1-Dekanol, 3-Methyl-1-butanol, 2-Propanol und 2-Butanol waren reine, reinste oder analytisch reine Produkte (tschechoslowakischer Erzeugung oder importierte). Vor deren Verwendung wurden sie mittels des Molekularsiebs Potasit 3A getrocknet und durch Destillation gereinigt. Dabei wurden jene Fraktionen mit solchen Siedetemperaturen erfaßt, die den Angaben in der Literatur für die zugehörigen reinen Alkohole entsprechen.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der hergestellten Verbindungen wurden nach der Gouyschen Methode auf einer Apparatur einer üblichen Konstruktion ermittelt. Die diffusen Reflexionsspektren der Komplexe wurden mit Hilfe eines Registrierungs-Spektrophotometers Perkin – Elmer 450 erhalten.

Herstellung der Addukte des Kupfer(II)-benzoats mit Alkoholen

Die für dieses Studium herangezogenen Verbindungen wurden durch Kristallisation aus den abgekühlten Lösungen gewonnen, die durch Auflösen der Verbindung $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{Hbenz}$ (immer 4 g) in der gerade erforderlichen Menge des entsprechenden Alkohols bei ca. 60°C zubereitet wurden. Die Lösungen wurden auf ca. 0°C abgekühlt, im Falle des 1-Dekanols auf 10°C. Die ausgeschiedenen grüngefärbten kristallischen Produkte wurden nach dem Isolieren mit dem entsprechenden Alkohol durchgewaschen und bei Zimmertemperatur im Exsikkator über Silicagelgetrocknet. Im Falle von Addukten mit höheren Alkoholen wurden die Präparate bei erniedrigtem Druck (30–40 Torr) bis zur Entstehung lockerer, schütterer Produkte getrocknet. Die Zusammensetzung der hergestellten Verbindungen wurde auf der Grundlage der Bestimmung der Gehalts an Kupfer (chelatometrisch), Kohlenstoff und Wasserstoff ermittelt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angeführt.

Magnetische und spektrale Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der hergestellten Komplexe wurden bei Laboratoriumstemperatur ($T = 293 \text{ K}$) festgestellt. Es wurden gepulverte Präparate bei drei Intensitäten des magnetischen Felds in einer Spannweite von 1700–3700 Oe gemessen. Als Vergleichsstandard wurde das Quecksilber(II)-tetrarhodanokobaltat(II) [5] benutzt. Die Mol-Suszeptibilitäten der Komplexe wurden auf den Diamagnetismus der einzelnen Komponenten mit Hilfe der entsprechenden Pascalschen Konstanten [6] korrigiert. Die magnetischen Momente für die studierten Komplexe wurden gemäß folgender Beziehung berechnet:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{\chi'_M \cdot T}$$

Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angeführt.

Die Remissionsspektren der isolierten Komplexe wurden im Intervall $\tilde{\nu} = 28,6 - 13,3 \text{ kK}$ ($\lambda = 350 - 750 \text{ nm}$) erhalten. Es wurden feinpulvrige Präparate benutzt, verdünnt mit Magnesiumcarbonat im Verhältnis 1 : 4. MgCO_3 wurde als Vergleichsstandard des Reflexionsvermögens verwendet. Die Angaben über die Lagen des Maximums der Absorptionsbanden werden in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 1

Analytische Angaben über die isolierten grüngefärbten Addukte des Kupfer(II)-benzoats mit Alkoholen

Verbindungen Cu(benz) ₂ L L	Menge des Alkohols [ml]	M	Berechnet/gefunden		
			% Cu	% C	% H
Äthanol	300	351,84	18,06	54,62	4,58
			18,02	54,87	4,65
1-Propanol	250	365,87	17,36	55,81	4,96
			17,45	56,02	5,14
1-Butanol	200	379,89	16,72	56,91	5,30
			16,70	56,78	5,08
1-Pentanol	170	393,92	16,13	57,93	5,63
			16,09	58,22	5,87
1-Hexanol	110	407,95	15,57	58,88	5,93
			15,62	59,03	5,78
1-Heptanol	70	421,98	15,05	59,77	6,21
			15,03	59,95	6,42
1-Oktanol	60	436,00	14,57	60,60	6,47
			14,63	60,87	6,23
1-Dekanol	50	464,06	13,69	62,12	6,95
			13,53	62,39	7,12
3-Methyl-1-butanol	160	393,92	16,13	57,93	5,63
			16,26	58,00	5,55
2-Propanol	480	365,87	17,36	55,81	4,97
			17,29	54,91	5,03
2-Butanol	200	379,89	16,72	56,91	5,31
			16,69	56,92	5,45

Tabelle 2

Magnetische Angaben und diffuse Reflexionsspektren

Verbindungen Cu(benz) ₂ L L	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	μ_{eff} [B. M.]	Lage der Banden (max)	
					$\tilde{\nu}$ [kK]	$\tilde{\nu}$ [kK]
Äthanol	1,82	640	820	1,39 (1,40)*	14,49	26,31 (Sch)
1-Propanol	1,90	695	886	1,44	14,45	26,66 (Sch)
1-Butanol	1,82	691	893	1,45 (1,46)*	14,10	27,03 (Sch)
1-Pentanol	1,81	713	927	1,47	14,20	26,66 (Sch)
1-Hexanol	1,69	689	914	1,46	14,20	26,66 (Sch)
1-Heptanol	1,64	692	929	1,47	14,20	26,31 (Sch)
1-Oktanol	1,53	667	914	1,46	14,49	26,31 (Sch)
1-Dekanol	1,38	640	914	1,46	14,20	26,31 (Sch)
3-Methyl-1-butanol	1,78	701	916	1,46	13,88	26,31 (Sch)
2-Propanol	2,14	783	976	1,50	14,49	27,01 (Sch)
2-Butanol	1,99	756	958	1,50	14,10	26,66 (Sch)

* Werte gemäß [1, 3].

(Sch) — Schulter.

Ergebnisse und Diskussion

Es wurde ein einfaches und universelles Verfahren zur Herstellung von Benzoato-kupfer(II)-Komplexen (Addukten) mit aliphatischen Alkoholen der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{benz})_2\text{L}$ (L = primärer oder sekundärer Alkohol) ausgearbeitet. Dieses Verfahren beruht in der Reaktion des Ausgangskomplexes $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{Hbenz}$ [1, 8] mit dem entsprechenden Alkohol, der im reagierenden System zugleich die Funktion des Lösungsmittels ausübt. Der Vorteil dieses Verfahrens fußt auf der besseren Löslichkeit der Ausgangsverbindung in Alkoholen als Kupfer(II)-acetat, das in den Arbeiten als Ausgangsverbindung für die Herstellung von Addukten des Kupfer(II)-benzoats mit Äthanol und *n*-Butanol benutzt wurde. Dieses ausgearbeitete Verfahren umgeht fernere allfällige Komplikationen, die mit der Frage des völligen Austausches der Acetationen durch Benzoationen in der inneren Sphäre des Cu^{2+} im Zusammenhang stehen. Aus dem reagierenden System Kupfer(II)-salicylat—*o*-Kresotinsäure—Äthanol, das analogen Typs wie die in den Arbeiten [1–3] verwendeten Systeme ist, scheidet sich z. B. das Addukt des gemischten *o*-Kresotinato-salicylatokupfer(II)-Komplexes [7] aus. Die Universalität des ausgearbeiteten Verfahrens wird durch dessen erfolgreiche Applikation für die Herstellung von Addukten des Kupfer(II)-benzoats mit neun primären und zwei sekundären Alkoholen dokumentiert.

Sämtliche isolierten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{benz})_2\text{L}$ weisen bei Zimmertemperatur subnormal magnetische Momente im Intervall $\mu_{\text{eff}} = 1,39 - 1,50$ B. M. auf. Diese Werte, die wesentlich niedriger liegen als rein der Spinwert (spin only) für ein ungepaartes Elektron der Konfiguration $3d^9$ des Kupfer(II)-ions, erbringen den Nachweis über eine ausgeprägte magnetische Interaktion zwischen Cu^{2+} in der Struktur der studierten Komplexe. Die Werte des magnetischen Moments für die Verbindungen $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, die in dieser Arbeit hergestellt wurden, befinden sich in Übereinstimmung mit jenen für diese Stoffe in der Literatur [1–3] angeführten Werten.

Die Elektronenspektren der dieses Studium betreffenden Gruppe von Komplexen weisen eine breite Absorptionsbande auf, die den $d-d$ Übergängen zugehörig ist, mit Lagen des Maximums $\tilde{\nu} \approx 14,2$ kK (14,1–14,5 kK). Eine weitere Bande im Spektrum dieser Komplexe kommt als Schulter mit dem Inflexionszentrum bei 26,3–27,0 kK zum Ausdruck. Diese Bande kann man in Übereinstimmung mit den magnetischen Eigenschaften der Spin-Spin-Interaktion, die im System der beiden Cu^{2+} in der angenommenen Zweikern-Struktureinheit zur Geltung gelangt, zusprechen. *Dubicki* und *Martin* [9] interpretieren diese Bande im Spektrum des Monohydrats des Kupfer(II)-acetats als Folgeerscheinung der Übertragung der Ladung, beruhend auf dem Übergang $n p_{\pi} \rightarrow \delta^*(x^2 - y^2)$, der durch die lokale Symmetrie verwehrt ist. Diese Erkenntnisse gestatten es, bei den diesem Studium unterworfenen Komplexen im Einklang mit den Angaben über die Verbindungen $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ und $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ [1–3] eine Zweikernstruktur des Typs des Monohydrats des Kupfer(II)-acetats [10] anzunehmen. Die Benzoationen in der Funktion von Brücken und mit den entsprechenden Alkoholen, die in Axial-Endlagen der Struktureinheit gebunden sind. Nachdem die Ausgangsverbindung $\text{Cu}(\text{benz})_2 \cdot \text{Hbenz}$ auf der Grundlage des Studiums der magnetischen Eigenschaften gleichermaßen unter die Zweikern-Kupfer(II)-Komplexe des angeführten Typs [1, 3] eingeordnet wurde, kann man jene Reaktionen, die die Entstehung der untersuchten Gruppe von Komplexen charakterisieren, als Substitution der Moleküle der Benzoesäure in der Funktion eines neutralen Liganden mit den Molekülen des entsprechenden Alkohols zum Ausdruck bringen.

Literatur

1. Inoue M., Kishita M., Kubo M., *Inorg. Chem.* **3**, 239 (1964).
2. Lewis J., Mabbs F., *J. Chem. Soc.* **1965**, 3894.
3. Hatfield W. E., Fountain C. S., Whyman R., *Inorg. Chem.* **5**, 1855 (1966).
4. Krätzmár-Šmogrovič J., Melník M., *Z. Naturforsch.* **24b**, 1479 (1969).
5. Figgis B. N., Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1959**, 338.
6. Earnshaw A., *Introduction to Magnetochemistry*, S. 4–8. Academic Press, London 1968.
7. Krätzmár-Šmogrovič J., Hulková O., Lučanská B., Blahová M., *Chem. Zvesti* **22**, 493 (1968).
8. Zelencov V. V., Volkov M. V., Allenov V. M., Aminov T. G., *Ž. Neorg. Chim.* **10**, 564 (1965).
9. Dubicki L., Martin R. L., *Inorg. Chem.* **5**, 2203 (1966).
10. Van Niekerk J. N., Schoening F. R. L., *Acta Crystallogr.* **6**, 227 (1953).

Übersetzt von K. Ullrich