

Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit organischen Liganden. XIV. Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexe des Typs $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4\text{L}_2$ und $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2^*$

J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, V. SERESSOVÁ, O. HULKOVÁ, M. BLAHOVÁ und
M. MELNÍK

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

Eingegangen am 15. Juli 1971

Durch Reaktionen des Tetrakis(acetylsalicylato)-dikupfer(II)-Komplexes mit Molekülliganden des Typs heterocyclischer stickstoffhaltiger Basen wurden Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ und $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}$ hergestellt. Über die Struktur dieser hergestellten Komplexe wurde auf der Grundlage des Studiums deren magnetischen und spektralen Eigenschaften diskutiert.

The complexes of the type $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ and $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}$ were prepared using the reactions of tetrakis(acetylsalicylato)dicopper(II) complex with molecular ligands of the type of heterocyclic nitrogen-containing bases. The structure of the complexes thus prepared is discussed on the basis of the study of their magnetic and spectral properties.

Das unter verschiedenen präparativen Bedingungen isolierte Kupfer(II)-acetylsalicylat wurde als wasserfreie Verbindung erhalten [1–4]. Die Möglichkeit der Herstellung dieser Verbindung in Form des in der Arbeit [5] angeführten Sesquihydrats hat sich mithin nicht bestätigt. Die Strukturanalyse [2] des Kupfer(II)-acetylsalicylats hat gezeigt, daß diese Verbindung unter die Zweikern-kupfer(II)-Komplexe des ähnlichen Typs gehört, wie diesen das Monohydrat des Kupfer(II)-acetats [6] darstellt. Zwei Kupfer(II)-Ionen in der Struktureinheit dieses Komplexes ($\text{Cu}^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} = 0,262 \text{ nm}$ [2]) werden durch die Carboxylgruppen von vier Acetylsalicylationen überbrückt. Zum Unterschied vom Monohydrat des Kupfer(II)-acetats enthält jedoch dieser Komplex keine separaten Molekülliganden, die Axial-Endlagen sind durch Carbonylsauerstoffatome der Acetylgruppen besetzt, die aus den Säureresten von benachbarten Struktureinheiten im Kristallgitter entstammen. In völliger Übereinstimmung mit der festgestellten Struktur befinden sich die magnetischen Eigenschaften dieser Verbindung, die in ihrer Temperaturabhängigkeit [3, 4] einem Studium unterworfen wurden, sowie auch der Charakter deren EPR-Spektrums [4].

Die Zielsetzung unserer Arbeit war es, die Entstehung, die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexe mit einer größeren Serie von Molekülliganden des Typs stickstoffhaltiger heterocyclischer Basen zu studieren. Die Entstehung der Komplexe haben wir unter präparativen Bedingungen untersucht, u. zw.

* L stellt Molekülliganden des Typs stickstoffhaltiger heterocyclischer Verbindungen dar.

in reagierenden Systemen: $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4$ —heterocyclische stickstoffhaltige Base—organisches Lösungsmittel (acsal = Acetylsalicylation). Unter diesen Bedingungen ist der Eintritt des Molekülliganden in den Komplex in Axial-Endlagen der Zweikern-Struktureinheit unter Entstehung von Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4\text{L}_2$ möglich, als Folge der Substitution der Carbonylsauerstoffatome, die in diesen Lagen in der Ausgangsverbindung $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4$ gebunden sind. Eine zweite mögliche Alternative, die auf die Zusammensetzung des in der Arbeit [7] beschriebenen Komplexes $\text{Cu}(\text{acsal})_2(\text{Py})_2$ hindeutet, ist die Möglichkeit der Veränderung der Struktur des Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexes als Folgeerscheinung des Eintritts eines stickstoffhaltigen Molekülliganden in die innere Koordinationssphäre des Cu(II). Die Annahmen über die Struktur der Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexe haben wir auf der Grundlage des Studiums deren magnetischen und spektralen Eigenschaften einer Nachprüfung unterzogen.

Experimenteller Teil

Chemikalien und Geräte

Tetrakis(acetylsalicylato)dikupfer(II)-Komplex wurde gemäß [1, 2] hergestellt. Für $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4$ berechnet: 15,06% Cu, 51,25% C, 3,34% H; gefunden: 15,1% Cu, 51,0% C, 3,4% H.

Die verwendeten stickstoffhaltigen Liganden, u. zw. Pyridin, 2-Methylpyridin, 3-Methylpyridin, 4-Methylpyridin, Chinolin, 4-Methylchinolin, 6-Methylchinolin, Isochinolin waren reine, reinste oder analytisch reine Produkte (tschechoslowakischer Erzeugung oder importierte). Vor deren Verwendung wurden sie getrocknet und mittels üblicher Laboratoriumsverfahren gereinigt.

Die magnetischen Suszeptibilitäten der hergestellten Verbindungen wurden nach der Gouyschen Methode auf einer Apparatur üblicher Konstruktion ermittelt. Die Elektronenspektren der hergestellten Komplexe im festen Aggregatzustand wurden mit Hilfe eines Registrierungs-Spektralphotometers Perkin—Elmer 450 erhalten.

Präparatives Studium der Reaktionen des Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexes mit stickstoffhaltigen Liganden des Typs Pyridin und Chinolin

Die Reaktionen wurden durch Einwirkung des entsprechenden Molekülliganden (im molaren Verhältnis 1 : 12 oder 1 : 36, zugunsten des Liganden) auf Suspensionen feingepulverten $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4$ in organischen Lösungsmitteln (Dioxan, Äthanol), die zum Sieden und bis zum Auflösen der festen Phase erhitzt werden, bewerkstelligt. Aus den filtrierten Lösungen kristallisierten (nach dem Abkühlen) die Endprodukte spontan aus oder sie wurden mittels Äther ausgefällt. Die isolierten Stoffe wurden mit Äther durchgewaschen und bei Laboratoriumstemperatur frei getrocknet.

Bei diesen Bedingungen wurden im Falle des Pyridins, der isomeren Picoline und des Isochinolins Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$, und im Falle des Chinolins, 4-Methylchinolins und 6-Methylchinolins Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}$ isoliert. Aus den reagierenden Systemen, die durch Verwendung äquimolarer Mengen irgendeines der isomeren Picoline (betrifft des Cu^{2+}) hergestellt wurden, gelang es gleichfalls, Stoffe des Typs $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}$ zu isolieren. Die Zusammensetzung der Komplexe wurde auf der Grundlage der Bestimmung des Kupfergehalts (chelatometrisch) und des Stickstoffgehalts durch die Methode nach Dumas ermittelt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Analytische Angaben und spektrale Eigenschaften der Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexe

Verbindung	Berechnet/gefunden		Elektronenspektren	
	% Cu	% N	Lagen der Absorptionsbanden [kK]	
Cu(acsal) ₂ (2-MePy)	12,34 12,4	2,72 2,8	13,7	25,6 Sch
Cu(acsal) ₂ (3-MePy)	12,34 12,3	2,72 2,8	13,7	25,6 Sch
Cu(acsal) ₂ (4-MePy)	12,34 12,2	2,72 2,7	13,7	25,6 Sch
Cu(acsal) ₂ (Chin)	11,53 11,5	2,54 2,5	13,7	27,0 Sch
Cu(acsal) ₂ (4-MeChin)	11,26 11,2	2,48 2,5	13,7	27,0 Sch
Cu(acsal) ₂ (6-MeChin)	11,26 11,2	2,48 2,6	13,7	27,0 Sch
Cu(acsal) ₂ (Py) ₂	10,95 10,9	4,83 4,8	14,7 Sch 17,5	—
Cu(acsal) ₂ (2-MePy) ₂	10,45 10,5	4,61 4,7	14,7 Sch 17,5	—
Cu(acsal) ₂ (3-MePy) ₂	10,45 10,4	4,61 4,7	14,7 Sch 17,5	—
Cu(acsal) ₂ (4-MePy) ₂	10,45 10,2	4,61 4,7	15,6	—
Cu(acsal) ₂ (i-Chin) ₂	9,35 9,3	4,12 4,1	15,6	—

Sch = Schulter.

Magnetische und spektrale Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der hergestellten Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexe wurden bei Zimmertemperatur unter den in der Arbeit [8] angeführten Bedingungen festgestellt. Die magnetischen Momente der Komplexe wurden aus den korrigierten Molsuszeptibilitäten gemäß folgender Beziehung berechnet:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{(\chi'_M - N\alpha) T},$$

wofür $N\alpha$ der Wert $60 \cdot 10^{-6}$ CGS/Mol [9] eingesetzt wurde. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 angeführt.

Die Elektronenspektren der hergestellten Komplexe im festen Aggregatzustand wurden in Form von Remissionsspektren im Intervall $\bar{\nu} = 28,5 - 13,3$ kK ($\lambda = 350 - 750$ nm) erhalten. Die zu messenden Proben wurden nach dem Pulverisieren mit Magnesiumcarbonat im Verhältnis 1 : 1 verdünnt; MgCO_3 wurde auch als Vergleichsstandard des Reflexionsvermögens verwendet. Die registrierten Werte %R wurden auf die entsprechenden Werte der Kubelka-Munk'schen Funktion $\log f(R)$ umgerechnet [10]. Die Elektronenspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}$ mit den isomeren Picolinen in der Funk-

Tabelle 2

Magnetische Eigenschaften der Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexe

Verbindung	T [K]	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi'_M \cdot 10^6$	μ_{eff} [B. M.]
Cu(acsal) ₂ (2-MePy)	296,3	1,20	618	882	1,39
Cu(acsal) ₂ (3-MePy)	296,0	1,21	623	888	1,40
Cu(acsal) ₂ (4-MePy)	296,2	1,23	633	898	1,41
Cu(acsal) ₂ (Chin)	296,5	1,04	573	859	1,38
Cu(acsal) ₂ (4-MeChin)	296,8	1,07	604	905	1,42
Cu(acsal) ₂ (6-MeChin)	296,4	1,07	604	905	1,42
Cu(acsal) ₂ (Py) ₂	297,2	2,04	1183	1484	1,84
Cu(acsal) ₂ (2-MePy) ₂	295,6	1,98	1204	1534	1,87
Cu(acsal) ₂ (3-MePy) ₂	295,9	1,94	1180	1508	1,85
Cu(acsal) ₂ (4-MePy) ₂	296,3	1,88	1134	1472	1,83
Cu(acsal) ₂ (<i>i</i> -Chin) ₂	297,1	1,70	1156	1529	1,87

tion L wurden durch Anwendung von Suspensionen der feinpulverisierten Präparate in Paraffinöl, die auf chromatographisches Papier (Whatman Nr. 1) aufgetragen wurden, gemessen. Die Lagen der Absorptionsbanden werden in Tabelle 1 angeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Das präparative Studium der Reaktionen des Komplexes Cu₂(acsal)₄ mit Molekülliganden des Typs Pyridin, Chinolin und Isochinolin (L) in organischen Lösungsmitteln führte zur Isolierung von Verbindungen der Zusammensetzung Cu(acsal)₂L sowie auch Cu(acsal)₂L₂. Aus den reagierenden Systemen, die L in einem großen Überschuß enthielten (molares Verhältnis Cu₂(acsal)₄ : L = 1 : 12, resp. 1 : 36), wurden Verbindungen der Zusammensetzung Cu(acsal)₂L isoliert, falls L Chinolin, 4-Methylchinolin oder 6-Methylchinolin darstellte. Im Falle der übrigen untersuchten L ist es aus reagierenden Systemen einer solchen Zusammensetzung gelungen, lediglich Verbindungen des Typs Cu(acsal)₂L₂ zu isolieren. Verbindungen der Zusammensetzung Cu(acsal)₂L ist es geglückt, noch mit isomeren Picolinen in der Funktion L herzustellen, falls die reagierenden Systeme ein äquimolares Verhältnis Cu(II) : L enthielten (reagierende Systeme einer solchen Zusammensetzung ließen sich im Falle der übrigen in dieses Studium einbezogenen L nicht realisieren, denn es kam zu keiner Auflösung der Ausgangsverbindung Cu₂(acsal)₄).

Die isolierten Verbindungen des Typs Cu(acsal)₂L weisen bereits bei Zimmertemperatur Werte des magnetischen Moments $\mu_{\text{eff}} = 1,38 - 1,42$ B. M. auf, die ausgeprägt niedriger sind als die rein Spinwerte für das Cu(II)-ion. Sie liegen nahe zu jenen Werten, die das Cu₂(acsal)₄ als solches [3, 4], ferner das Monohydrat [11], resp. das Monopyridinat des Kupfer(II)-acetats, und weitere Verbindungen dieses Typs [12] charakterisieren. Im Elektronenspektrum dieser Verbindungen (festgestellt durch die Form der Remissionspektren oder durch die Technik der Ölsuspensionen) kommen die Exzitationen des Typs $d-d$ der Übergänge durch die Anwesenheit einer breiten, ungespaltenen Absorptionsbande mit den Lagen des Maximums bei $\bar{\nu} \approx 13,7$ kK ($\lambda \approx 730$ nm) zum Ausdruck. Eine weitere Bande im Spektrum dieser Verbindungen, die als Schulter im Gebiet der Wellenzahlen 27–25,6 kK ($\lambda = 370-390$ nm) in Erscheinung tritt, kann man im Einklang mit den festgestellten magnetischen Eigenschaften der Interaktion Spin-Spin zuschreiben, die im System der beiden Cu²⁺-ionen der Zweikern-Struktureinheit zur

Geltung gelangt. *Dubicki* und *Martin* interpretierten diese Bande im Spektrum des Monohydrats des Kupfer(II)-acetats als Folgeerscheinung der Ladungsübertragung, beruhend auf dem Übergang $\delta_{x^2-y^2} \leftarrow n\pi\pi$, der durch die lokale Symmetrie [13] verwehrt ist.

Die stöchiometrische Zusammensetzung, sowie auch die festgestellten magnetischen und spektralen Eigenschaften der Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ erbringen den Nachweis über deren Zugehörigkeit unter die Zweikern-Kupfer(II)-Komplexe, deren typischer Vertreter das Monohydrat des Kupfer(II)-acetats ist [6]. Die Funktion der Brücken zwischen den beiden Cu^{2+} -Ionen können im gegebenen Falle die Carboxylgruppen der Acetylsalicylationen verrichten, und die Axial-Endlagen der Zweikern-Struktureinheit werden von den Molekülen des entsprechenden L besetzt, die über ein Stickstoff-Donoratom gebunden sind. Die Entstehung der Zweikern-Komplexe $\text{Cu}(\text{acsal})_4\text{L}_2$ vermag man mithin durch Substitution der Sauerstoffatome der Acetylgruppen zu erklären, die im Ausgangskomplex $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4$ in den Axial-Endlagen der Zweikern-Struktureinheit gebunden sind durch Moleküle des L die sich über das Stickstoff-Donoratom binden. In diesem Prozeß wird die Zweikern-Struktur des Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexes nicht beeinträchtigt, sondern es schwindet der „polymere“ Charakter des Gitters unter Entstehung selbständiger Struktureinheiten des $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4\text{L}_2$.

Die isolierten Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ unterscheiden sich von den Vertretern der vorhergegangenen Gruppe von Komplexen sowohl durch ihre stöchiometrische Zusammensetzung als auch durch ihre magnetischen und spektralen Eigenschaften. Die Werte der magnetischen Momente bei Zimmertemperatur ($\mu_{\text{eff}} = 1,83 - 1,87$ B. M.) reiht die Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ unter die sog. magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexe ein [14], in denen die Kupfer(II)-Ionen eine tetragonal verzerrte oktaedrische (gegebenenfalls quadratisch-planare) Koordination zur Geltung bringen. In Übereinstimmung damit tritt im Elektronenspektrum dieser Komplexe keine Absorptionsbande in Erscheinung, die der Interaktion Spin-Spin zugehörig ist und allgemein für Zweikern-Kupfer(II)-Komplexe als diagnostisch angesehen wird [15]. Die Absorptionsbanden der Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ im sichtbaren Teil des Spektrums weisen die Lagen der Maxima im Intervall der Wellenzahlen 14,7–17,5 kK auf. Sie äußern sich entweder als breite, ungespaltene Bande oder als eine Bande mit einem Schulter auf der Seite der niedrigeren Energien. Unter der Voraussetzung einer tetragonal deformierten oktaedrischen Symmetrie D_{4h} des Koordinationspolyeders kommen für $\text{Cu}(\text{II})$ die Übergänge 2E_g , ${}^2B_{2g}$, ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ in Betracht. Alle drei Banden, die diesen Übergängen entsprechen, identifizieren sich indessen bislang lediglich bei einer kleinen Anzahl von Kupfer(II)-Komplexen (durch die Gaußsche Analyse, oder im Spektrum jener Monokristalle, die mit polarisiertem Licht erhalten wurden) [16]. Infolge der niedrigen Intensität des Übergangs ${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ kommt nämlich die entsprechende Bande bei tetragonalen Kupfer(II)-Komplexen gewöhnlich nicht selbständig zum Ausdruck. Der Schulter der Absorptionsbande auf der Seite der niedrigeren Energien gehört gemäß [16, 17] bei den Komplexen dieser Symmetrie dem Übergang ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ zu (der adäquat ist der Spaltung des Terms 2E_g , bei der Veränderung der Symmetrie O_h auf D_{4h}).

Die festgestellten magnetischen und spektralen Eigenschaften lassen es zu, für die isolierten Verbindungen der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ die Struktur von Einkernkupfer(II)-Komplexen tetragonaler Symmetrie anzunehmen. Im Einklang mit den Erkenntnissen über Verbindungen analogen Typs, z. B. $\text{Cu}(\text{sal})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ [18] oder $\text{Cu}(\text{sal})_2\text{L}_2$ [19] (sal = Salicylation), kann man hier eine Bindung von zwei Sauerstoffatomen (den Carboxylgruppen der Acetylsalicylationen) und zwei Stickstoffatomen (aus dem Molekül von L) in planar situierten Lagen um das $\text{Cu}(\text{II})$ annehmen. Die deformiert oktaedrisch-

Koordination kann durch die Sauerstoffatome der Anionenliganden, die in den benachbarten Struktureinheiten des Kristallgitters gebunden sind, vervollständigt werden. Die Unterschiede in den Elektronenspektren der Verbindungen $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$, die durch das Vorhandensein der breiten, ungespaltenen Bande des $d-d$ Übergangs ($L = \text{Isochinolin}$ oder 4-Picolin), oder der Bande mit dem Schulter auf der Seite mit den niedrigeren Energien ($L = \text{Pyridin}$, 2-Picolin oder 3-Picolin) zum Ausdruck gelangen, beruhen danach wahrscheinlich im Maße der tetragonalen Deformation.

Es kann folglich konstatiert werden, daß es bei solchen Bedingungen, die zur Isolierung von Verbindungen des Typs $\text{Cu}(\text{acsal})_2\text{L}_2$ geführt haben, außer zum Eintritt des L in die innere Koordinationssphäre des Cu(II) zu gleicher Zeit zu einer prägnanten Veränderung der Struktur der Acetylsalicylatokupfer(II)-Komplexe, im Vergleich mit dem Ausgangs- $\text{Cu}_2(\text{acsal})_4$, kommt.

Literatur

1. Gerngross O., Kerspasp H., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **406**, 242 (1914).
2. Manojlovič-Muir L., *Chem. Commun.* **1967**, 1057.
3. Krätsmár-Šmogrovič J., Hulková O., Kohútová M., *Z. Naturforsch.* **24b**, 133 (1969).
4. Lewis J., Mabbs F. E., Royston L. K., Smail W. R., *J. Chem. Soc.* **A1969**, 291.
5. Ploquin J., *Bull. Chem. Soc. Fr.* **1951**, 757.
6. Van Niekerk J. N., Schoening F. R. L., *Acta Crystallogr.* **6.**, 227 (1953).
7. Lapiere Ch., *J. Pharm. Belg.* **3**, 17 (1948).
8. Krätsmár-Šmogrovič J., Melník M., Špringer V., Skokanová Z., *Chem. Zvesti* **26**, 333 (1972).
9. Bleaney B., Bowers K. D., *Proc. Roy. Soc. (London)* **A214**, 451 (1952).
10. Kubelka P., Munk F., *Z. Tech. Phys.* **12**, 593 (1931).
11. Figgis B. N., Martin R. L., *J. Chem. Soc.* **1956**, 3837.
12. Kokot E., Martin R. L., *Inorg. Chem.* **3**, 1306 (1964).
13. Dubicki L., Martin R. L., *Inorg. Chem.* **5**, 2203 (1966).
14. Kato M., Jonassen H. B., Fanning J. C., *Chem Rev.* **64**, 99 (1964).
15. Reedijk J., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 993 (1970).
16. Procter J. M., Hathaway B. J., Nicholls P., *J. Chem. Soc.* **A1968**, 1678.
17. Tomlinson A. A. G., Hathaway B. J., Billing D. E., Nicholls P., *J. Chem. Soc.* **A1969** 65.
18. Hanic F., Michalov J., *Acta Crystallogr.* **16**, 299 (1963).
19. Kohout J., Gažo J., Krätsmár-Šmogrovič J., *Chem. Zvesti* **22**, 831 (1968).

Übersetzt von K. Ullrich