

Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit organischen Liganden. XVIII. Magnetische und spektrale Eigenschaften von Kresotinatokupfer(II)-Komplexen mit Pyridin

^aJ. KRÁTSMÁR-ŠMOGROVIČ, ^aO. ŠVAJLENOVÁ und ^bM. KOHÚTOVÁ

^aLehrstuhl für Anorganische und Organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät
an der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava

^bInstitut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
809 34 Bratislava

Eingegangen am 5. März 1975

Zur Publikation angenommen am 2. Juni 1975

*Herrn Professor J. Majer, korrespondierendem Mitglied der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften, zum 50. Geburtstag gewidmet*

Das Studium der magnetischen Eigenschaften (77–293 K) sowie auch der Elektronen- und EPR-Spektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2$ ($\text{RCOO} = o$ -, m - oder p -Kresotinatation; $\text{Py} = \text{Pyridin}$) erlaubt die Einreihung dieser Verbindungen unter die magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexe mit einer verzerrt oktaedrischen Struktur.

The study of the magnetic properties (77–293 K) of $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{py})_2$ complexes ($\text{RCOO} = o$ -, m - or p -cresotate anion; $\text{py} = \text{pyridine}$), as well as of their electron and e.p.r. spectra allows to class these compounds with the group of magnetically diluted distorted octahedral $\text{Cu}(\text{II})$ complexes.

Изучение магнитных свойств (77—293 К) комплексов $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{py})_2$ ($\text{RCOO} = \text{анион } o\text{-, } m\text{- или } p\text{-крезотиновой кислоты; py} = \text{пиридин}$) и также их электронных и ЭПР спектров позволило классифицировать эти соединения между магнитноразбавленные комплексы меди обладающей деформированной октаэдрической структурой.

In unseren früheren Mitteilungen [1, 2] berichteten wir sowohl über die Synthese der o -, m - und p -Kresotinatokupfer(II)-Komplexe mit Pyridin von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2$ als auch über vorläufige Ergebnisse des Studiums ihrer magnetischen Eigenschaften [2]. Bereits diese Erkenntnisse ließen auf eine verzerrt oktaedrische Struktur der Kresotinatokupfer(II)-Komplexe $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2$ bei „transplanarer“ Anordnung der Anionliganden RCOO^- und der Pyridinmoleküle schließen. Ähnliche Schlüsse konnten über die Struktur der Modifikationen [3] des Komplexes $\text{Cu}(\text{Sal})_2(\text{Py})_2$ ($\text{Sal} = \text{Salizylatanion}$) aufgrund des Studiums ihrer magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Temperatur gezogen werden [4].

Jetzt haben wir diese bekannten Tatsachen über Kresotinato-pyridinkupfer(II)-Komplexe durch das Studium ihrer Elektronen- und EPR-Spektren im festen Zustand

de ergänzt. Die gewonnenen Erkenntnisse werden zusammen mit den magnetischen Eigenschaften mit Hinblick auf die Struktur der Kresotinato-pyridinkupfer(II)-Komplexe $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2$ diskutiert.

Experimenteller Teil

Synthese der Komplexe

Die studierten Komplexe wurden nach [1, 2] durch Reaktion des $[\text{Cu}_2(o\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(m\text{-Kres})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}_2(p\text{-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [5] (Kres = Kresotinanion) mit Pyridin (im Überschuß) in heißen Äthanol-Azetonlösungen, die als Zusatz die entsprechende Kresotinsäure enthielten, hergestellt. Die aus den abgekühlten Lösungen auskristallisierten Endprodukte wurden nach der Isolierung mit dem Lösungsmittelgemisch gewaschen und frei an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Für $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3)_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$ (524,03)

Berechnet: 12,12% Cu, 59,59% C, 4,62% H, 5,35% N.

Gefunden:

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3 = o\text{-Kres}$ 12,08% Cu, 59,38% C, 4,71% H, 5,19% N;

$m\text{-Kres}$ 12,10% Cu, 59,29% C, 4,58% H, 5,20% N;

$p\text{-Kres}$ 12,04% Cu, 59,35% C, 4,53% H, 5,37% N.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Kresotinato-pyridinkupfer(II)-Komplexe wurden anhand des Gouy-Verfahrens auf Apparaturen gewöhnlicher Konstruktion bei Temperaturen von 77, 201, 273 und 293 K gemessen. Die Art und Weise des Temperierens des Gerätes ist in [6] beschrieben, die Meßbedingungen sind mit denen in [7] angegebenen identisch. Die magnetischen Momente der Komplexe wurden aus der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 798 [(\chi'_M - N\alpha)(T + \Theta)]^{1/2}$ errechnet, worin für den temperaturabhängigen Paramagnetismus des Cu^{2+} -Ions der aus der Beziehung $N\alpha = 4N\beta^2/\Delta$ ($\Delta = \bar{\nu}_{\text{max}}$ der Ligandfeldbande im Elektronenspektrum) errechnete Wert eingesetzt wurde [8]. Die Werte der Weiss-Konstante Θ wurden aus den graphischen Abhängigkeiten $1/\chi'_M$ von der Temperatur durch Extrapolieren zum absoluten Nullpunkt ermittelt. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Spektrale Messungen

Die Elektronenspektren der studierten Komplexe im festen Zustand wurden im Wellenzahlbereich $13-30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Specord UV-VIS, Zeiss, Jena) mit Hilfe der Nujol-Suspensionstechnik gemessen. Das Absorptionsspektrum des Komplexes $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ ist auf Abb. 1 veranschaulicht; die Lage des Maximums und der Schulter der Ligandfeldbande sind für alle Komplexe der studierten Gruppe in Tabelle 1 angeführt.

Die EPR-Spektren der studierten Komplexe wurden auf einem Prototyp-Gerät [9] gemessen. Die Intensität des Magnetfeldes wurde im Verlauf der Messung mit der Hall-schen Sonde, kalibriert durch die Methode der magnetischen Kernresonanz [10] festgestellt. Es wurden polykristalline Präparate bei Raumtemperatur im X-Band (Frequenz $\nu = 9098-9115 \text{ MHz}$) gemessen. In Tabelle 1 sind für die studierten Komplexe die Werte g_0 angegeben, die den Intensitäten des Magnetfeldes entsprechen, bei denen die Derivationskurven den Nullpunkt durchlaufen. Das EPR-Spektrum des Komplexes $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ ist auf Abb. 2 veranschaulicht.

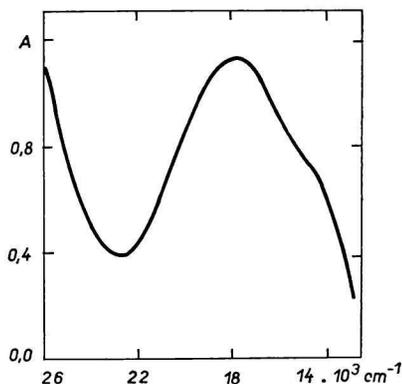


Abb. 1. Elektronenspektrum des Komplexes $\text{Cu}(\text{o-Kres})_2(\text{Py})_2$.

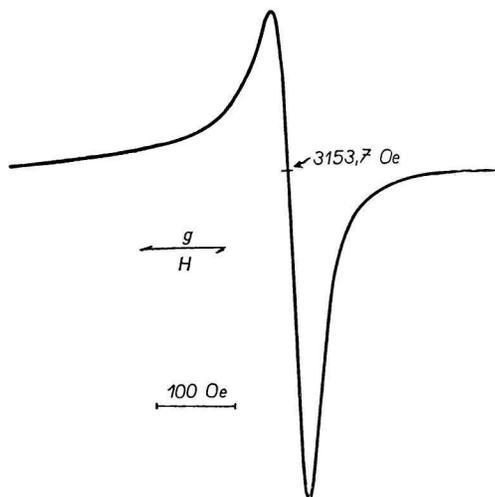


Abb. 2. EPR-Spektrum des Komplexes $\text{Cu}(\text{o-Kres})_2(\text{Py})_2$.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ausgangshydrate der Cu(II)-Salze der isomeren Kresotinsäuren (Kresotinato-aquokupfer(II)-Komplexe) liefern nach Reaktion mit Pyridin die entsprechenden Kresotinato-pyridinkupfer(II)-Komplexe von der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2$. Bereits die Ähnlichkeit der Zusammensetzung dieser Verbindungen weist darauf hin, daß innerhalb dieser Gruppe keine soleh unterschiedlichen strukturellen Typen von Karboxylatkupfer(II)-Komplexen auftreten wie dies bei den Ausgangsverbindungen (Kresotinato-aquokupfer(II)-Komplexen) festgestellt worden war. Die Komplexe $[\text{Cu}_2(\text{o-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}_2(\text{p-Kres})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ können nämlich aufgrund ihrer magnetischen und spektralen Eigenschaften zwischen die Karboxylatkupfer(II)-Komplexe mit Zweikernbrückenstruktur [5] eingereiht werden, deren typischer Vertreter das Cu(II)-Azetatmonohydrat ist [11]. Im Gegensatz dazu gehört die Verbindung $[\text{Cu}(\text{m-Kres})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu den einkernigen, magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexen tetragonaler Symmetrie [5].

Aufgrund der Ergebnisse des Studiums der magnetischen Eigenschaften können Kresotinato-pyridinkupfer(II)-Komplexe den magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplexen zugeordnet werden. Ihre magnetischen Momente übertreffen den "spin only"-Wert für das Cu^{2+} -Ion, und die ermittelten, untereinander sehr ähnlichen Werte dieser Größe ($\mu_{\text{eff}}^{298\text{K}} = 1,885-1,895$ B. M.) zeugen von einem ähnlichen Maß des orbitalen Anteiles in allen drei Komplexen. Die magnetischen Eigenschaften der Komplexe $\text{Cu}(\text{RCOO})_2(\text{Py})_2$ hängen in einer für den Paramagnetismus typischen Weise von der Temperatur ab. Die Werte ihrer effektiven magnetischen Momente sind praktisch von der Temperatur unabhängig (Tabelle 1), und die Abhängigkeit $1/\chi_{\text{M}}$ von der Temperatur ist in Übereinstimmung mit dem Curie-Weiss-Gesetz bei positiven Werten der Weiss-Konstante, $\Theta = 8$ bis 9 K, linear.

Diese magnetischen Eigenschaften sind für Kupfer(II)-Komplexe mit verzerrt oktaedrischer, quadratisch-pyramidaler, eventuell quadratisch-planarer Struktur typisch, in denen die magnetische Bindung zwischen Cu^{2+} -Ionen benachbarter Struktureinheiten im Kristallgitter nicht geltend wird (oder wenn die Energie der Austauschreaktion wesentlich geringer ist als die Wärmeenergie kT).

In Bezug auf die Lage des Maximums und die Form der Ligandfeldbande sind die Elektronenspektren der Komplexe $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ und $\text{Cu}(m\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ einander ähnlich. Im Vergleich mit ihnen weist aber das Spektrum des Komplexes $\text{Cu}(p\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ gewisse Unterschiede auf.

Die verhältnismäßig breiten Absorptionsbanden des ersten Komplexpaares weisen eine Lage des Maximums bei $\tilde{\nu} = 18,21$ bzw. $17,06 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle 1) und eine gut entwickelte Schulter bei niedrigeren Energien $\tilde{\nu} 14,8$ bzw. $13,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf. Derartige Spektren sind für Kupfer(II)-Komplexe mit dem transplanaren Chromophoren CuO_2N_2 , der gegebenenfalls in axialer Richtung durch zwei schwach gebundene Sauerstoff-Donoratome ergänzt wird, charakteristisch. In diesen quadratisch bipyramidalen Kupfer(II)-Komplexen hoher Tetragonalität wächst die Energie des Termenstandes ${}^2A_{1g}$ in solchem Maße an, daß sie den Stand ${}^2B_{2g}$ übertreffen kann. Bei einer angenommenen Reihenfolge der Termenstände ${}^2B_{1g} < {}^2B_{2g} < {}^2A_{1g} < {}^2E_g$ können dann das Maximum der Absorptionsbande den Übergängen ${}^2E_g, {}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ und die niedrigerenergetische Schulter dem Übergang ${}^2B_{2g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ [12, 13] zugeschrieben werden.

Im Gegensatz dazu ist beim Komplex $\text{Cu}(p\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ die Ligandfeldbande beinahe symmetrisch. Die nur geringe Verzerrung ihres niedrigerenergetischen Astes zeigt, daß in diesem Bereich ihre Schulter verdeckt, d. h. ihre Lagebestimmung unmöglich ist. Auch die Lage des Maximums ist in diesem Falle im Vergleich mit dem vorangegangenen Komplexpaar zu niedrigeren Energien verschoben. Solch ein Spektrum ist bei pseudooktaedrischen Kupfer(II)-Komplexen von geringerer tetragonaler Verzerrung, wie sie für die Komplexe $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ und $\text{Cu}(m\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ erwogen wurde, üblich. Das bedeutet, daß auch in diesem Komplex eine transplanare Koordination CuO_2N_2 und ihre Ergänzung zum verzerrten Oktaeder durch zwei Sauerstoff-Donoratome aus den benachbarten Molekülen in der Kristallstruktur in Betracht gezogen werden kann (eventuell im Rahmen des komplexen Moleküles selbst, wo Sauerstoffatome der Karboxylgruppen, die nicht an das Zentralatom in quadratisch-planaren Lagen des Koordinationspolyeders gebunden sind, zur Verfügung stehen). Im Gegensatz zum vorangegangenen Komplexpaar sollten zwar im Falle des $\text{Cu}(p\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ die Bindungen $\text{Cu}-\text{O}$ in axialer Richtung kürzer sein (eine herabgesetzte Tetragonalität wird erwogen). Einer solchen Struktur entspricht die Reihenfolge der Termenstände [12, 13] ${}^2B_{1g} < {}^2A_{1g} < {}^2B_{2g} < {}^2E_g$. Das Gebiet des Maximums der Absorptionsbande schließt dann alle entsprechenden Übergänge ein, eventuell kann die wenig ausdrucksvolle Verzerrung des niedrigerenergetischen Astes der Absorptionsbande dem Übergang ${}^2A_{1g} \leftarrow {}^2B_{1g}$ zugeschrieben werden.

Für tetragonale Kupfer(II)-Komplexe können die annähernden Werte $10 Dq$ nach der Beziehung (I) [13] errechnet werden.

$$10 Dq = \Delta({}^2E_g) - 1/2 \Delta({}^2A_{1g}) - 1/3[\Delta({}^2E_g) - \Delta({}^2B_{2g})], \quad (1)$$

worin $\Delta({}^2E_g)$, $\Delta({}^2A_{1g})$ und $\Delta({}^2B_{2g})$ die Energien der Übergänge aus dem Grundzustand ${}^2B_{1g}$ in die Stände 2E_g , ${}^2A_{1g}$ und ${}^2B_{2g}$ kennzeichnen. Im Falle der Komplexe $\text{Cu}(o\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ und $\text{Cu}(m\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ wurden nach Einsetzen der Wellenzahl des

Tabelle 1

Magnetische Eigenschaften, Elektronen- und EPR-Spektren der Kresotinato-pyridinkupfer(II)-Komplexe

Cu(RCOO) ₂ (Py) ₂ RCOO =	Magnetische Eigenschaften					Elektronen- spektren $\tilde{\nu}_{\max} \cdot 10^3$ cm ⁻¹	EPR-Spektren <i>g</i> ₀	
	<i>T</i> K	$\chi_m \cdot 10^3$ m ³ kg ⁻¹	$\chi'_M \cdot 10^{11}$ m ³ mol ⁻¹	μ_{eff} B. M.	Θ K			$N\alpha \cdot 10^{11}$ m ³ mol ⁻¹
o-Kresotinanion	293	2,98	1939	1,89	8	72	18,21 ≈ 14,8 sh	2,086
	273	3,35	2132	1,92				
	201	4,51	2740	1,88				
	77	11,94	6634	1,88				
m-Kresotinanion	293	2,99	1945	1,895	9	77	17,06 ≈ 13,9 sh	2,090
	273	3,25	2081	1,90				
	201	4,47	2720	1,88				
	77	11,91	6619	1,89				
p-Kresotinanion	293	2,98	1939	1,885	8	85	15,33	2,098
	273	3,30	2106	1,90				
	201	4,54	2756	1,89				
	77	11,99	6660	1,89				

sh — Schulter.

Maximums für $\Delta(^2E_g)$ und $\Delta(^2A_{1g})$ bzw. $\tilde{\nu}_{sh}$ für $\Delta(^2B_{2g})$ in Beziehung (I) die Werte $10 Dq = 7,97$ und $7,48 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ gewonnen. Im Falle des Komplexes $\text{Cu}(p\text{-Kres})_2(\text{Py})_2$ wurde beim Einsetzen von $\tilde{\nu}_{\max}$ der Absorptionsbande für alle drei Übergänge der Wert $10 Dq = 7,66 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ausgerechnet.

Die EPR-Spektren der Komplexe der studierten Gruppe sind — wie es für die axiale Symmetrie mit $g_{\parallel} > g_{\perp}$ typisch ist — asymmetrisch. Die Linien sind in allen drei Fällen breit ($\approx 1000 \text{ Oe}$), und ihr monotoner Anstieg im Bereich g_{\parallel} macht eine auch nur annähernde Bestimmung dieser Größe unmöglich. Der Grund für diesen Charakter des Spektrums [14] beruht wahrscheinlich auf einer Austauschwechselwirkung zwischen kristallographisch ungleichwertigen Cu^{2+} -Ionen, die in der Desorientierung der Molekül- bzw. magnetischen Achsen in der Kristallstruktur der studierten Komplexe oder in einer nicht entwickelten Hyperfein-Aufspaltung im Bereich g_{\parallel} ihre Ursache findet. In solchen Fällen besteht die Berechtigung zur Ausrechnung der Werte g_0 [15], die den Intensitäten des Magnetfeldes entsprechen, bei denen die Derivationskurven den Nullwert annehmen (Tabelle I).

Abschließend kann also festgestellt werden, daß mit dem Eintritt des Pyridins in die Kresotinatokupfer(II)-Komplexe unabhängig von einer ein- oder zweikernigen Struktur der Ausgangskomplexe (Kresotinato-aquokupfer(II)-Komplexe) einkernige Kupfer(II)-Komplexe mit quadratisch bipyramidaler bzw. verzerrt oktaedrischer Struktur mit einem unterschiedlichen Grad an tetragonaler Verzerrung entstehen.

Literatur

1. Krätzmár-Šmogrovič, J. und Sokolík, J., *Chem. Zvesti* **22**, 561 (1968).
2. Krätzmár-Šmogrovič, J., Hulková, O. und Kohútová, M., *Z. Naturforsch.* **24B**, 1480 (1969).
3. Garaj, J. und Krätzmár-Šmogrovič, J., *Chem. Zvesti* **20**, 763 (1966).
4. Kohout, J., Gažo, J. und Krätzmár-Šmogrovič, J., *Chem. Zvesti* **22**, 831 (1968).
5. Krätzmár-Šmogrovič, J., Hulková, O. und Kohútová, M., *Z. Naturforsch.* **24B**, 133 (1969).
6. Kohout, J. und Krätzmár-Šmogrovič, J., *Chem. Zvesti* **22**, 481 (1968).
7. Kohútová, M., Krätzmár-Šmogrovič, J., und Švajlenová, O., *Chem. Zvesti* **29**, 373. (1975).
8. Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry*, p. 67. Academic Press, London 1968.
9. Šurka, Š., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Physica)* **11**, 151 (1971).
10. Kalavský, S. und Jaroševič, A., *Fyz. Čas. SAV* **22**, 127 (1972).
11. Van Niekerk, J. N. und Schoening, F. R. L., *Acta Crystallogr.* **6**, 227 (1963).
12. Fereday, R. J., *J. Chem. Soc. (A)* **1971**, 3035.
13. Billing, D. E. und Underhill, A. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **30**, 2147 (1968).
14. Hathaway, B. J. und Billing, D. E., *Coord. Chem. Rev.* **5**, 143 (1970).
15. Reedijk, J., Windhorst, J. C. A., Van Ham, N. H. M. und Groeneveld, W. L., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **90**, 234 (1971).

Übersetzt von A. Muchová