Kupfer(II)-Komplexverbindungen mit organischen Liganden. XX. *N*-Salizylidenglyzinatokupfer(II)-Komplexe

[a]O. ŠVAJLENOVÁ, [a]J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ und [b]F. ŠERŠEŇ

[a]*Lehrstuhl für Anorganische und Organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

[b]*Wissenschaftliches Forschungsinstitut der Pharmazeutischen Fakultät der Komenský-Universität, 880 34 Bratislava*

Eingegangen am 5. Januar 1977

Dem 25. Jahrestag der Gründung der Pharmazeutischen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava gewidmet

Im Falle des Hemihydrates des *N*-Salizylidenglyzinato-aquokupfer(II)-Komplexes (*I*) [Cu(salgly) (H_2O)]·0,5H_2O (salgly = *N*-Salizylidenglyzinat-anion) stimmen der festgestellte rhombische Typ des EPR-Spektrums als auch der Charakter des Elektronenspektrums mit der bekannten Struktur dieser Verbindung überein.

Durch Reaktionen des Komplexes (*I*) mit Molekülliganden (L) des Typs Pyridin und Chinolin wurden Komplexe der Zusammensetzung Cu(salgly)L hergestellt, in einigen Fällen in Form der Monohydrate. Die Ergebnisse des Studiums der magnetischen Eigenschaften, der Elektronen- und EPR-Spektren zeigen, daß es sich um tetragonale, magnetisch verdünnte Kupfer(II)-Komplexe mit dem *trans*-planen Chromophoren CuN_2O_2 ergänzt durch schwache axiale Bindungen an eine bipyramidale oder pyramidale Koordination handelt.

In the case of the *N*-salicylideneglycinato-aquacopper(II) hemihydrate (*I*) [Cu(salgly) (H_2O)]·0.5H_2O (salgly = *N*-salicylideneglycinato anion) the found rhombic type of e.s.r. spectrum as well as the character of the electronic spectrum are in agreement with the known structure of this compound.

By the reactions of complex (*I*) with molecular ligands (L) of pyridine and quinoline type, complexes of the composition Cu(salgly)L were prepared; in some cases in the form of monohydrates. The results obtained in the study of their magnetic properties, electronic and e.s.r. spectra prove these compounds to be tetragonal magnetically diluted copper(II) complexes with a *trans*-planar chromophore CuN_2O_2 completed with weak axial bonds to bipyramidal or pyramidal coordination.

В случае [Cu(salgly) (H_2O)]·0,5H_2O (*I*) (salgly = *N*-салицилиден-глицинатный анион), полученный ромбический тип спектра ЭПР, а также характер электронного спектра находятся в хорошем согласии с известной структурой этого соединения.

При взаимодействии комплекса (*I*) с молекулярными лигандами (L) пиридинового и хинолинового типа были приготовлены комплексы состава Cu(salgly)L, в некоторых случаях в виде моногидратов. Результаты изучения магнитных свойств, электронных спектров и спектров ЭПР показывают, что в этих тетрагональных, магнитно разбавленных комплексах двухвалентной меди существует *транс*-плоскостный хромофор CuN_2O_2, который дополняется слабыми аксиальными связями до координации бипирамиды или пирамиды.

Durch Röntgenstrukturanalyse wurde beim Hemihydrat des *N*-Salizylidenglyzinato-aquokupfer(II)-Komplexes (*I*), $[Cu(salgly)(H_2O)]\cdot 0{,}5H_2O$ (salgly = *N*-Salizylidenglyzinatanion), eine deformiert quadratisch pyramidale Koordination des Cu(II)-Ions festgestellt [1]. Drei Koordinationsstellen in der Basis der Pyramide sind durch Donatoratome (ONO) der Schiffschen Base besetzt, die vierte Koordinationsstelle in der Äquatorialebene besetzt das Sauerstoffatom des koordinierten Wassermoleküls, und die Pentakoordination ergänzt ein Sauerstoffatom aus einem Nachbarmolekül. Das restliche Wasser wird durch ein System von Wasserstoffbindungen im Rahmen der Struktureinheit gebunden.

Im Interesse der Bestätigung der theoretischen Voraussetzung der Möglichkeit einer Substitution des koordinierten Wassermoleküls im Komplex (*I*) durch einen geeigneten Molekülliganden (L) mit *N* als Donatoratom war die Arbeit in präparativer Hinsicht auf die Herstellung von Komplexen der Zusammensetzung Cu(salgly)L ausgerichtet, worin L Pyridin, isomere Pikoline, 2,4-Lutidin und Chinolin darstellen. Es wurden die magnetischen Eigenschaften bei Raumtemperatur, die Elektronen- und EPR-Spektren der bereiteten Komplexe einschließlich des Komplexes (*I*) studiert. Die gewonnenen Ergebnisse ermöglichten gemeinsam mit Angaben über die Struktur des Komplexes (*I*) Schlüsse darüber, bis zu welchem Maße der Ersatz des ursprünglichen Chromophoren $CuNO_3$ durch CuN_2O_2 die Koordinationsgeometrie der studierten Komplexe beeinflußt.

Experimenteller Teil

Herstellung der Komplexe

Das Hemihydrat des *N*-Salizylidenglyzinato-aquokupfer(II)-Komplexes (*I*) wurde nach [2] bereitet.

Für $C_9H_{10}NO_{4,5}Cu$ (267,72) berechnet: 40,37% C, 3,76% H, 5,23% N; gefunden: 40,34% C, 3,78% H, 5,30% N.

Der Komplex $Cu(salgly)(py)\cdot H_2O$ wurde durch Einwirkung von Pyridin (py) im äquimolaren Verhältnis im wäßrigen Milieu auf den Komplex (*I*) hergestellt. Für die Reaktion wurden 1 g Komplex (*I*), 2,95 g Pyridin und 50 cm^3 Wasser benutzt. Durch Erwärmen des Reaktionssystems bis zum Sieden entstand eine blaugrüne Lösung, aus welcher nach Abkühlen das Endprodukt in Form nadelförmiger blaugrüner Kristalle

auskristallisierte. Das isolierte Produkt wurde frei an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Tabelle 1

Analytische Charakteristiken von Komplexen der Zusammensetzung Cu(salgly)L bzw. Cu(salgly)L · H_2O

Cu(salgly)L L =	M	Berechnet/gefunden			
		% C	% H	% N	% H_2O
Pyridin · H_2O	337,82	49,77	4,17	8,29	5,33
		50,36	4,24	8,40	5,40
α-Pikolin · H_2O	351,84	51,20	4,58	7,96	5,12
		50,92	4,56	7,89	5,42
β-Pikolin	333,82	53,97	4,22	8,39	—
		54,13	4,26	8,45	
γ-Pikolin	333,82	53,97	4,22	8,39	—
		54,09	4,25	8,15	
2,4-Lutidin	347,86	55,24	4,63	8,05	—
		55,02	4,58	8,00	
Chinolin	369,86	58,45	3,81	7,57	—
		58,02	3,88	7,53	

Komplexe der Zusammensetzung Cu(salgly)L, worin L = β-Pikolin, γ-Pikolin, 2,4-Lutidin und Chinolin und Cu(salgly)L · H_2O, worin L = α-Pikolin wurden durch Reaktionen des Komplexes (*I*) mit den entsprechenden Liganden im Überschuß (Molverhältnis 1:10 zugunsten des Liganden) in heißen Äthanollösungen bereitet. Für die Reaktionen wurden 1 g des Komplexes (*I*) (3,73 . 10^{-3} mol), 3,73 . 10^{-2} mol des entsprechenden Liganden und 6 cm^3 Äthylalkohol benutzt. Die Endprodukte wurden mit Ausnahme des Chinolinkomplexes, der aus dem abgekühlten Reaktionssystem spontan kristallisierte, durch Kristallisationsfällung mit Hilfe von Petroläther (8—10 cm^3) gewonnen. Die isolierten grüngefärbten bzw. blaugrünen Produkte wurden frei an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet. Die Analysenergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

Magnetische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Komplexe wurden mit Hilfe der Gouyschen Methode an einer Apparatur üblicher Konstruktion (Newport Instruments) bei Raumtemperatur gemessen. Es wurde bei vier unterschiedlichen Intensitäten des Magnetfeldes in einem Bereich von 160—640 kAm^{-1} gemessen. Die Molsuszeptibilitäten wurden unter Verwendung der Pascalschen Konstanten [3] im Hinblick auf den Diamagnetismus der Bestandteile korrigiert. Die effektiven magnetischen Momente wurden aus der Beziehung $\mu_{ef} = D[\chi'_M - N\alpha)T]^{\frac{1}{2}}$ errechnet, worin $D = 798\ m^{-\frac{1}{2}}K^{-\frac{1}{2}}mol^{-\frac{1}{2}}$ [4]. Für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus, $N\alpha$, wurde der Wert 75 . 10^{-11} m^3 mol^{-1} verwendet. Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

Magnetische und spektrale Eigenschaften von Komplexen der Zusammensetzung Cu(salgly)L bzw. Cu(salgly)L·H_2O

Cu(salgly)L L =	Magnetische Eigenschaften			Elektronenspektren		EPR-Spektren		
	T	$\chi'_M \cdot 10^{11}$	μ_{ef}	$\tilde{\nu}_{max} \cdot 10^3$		$g_\perp$ oder g_1	g_2	$g_\parallel$ oder g_3
	K	$m^3\ mol^{-1}$	B. M.	cm^{-1}				
$H_2O \cdot 0{,}5H_2O$	297	1875	1,84	15,0	≈27,0	2,065	2,117	2,246
Pyridin·H_2O	293	1969	1,88	15,64	≈26,7	2,049		2,191
a-Pikolin·H_2O	297	1920	1,87	15,75	≈26,7	2,055		2,234
β-Pikolin	293	1994	1,89	15,33	≈26,5	2,168		2,056
γ-Pikolin	292	1847	1,82	15,33	≈26,5	2,158		2,058
2,4-Lutidin	293	1786	1,79	15,90	≈26,6	2,051		2,212
Chinolin	293	1778	1,78	15,5	≈26,7	2,068		2,284

Spektrale Messungen

Die Elektronenspektren der Komplexe im festen Zustande wurden in einem Wellenlängenintervall von 13,0—30,0 . 10^3 cm^{-1} mit Hilfe der Nujol-Suspensionstechnik am Gerät Specord UV VIS (Zeiss, Jena) gemessen.

Die EPR-Spektren der studierten Komplexe wurden durch Messen der polykristallinen Präparate bei Raumtemperatur im X-Band ($\nu = 9365$ MHz) am Gerät ER-9 (Zeiss, Jena) gewonnen. Als innerer Standard wurde DPPH benutzt. Die Werte des g-Faktors wurden mit der Methode nach *Kneubühl* [5] ermittelt.

Die gewonnenen Werte des g-Faktors und die Lage der Maxima der Absorptionsbanden in den Elektronenspektren sind in Tabelle 2 angeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Nach Reproduktion der Synthese des Hemihydrates des *N*-Salizylidenglyzinato-aquokupfer(II)-Komplexes (*I*), dessen Struktur bekannt ist [1], wurden seine magnetischen und spektralen Eigenschaften studiert.

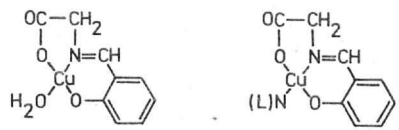
Der ermittelte Wert des magnetischen Momentes 1,84 B. M. bei 297 K weist in Übereinstimmung mit Literaturangaben [2] auf einen magnetisch verdünnten Kupfer(II)-Komplex hin. Im Elektronenspektrum des Komplexes (*I*) kann im gemessenen Bereich eine relativ breite, den d—d-Übergängen entsprechende Bande des Ligandenfeldes mit einem Maximum bei 15,0 . 10^3 cm^{-1} identifiziert werden und eine weitere Bande größerer Intensität mit einem Maximum bei $\approx$27,0 . 10^3 cm^{-1}, die den π—π^*-Übergängen zugeschrieben werden kann, welche mit der Anwesenheit des Azomethin-Chromophoren [6, 7] im Zusammenhang stehen. Der Komplex (*I*) weist einen gut entwickelten rhombischen Typ des EPR-Spektrums auf. Die Werte des g-Faktors sind in der Relation $(g_2 - g_1)/$ $/(g_3 - g_2) \ll 1$, so daß der Grundzustand $d_{x^2-y^2}(^2B_{1g})$ ist. Der orthorhombische Bestandteil ($\Delta g_\perp = 0{,}052$) ist deutlich. Der festgestellte Charakter des EPR-Spektrums spiegelt gut die Mikrosymmetrie des pentakoordinierten Kupfer(II)-Ions im Komplex mit deformiert quadratisch pyramidaler Struktur [1], die Deformation in der Ebene „xy" einbezogen, wider.

Durch Reaktionen der Molekülliganden (L), wo L = Pyridin, α-, β- und γ-Pikolin, 2,4-Lutidin und Chinolin, wurden Verbindungen der Zusammensetzung Cu(salgly)L bzw. Cu(salgly)L·H_2O, falls L = Pyridin oder α-Pikolin, hergestellt.

Die ermittelten Werte der magnetischen Momente der studierten Verbindungen ($\mu_{ef} = 1{,}78$—$1{,}89$ B. M. bei Raumtemperatur) deuten auf magnetisch verdünnte Kupfer(II)-Systeme mit nichtdegeneriertem Grundzustand hin; im Falle des Komplexes mit 2,4-Lutidin und Chinolin mit niedrigem Orbitalbeitrag zum reinen Spinwert ($\mu_{ef} = 1{,}79$ bzw. 1,78 B. M. bei 293 K).

Im Elektronenspektrum der bereiteten Komplexe wurden im gemessenen Bereich zwei breite ungespaltene Banden vermerkt. Der Ursprung der Bande mit

höherer Intensität mit einem Maximum im Bereich $\approx 27{,}0 \cdot 10^3$ cm^{-1} kann ähnlich wie im Komplex (*I*) Übergängen zugeschrieben werden, die mit der Anwesenheit des Azomethin-Chromophoren im Zusammenhang stehen. Eine weitere Bande niedrigerer Intensität auf der Seite niedriger Energien mit einem Maximum im Bereich 15,3—15,9 . 10^3 cm^{-1} entspricht den *d*—*d*-Übergängen. Lage und Form der Bande sind für die *trans*-plane Konfiguration des Chromophoren CuN_2O_2, die durch schwache Bindungen in axialer Richtung zur bipyramidalen oder pyramidalen Koordination des Kupfer(II)-Ions ergänzt wird, charakteristisch. Im Vergleich mit der Lage des Maximums der Ligandenfeldbande des Komplexes (*I*) kommt es bei den Komplexen mit *N* als Donatoratom enthaltenden Molekülliganden zu einer Verschiebung des Maximums um 0,3—0,9 . 10^3 cm^{-1} zu höheren Energien. Die verzeichnete hypsochrome Verschiebung wird durch die Veränderung des Chromophoren CuO_3N (Typ *A*) zu CuN_2O_2 (Typ *B*) bewirkt



A *B*

und steht mit der wachsenden Ligandenfeldstärke bei der Substitution des $O(H_2O)$ durch *N*(L) im Zusammenhang. In Anknüpfung an die Kenntnisse über die Struktur des Komplexes (*I*) kann aufgrund der diskutierten Ergebnisse die Anschauung ausgesprochen werden, daß es in allen Fällen zu einem Einbau des Molekülliganden (L) in der Äquatorialebene kommt, und dies durch Substitution des ursprünglich koordinierten Wassermoleküls durch ein Molekül eines Liganden mit *N* als Donatoratom, während die Koordination der dreizähligen Schiffschen Base erhalten bleibt. Die Molekülliganden mit *N* als Donatoratom werden fester als das Wassermolekül mit *O* als Donatoratom an Cu^{2+} gebunden. Die Folge davon kann die Verkürzung der Bindung Cu^{2+}—N(L) im Vergleich mit Cu^{2+}—$O(H_2O)$ sein, die durch die hypsochrome Verschiebung des Maximums der Ligandenfeldbande in Erscheinung trat.

Die EPR-Spektren der Komplexe sind axialen Types, charakteristisch für tetragonale Kupfer(II)-Komplexe. In allen Fällen ist $g > 2{,}04$ der niedrigste Wert, so daß sich der Grundzustand des Cu^{2+}-Ions in der Ligandenhülle annähernd als $d_{x^2-y^2}$ [8] erweist. Im EPR-Spektrum des Komplexes mit Pyridin ist die Linie bei $g_{\parallel}$ nicht gut entwickelt. Die Unterschiede in den EPR-Spektren, die durch die Werte $g_{\parallel} > g_{\perp}$ bzw. bei den Komplexen mit β- und γ-Pikolin $g_{\parallel} < g_{\perp}$ (umgekehrtes axiales Spektrum) charakterisiert sind, stehen mit dem unterschiedlichen Grad der axialen

Deformation (verlängerte bzw. zusammengedrückte Bipyramide) im Zusammenhang.

Die Substitution des ursprünglich koordinierten Wassermoleküls im Komplex *(I)* durch einen Molekülliganden mit *N*-Donatoratom (Veränderung des Chromophoren CuO_3N zum CuN_2O_2) trat in den EPR-Spektren durch das teilweise oder vollständige Verschwinden der rhombischen Deformation in Erscheinung.

Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse können die studierten Komplexe als tetragonale Kupfer(II)-Komplexe mit deformierter bipyramidaler oder pyramidaler Koordination der Liganden angesehen werden.

Literatur

1. Ueki, T., Ashida, T., Sasada, Y. und Kakudo, M., *Acta Crystallogr.* ***22,*** 870 (1967).
2. Kishita, M., Nakahara, A. und Kubo, M., *Aust. J. Chem.* ***17,*** 810 (1964).
3. Earnshaw, A., *Introduction to Magnetochemistry,* S. 48. Academic Press, London 1968.
4. Hoppe, J. I., *Education in Chemistry* ***1971,*** 222.
5. Kneubühl, F. K., *J. Chem. Phys.* ***33,*** 1074 (1960).
6. Bonish, N., *J. Amer. Chem. Soc.* ***90,*** 627 (1968).
7. Nakahara, A., *Bull. Chem. Soc. Jap.* ***32,*** 1195 (1959).
8. Hathaway, B. J. und Billing, D. E., *Coord. Chem. Rev.* ***5,*** 143 (1970).

Übersetzt von A. Muchová