

Kupfer(II)-Komplexe mit monofunktionellen dreizähnigen Schiffbasen mit O,N,O-Sequenzen

Von

Vasant H. Kulkarni, Belavadi K. Prabhakar und Basavaraj R. Patil

Abteilung Chemie, Karnatak University, Post Graduate Center, Gulbarga, Indien

(Eingegangen am 3. Dezember 1976)

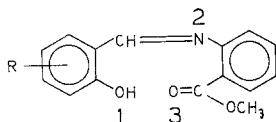
Copper(II) Complexes With Monofunctional Tridentate Schiff Bases Containing O,N,O-Sequences

A few complexes of copper(II) have been prepared by reacting copper(II) acetate with salicylidene methyl anthranilates in alcohol medium. Analytical data indicate 1:2 stoichiometry. These copper(II) complexes show normal magnetic moments indicating no spin interactions. With the help of electronic and infrared spectral evidences it has been suggested that in these complexes copper(II) exhibits coordination number six.

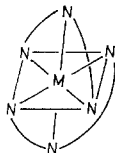
Einleitung

Die Kupfer(II)-Komplexe mit Schiff'schen Basen mit verschiedenen Donorplätzen haben in den letzten Jahren beträchtliche Beachtung gefunden¹. Unter den Schiff'schen Basen, die zur Herstellung von Kupfer(II)-Komplexen geprüft wurden, bilden die dreizähnigen mit O,N,O-Sequenzen mit Cu(II) dimere Komplexe, worin eine beträchtliche Spin—Spin-Wechselwirkung herrscht, die Komplexe hervorbringt, die ein anormales magnetisches Verhalten² zeigen. Die polymeren Cu(II)-Komplexe mit abweichenden magnetischen Eigenschaften sind im Schrifttum gut belegt³. Beispiele für Cu(II)-Komplexe mit einwertigen dreizähnigen Schiff'schen Basen, die O,N,O-Sequenzen aufweisen, sind im Schrifttum in beschränktem Umfang bekannt⁴.

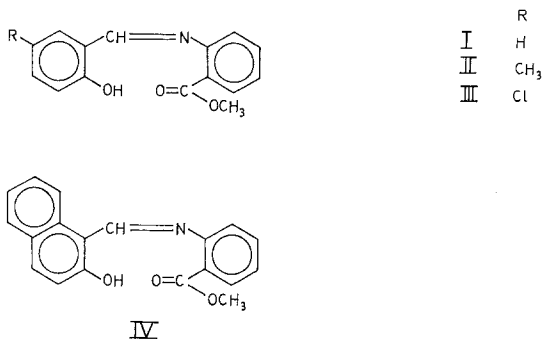
Die vorliegende Arbeit berichtet über Cu(II)-Komplexe mit Salicyliden-anthranilsäuremethylester, die zwei Koordinationszentren, nämlich 2 und 3, und ein reaktives Zentrum, nämlich 1, enthalten.



Es ist zu erwarten, daß diese Liganden, die durch alle ihre Koordinationszentren koordiniert sind, rund um das Cu(II)-Ion zu einer oktaedrischen Anordnung führen. Die Komplexe lassen sich deshalb mit jenen, die von neutralen Tridentaten mit N,N,N-Sequenzen gebildet werden⁵, vergleichen.



Die Liganden, die uns zur Herstellung der Cu(II)-Komplexe dienten, sind folgende:



Experimenteller Teil

Materialien und Verfahren

Die zur Herstellung der substituierten Salicylaldehyde und Komplexe verwendeten Chemikalien waren analysenrein. Die substituierten Salicylaldehyde waren nach dem Verfahren von Duff⁶ hergestellt worden.

Herstellung der Liganden

Das zur Herstellung der Liganden eingesetzte Methylantranilat war ein Reagens vom BDH und wurde vor dem Gebrauch destilliert. Salicylaldehyd und Anthranilsäuremethylester wurden im Molverhältnis 1:1 unter Rückfluß erhitzt. Das bei der Reaktion gebildete Wasser wurde entfernt und das Reaktionsgemisch mit ein paar Tropfen konz. HCl zwecks Fällung der Base schwach angesäuert. Die so erhaltene *Schiffsche* Base wurde aus Alkohol umkristallisiert.

Herstellung der Komplexe

Das zur Herstellung der Komplexe verwendete Cu(II)-acetat-Monohydrat war Analar Reagens.

Cu(II)-acetat, Salicylaldehyd und Methylantranilat wurden in molaren Anteilen von 1:2:2 in Äthanol 5—6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der

sich abscheidende braune Cu(II)-Komplex wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vak. über geschmolzenem CaCl_2 getrocknet.

Elementaranalyse

Cu in den Komplexen wurde gravimetrisch als Salicylaldoximat, N nach *Kjeldahl* bestimmt (Tab. 1).

Tabelle 1. *Elementaranalysen und magnetische Daten von Kupfer(II)-Komplexen mit Salicylidenanthranilsäuremethylester*

Lig. Nr.	Verb. Nr.	Formel	% Cu	% N	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M^{\text{corr}} \cdot 10^6$	Mess., μ_B
I	V	$(\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$	11,60 (11,73)	4,92 (5,17)	2,42	1593,76	1,95
II	VI	$(\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$	11,00 (11,15)	4,80 (4,92)	3,79	2158,00	2,28
III	VII	$(\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2)_2\text{Cu}$	10,34 (10,40)	4,24 (4,59)	2,47	1901,00	2,04
IV	VIII	$(\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2)_2\text{Cu}$	9,88 (9,84)	4,20 (4,34)	1,72	1515,70	1,91

Bemerkung: Die in Klammern angegebenen Werte sind berechnet; χ_g und χ_M sind in g angegeben und korr. molare Suszeptibilitäten.

Physikalische Messungen

Die magnetischen Messungen der Komplexe erfolgten bei Raumtemp. auf einer *Guoy*-Waage mit einem auf Diamagnetismus geeichten Glasrohr.

Die elektronischen Spektren der Komplexe in Nujolmull wurden mit einem UV-Spektrophotometer von Carl Zeiss, Modell DMR-21, im Bereich 350—1500 nm aufgezeichnet.

Die Infrarot-Spektren der Komplexe und Liganden wurden in Nujolmull auf einem Spektrophotometer von Perkin-Elmer-257 im Bereich von 4000—650 cm^{-1} registriert. Der ferne Infrarot-Bereich (600—200 cm^{-1}) wurde mit einem Spektrophotometer Beckman IR-12 gemessen.

Die EPR-Spektren der Komplexe wurden bei Raumtemp. und bei 77 K auf einem E-4 X-Band-EPR-Spektrometer von Varian aufgezeichnet.

Ergebnisse und ihre Besprechung

Die Komplexe V—VIII sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, aber in beschränktem Ausmaß in *DMF* und *DMSO* löslich. Wegen der Unlöslichkeit konnten die Molekulargewichte nicht bestimmt werden.

Magnetische Eigenschaften

Cu(II) ist ein d^9 -Ion und sollte daher in den Komplexen temperatur-unabhängige magnetische Momente im Bereich von 1,75—2,2 μ_B zeigen, nur dem Spin-Wert entsprechend, wenn angenommen wird, daß die Kom-

plexe monomolekular sind und keine größere Wechselwirkung zwischen zwei Cu(II)-Ionen auftritt⁷. Infolge der Verformung läßt sich zwischen der Geometrie der Komplexe und den magnetischen Momenten keine Korrelation aufstellen. Besteht zwischen zwei Cu(II)-Hälften eine beträchtliche Spin-Wechselwirkung, so zeigen die Komplexe unternormale magnetische Momente. Die Dimerisation der Komplexe, gefolgt von einer starken Kopplung der Cu(II)-Ionen, zeigt sich in Diamagnetismus⁸⁻¹⁰.

Die bei Raumtemp. für unsere Komplexe bestimmten magnetischen Momente fallen in den Bereich von 1,90—2,28 μ_B und weisen darauf hin, daß die Komplexe wahrscheinlich Monomere sind und keine Spin-Wechselwirkungen zeigen.

Elektronische Spektren

Cu(II) ist ein gutes Beispiel für den *Jahn—Teller*-Effekt und daher tritt bei den Cu(II)-Komplexen eine beträchtliche Verformung ein. Diesem System ist nur eine gewöhnlich breite Bande für das Kristallfeld zuzuordnen. Das Gebiet für den Übergang $2 E_g \rightarrow 2 T_{2g}$ ist für die oktaedrischen Komplexe¹¹ 700—1000 nm. Sie zeigt eine *Jahn—Teller*-Verschiebung nach Blau; diese führt zu einer quadratischen ebenen Struktur¹². Die im Bereich von 650—710 nm für diese Komplexe beobachtete Bande läßt sich daher dem Übergang $2 E_g \rightarrow 2 T_{2g}$ zuordnen. Dies ist mit dem vereinbar, was von *Halbert*¹³ über oktaedrische Cu(II)-Komplexe berichtet wird. Es ist aber schwierig, zwischen pentakoordinierten und hexakoordinierten Komplexen zu unterscheiden, da der Energieunterschied zwischen den beiden gering ist^{1c}. Die Bande in der Gegend von 380—400 nm ist ziemlich umstritten. Bei einer Anzahl von Komplexen wurde erwogen, sie der Kupfer—Kupfer-Verknüpfung zuzuordnen. Bei unseren Komplexen haben wir sie nach dem Vergleich der Ligandenspektren mit den Spektren der Komplexe und in Anbetracht der magnetischen Momente, die mit dem Nur-Spin-Wert des Cu(II)-Ions in guter Übereinstimmung stehen, als Ligand—Metall-Charge-Transfer-Bande charakterisiert.

Infrarot-Spektren

Die wichtigen infraroten Frequenzen mit ihren Zuordnungen sind in Tab. 2 verzeichnet.

Die schwache breite Bande in der Gegend von 2632—2594 cm^{-1} , die für die Liganden I bis IV beobachtet wurde, wurde mit Rücksicht auf die vorhergehenden Zuordnungen¹⁶⁻¹⁸ der Stretchschwingung der in einer intramolekularen Wasserstoffbindung vorliegenden OH-Gruppe zugeordnet. Die starke Bande im Bereich von 1724—1715 cm^{-1} wurde in Analogie mit den Zuordnungen im Falle von Carbonsäuren und Carboxylationen¹⁹ der C=O-Stretchschwingung der COO-Gruppe zugeschrieben. Eine andere Bande mit hoher Intensität, die im Bereich 1639—1613 cm^{-1} festgestellt wurde, wurde als C=N-Stretchschwingung betrachtet. Die starke Bande in der Gegend von 1290—1280 cm^{-1} ist mit Rücksicht auf frühere Zuweisungen²⁰ der phenolischen C—O-Stretchschwingung zuzuordnen. Die Bande mit mittlerer bis starker Intensität in den Bereichen 1260—1250 und 1050—1040 cm^{-1} werden entsprechend der O—C—O- bzw. der O—C-Stretchschwingung zugeordnet.

In den Komplexen sind bei diesen charakteristischen Frequenzen meßbare Veränderungen zu beobachten, welche die Komplexbildung mit dem Cu(II)-Ion kennzeichnen.

1. Die dem intramolekular an H gebundenen OH entsprechende Bande verschwindet und die dem phenolischen C—O entsprechende verschiebt sich nach einer höheren Frequenz; sie wird im Bereich 1325—1300 cm^{-1} als Bande mit hoher Intensität festgestellt. Dies bedeutet, daß die phenolische OH-Gruppe an der Reaktion zur Komplexbildung teilgenommen hat.

2. Die dem C=O und C=N entsprechenden Banden werden nach einer niedrigeren Frequenz (Tab. 2) verschoben, was andeutet, daß beide Gruppen mit dem Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom dem Kupfer koordiniert

Tabelle 2. Wichtige Infrarot-Frequenzen (in cm^{-1}) der Liganden und ihrer Kupfer(II)-Komplexe mit Salicylidenanthranilsäuremethylester

Zuordnung	I	V	II	VI	III	VII	IV	VIII
I-Brücken-OH, stretch	2632 brw	—	2600 brw	—	2597 brw	—	2594 brw	—
C=O, stretch	1724 s	1680 s	1724 s	1680 s	1715 s	1680 s	1715 s	1695 s
C=N, stretch	1639 s	1600 s	1626 s	1600 s	1613 s	1600 s	1613 s	1600 s
Aromat. C=C, stretch	1587 s	1580 sh	1575 s	1580 s	1587 m	1500 s	1587 m	1580 s
	1515 sh	1570 sh	—	1520 s	1562 sh	—	1538 sh	1525 s
	—	1525 s	—	—	1493 m	—	1493 m	1500 m
Phenol. C—O, stretch	1280 s	1325 s	1290 s	1310 s	1282 s	1310 s	1284 s	1300 m
C—O, stretch	1250 s	1250 m	1260 s	1250 s	1250 s	1250 s	1250 s	1250 s
C—C (Methyl)	1042 m	1030 m	1050 s	1050 w	1050 s	1050 w	1042 m	1050 m
	—	1020 m	—	—	—	—	—	—
ν (Cu—N), stretch	—	520 s	—	540 m	—	530 m	—	530 m
	—	508 sh	—	515 sh	—	—	—	505 sh
ν (Cu—O), stretch	—	485 m	—	455 m	—	455 m	—	460 s
	—	430 w	—	—	—	—	—	—

w = Schwach, m = mittel, s = stark, br = breit, sh = Schulter.

sind. Dies hat die Bindungsordnung der C=O- bzw. C=N-Bindungen erniedrigt.

3. Die O—C—O-Streckbindung der Liganden bleibt in den Komplexen nahezu konstant, während der O—C-Stretch entsprechend der Komplexbildung eine geringe Verschiebung und Veränderung der Intensität zeigt.

Auf Grund bekannter Daten²¹ wird die in der Gegend von 540—520 cm^{-1} befindliche Bande mit einer Schulter um 515—504 cm^{-1} dem Cu—N-Stretch zugeschrieben. Eine Bande mit mittlerer bis hoher Intensität, die im Bereich von 460—455 cm^{-1} erscheint, wird mit Rücksicht auf die früheren Zuordnungen²² als ν (Cu—O) gedeutet. Diese Befunde zeigen, daß die Liganden I—IV dem Cu(II)-Ion durch alle Koordinationsstellen koordiniert sind, d. h., daß diese Liganden ein einwertiges dreizähliges Verhalten zeigen.

Die analytischen Angaben weisen auf eine 1:2-Stöchiometrie hin. Daher zeigt das Cu(II) in diesen Komplexen die Koordinationszahl sechs.

Die in diesen Komplexen vorliegende oktaedrische Struktur ist, da im Falle des Cu(II)-Ions der Jahn—Teller-Effekt wirksam wird, verzerrt.

ESR-Spektren

Die ESR-Spektren zeigen für zwei Komplexe, nämlich **V** und **VIII**, bei 77 K vier Linien. Bei Cu(II)-Chelaten ($\text{Cu}^{63, 65}$, $I = 3/2$) sind, falls das Kupfer eine oktaedrische Symmetrie mit tetragonaler Verzerrung zeigt²³, Vierlinien-Spektren zu erwarten. Unsere Befunde zeigen, daß in unseren Komplexen keine dimeren Moleküle vorliegen. Die Umkehrung des $\mathbf{g}$ -Faktors ($\mathbf{g}^{\parallel}$ und $\mathbf{g}^{\perp}$) für diese Cu(II)-Komplexe macht wahrscheinlich, daß ein ungepaarter Spin dem dz^2 -Orbital überlagert ist, da die Verzerrung entlang der z -Achse wirksam wird. Die ESR-Daten für die Cu(II)-Komplexe lauten:

Komplex	$\mathbf{g}^{\perp}$	$\mathbf{g}^{\parallel}$
V	2,034	2,405
VIII	2,240	2,040

Die ESR-Spektren für die Komplexe **V** und **VIII** wurden auf einem Varian-Spektrometer bei 77 K mit geeichtem Arbeitsfeld gemessen, das mittels eines DPPH-freien Radikals, bei dem $\mathbf{g} = 2,0036$ war, nachgeprüft worden war. Für die gepulverten Feststoffe wurden Proberöhren aus Quarz verwendet.

Danksagung

Die Autoren möchten Herrn Dr. *S. P. Hiremath*, dem Leiter der Abteilung Chemie im P. G. Center Gulbarga für die Möglichkeit und Ermutigung, diese Untersuchungen durchzuführen, ihren Dank aussprechen. Der eine der Autoren (*B. K. P.*) ist der University Grants Commission or U. G. C. für ihre finanzielle Unterstützung sowie dem Wissenschaftler Herrn Dr. *M. M. Dhar*, C. D. R. I. Lucknow, für die Infrarot-Spektren dankbar.

Literatur

- ¹ a) *L. Sacconi*, Coord. Chem. Rev. **1**, 126, 192 (1966); b) *R. H. Holm*, *G. W. Everette, jr.*, und *A. Chakravorthy*, Progr. Inorg. Chem. **7**, 83 (1966); c) *S. Yamada*, *E. Ohno*, *Y. Kuge*, *A. Takeuchi*, *K. Yamanouchi* und *K. Terasaki*, Coord. Chem. Rev. **3**, 247 (1968); d) *B. O. West*, New Pathways in Inorganic Chemistry, S. 303. Cambridge: University Press. 1968; e) *M. Calligaris*, *G. Nardin* und *L. Randaccio*, Coord. Chem. Rev. **7**, 385 (1972).
- ² a) *A. V. Ablov* und *N. V. Gerbelev*, Russ. J. Inorg. Chem. **9**, 46 (1964); **10**, 33, 624 (1965); b) *A. V. Ablov*, *N. V. Gerbelev* und *B. T. Oloi*, Russ. J. Inorg. Chem. **15**, 1405, 1622 (1970); **16**, 99, 379 (1971); c) *A. V. Ablov*, *N. V. Gerbelev* und *M. V. Shopron*, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 386, 932 (1971); **15**, 963 (1970); d) *A. V. Ablov*, *N. I. Belichuk* und *L. N. Nazhelskaya*, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 226 (1972); e) *A. V. Ablov* und *N. V. Gerbelev*, Russ. J. Inorg. Chem. **9**, 1260 (1964); f) *C. C. Lee*, *A. Syamal* und *L. J. Theriot*, Inorg. Chem. **10**, 1669 (1971); g) *W. E. Hatfield* und

- L. F. Bunger*, Inorg. Chem. **5**, 1161 (1966); h) *H. Preut, F. Huber, H. J. Haupt, R. Cetalu und R. Barbieri*, Z. Anorg. Chem. **410**, 88 (1974); i) *J. G. Mohanty, S. Baral, R. P. Singh und A. Chakravorthy*, Inorg. Nucl. Chem. Letts. **10**, 665 (1974).
- ³ *A. D. Toy, M. D. Hobday, P. D. W. Boyel und J. D. Smith und J. R. Pilbrow*, J. Chem. Soc. [Dalton] **1973**, 1259.
- ⁴ *R. C. Paul, S. K. Vasista, S. K. Mehra und D. Singh*, Mat. Chem. **106**, 1375 (1975) und dort zitierte Literatur.
- ⁵ a) *G. T. Morgan und F. H. Brustall*, J. Chem. Soc. **1937**, 1649; **1938**, 1672; b) *F. Lions und K. V. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2733 (1957); **75**, 3834 (1953); c) *M. R. Litzow, L. F. Power und A. M. Tait*, Austral. J. Chem. **24**, 899 (1971); d) *F. Lions und K. V. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2733 (1957); e) *W. J. Stratton und D. H. Busch*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4834 (1960); **80**, 3191 (1958).
- ⁶ *J. C. Duff*, J. Chem. Soc. **1941**, 547.
- ⁷ *F. A. Cotton und G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry. Wiley Eastern Pvt. 1969.
- ⁸ *B. N. Figgis*, Introduction to Ligand Fields. London: Interscience. 1969.
- ⁹ *P. W. Anderson*, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- ¹⁰ *A. P. Ginsberg*, Inorg. Chim. Acta. Reviews **5**, 45 (1971).
- ¹¹ *T. M. Dunn*, Some Aspects of Crystal Field Theory (*T. M. Dunn, D. S. McClure und R. G. Pearson*, Hrsg.), S. 38. New York: Harper and Row. Tokyo: John Weatherhill. 1965.
- ¹² *L. Sacconi und M. Ciampolini*, J. Chem. Soc. **1964**, 276.
- ¹³ *E. J. Halbert*, Austral. J. Chem. **28**, 313 (1975).
- ¹⁴ *J. Lewis, Y. C. Lin, R. K. Royston und R. C. Thompson*, J. Chem. Soc. **1965**, 6464.
- ¹⁵ *I. G. Ross, M. L. Tonnet und S. Yamada*, Trans. Faraday Soc. **60**, 840 (1964).
- ¹⁶ *P. Teyssie und J. J. Charette*, Spectrochim. Acta **19**, 1407 (1963).
- ¹⁷ *H. H. Freedman*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2900 (1961).
- ¹⁸ *A. W. Baker und A. T. Shulgin*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1523 (1959); **80**, 5358 (1958).
- ¹⁹ a) *K. C. Melhotra und S. M. Shehagal*, Indian J. Chem. **13**, 153 (1975); 599 (1975); b) *J. Michel und R. A. Walton*, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 71 (1975).
- ²⁰ *A. E. Kovacic*, Spectrochim. Acta **23 A**, 183 (1967).
- ²¹ a) *C. P. Prabhakaran und C. C. Patel*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3316 (1969); b) *B. C. Sharma und C. C. Patel*, Indian J. Chem. **8**, 747 (1970); c) *N. S. Biradar und V. H. Kulkarni*, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3847 (1971); d) *N. S. Biradar, V. H. Kulkarni und N. N. Sirmokadam*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3657 (1972); e) *N. S. Biradar, V. B. Mahale und V. H. Kulkarni*, Inorg. Chim. Acta **7**, 267 (1973).
- ²² a) *K. Nakamoto und A. E. Martell*, J. Chem. Phys. **32**, 583 (1960); b) *K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. Ruby und A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1066 (1961); c) *K. Nakamoto, P. J. McCarthy und A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1272 (1961); d) *G. T. Behnke und K. Nakamoto*, Inorg. Chem. **6**, 433 (1967); e) *R. C. Fay und T. J. Pinnavia*, Inorg. Chem. **7**, 508 (1968); f) *R. W. Jones und R. C. Fay*, Inorg. Chem. **12**, 2599 (1973); g) *N. S. Biradar und V. H. Kulkarni*, Z. Anorg. Allg. Chem.

387, 275 (1972); h) *N. S. Biradar* und *A. L. Locker*, J. Inorg. Nucl. Chem. **36**, 1915 (1974).

²³ *D. K. Jonson*, *H. J. Stoklosa* und *J. R. Wasson*, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 1397 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. B. R. Patil
Department of Chemistry
Karnatak University
Post Graduate Center
IND-585 105 Gulbarga
India