

N,N'-Ethylenbis(1-iminomethyl-2-naphtholato)kupfer(II) und *N,N'*-Ethylenbis(1-iminomethyl-2-naphtholato)nickel(II)

VON C. FREIBURG, W. REICHERT UND M. MELCHERS

Zentralabteilung für Chemische Analysen der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich,
Bundesrepublik Deutschland

UND B. ENGELEN

Laboratorium für Anorganische Chemie, Gesamthochschule Siegen, D-5900 Siegen 21,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 11. Juli 1979; angenommen am 1. Februar 1980)

Abstract. $C_{24}H_{18}CuN_2O_2$, $[Cu(C_{24}H_{18}N_2O_2)]$, monoclinic, $C2/c$, $a = 34.943$ (6), $b = 7.027$ (9), $c = 14.794$ (3) Å, $\beta = 95.14$ (2)°, $Z = 8$, $D_x = 1.57$, $D_m = 1.56$ Mg m⁻³. $C_{24}H_{18}Ni_2O_2$, $[Ni(C_{24}H_{18}N_2O_2)]$, monoclinic, $P2_1/c$, $a = 17.668$ (3), $b = 8.15$ (2), $c = 12.947$ (5) Å, $\beta = 99.91$ (2)°, $Z = 4$, $D_x = 1.54$, $D_m = 1.54$ Mg m⁻³. The final R values are 3.4% for 3306 and 4.1% for 2165 significant reflexions respectively. The structures differ in the coordination arrangements of the central atoms. Cu^{II} is fivefold coordinated and has distorted square-based pyramidal stereochemistry with two *cis* N and two *cis* O atoms forming the square-planar surroundings. The fifth, apex position is occupied by one O atom of a neighbouring molecule. Ni^{II} is fourfold coordinated and has square-planar stereochemistry. Both quadridentate chelate complexes form nearly parallel pairs of enantiomorphous molecules, the long axes pointing in the x direction.

Einleitung. Zweiwertiges Kupfer kann, wie in vielen anderen Verbindungen, auch in Chelatkomplexen mit vierzähligen Liganden, deren Donoratome Stickstoff oder Sauerstoff sind, sowohl quadratisch planar, vierfach (vgl. z. B. Lingafelter, Simmons, Morosin, Scheringer & Freiburg, 1961) als auch tetragonal pyramidal, fünfach (vgl. z. B. Bevan, Graddon & McConnell, 1963) koordiniert sein. Die tetragonal pyramidale Koordination ist dabei jedoch (ähnlich wie bei oktaedrisch koordiniertem Cu^{II}) häufig in Richtung der vierzähligen Achse so stark gestreckt, dass dies im Extremfall zu einer Lage führt, die von der quadratischen Koordination kaum noch zu unterscheiden ist (Hathaway & Hodgson, 1973). Inwieweit dabei Packungseffekte oder der Einfluss der Liganden von Bedeutung sind, sollten vergleichende Untersuchungen zwischen analogen Cu^{II}- und Ni^{II}-Komplexen zeigen. Wir haben deshalb die Strukturen des *N,N'*-Ethylenbis(1-iminomethyl-2-naphtholato)kupfer(II) [Cu(naph), Fig. 1], für das aufgrund früherer Untersuchungen (von

Stackelberg, 1947) eine quadratisch planare Koordination des Cu^{II} zwar vorhergesagt, aber nicht endgültig bestätigt werden konnte (Freiburg, 1962; Scheringer, 1963), sowie des analogen Ni^{II}-Komplexes [Ni(naph), Fig. 1] bestimmt.

Die Darstellung der Komplexe erfolgte nach der Methode von Pfeiffer & Glaser (1939) durch Umsetzung von Kupfer(II)-acetat bzw. Nickel(II)-chlorid mit der Schiff'schen Base, die aus 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd und Ethylendiamin erhalten werden kann. Brauchbare Einkristalle wurden durch Abdampfen von Nitrobenzollösungen bei 373–423 K erhalten. Cu(naph) kristallisiert in grünbraunen Nadeln nach [010] und Ni(naph) in Form flacher roter Rauten. Die Gitterkonstanten wurden zunächst aus Präzessionsaufnahmen bestimmt und dann mit Diffraktometerdaten verfeinert. Die Intensitäten wurden auf einem Diffraktometer (CAD-4) mit Mo $K\alpha$ -Strahlung vermessen (Graphitmonochromator, ω - 2θ -Abtastung, θ -Bereich 1–35°). Die Kristallabmessungen betragen $1,2 \times 0,07 \times 0,04$ mm beim Cu(naph) und $0,06 \times 0,03 \times 0,03$ mm beim Ni(naph). Von den 7269 gemessenen Reflexen beim Cu(naph) wurden 3963 und von den 808⁷ gemessenen Reflexen beim Ni(naph) 5922 als nicht beobachtet eingestuft ($I \leq 2\sigma$). Absorptions- und Extinktionskorrekturen wurden nicht durchgeführt.

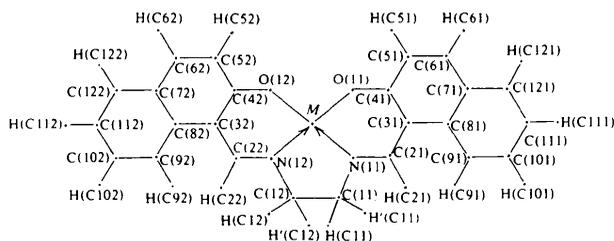


Fig. 1. Schematische Darstellung der Moleküle von Cu(naph) und Ni(naph) mit Numerierung der Atome.

Die Strukturen wurden nach der Schweratommethode bestimmt und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Bei *R*-Werten von 0,052 für Cu(naph) und 0,055 für Ni(naph) wurden die Lagen der H-Atome generiert (C–H = 1,075 Å). Ihre Beiträge wurden in der abschliessenden Verfeinerung (Cu bzw. Ni, C, N, O anisotrop, H mit $B_H = 3 \text{ \AA}^2$ fest) mit berücksichtigt. Beim Cu(naph) ergaben sich *R*-Werte von 0,034/0,073, beim Ni(naph) von 0,041/0,137 für die beobachteten/gemessenen Reflexe. Abschliessende ΔF -Synthesen zeigten keinen Peak $> 0,5 \text{ e \AA}^{-3}$ für Cu(naph) und $> 0,7 \text{ e \AA}^{-3}$ für Ni(naph). Die Atomformfaktoren für neutrale Atome wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Die Atomkoordinaten sind in Tabelle 1 aufgeführt, Abstände und Winkel um die Metallatome in Tabelle 2.*

Diskussion. Die diskreten Moleküle von Cu(naph) und Ni(naph) sind ähnlich, nämlich bis auf die Ethylen-

* Listen der Koordinaten der generierten H-Atome, weiterer Abstände und Winkel, der verschiedenen Ebenengleichungen, der anisotropen Temperaturkoeffizienten und der Strukturformfaktoren sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 35082: 90 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

gruppen nahezu planar gebaut. Die beiden Komplexe unterscheiden sich aber durch die Koordination der Metallatome und durch die Kristallpackung. Sowohl beim Cu(naph) als auch beim Ni(naph) liegen die Moleküle mit ihren langen Achsen jeweils in [100]. Je zwei enantiomorphe Moleküle bilden über dazwischen liegende Symmetriezentren Paare, in denen die Naphthalinflügel parallel im Abstand von 3,7 Å angeordnet sind. Während jedoch beim Ni(naph) die Molekülzentren in diesen Paaren übereinander liegen, sind sie beim Cu(naph) gegeneinander verschoben (Fig. 2). Es ist anzunehmen, dass die daraus resultierende, andersartige Gestalt der Doppelmoleküle zu unterschiedlichen Packungen und damit zu verschiedenen Raumgruppen ($P2_1/c$ bzw. $C2/c$) führt.

Die Ursache der Verschiebung der Molekülzentren ist die unterschiedliche Koordination der Metallatome. Ni^{II} im Ni(naph) ist durch zwei O- und zwei N-Atome quadratisch planar koordiniert (dsp^2), mit gemittelten Ni–O bzw. Ni–N-Abständen von 1,844 (3) Å bzw. 1,837 (3) Å (Tabelle 2). Cu^{II} im Cu(naph) ist dagegen tetragonal-pyramidal koordiniert (dsp^3) mit vier kurzen Cu–O- und Cu–N-Bindungen im Basisquadrat [1,914 (2)–1,947 (2) Å] und einer langen Apexbindung [2,534 (2) Å] etwa senkrecht dazu. Die Apexposition ist vom O(11) des Nachbarmoleküls besetzt (Fig. 2). Cu ist aus der Basisfläche in Richtung auf den Apex verschoben (Distorsion = 0,13

Tabelle 1. Atomkoordinaten in Gittereinheiten ($\times 10^5$) mit Standardabweichungen in Klammern

	Cu(naph)			Ni(naph)		
	x	y	z	x	y	z
Cu/Ni	23610 (1)	20554 (3)	10177 (2)	–2333 (2)	–16515 (5)	–7331 (3)
O(11)	27615 (4)	37207 (19)	6560 (10)	4807 (13)	–6721 (30)	–14219 (16)
O(12)	19961 (4)	40917 (20)	9813 (12)	–9712 (13)	–7881 (32)	–17683 (16)
N(11)	27277 (5)	169 (22)	12715 (12)	5017 (16)	–24118 (34)	3347 (18)
N(12)	20042 (5)	3280 (22)	15370 (11)	–9434 (16)	–26783 (35)	–708 (18)
C(11)	25373 (6)	–18130 (26)	14092 (16)	1833 (21)	–29647 (51)	12566 (24)
C(12)	21941 (6)	–13806 (28)	19369 (14)	–6030 (23)	–36343 (50)	8605 (25)
C(21)	30972 (5)	1527 (27)	13920 (14)	12423 (19)	–23654 (40)	4037 (23)
C(22)	16413 (5)	6042 (26)	15917 (14)	–16832 (19)	–26724 (43)	–3237 (25)
C(31)	33120 (8)	18630 (43)	12477 (20)	16405 (17)	–16742 (37)	–3517 (22)
C(32)	14313 (5)	22573 (26)	12714 (13)	–21035 (17)	–18079 (40)	–12054 (22)
C(41)	31290 (8)	35403 (42)	8868 (20)	12259 (18)	–7635 (39)	–12011 (22)
C(42)	16263 (5)	39139 (25)	9950 (13)	–17147 (18)	–8862 (40)	–18578 (21)
C(51)	33617 (6)	51713 (29)	7250 (16)	16426 (20)	1340 (46)	–18679 (26)
C(52)	14016 (6)	55781 (29)	7345 (17)	–21528 (21)	389 (50)	–27081 (27)
C(61)	37493 (7)	51220 (34)	8802 (18)	24212 (22)	997 (53)	–17054 (32)
C(62)	10104 (6)	55466 (32)	6784 (18)	–29332 (22)	–454 (55)	–29048 (31)
C(71)	39432 (6)	34421 (38)	12206 (16)	28563 (20)	–8066 (51)	–8769 (31)
C(72)	8064 (10)	38788 (52)	8989 (25)	–33459 (21)	–10398 (52)	–22975 (33)
C(81)	37279 (5)	18180 (31)	14210 (14)	24716 (19)	–17276 (43)	–1981 (27)
C(82)	10129 (9)	22309 (48)	12126 (24)	–29409 (19)	–18943 (44)	–14221 (28)
C(91)	39318 (7)	1952 (41)	17829 (18)	29104 (24)	–26496 (60)	6038 (35)
C(92)	7968 (7)	6209 (39)	14438 (24)	–33735 (24)	–28574 (62)	–8119 (37)
C(101)	43266 (13)	1620 (87)	18890 (36)	37069 (26)	–26247 (76)	7271 (44)
C(102)	3974 (14)	6579 (91)	13489 (47)	–41595 (26)	–29493 (72)	–10783 (47)
C(111)	45380 (13)	17692 (88)	16609 (33)	40828 (23)	–16933 (75)	781 (53)
C(112)	1999 (13)	22984 (85)	10286 (45)	–45551 (26)	–21012 (84)	–19265 (51)
C(121)	43515 (7)	33831 (52)	13383 (22)	36727 (23)	–8087 (69)	–7103 (43)
C(122)	3995 (7)	38844 (46)	8113 (22)	–41590 (25)	–11548 (70)	–25375 (41)

Tabelle 2. Abstände (Å) und Winkel (°) am Zentralatom mit Standardabweichungen in Klammern

	Cu(naph)	Ni(naph)		Cu(naph)	Ni(naph)		Cu(naph)	Ni(naph)
M—O(11)	1,936 (2)	1,847 (3)	N(12)—C(22)	1,293 (3)	1,292 (4)	O(11)—M—N(11)	91,1 (1)	93,2 (1)
M—O(12)	1,914 (2)	1,841 (2)	C(21)—C(31)	1,443 (4)	1,416 (5)	N(11)—M—N(12)	84,2 (1)	86,9 (1)
M—N(11)	1,936 (2)	1,834 (3)	C(22)—C(32)	1,432 (3)	1,435 (4)	N(12)—M—O(12)	91,6 (1)	93,4 (1)
M—N(12)	1,947 (2)	1,839 (3)	C(31)—C(41)	1,422 (4)	1,421 (4)	O(12)—M—O(11)	92,1 (1)	86,6 (1)
N(11)—C(11)	1,470 (3)	1,475 (5)	C(32)—C(42)	1,427 (3)	1,396 (5)	O(11)—M—N(12)	172,0 (1)	178,4 (3)
C(11)—C(12)	1,519 (3)	1,499 (5)	C(41)—O(11)	1,305 (3)	1,300 (4)	O(12)—M—N(11)	170,5 (1)	177,1 (2)
C(12)—N(12)	1,470 (3)	1,474 (4)	C(42)—O(12)	1,300 (2)	1,301 (4)			
N(11)—C(21)	1,291 (3)	1,297 (4)						

Å). Das Verhältnis von mittlerer Basis-Bindungslänge (1,93 Å) zur Apex-Bindungslänge, die Tetragonalität T^5 (Hathaway & Hodgson, 1973) ist beim Cu(naph) im Vergleich zum Cu(sal) [*N,N'*-Ethylenbis-(salicylideniminato)kupfer(II)] (Hall & Waters, 1960) und Co(sal) (DeIasi, Holt & Post, 1971) relativ klein (Tabelle 3). Hier macht sich der Einfluss der unterschiedlichen isocyclischen Reste (Benzol bzw. Naphthalin) deutlich bemerkbar.

Die Besetzung der Apexposition beim Cu(naph) durch O(11) führt zu einer Aufweitung der Basisbindung Cu—O(11) [1,936 (2) Å] gegenüber der Basisbindung Cu—O(12) [1,914 (2) Å]. Die entsprechende Position beim Ni(naph) ist nicht besetzt. Folglich sind die Verzerrung der quadratisch planaren Umgebung des Ni^{II} und die Distorsion beim Ni(naph) sehr gering (Tabelle 3). Der kleinste Ni—Ni-Abstand beim Ni(naph) beträgt 3,317 (1) Å. Er ist ebenso wie der Cu—Cu-Abstand beim Cu(naph) [3,305 (1) Å] zu gross, um eine Metall—Metall-Bindung (vgl. z. B. Borel & Leclaire, 1976) vermuten zu lassen. Ein weiterer

Tabelle 3. Vergleich der Umgebungen des Ni^{II} in Ni(naph) und Ni(sal), des Cu^{II} in Cu(naph) und Cu(sal) sowie des Co^{II} in Co(sal)

Die Fehler der Abstände beim Cu(sal) sind nicht bekannt, alle übrigen Fehler $\leq 0,01$ Å.

	Ni(naph)	Ni(sal) ^a	Cu(naph)	Cu(sal) ^b	Co(sal) ^c
M—O(11)	1,85 Å	1,85 Å	1,94 Å	2,03 Å	1,94 Å
M—O(12)	1,85	1,83	1,91	1,91	1,90
M—N(11)	1,84	1,85	1,94	2,08	1,89
M—N(12)	1,84	1,87	1,95	1,94	1,91
M—M'	3,32	3,21	3,31	3,25	3,11
M—O(11)' (apex)	—	—	2,53	2,41	2,27
Tetragonalität T^5	—	—	0,76	0,83	0,84
Distorsion p	0,01	0,01	0,13	0,16	0,15

(a) Shkolnikova, Yumal', Shugam & Voblikova (1970). (b) Hall & Waters (1960). (c) DeIasi, Holt & Post (1971).

entferntes sechstes Nachbaratom des Cu^{II} als Ergänzung zu einem verzerrten Oktaeder (Hathaway & Hodgson, 1973) ist beim Cu(naph) nicht vorhanden.

Literatur

- BEVAN, J. A., GRADDON, D. P. & MCCONNELL, J. F. (1963). *Nature (London)*, **199**, 373.
- BOREL, M. M. & LECLAIRE, A. (1976). *Acta Cryst.* **B32**, 3333–3336.
- DEIASI, R., HOLT, S. L. & POST, B. (1971). *Inorg. Chem.* **10**, 1498–1500.
- FREIBURG, C. (1962). Dissertation, Univ. Bonn.
- HALL, D. & WATERS, T. N. (1960). *J. Chem. Soc.* **530**, 2644–2648.
- HATHAWAY, B. J. & HODGSON, P. G. (1973). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 4071–4081.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- LINGAFELTER, E. C., SIMMONS, G. L., MOROSIN, B., SCHERINGER, C. & FREIBURG, C. (1961). *Acta Cryst.* **14**, 1222–1225.
- PFEIFFER, P. & GLASER, H. (1939). *J. Prakt. Chem.* **153**, 265–273.
- SCHERINGER, C. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 546–550.
- SHKOLNIKOVA, L. M., YUMAL', E. M., SHUGAM, E. A. & VOBLIKOVA, V. A. (1970). *J. Struct. Chem. (USSR)*, **11**, 819–823.
- STACKELBERG, M. VON (1947). *Z. Anorg. Allg. Chem.* **253**, 136–159.

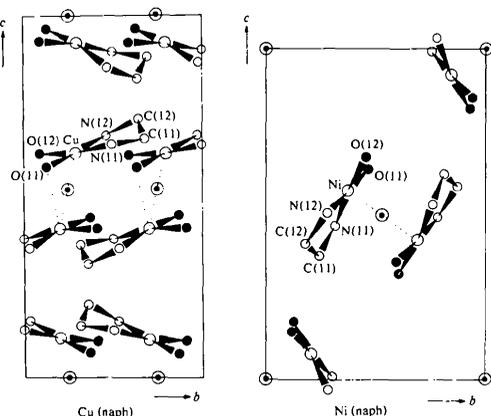


Fig. 2. Packung von Cu(naph) und Ni(naph); ● = O, ○ = N,C; [100]-Projektion. Die in Blickrichtung liegenden Naphthalin-Ringe sind fortgelassen.