

CYANATO-KUPFER(II)-KOMPLEXE MIT ORGANISCHEN LIGANDEN IV.*
 INFRAROTSPEKTREN DER CYANATO-KUPFER(II)-KOMPLEXE
 MIT HETEROZYKLISCHEN STICKSTOFFHALTIGEN LIGANDEN

J. KOHOUT, M. QUASTLEROVÁ-HVASTIJOVÁ** und J. GAŽO

*Institut für anorganische Chemie, Chemisch-technologische Fakultät,
 Slowakische technische Hochschule, Bratislava*

Prof. Dr. S. Škramovský zum 70. Geburtstag gewidmet.

Eingegangen am 18. Januar 1971

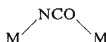
Während aus den Infrarotspektren des in Komplexen als Ligand koordinierten Thiocyanations verhältnismäßig verlässlich auf seine Bindungsweise geschlossen werden kann, ist die Situation im Fall der Cyanationenkoordination weniger übersichtlich. Das Cyanation kann an das Zentralatom entweder am Ende, und zwar mit dem Stickstoffatom *a*) oder mit dem Sauerstoffatom *b*) gebunden sein oder es kann als Brücke zwischen zwei Zentralatomen auftreten, wobei als Donor entweder das Stickstoff- und Sauerstoffatom *c*) oder nur das doppeelfunktionelle Stickstoffatom



(a)



(b)



(c)



(d)

d) in Erscheinung tritt. Das isolierte Cyanation weist im Infrarotspektrum drei Grundschnwingungen auf¹: die ν_{as} -Schwingung, die hauptsächlich mit der N—C-Valenzschwingung verbunden ist, die ν_{s} -Schwingung, die hauptsächlich mit der C—O-Valenzschwingung verbunden ist und die δ -Schwingung, die der NCO-Deformationsschwingung entspricht. Die ν_{as} -Schwingung tritt als sehr starkes Band bei $\sim 2250 \text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung² ohne Rücksicht darauf, ob das NCO-Ion mit dem Stickstoff- oder Sauerstoffatom koordiniert ist. Die ν_{s} -Schwingung entspricht gewöhnlich einem mittelstarken Band, das sich im Fall der N-Koordination bei $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ befindet, während es im Fall der O-Koordination bei wesentlich niedrigeren Frequenzen, nämlich bei $< 1200 \text{ cm}^{-1}$ auftritt. Die Deformationsschwingung zeigt sich¹ über 600 cm^{-1} und weist in der Kristallstruktur gewöhnlich eine Spaltung auf, die³ beim am Ende gebundenen NCO-Ion sehr klein ($\sim 10 \text{ cm}^{-1}$), beim NCO-Brückenion hingegen ziemlich erheblich ist ($30-50 \text{ cm}^{-1}$). Es kann demnach die Frequenz der δ -Schwingung als Diagnosenbehelf für die Lösung der Frage, ob es sich um eine End- oder Brückenkoordination des Cyanations handelt, dienen.

Zwecks Gewinnung von bisher nur im verhältnismäßig geringen Maß zur Verfügung stehenden Daten, die bei der Beurteilung der Bindungsart des koordinierten NCO-Ions behilflich sein könnten, wurden von uns die Infrarotspektren der Cyanato-kupfer(II)-komplexe mit heterocyclischen stickstoffhaltigen Liganden gemessen, die hergestellt und mit anderen Methoden in den Arbeiten⁴⁻⁶ untersucht wurden.

* III. Mitteilung: *Monatsh.* 102, 350 (1971).

** Aus der Dissertation von M. Quastlerová-Hvastijová, Slowakische technische Hochschule, Bratislava.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Messungen wurden mit Hilfe des Registrierspektrophotometers UR-10 der Firma Carl Zeiss, Jena mit durch KBr-Technik hergestellten festen Proben in Grenzen von $3600-400\text{ cm}^{-1}$ durchgeführt. Die Zuordnung der Cyanationenbanden wurde durch Vergleich der gewonnenen Spektren einerseits mit den Spektren der freien Liganden⁷⁻⁹, andererseits mit den Spektren der entsprechenden Chloro-kupfer(II)-komplexe durchgeführt. Die Banden der ν_{as} -Schwingungen sind breit und weisen häufig eine schwach angedeutete Spaltung auf, weshalb lediglich die Frequenzen der hauptsächlichsten Pike angegeben werden. Die Banden der ν_{s} -Schwingung sind in einigen Fällen von den Banden der L-Liganden überschritten, so daß sie nicht mit Sicherheit identifiziert werden können. Die gefundenen Werte der ν_{as} , ν_{s} - und δ -Frequenzen sind in Tabelle I eingetragen. Die Infrarotspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$, wo L = γ -Pic, Chin und I-chin und des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})$ wurden bereits früher untersucht¹⁰ und es zeigt sich größtenteils zwischen beiden Ergebnissen eine entsprechende Übereinstimmung.

Die Chloro-kupfer(II)-komplexe, mit deren Spektren die Spektren der untersuchten Cyanato-kupfer(II)-komplexe verglichen wurden, wurden in der Mehrzahl publiziert¹¹⁻¹⁶, weshalb nur eine kurze Beschreibung des von uns verwendeten Verfahrens zu ihrer Herstellung angeführt wird. Die Komplexe CuCl_2L_2 , außer wenn L = α -Pic und 3-Meti-chin ist, wurden durch Reaktion von $2,5 \cdot 10^{-2}$ Mol in ~ 50 ml Methanol gelöstem $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $5,3 \cdot 10^{-2}$ Mol von in 50 bis 100 ml Methanol gelöster L-Verbindung hergestellt. Es schieden sich feinkristalline Niederschläge der entsprechenden Komplexe aus, die abgesaugt, mit Methanol und Äther gewaschen und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet wurden. Der Komplex CuCl_2 (α -Pic) wurde mittels Verfahrens nach¹⁶ hergestellt. Aus der nach Ausscheiden dieses Komplexes verbleibenden Mutterlauge schieden sich nach Eindicken im Vakuum Kristalle des Komplexes CuCl_2 (α -Pic)₂ aus, die abgesaugt und im Exsikkator über Kaliumhydroxid getrocknet wurden. Die Herstellung des Komplexes CuCl_2 (3-Meti-chin)₂ gelang uns nicht. Die Komplexe CuCl_2L , ausgenommen die, wo L = 2,4-Lut, werden auf analoge Weise wie die Komplexe CuCl_2L_2 , jedoch mit der halben Menge der Verbindung L, hergestellt. Der Versuch, den Komplex CuCl_2 (2,4-Lut) herzustellen, war nicht von Erfolg begleitet.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die ν_{as} -Banden treten bei den untersuchten Komplexen im Bereich von $2170-2260\text{ cm}^{-1}$ in Erscheinung, so daß ihre Frequenzen merklich höher sind als die ν_{as} -Frequenzen beim Kaliumcyanat, und außerdem wird in einigen Fällen (Tab. I) ein ausgesprochener Spaltvorgang beobachtet. Die ν_{s} -Banden finden sich durchwegs über 1330 cm^{-1} als Anzeichen² dessen, daß das Cyanation in allen diesen Komplexen durch das Stickstoffatom gebunden ist. Gleichzeitig verschwindet die beim Kaliumcyanat beobachtete¹ Dublettstruktur, wo diese durch die Fermi-Resonanz mit der oberen harmonischen Komponente der Deformationsschwingung bedingt ist; für die nichtgestörte ν_{s} -Frequenz wurde der Wert 1254 cm^{-1} berechnet¹⁷.

Als sehr indikativ erweist sich das Verhalten der δ -Deformationsschwingung. Die entsprechenden Banden zeigen sich über 600 cm^{-1} und sind entweder einfach — fallweise zeigen sie, ähnlich wie beim Kaliumcyanat, einen geringfügigen Spaltvorgang in der Umgebung von 10 cm^{-1} — oder sie sind im Bereich von ungefähr $50-90\text{ cm}^{-1}$ in mehrere Komponenten gespalten.

Der erste Fall entspricht³ dem endgebundenen Cyanation, und da die Liganden L nur einfunktionell sein können, kann in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen⁶ gefolgert werden, daß die entsprechenden Komplexe eine quadratische oder eine ihr ziemlich nahe Konfiguration aufweisen. Da das ν_{as} -Band bei diesen Komplexen bis auf eine einzige

Ausnahme im wesentlichen einfach ist, handelt es sich offensichtlich um eine *trans*-Konfiguration, bei der im Infrarotspektrum lediglich die Art der CN-Schwingungen mit der entgegengesetzten Phase aktiv ist. Demgegenüber kann bei der quadratischen *cis*-Konfiguration, wie auch bei der tetraedrischen Konfiguration, eine Dublett-Struktur des ν_{as} -Bandes erwartet werden, da beide Arten der CN-Schwingungen aktiv sind. Beim Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-Metchin})_2$ ist zwar das ν_{as} -Band dublettartig, nichtsdestoweniger wird dieser Spaltvorgang weit wahrscheinlicher durch Kristallstruktureffekte hervorgerufen.

Im zweiten Fall ist die Voraussetzung berechtigt³, daß das Cyanation, und zwar mittels des Stickstoffatoms, Brücken bildet: $\text{Cu} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{NCO}$. Eine ähnliche Ansicht wurde auf Grund der Merkmale aus den Infrarotspektren bereits früher beim Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})$ vertreten¹⁰. Wie durch die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2 \cdot (2,4\text{-Lut})$.

TABELLE I

Infrarotspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ (cm^{-1})

sst Sehr stark, st stark, mst mittelstark, m mittel, ms mittelschwach, s schwach, ss sehr schwach, Sch Schulter.

Verbindung ^a	ν_{as}	ν_s	δ
KNCO nach ¹	2 170	1 300, 1 205	636, 626
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$	2 230 sst	1 346 ms	617 Sch, 611 st
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\beta\text{-Pic})_2$	2 247 sst, 2 227 sst, 2 197 sst	1 334 m	673 ss, 640 s, 631 ss, 616 mst, 607 Sch
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	2 225 sst	1 345 s	618 m
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})_2$	2 228 sst	1 339 s	622 st, 612 st
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lut})_2$	2 221 sst	1 348 ms	618 Sch, 608 mst
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4,6\text{-Coll})_2$	2 223 st	1 346 s	615 m
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})_2$	2 260 sst, 2 231 sst	1 339 m	657 ss, 630 ^b ms, 608 m
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metchin})_2$	2 229 st	1 351 s	619 Sch, 611 mst
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-Metchin})_2$	2 254 st, 2 228 sst	1 353 ms, 1 341 m	618 mst, 608 mst
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Ichin})_2$	2 210 sst	1 345 s	629 ss, 618 s
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-Metchin})_2$	2 246 sst	^c	607 mst
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})$	2 213 sst, 2 168 sst	1 389 ^b ss	698 mst, 666 ^b ms, 620 st
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})$	2 213 sst, 2 172 sst	1 372 s	696 s, 675 ss, 622 st
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})$	2 209 st, 2 168 st	1 381 ^b s, 1 338 ss	694 s, 676 ss, 622 mst
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metchin})$	2 248 sst, 2 188 sst	1 366 ^b ss	695 ss, 683 ss, 617 mst
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-Metchin})$	2 209 st, 2 169 st	^c	697 m, 675 ms, 623 st
$\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-Metchin})$	2 220 sst, 2 169 sst	1 355 ^b ms	697 s, 624 m, 614 Sch

^a Pic Picolin, Lut Lutidin, Coll Collidin, Chin Chinolin, Metchin Methylchinolin, Ichin Isochinolin, Metichin Methylisochinolin, ^b kann nicht mit Sicherheit vom L-Ligandenband unterschieden werden, ^c Vom L-Ligandenband maskiert.

aufgezeigt wurde¹⁸, setzt sich dieser Komplex aus Vielkernketten zusammen, von denen die NCO-Ionen in der Funktion von Brücken zwischen den Kupferatomen auftreten, die durch ihre Stickstoffatome verbunden sind, wobei ihre Sauerstoffatome frei bleiben. Jedes Kupferatom ist durch fünf, aus vier NCO-Ionen und einem 2,4-Lut-Molekül stammende Stickstoffatome koordiniert; das Koordinationspolyeder kann als deformierte tetragonale Pyramide (Gruppe C_1) angesehen werden. Wie durch die sehr ähnliche Spaltung und Frequenz der einzelnen Komponenten der δ -Schwingungsbanden bei allen $Cu(NCO)_2L$ -Komplexen deutlich aufgezeigt wird, ist die Art der NCO-Ionenbindung und damit auch die Struktur dieser Komplexe analog wie bei dem $Cu(NCO)_2(2,4\text{-Lut})$ -Komplex. Der Spaltvorgang der ν_{as} -Banden ist dann mit Rücksicht auf die Asymmetrie des Koordinationspolyeders, welche die Infrarotaktivität beider CN-Schwingungsarten ermöglicht, verständlich.

Die Komplexe $Cu(NCO)_2(\beta\text{-Pic})_2$ und $Cu(NCO)_2(\text{Chin})_2$ sollten auf Grund des Verhaltens der δ -Schwingung ebenfalls brückenmäßig N-koordinierte Cyanationen enthalten. Höchstwahrscheinlich wird durch die Stickstoffatome der NCO-Ionen die quadratische Koordination der Kupferatome in der Axialrichtung zur tetragonalbipyramidalen Koordination ergänzt, welche von uns beim Komplex $Cu(NCO)_2(\beta\text{-Pic})_2$ auf Grund der Elektronenspektren bereits vorausgesetzt wurde⁶. Demgegenüber ist es unwahrscheinlich, daß der Komplex $Cu(NCO)_2(\text{Chin})_2$ eine tetraedrische oder quadratische *cis*-Konfiguration aufweisen könnte¹⁰, da diese nicht mit dem Elektronenspektrum⁴ dieses Komplexes — und die erstere auch nicht mit den magnetischen Eigenschaften^{4,5} — in Einklang stehen. Der Spaltvorgang des ν_{as} -Bandes, auf Grund dessen die vorerwähnten Strukturen in Erwägung gezogen wurden¹⁰, kann auch durch andere Effekte, am ehesten durch die Symmetrie der Kristallstruktur, hervorgerufen werden. Ziemlich beachtenswert ist auch das sehr markante Aufspalten des zum Komplex $Cu(NCO)_2(\beta\text{-Pic})_2$ gehörenden ν_{as} -Bandes, und zwar auf drei Komponenten im Bereich von 50 cm^{-1} ; ein solcher Spaltvorgang wurde in keinem anderem Fall von uns beobachtet.

Beim Übergang von den Komplexen $Cu(NCO)_2L_2$ in die Komplexe $Cu(NCO)_2L$ kann ein Absinken in den Werten der ν_{as} -Frequenz um ungefähr $15\text{--}25\text{ cm}^{-1}$, mit Ausnahme der ν_{as} -Höherfrequenzkomponente des $Cu(NCO)_2(2\text{-Metchin})$ -Komplexes, beobachtet werden. Bei den ν_s -Frequenzen sind die Verhältnisse weniger klar, da bei den Komplexen $Cu(NCO)_2L$ die Bestimmung der ν_s -Banden häufig durch Absorption der L-Liganden erschwert wird. Dessen ungeachtet erfolgt bei dem in Betracht gezogenen Übergang wahrscheinlich ein merkliches Anwachsen der Werte der ν_s -Frequenzen. Diese Änderungen können mit der Brücken-N-Koordination des Cyanations in den $Cu(NCO)_2L$ -Komplexen zusammenhängen. Infolgedessen läßt sich im NCO-System eine gewisse Senkung der N—C-Bindungsordnung und umgekehrt eine Erhöhung der C—O-Bindungsordnung erwarten³, wodurch die Frequenzen der entsprechenden Valenzschwingungen eben auf die beobachtete Weise beeinflußt werden könnten.

LITERATUR

1. Waddington T. C.: J. Chem. Soc. 1959, 2499.
2. Miller F. A., Carlson G. L.: Spectrochim. Acta 17, 977 (1961).
3. Nelson J., Nelson S. M.: J. Chem. Soc. (A) 1969, 1597.
4. Kohout J., Quastlerová M.: Chem. zvesti 22, 776 (1968).
5. Kohout J., Quastlerová M., Kohútová M.: Z. Naturforsch. 24 b, 134 (1969).
6. Kohout J., Quastlerová-Hvastijová M., Kohútová M., Gažo J.: Monatsh. 102, 350 (1971).
7. Green J. H. S., Kynaston W., Paisley H. M.: Spectrochim. Acta 19, 549 (1963).
8. Medhi K. C., Mukherjee D. K.: Spectrochim. Acta 21, 895 (1965).
9. Chiorboli P., Bertoluzza A.: Ann. Chim. (Roma) 49, 245 (1959).
10. Burmeister J. L., O'Sullivan T. P.: Inorg. Chim. Acta 3, 479 (1969).

11. Allan J. R., Brown D. H., Nutall R. H., Sharp D. W. A.: *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1031.
12. Brown D. H., Nuttall R. H., Sharp D. W. A.: *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 1151 (1964).
13. Frank C. W., Rogers L. B.: *Inorg. Chem.* 5, 615 (1966).
14. Goldstein M., Mooney E. F., Anderson A., Gebbie H. A.: *Spectrochim. Acta* 21, 105 (1965).
15. Vymětal J.: diese Zeitschrift 30, 2134 (1965).
16. Vymětal J., Tvarůžek P.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.* 351, 100 (1967).
17. Maki A., Decius J. C.: *J. Chem. Phys.* 31, 772 (1959).
18. Valach F., Dunaj-Jurčo M., Garaj J., Gažo J.: *Proc. of the III. Conf. in Coord. Chem., Smolenice 1971*, 357.

Übersetzt von K. Grundfest.

KOMPLEXE DER DREIWERDIGEN METALLE DER DRITTEN GRUPPE DES PERIODENSYSTEMS IV.* ACETATKOMPLEXE DER ELEMENTE DER SELTENERDEN

F. VESELÝ

*Chemisches Institut,
Landwirtschaftliche Hochschule, Prag-Suchbát*

Eingegangen 2. Dezember 1970

Die Acetatkomplexe der Elemente der Seltenerden wurden von Sonesson¹ untersucht. Er bestimmte mit Hilfe der potentiometrischen Methode die Stabilitätskonstanten, wobei er annimmt, daß das Stabilitätsmaximum dieser Acetatkomplexe annähernd in der Mitte der Reihe der Seltenerd-elemente existiert. Ähnliche Ergebnisse wurden von Kolat und Powell² erreicht. Sowohl von Sonesson als auch von Kolat und Powell wird bei ihrer Berechnung der Stabilitätskonstanten der angeführten Komplexe das Entstehen nur einkerniger Komplexe angenommen. Demgegenüber wurden in den vorhergehenden Arbeiten³⁻⁵ beim Yttrium- und Lanthankation dreikernige Acetatkomplexe festgestellt.

Es war der Zweck dieser Arbeit festzustellen, ob auch bei den übrigen Elementen der Seltenerden dreikernige Acetatkomplexe entstehen, und zu überprüfen, ob die Stabilität dieser Komplexe das Maximum ungefähr in der Mitte der Reihe der Seltenerdelemente aufweist^{1,2}.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Zur Herstellung der Lösungen dienten Verbindungen der Seltenerdelemente, von denen die meisten mit einem Minimalgehalt von 99,5%, einige mit einem solchen von 99,9% zugegen waren. Die übrigen Chemikalien waren analysenreine Präparate. Die Apparatur und der Arbeitsgang für die Papieriontophorese und Dialyse waren die gleichen wie in den Arbeiten³. Die in den Lösungen der Seltenerdelemente herrschende analytische Konzentration wurde durch komplexometrische Titration mit Chelaton III unter Verwendung von Xylenolorange als Indikator bestimmt.

* III. Mitteilung: *Chem. zvesti* 20, 792 (1966).