

## 210. Kupferkomplexe von Bisamiden, IV<sup>1)</sup> UV.-Banden binuclearer Koordinationsverbindungen ohne Cu-Cu-Bindung

von A. Zuberbühler und Th. Kaden

Institut für anorganische Chemie, Universität Basel (Schweiz)

(25. VII. 68)

*Summary.* Cupric copper and N,N'-Bis-(2-dimethylaminoethyl)-oxamid form in aqueous solution six complexes, three of them being binuclear. Potentiometric and spectrophotometric data were used to obtain stability constants and concentration of each complex, and to calculate their electronic absorption spectra. The binuclear compounds show strong absorption bands in the near UV., in analogy to the quite differently structured dimeric copper acetate. It is proposed that all these bands near to 370 nm are of charge transfer type.

Es ist schon lange bekannt, dass dimeres Kupferacetat und die ähnlich gebauten Kupfer-Alkanoate neben der normalen  $d-d^*$ -Bande im sichtbaren Bereich eine zusätzliche Absorption im nahen UV.-Gebiet aufweisen [1]. Verschiedene Autoren [2] [3] machten die auf magnetischem Weg festgestellte Cu-Cu-Bindung für das Auftreten dieser UV.-Bande verantwortlich.

Vor einiger Zeit haben GRIESSER & FALLAB [4] auf Grund potentiometrischer Daten gezeigt, dass N,N'-Bis-(2-aminoäthyl)-oxamid (I) und N,N'-Bis-(2-picoly)-oxamid mit  $\text{Cu}^{2+}$  neben mononuclearen auch binucleare Komplexe bilden, für die sie auf Grund sterischer und komplexchemischer Überlegungen und durch Vergleich mit der Komplexbildung von ähnlichen Derivaten der homologen Dicarbonsäuren Strukturvorschläge gemacht haben. Wir haben nun ein solches System spektrophotometrisch analysiert.

Wir wählten für unsere Messungen N,N'-Bis-(2-dimethylaminoäthyl)-oxamid (II), das mit  $\text{Cu}^{2+}$  ähnliche aber besser lösliche und gegen Hydrolyse stabilere Komplexe bildet als die von GRIESSER & FALLAB [4] untersuchten Liganden. Ausserdem stellen die Untersuchungen der  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe mit N-(2-dimethylaminoäthyl)-oxamid (III) [5] einen günstigen Ausgangspunkt dar für eine genaue Besprechung der Strukturen im Falle von II.

**Experimentelles.** – *Synthesen:* N,N'-Bis-(2-dimethylaminoäthyl)-oxamid wurde nach [6] synthetisiert. Smp. 123–123,5° (Lit. [6] Smp. 123–124°).

N,N'-Bis-(2-dimethylaminoäthyl)-oxamid-kupfer (II)-diperchlorat ( $\text{CuLH}_2(\text{ClO}_4)_2$ ) erhält man in 96-proz. Ausbeute durch Mischen äquimolarer Mengen von  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  und II in wässriger Lösung. Der Niederschlag wurde mit Wasser gut gewaschen und getrocknet. IR.-Spektrum vgl. Fig. 1. Äquivalentgewicht: gef. 246; ber. 246,38.

*Gleichgewichtsuntersuchungen:* Die potentiometrischen Titrationskurven von II mit 0, 0,4, 0,9 und 1,9 Äquivalenten  $\text{CuSO}_4$  wurden bei 25° und Ionenstärke  $I = 0,5$  ( $\text{KNO}_3$ ) mit Hilfe eines Präzisionspotentiometers E 353 mit kombinierter Glaselektrode UX der Firma METROHM aufgenommen (vgl. [5]).

<sup>1)</sup> III = [5].

*Spektren:* Die Spektren von Lösungen, die  $\text{Cu}^{2+}$  und II in verschiedenen Konzentrationsverhältnissen enthielten und auf das gewünschte pH eingestellt waren, wurden an einem BAUSCH & LOMB Spectronic 600 mit kombiniertem Schreiber (WALZ & WALZ) gemessen.

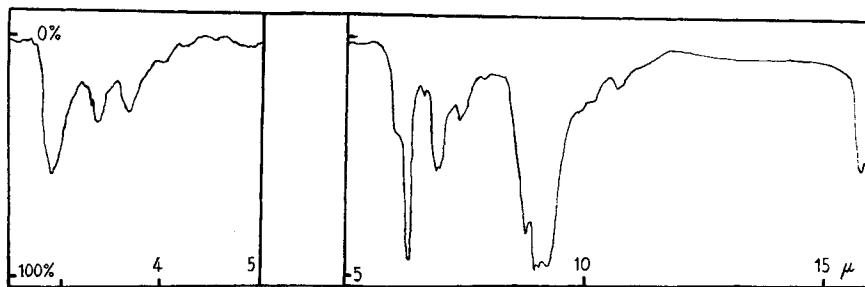


Fig. 1. IR-Spektrum von *N,N'*-Bis-(2-dimethylaminoethyl)-oxamid-kupfer(II)-diperchlorat

**Resultate und Diskussion.** – Das Diammonium-Ion von II ( $\text{LH}_4^{2+}$ ) kann als vierbasische Säure aufgefasst werden, wobei allerdings die Abspaltung der beiden Amidprotonen in verdünnt wässriger Lösung nicht beobachtet werden kann. In Gegenwart von 1 bzw. 2 Äquivalenten  $\text{Cu}^{2+}$  werden aus  $\text{LH}_4^{2+}$  4 bzw. 6 Protonen freigesetzt (Fig. 2). Da II nur eine vierwertige Säure ist, müssen mindestens zwei Protonen aus koordinierten Wassermolekeln stammen.

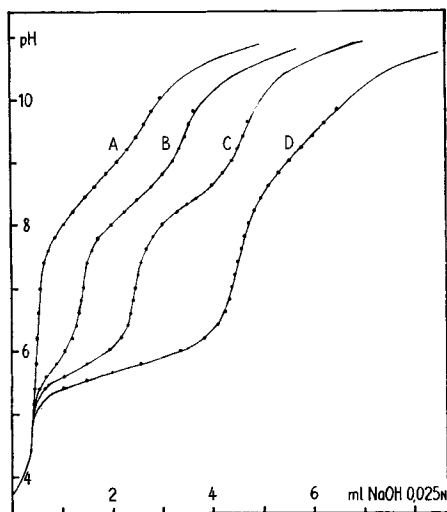


Fig. 2. Titrationskurven von  $2,5 \cdot 10^{-5}$  Mol *N,N'*-Bis-(2-dimethylaminoethyl)-oxamid mit Zusatz von 0 (A), 0,4 (B), 0,8 (C) und 1,9 (D) Äquivalenten  $\text{CuSO}_4$   
 — experimentelle Kurven, • berechnete Punkte

Die mathematische Auswertung der potentiometrischen Neutralisationskurven mit Hilfe eines für eine IBM 1620 in Fortran geschriebenen Programmes [5] [7] ergab, dass, wie bei der Untersuchung von GRIESSER & FALLAB [4], Komplexe mit der stöchiometrischen Zusammensetzung  $\text{MLH}_2$ ,  $\text{MLH}$ ,  $\text{ML}$ ,  $\text{M}_2\text{L}$ ,  $\text{M}_2\text{LOH}$  und  $\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2$  vorliegen müssen. Die  $\text{pK}$ -Werte von II sowie die Stabilitätskonstanten mit  $\text{Cu}^{2+}$  sind zusammen mit den Werten von I und III in Tabelle 1 zu finden.

Die Titrationskurven wurden mit den in Tabelle 1 angegebenen Konstanten nachgerechnet. Die berechneten Werte stimmen mit dem Experiment gut überein.

Tabelle 1. Gleichgewichtskonstanten der  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe mit  $N,N'$ -Bis-(2-dimethylaminoäthyl)-oxamid (II), mit  $N,N'$ -Bis-(2-aminoäthyl)-oxamid (I) [4] und mit  $N$ -(2-dimethylaminoäthyl)-oxamid (III) [5]

Gleichgewichts- konstanten <sup>a)</sup>	I	II	III	Gleichgewichts- konstanten <sup>a)</sup>	I	II	III
$\log K_{\text{LH}_4}^{\text{H}}$	8,19	8,43	8,65	$\log K_{\text{MLH}}^{\text{H}}$	7,99	8,10	–
$\log K_{\text{LH}_2}^{\text{H}}$	8,93	9,31	–	$\log K_2$	8,93	7,37	–
$\log K_1$	–0,67	0,10	–0,38	$\log K_{\text{M}_2\text{LOH}}^{\text{OH}}$	5,21	5,40	–
$\log K_{\text{MLH}_2}^{\text{H}}$	7,71	7,51	8,44	$\log K_{\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2}^{\text{OH}}$	4,64	4,39	–

a) Die  $K$ -Werte sind nach [8] definiert, mit Ausnahme von  $K_1 = [\text{MLH}_2] \cdot [\text{H}]/[\text{LH}_3] \cdot [\text{M}]$  und  $K_2 = [\text{M}_2\text{L}]/[\text{ML}] \cdot [\text{M}]$ .

Mit Hilfe der Massenwirkungskonstanten kann man die Konzentrationen aller Komplexe unter den bei der Aufnahme der Spektren verwendeten Bedingungen bestimmen. Aus den gemessenen Absorptionskurven, die meist durch eine Überlagerung von verschieden stark absorbierenden Partikeln resultieren, und den errechneten Konzentrationen erhielten wir nach dem in [5] beschriebenen Verfahren die Spektren der einzelnen Komplexe (Fig.3). Selbstverständlich kann man die molaren Absorptionskoeffizienten nur dann genau bestimmen, wenn die entsprechende Partikel für be-

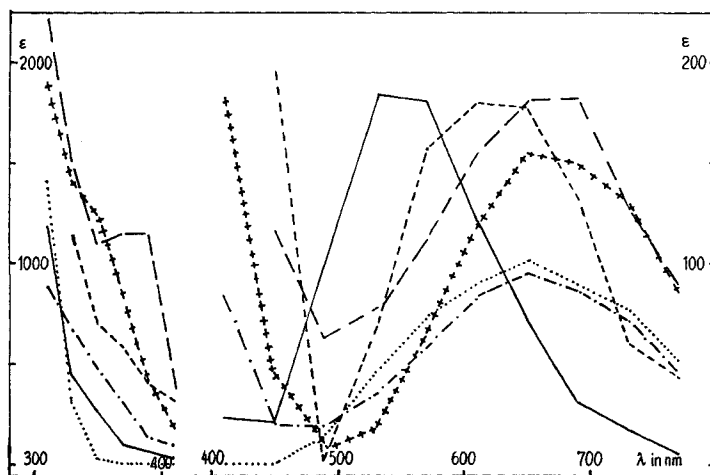


Fig. 3. Absorptionsspektren der  $\text{Cu}^{2+}$ -Komplexe mit  $N,N'$ -Bis-(2-Dimethylaminoäthyl)-oxamid  
Molare Extinktionskoeffizienten bezogen auf  $\text{Cu}^{2+}$

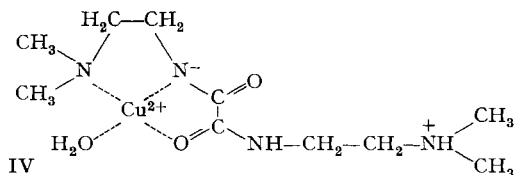
.....  $\text{MLH}_2$ , ----  $\text{MLH}$ , —  $\text{ML}$ , ++++  $\text{M}_2\text{L}$ , — —  $\text{M}_2\text{LOH}$ , - - - -  $\text{M}_2\text{L}(\text{OH})_2$

stimmte pH-Werte in relativ hoher Konzentration vorliegt. Diese Voraussetzung ist für alle Komplexe mit Ausnahme von  $\text{MLH}$  erfüllt. Das Spektrum von  $\text{MLH}$  ist mit einer grösseren Unsicherheit behaftet, da dieser Komplex unter den günstigsten Bedingungen nur bis zu 10% gebildet wird. Die wichtigsten Charakteristiken der für die auftretenden Komplexe berechneten Absorptionskurven sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2. *Absorptionsmaxima und molare Absorptionskoeffizienten der Cu<sup>2+</sup>-Komplexe mit N,N'-Bis-(2-dimethylaminoäthyl)-oxamid*

Partikel	$\lambda_{max}$ in nm	$\epsilon$ in l/Mol. cm, bezogen auf Cu-Gehalt
MLH <sub>2</sub> (IV)	650 (104)	
MLH (VI)	630 (175)	
ML (VII)	550 (185)	
M <sub>2</sub> L (VIIIa)	660 (155)	340 (1300)
M <sub>2</sub> LOH (VIIIb)	670 (185)	380 (1150)
M <sub>2</sub> L(OH) <sub>2</sub> (VIIIc)	655 (95)	320 (750) (Schulter)

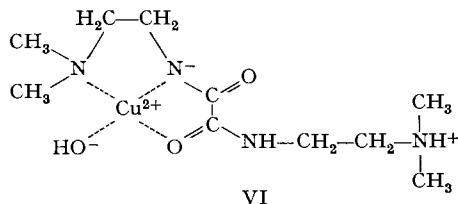
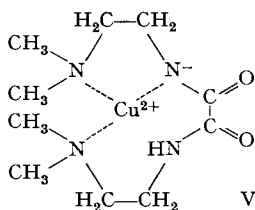
Wertvolle Information über die am Cu<sup>2+</sup> gebundenen Ligandatome erhält man aus der Lage des Absorptionsmaximums im langwelligen Bereich. Ersetzt man im CuO<sub>6</sub>-Chromophor mit Absorption bei ca. 800 nm nacheinander die Sauerstoffliganden durch bis zu 4 Amino- oder Amidstickstoffatome, so verschiebt sich die Bande zu kürzeren Wellenlängen, da Stickstoff ein stärkeres Ligandfeld als Sauerstoff erzeugt [9]. Die Absorption von MLH<sub>2</sub> bei 650 nm ist typisch für den CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Chromophor [5] und ist somit ein guter Beweis für die vorgeschlagene Struktur IV. Struktur IV wird weiter durch das IR.-Spektrum des Festkörpers CuLH<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (Fig. 1) unterstützt, in



welchem in der Gegend von 2700 cm<sup>-1</sup> eine für die Ammoniumgruppe charakteristische Bande auftritt. Daraus muss man folgern, dass das zweite aus LH<sub>4</sub><sup>2+</sup> abgespaltene Proton nicht von einer Ammonium- sondern in Übereinstimmung mit IV von einer Amidgruppe stammt.

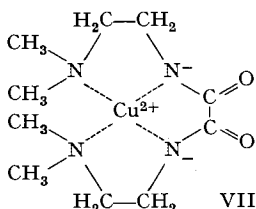
Bei der Auswertung der Titrationsen wurde eine ziemlich gute Annäherung der Kurven schon ohne Berücksichtigung von MLH erzielt. Um die dennoch vorhandenen kleinen Abweichungen zu eliminieren, führten wir zusätzlich die Partikel MLH ein, die, wie die Rechnung zeigte, nur in kleinen Konzentrationen vorliegen muss, damit eine wesentliche Verbesserung eintritt. Somit verzichteten wir darauf, den für III beobachteten und analog gebauten Komplex M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub> (ein Dimeres aus MLH<sub>2</sub> und MLH, in welchem die beiden Komponenten durch eine Hydroxogruppe verbunden sind) in die Rechnung zu setzen, da 1. durch die kleine Konzentration von MLH das Entstehen grösserer Mengen von M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub> unwahrscheinlich wird und 2. die Bildung von M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>H<sub>3</sub> durch die zusätzliche positive Ladung für II ungünstiger als für III ist.

Die Struktur von MLH ist problematischer. Neben der von GRIESSER & FALLAB [4] vorgeschlagenen Struktur V lässt sich noch VI formulieren. Auf Grund der mathematischen Auswertung kann zwischen V und VI nicht unterschieden werden. Zugunsten von VI sprechen folgende Beobachtungen: 1. ein Vergleich der pK-Werte (Tabelle 1) von I und II mit demjenigen von III macht wahrscheinlich, dass die gleiche Reaktion in allen drei Fällen vor sich geht, wenn man bedenkt, dass durch die zusätzliche positive Ladung für I und II der pK-Wert tiefer als für III liegen muss. 2. Das Absorptionsmaximum bei 630 nm ist zwar mit einer gewissen Unsicherheit behaftet,

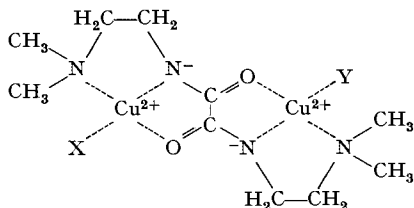


liegt aber sehr nahe beim Wert 650 nm von  $MLH_2$  und weist darauf hin, dass in  $MLH$  ebenfalls der  $CuN_2O_2$ -Chromophor vorliegt. 3. Die Absorption im UV., die wir schon bei einem Hydroxokomplex von III beobachtet haben [5], und die bei den Komplexen  $MLH_2$  und  $ML$  fehlt, scheint uns für VI zu sprechen.

Das Absorptionsmaximum bei 550 nm im Spektrum von  $ML$  deutet auf den  $CuN_4$ -Chromophor hin. Struktur VII ist die einzige mögliche Anordnung, in der  $Cu^{2+}$  durch 4 Stickstoffatome koordiniert ist.



Besonders interessant sind die Spektren der binuclearen Komplexe  $M_2L$ ,  $M_2LOH$  und  $M_2L(OH)_2$ , für welche die Strukturen VIIIa, VIIIb und VIIIc postuliert wurden. Die  $d-d^*$ -Banden dieser binuclearen Chelate bei 660–670 nm (vgl. Tabelle 2) müssen



- VIIIa X = Y =  $H_2O$   
 VIIIb X =  $H_2O$ , Y =  $HO^-$   
 VIIIc X = Y =  $HO^-$

jedem einzelnen  $CuN_2O_2$ -Chromophor zugeordnet werden. Daneben findet man im nahen UV. eine zweite Bande, ähnlich derjenigen von  $Cu_2(CH_3COO)_4$  [1]. Diese Absorption bei 375 nm wurde von TSUSCHIDA & YAMADA [2] als direkter Beweis für eine Cu–Cu-Bindung betrachtet. ROSS [10] und BALLHAUSEN [11] berechneten die dimere Struktur des Kupferacetats, wobei je nach Berechnungsart eine  $\sigma$ - oder eine  $\delta$ -Bindung zwischen den beiden  $Cu^{2+}$  vorliegen soll. Beide Autoren sind aber nicht in der Lage, auf Grund der aufgestellten Energiediagramme den Elektronenübergang bei 375 nm mit Sicherheit zu identifizieren. BOUDREAUX [3] hingegen versuchte an Hand einer MO-Berechnung am Modell von BALLHAUSEN die Bande mit dem Übergang eines Elektrons aus dem bindenden  $a_{1g}$ -Orbital ( $d_{z^2} + d_{z^2}$ ) in das antibindende  $a_{2u}$  ( $d_{z^2} - d_{z^2}$ ) zu erklären.

Bedingt durch die planare Anordnung des Oxamidrestes müssen in unserem Fall die beiden  $Cu^{2+}$  in der Ebene, die die Oxamidmolekel enthält, liegen. Die im Abstand von ca. 6 Å sich befindenden  $Cu^{2+}$  sind durch die organische Molekel getrennt. Somit

ist eine Cu–Cu-Bindung für das Auftreten der UV.-Bande nicht unbedingt notwendig. Vergleicht man die verschiedenen dimeren Strukturen (Fig.4), für welche man eine

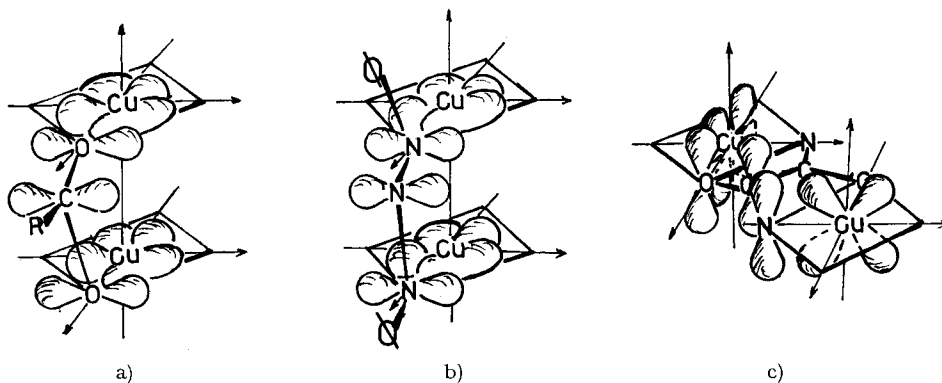
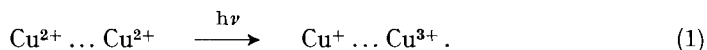


Fig. 4. Struktur binuclearer Kupferkomplexe

a)  $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ , b)  $\text{Cu}_2(\text{Diphenyltriazen})_4$ , c)  $\text{M}_2\text{L}$

Cu–Cu-Wechselwirkung beobachtet hat, so unterscheiden sie sich dadurch, dass im Fall des Acetats und des Diphenyltriazens [12] die syn,syn-, in unserem Fall hingegen die anti,anti-Anordnung vorkommt. Als gemeinsames Merkmal findet man jedoch eine durch  $\pi$ -Elektronen hergestellte Brücke zwischen den beiden Cu-Atomen. Für die syn,syn-Struktur müsste man das Molekelorbital durch Linearkombination der beiden  $d_{xy}$ -Kupferorbitale und des  $\pi$ -Orbitals der Carboxyl- bzw. Triazengruppe aufbauen. Für die anti,anti-Konfiguration kann man sich ein Molekelorbital aus  $d_{xz}$  bzw.  $d_{yz}$  der beiden  $\text{Cu}^{2+}$  und dem  $\pi$ -Orbital der Oxamidmolekel ausdenken. Wir vermuten, dass die UV.-Bande eng mit diesem  $\pi$ -Elektronensystem verbunden ist, wobei die Absorption entweder eine reine Ligandbande oder eine Redoxbande vom Typ (1) sein kann [13] und die Brücke die Rolle einer Elektronenleitung spielt.



Ist die UV.-Bande eine Ligandbande, dann ist nicht einzusehen, wieso sie immer nur in dimeren Cu-Komplexen, nicht aber in monomeren oder ähnlich gebauten Verbindungen wie z. B. in  $\text{Be}_4\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6$  [14] vorkommt. Der Energieunterschied zwischen dem Grundzustand und dem angeregten Zustand in (1) beträgt auf Grund der geschätzten Normalpotentiale  $E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}} = -0,16 \text{ Volt}^2)$  und  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{3+}} = 2,3 \text{ Volt}$  [16] ca. 2,5 eV oder  $20000 \text{ cm}^{-1}$ . Dieser Wert ist in Anbetracht der mangelhaften Kenntnis der Normalpotentiale für  $\text{Cu}^+$  und  $\text{Cu}^{3+}$  erstaunlich nahe dem aus den Spektren erhaltenen Wert von  $27000 \text{ cm}^{-1}$ .

Auffallend ist, dass gerade die Partikel mit der vorgeschlagenen unsymmetrischen Struktur VIIIb die langwelligste Absorption aufweist. Dies könnte man darauf zurückführen, dass die Anlagerung der negativen Hydroxogruppe die  $\text{Cu}^{3+}$ -Stufe im angeregten Zustand besser stabilisieren kann als die neutrale Wassermolekel in VIIIa.

<sup>2)</sup> Das angegebene Normalpotential bezieht sich auch auf das Glycinsystem [15], in welchem die Cu-Atome, wie in unserem Komplex, durch 2 Stickstoff- und 2 Sauerstoffatome koordiniert sind.

Dadurch wird das Normalpotential  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}$  weniger positiv und der Energie-Unterschied zwischen Grundzustand und Charge-transferzustand kleiner, falls  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}}$  konstant bleibt.

Dem Rechenzentrum der Universität Basel danken wir für die uns zur Verfügung gestellte IBM 1620. Fr. E. STEFFEN und Fr. V. JAKOB danken wir für die sorgfältig durchgeführten Messungen. Diese Arbeit wurde teilweise durch den SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS FÜR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG (Projekt Nr. 5035.2) finanziell unterstützt.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. KATO, H. JONASSEN & J. FANNING, *Chem. Rev.* **64**, 99 (1964).  
 [2] R. TSUSCHIDA & S. YAMADA, *Nature* **176**, 1171 (1955).  
 [3] E. BOUDREAU, *Inorg. Chemistry* **3**, 506 (1964).  
 [4] R. GRIESSER & S. FALLAB, *Chimia* **22**, 90 (1968); R. GRIESSER, Dissertation, Basel 1967.  
 [5] TH. KADEN & A. ZUBERBÜHLER, *Helv.* **51**, 1797 (1968).  
 [6] A. PHILIPPS, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 5822 (1951).  
 [7] TH. KADEN & A. ZUBERBÜHLER, *Helv.* **49**, 2189 (1966).  
 [8] G. SCHWARZENBACH, *Helv.* **33**, 947 (1950).  
 [9] C. JØRGENSEN, «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes, Kap. 9, S. 107 ff., Pergamon Press, Oxford 1964.  
 [10] I. ROSS, *Trans. Farad. Soc.* **55**, 1057 (1959); M. TONNET, S. YAMADA & I. ROSS, *ibid.* **60**, 840 (1964).  
 [11] L. FORSTER & C. BALLHAUSEN, *Acta chem. scand.* **16**, 1385 (1962).  
 [12] C. HARRIS, F. HOSKINS & R. MARTIN, *J. chem. Soc.* **1959**, 3728.  
 [13] C. JØRGENSEN, in [9] zitiertes Werk, Kap. 11, S. 207.  
 [14] E. KOKOT & R. MARTIN, *Inorg. Chemistry* **3**, 1306 (1964).  
 [15] C. HAWKINS & D. PERRIN, *J. chem. Soc.* **1962**, 1351.  
 [16] «Stability constants», S. 17, The Chemical Society, London 1964.

---

 Errata

*Helv.* **50**, 1478 (1967), Abh. Nr. 152 von F.-H. MARQUARDT, in der Tabelle unten soll es heissen (korrigierte Zahlen kursiv):

III a	2,1 g	3,7 g	4,4 g
III c	2,1 g	1,5 g	—

*Helv.* **51**, 1498 (1968), Abh. Nr. 169 von M. VISCONTINI & R. PROVENZALE: Die Legenden der Fig. 1 und 2 sind miteinander zu vertauschen.

---

 EUCHEM Konferenz über Stereochemie

In der Woche vom 4.–10. Mai 1969 wird auf dem Bürgenstock bei Luzern (Schweiz) die 4. Euchem-Konferenz über Stereochemie stattfinden. Die Teilnehmerzahl wird begrenzt sein. Interessenten werden gebeten, ihre Anmeldungen bis spätestens 31. Dezember 1968 an den Präsidenten, Prof. A. KJÆR, Institute of Organic Chemistry, Technical University of Denmark, Bygning 201, Lyngby, Denmark, zu richten.