

231. FIR.-Spektren von Übergangsmetallkomplexen mit orthogonalem Ligandensystem. I. Halogeno-Kupfer(II)-Komplexe methylsubstituierter Pyridine

von **Hans-Rudolf Stieger** und **Werner Ludwig**

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(5. VII. 74)

Summary. Far-infrared spectra ($400\text{--}40\text{ cm}^{-1}$) have been studied for orthogonal systems CuL_2X_2 (L = pyridine, mono-, di-, tri-methylsubstituted pyridine and X = Cl, Br). Assignments are suggested for the four bands of the molecular vibrations which form a stable region within the spectra of the complex series. Relations between number and position of bands and structural data are discussed.

1. Einleitung. – Seit Mitte der 60iger Jahre sind die FIR.-Spektren (Fern-Infrarot-Spektren) der Halogenokomplexe der Übergangsmetalle auf reges Interesse verschiedener Arbeitsgruppen gestossen [1] [2]. In bezug auf die zu beschreibenden Kupferkomplexe ist insbesondere die Arbeit von *Goldstein et al.* [3] zu erwähnen. Meist wurden nur die Streckschwingungen $\nu(\text{M} - \text{L})$ und $\nu(\text{M} - \text{X})$ zugeordnet oder dann war eine zuverlässige Interpretation weiterer Banden als Folge beschränkter experimenteller Hinweise problematisch.

Wir legen hier die Ergebnisse der Untersuchung der FIR.-Spektren der Kupferhalogenokomplexe sämtlicher mono-, di- und einiger trimethylsubstituierter Pyridinbasen sowie des Pyridins selbst vor. Dabei handelt es sich um im Festkörper im wesentlichen orthogonale Systeme der Art CuL_2X_2 mit L = Pyridinbase und X = Cl, Br [4]. Von drei Vertretern dieser homologen Reihe sind die Kristallstrukturen bekannt: $\text{Cu}(2,3\text{-Lutidin})_2\text{X}_2$ [5], $\text{Cu}(2\text{-Picolin})_2\text{X}_2$ [6] und $\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{X}_2$ [7].

Es wurde nicht versucht, sämtliche Fundamentalschwingungen, welche aufgrund von Symmetrieüberlegungen für ein bestimmtes Punktmassensystem IR.-aktiv sein sollten, aufzufinden. Dies ist wegen der oft sehr geringen Intensität eines Teils der erwarteten Banden auch kaum möglich. Vielmehr war es die Absicht, aufgrund der

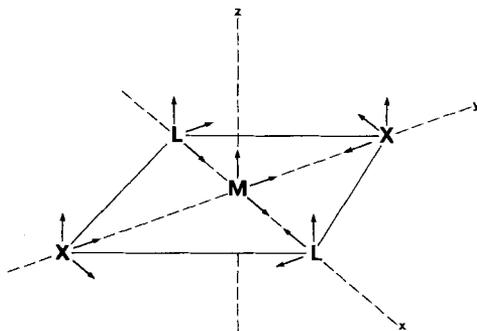


Fig. 1. Koordinatensystem für D_{2h}

starken, sicher klassifizierbaren Banden Einblick zu erhalten in Stereochemie und Bindungsnatur der untersuchten Teilchen sowie in die Art der Packung der Teilchen im Festkörper. Deshalb wurden die homologen Komplexreihen vor allem im Hinblick auf die Interpretation von Molekelschwingungen gewählt und darauf geachtet, dass zumindest von einem Teil der betrachteten Komplexe die Struktur im Festkörper bekannt war.

2. Resultate. – Unter Annahme von Punktmassen M, L und X und der harmonischen Näherung lassen sich mit Hilfe der bekannten gruppentheoretischen Methoden oder der Methode der Symmetrieerhöhung [8] bei bekannter Mikrosymmetrie Anzahl und Aktivität der Molekelschwingungen bestimmen:

ML_2X_2 : Mikrosymmetrie D_{2h}

$$\Gamma_{\text{mol}}: 2 \times A_g + B_{1g} + 2 \times B_{1u}(\text{IR}) + 2 \times B_{2u}(\text{IR}) + 2 \times B_{3u}(\text{IR})$$

Die vier IR.-aktiven Schwingungen in der Molekelebene werden normalerweise klassifiziert als:

$1B_{2u}$: $\nu(M-X) + \delta(\text{LML})$ (M-X)-Streckschwingung

$2B_{2u}$: $\delta(\text{LML}) + \nu(M-X)$ (LML)-Biegeschwingung

$1B_{3u}$: $\nu(M-L) + \delta(\text{XMX})$ (M-L)-Streckschwingung

$2B_{3u}$: $\delta(\text{XMX}) + \nu(M-L)$ (XMX)-Biegeschwingung

Dazu kommen noch 2 Schwingungen des Typs B_{1u} , die man zum Beispiel wie in Fig. 2 durch Symmetriekoordinaten darstellen kann. Die eine wäre also eine Biege-

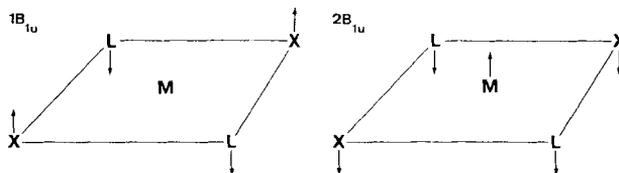


Fig. 2. Symmetriekoordinaten für B_{1u}

schwingung $1B_{1u}$, die sowohl von der Art des Liganden L wie von der des Liganden X abhängig ist. Bei einer Symmetrieerhöhung nach D_{4h} wird diese Schwingung zu einer «stillen» Schwingung der Symmetrie B_{2u} , sie wird also vermutlich auch bei den betrachteten Systemen nur zu einer schwachen Bande Anlass geben. $2B_{1u}$ kann man dagegen als Schwingung des Zentralatoms gegen die Ebene der Liganden beschreiben. Sie dürfte von der Art von L und X nur wenig abhängig sein. Beide B_{1u} -Schwingungen müssten gegen eine 'out of plane'-Störung in Richtung der z-Achse (Fig. 1), wie sie z.B. beim Pyridinkomplex der Kupfer(II)-halogenide auftritt [7], empfindlich sein. Dabei erhält aber besonders $2B_{1u}$ einen gewissen Streckschwingungscharakter, sollte also durch die oktaedrische Verbrückung zu einer intensiveren Bande Anlass geben. Auf eine Darstellung der Resultate der gruppentheoretischen Untersuchung der Verhältnisse im Festkörper wird hier verzichtet, da das Gitterpotential offensichtlich bei den untersuchten Kupfer(II)-Komplexen nur eine sehr geringe Störung der Molekelschwingungen darstellt [8].

Die von uns untersuchten Kupfer(II)-Komplexe lassen sich aufgrund ihrer Struktur im Festkörper zweidimensional klassifizieren: in eine Reihe 1 der Komplexe der Art $\text{Cu}(2,3\text{-Lutidin})_2\text{X}_2$ mit isolierten Molekeleinheiten [4] [5] und eine Reihe 2 mit polymer-verbrückten Molekeleinheiten [4] [7]. Diese Verbrückung wird hier aufgrund der Abstände [7] nur als z-Störung der isolierten Molekeleinheiten diskutiert und nicht als Verkettung der ML_2X_2 -Einheiten wie etwa bei $\text{Co}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$ [7].

Jede der beiden Reihen lässt sich nun noch nach X differenzieren, d.h. in eine Reihe 1.1 bzw. 2.1 der Chlorokomplexe und in eine Reihe 1.2 bzw. 2.2 der Bromokomplexe aufteilen.

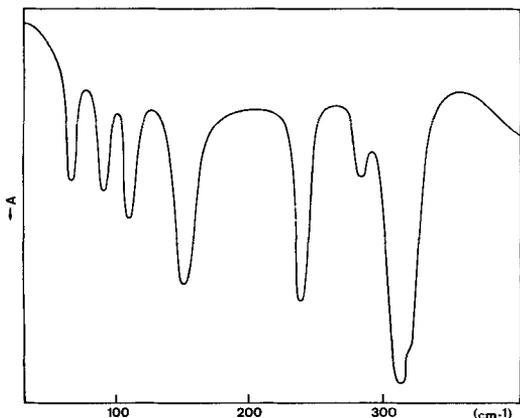


Fig. 3. FIR.-Spektrum von $\text{Cu}(2,6\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$

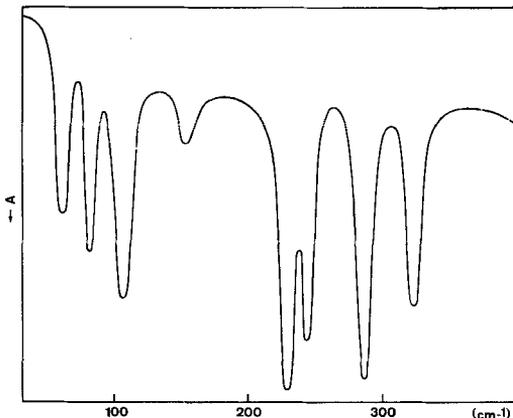


Fig. 4. FIR.-Spektrum von $\text{Cu}(2,6\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$

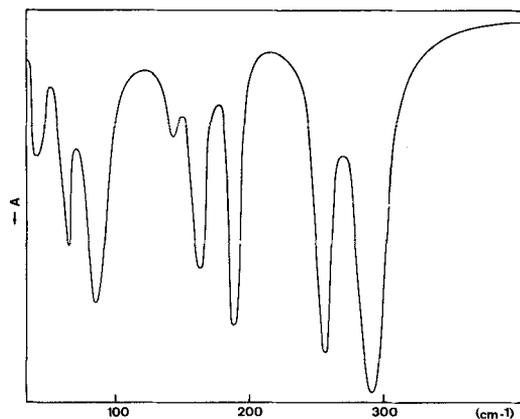


Fig. 5. FIR.-Spektrum von $\text{Cu}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$

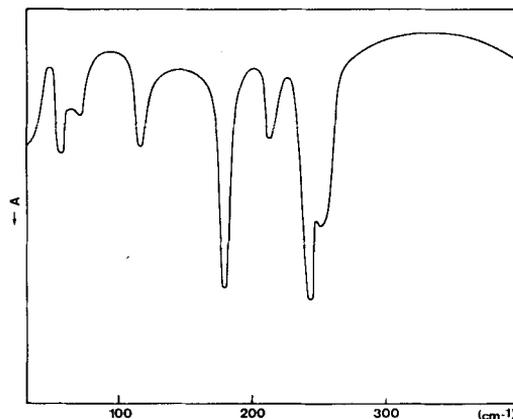


Fig. 6. FIR.-Spektrum von $\text{Cu}(3,4\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$

Eine vollständige Darstellung der FIR.-Spektren der CuL_2X_2 -Komplexe findet sich in [9], so dass eine Darstellung der klassifizierten Banden (s. Tabelle) genügt. Diese bilden innerhalb der Spektren der oben definierten Reihen 1.1–2.2 in erster Näherung eine stabile Region. Beispiele für die vier Typen von Spektren enthalten die Fig. 3–6.

Die in der Tabelle vorgenommene Klassifizierung der Banden nach Schwingungstypen rechtfertigt sich bei den Streckenschwingungen in ihrer Lageabhängigkeit von X für $\nu(M-X)$ und in ihrer Lagekonstanz bei $\nu(M-L)$. Sie wird durch Literaturdaten [1–3] bestätigt. Da die beiden Streckenschwingungen $\nu(M-L)$ und $\nu(M-X)$ im Falle der Bromokomplexe sehr nahe beieinander liegen, ist eine Kopplung dieser beiden Schwingungen schon bei kleinen Abweichungen von der idealisierten Symmetrie zu erwarten. Jedoch lässt u.a. die durchgehend höhere Intensität von $\nu(M-X)$ gegenüber $\nu(M-L)$ erkennen, dass die Klassifizierung auch hier auf einer guten Näherung beruht [2]. Die Zuordnung von $2B_{1u}$ beruht darauf, dass nur in den Reihen 2, wo eine Verbrückung vorliegt, durchwegs diese wenig von L und X ab-

Tabelle. Klassifizierung der Banden nach Schwingungstypen

	$1B_{2u}$ $\nu(M-X)$	$1B_{3u}$ $\nu(M-L)$	$1B_{1u}$	$2B_{1u}$
Reihe 1.1				
Cu(2, 4, 6-Collidin) ₂ Cl ₂	309 vs	246 s	143 s	–
Cu(2, 3, 5-Collidin) ₂ Cl ₂	318 vs	237 s	150 m	–
Cu(2, 6-Lutidin) ₂ Cl ₂	313 vs	241 s	151 s	–
Cu(2, 5-Lutidin) ₂ Cl ₂	312 vs	256 s	147 s	–
Cu(2, 4-Lutidin) ₂ Cl ₂	318 vs	253 s	148 s	–
Cu(2, 3-Lutidin) ₂ Cl ₂	320 vs	267 s	150 s	–
Cu(2-Picolin) ₂ Cl ₂	308 vs	259 s	162 s	–
Reihe 1.2				
Cu(2, 4, 6-Collidin) ₂ Br ₂	232 vs	248 s	102 m	–
Cu(2, 3, 5-Collidin) ₂ Br ₂	234 vs	239 s	106 m	–
Cu(2, 6-Lutidin) ₂ Br ₂	230 vs	246 s	109 m	–
Cu(2, 5-Lutidin) ₂ Br ₂	246 vs	256 s	107 m	–
Cu(2, 4-Lutidin) ₂ Br ₂	243 vs	256 s	105 m	–
Cu(2, 3-Lutidin) ₂ Br ₂	247 vs	274 s	107 m	–
Cu(2-Picolin) ₂ Br ₂	232 vs	259 s	117 m	–
Reihe 2.1				
Cu(3, 5-Lutidin) ₂ Cl ₂	294 vs	249 s	167 s	181 s
Cu(3, 4-Lutidin) ₂ Cl ₂	293 vs	257 s	165 s	191 s
Cu(4-Picolin) ₂ Cl ₂	296 vs	256 s	169 s	208 s
Cu(3-Picolin) ₂ Cl ₂	293 vs	266 s	171 s	191 s
Cu(Pyridin) ₂ Cl ₂	294 vs	269 s	179 s	236 s, br
Reihe 2.2				
Cu(3, 5-Lutidin) ₂ Br ₂	242 s	249 s	122 m	174 s
Cu(3, 4-Lutidin) ₂ Br ₂	244 vs	256 s	118 m	181 s
Cu(4-Picolin) ₂ Br ₂	237 vs	257 s	124 m	193 s
Cu(Pyridin) ₂ Br ₂	256 vs	268 s	132 m	195/204 s

vs = very strong, s = strong, m = medium, br = broad
Bandenlagen in cm⁻¹

hängige Bande auftritt. Die Zuordnung von $1B_{1u}$ erfolgt aufgrund ihrer Abhängigkeit von L und X und ihrer Lage bei geringerer Energie in Reihe 1 im Vergleich zu Reihe 2. Nur eine Vibration der Liganden X parallel zur Verbrückungsrichtung sollte zu einer Verschiebung der entsprechenden Bande nach höherer Energie führen.

Aus den Fig. 3 bis Fig. 6 ist zu ersehen, dass in dem uns zugänglichen Wellenzahlenbereich noch weitere Banden auftreten. Zu erwarten sind neben den hier diskutierten Molekelschwingungen noch ligandinterne Schwingungen der Pyridinliganden [10] und unterhalb etwa 200 cm^{-1} Gitterschwingungen.

3. Diskussion. – Die Werte für die (M–L)-Streckschwingung streuen stark, ohne dass aber eine signifikante Abhängigkeit weder von der Masse noch vom pK_a der L auszumachen wäre. Diese Lagekonstanz der Banden für die (Cu–L)-Streckschwingung erstaunt bei den relativ geringen Massenunterschieden aber grossen absoluten Massen (im Vergleich zur Masse des Zentralions) der verschiedenen L nicht. Da es sich bei den Pyridinbasen um relativ grosse sperrige Körper handelt, scheint die relativ grosse Streuung der Lage dieser Bande um ihren Mittelwert auch innerhalb z.B. der Spektren der Komplexe der Lutidin-Isomeren plausibel.

Die Lage der (Cu–Br)-Streckschwingung erlaubt eine Unterscheidung der Komplexe nach solchen von 2,6-dimethylsubstituierten Pyridinbasen (Reihe 1.2.1) und solchen von nur einfach 2-methylsubstituierten Lutidinen (Reihe 1.2.2). Im Gegensatz dazu scheint diese Unterscheidung für die $\nu(\text{Cu–Cl})$ nicht so charakteristisch. Dieser Unterschied zwischen den Chloro- und den Bromokomplexen ist sicher darauf zurückzuführen, dass die 2-Methylgruppen nahe am Zentralatom nur die grösseren Bromatome etwas vom Cu abdrängen. Der (Cu–Br)-Abstand sollte also für $\text{Cu}(s\text{-Collidin})_2\text{Br}_2$ und $\text{Cu}(2,6\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$ etwas grösser sein als für die Bromokomplexe der anderen Lutidine. Dass dem so ist, zeigt auch ein Vergleich der Lage der stärksten Ligandfeldbande in den zwei Fällen:

CuL_2Br_2	$\nu(\text{Cu–Br})$	LF-Bande [4]
$s\text{-Collidin}$ } $2,6\text{-Lutidin}$ }	232 cm^{-1}	$16\ 200\text{ cm}^{-1}$
$2,5\text{-Lutidin}$ } $2,4\text{-Lutidin}$ } $2,3\text{-Lutidin}$ }	245 cm^{-1}	$16\ 600\text{ cm}^{-1}$

Die Komplexe der Reihe 2 sind Verbindungen von Pyridinbasen ohne 2-Methylsubstituenten. Die grosse Ähnlichkeit der Spektren dieser Komplexe mit denjenigen der Verbindungen $\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{X}_2$ lässt vermuten, dass sie alle im Festkörper eine oktaedrisch verbrückte Struktur haben. Einen Hinweis darauf gibt auch die Lage der (Cu–Cl)-Streckschwingung, die gegenüber $\nu(\text{Cu–Cl})$ der auch im festen Zustand unverbrückten Komplexe bei deutlich geringerer Energie auftritt. Bei den Bromokomplexen ist dieser Effekt nicht zu beobachten. Offenbar neigen die Chlorokomplexe – wie zu erwarten ist – stärker zur Brückenbildung als die Bromokomplexe.

Besonders zu erwähnen sind in diesem Zusammenhang die beiden Komplexe des 2-Picolins, deren Kristallstruktur bekannt ist [6]. Hier haben nämlich nicht nur $\nu(\text{Cu–Cl})$ sondern auch $\nu(\text{Cu–Br})$ im Vergleich zu den Verbindungen der Reihen 1.1 und 1.2 eine kleinere Energie. Beim Bromokomplex kommt als unmittelbarer Grund für diese Verschiebung die Verbrückung nicht in Frage. Wir glauben vielmehr, dass der sterische Effekt der 2-Methylgruppen und der dadurch bedingte grössere (Cu–Br)-Abstand verantwortlich sind. Die Methylgruppen der beiden an dasselbe Zentralion gebundenen Picolinliganden liegen nämlich auf derselben Seite der Ebene, die durch die 4 Ligandatome geht [6], und drängen die Bromidliganden ein wenig

stärker vom Zentralion ab. Dies kann anhand der bekannten Kristallstrukturen von $\text{Cu}(2,3\text{-Lutidin})_2\text{X}_2$ [5] und $\text{Cu}(2\text{-Picolin})_2\text{X}_2$ [6] überprüft werden. Der (Cu–Br)-Abstand des ersten Komplexes mit 2.39 Å ist etwas kleiner als derjenige des zweiten mit 2.42 Å. Beim Chlorokomplex hingegen dürfte sich die noch sehr schwache (Cu–Cl)-Brücke bereits auswirken und dafür verantwortlich sein, dass die (Cu–Cl)-Streckschwingung etwas tiefer liegt als das Mittel für die Streckschwingungen der Komplexe der Reihe 1.1.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass die Lage der $\nu(\text{Cu–Cl})$ -, nicht aber die Lage der $\nu(\text{Cu–Br})$ - oder gar die Lage der (Cu–L)-Streckschwingung, für das Vorliegen einer Halogenbrücke charakteristisch ist. Diese Aussage gilt aber nur für Vergleiche innerhalb einer homologen Reihe, bei der die Verhältnisse im Festkörper sehr ähnlich sind.

Die Lage der als 1B_{1u} klassifizierten Bande scheint hingegen mit dem Vorliegen einer Halogenbrücke zu korrelieren. Sie liegt unabhängig vom Einfluss von L und X um 15–20 cm^{-1} bei der Reihe 2 bei höherer Energie. Die entsprechende Bande liegt beim 2-Picolinkomplex deutlich bei tieferer Energie als bei den anderen Picolin-komplexen, was durch den grossen «langen» (Cu–X)-Abstand im Vergleich zu dem im Pyridinkomplex [6] [7] erklärt wird.

Da mit zunehmender Verbrückung ja der Streckschwingungscharakter von 2B_{1u} zunimmt, müsste auch die Abhängigkeit der Lage dieser Bande von X zunehmen:

	X = Cl	X = Br	$\Delta(\text{Cl}/\text{Br})$
$\text{Cu}(3, 5\text{-Lutidin})_2\text{X}_2$	181	174	7
$\text{Cu}(3, 4\text{-Lutidin})_2\text{X}_2$	190	181	9
$\text{Cu}(3\text{-Picolin})_2\text{X}_2$	191	187	4
$\text{Cu}(4\text{-Picolin})_2\text{X}_2$	208	193	15
$\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{X}_2$	236	200	36

(Werte in cm^{-1})

Aus diesen Werten kann man schliessen, dass der lange Cu–X-Abstand beim Pyridinkomplex kürzer ist als bei den Kupferkomplexen substituierter Pyridine, wobei hier beim 4-Picolinkomplex die Verbrückung noch am stärksten sein sollte.

4. Experimentelles. – Alle Komplexe wurden nach bekannten Vorschriften [4] hergestellt. Diese Präparate wurden in Nujol zwischen zwei Glasplatten zerrieben [11] und zwischen Polyäthylenfenstern vermessen. Dazu benützten wir ein *Fourier*-Spektrophotometer FS 720 der Firma *Beckman*. Die Interferogramme wurden auf der Rechenmaschine *IBM 370/155* des Instituts für EDV der Universität Zürich verarbeitet.

Diese Arbeit wurde durch den *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 2.545.71) finanziell unterstützt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. R. Ferraro*, 'Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds', Plenum Press, N.Y. 1971.
- [2] *R. J. H. Clark, C. S. Williams*, *Inorg. Chemistry* 4, 350 (1965).
- [3] *M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson, H. A. Gebbie*, *Spectrochim. Acta* 21, 105 (1965).
- [4] *W. Ludwig, F. Gasser*, *Helv.* 52, 107 (1969).
- [5] *W. Stählin, H. R. Oswald*, *Acta crystallogr. B* 27, 1368 (1971).
- [6] *V. F. Duckworth, N. C. Stephenson*, *Acta crystallogr. B* 25, 1795 (1969); *P. Singh et al.* *Inorg. Chemistry* 11, 1657 (1972).

- [7] *J. Dumitz*, Acta crystallogr. *10*, 307 (1957); *V. Kupcik, S. Durovic*, Czechoslov. J. Physics *10*, 182 (1960).
 [8] *L. L. Boyle*, Acta crystallogr. *A 28*, 172 (1972); Spectrochim. Acta *28 A*, 1347 (1972); Spectrochim. Acta *28 A*, 1355 (1972).
 [9] *H. R. Stieger*, Dissertation Zürich 1973.
 [10] *J. H. S. Green, D. J. Harrison*, Spectrochim. Acta *29 A*, 293 (1973); *J. H. S. Green, D. J. Harrison, W. Kynaston, H. M. Paisley*, Spectrochim. Acta *26 A*, 2139 (1970); *C. W. Frank, L. B. Rogers*, Inorg. Chemistry *5*, 615 (1966).
 [11] *L. E. Brady*, J. chem. Educ. *46*, 301 (1969).

232. Synthesis of Some Structural Analogues of LH-RH Modified in Position 5, their *in vivo* and *in vitro* Gonadotropin-releasing Activity and Immunoreactivity¹⁾

by **Hans Künzi, Dieter Gillessen, Arnold Trzeciak and Rolf O. Studer**

Chemical and Diagnostic Research Departments,
F. Hoffmann-La Roche & Co., Ltd., CH-4002 Basle (Switzerland)

Bernard Kerdelhué and Marian Jutisz

Laboratoire des Hormones Polypeptidiques, C.N.R.S., F-91190 Gif-sur-Yvette (France)

Wolfgang Lotz

Department of Experimental Medicine, F. Hoffmann-La Roche & Co., Ltd.,
CH-4002 Basle (Switzerland)

(13. VIII. 74)

Summary. Four analogues of LH-RH modified in position 5 have been synthesized using either classical procedures or the solid phase method. The gonadotropin-releasing activities were determined by radioimmunological measurements of LH and FSH *in vivo* and *in vitro* and the immunoreactivities by a specific LH-RH radioimmunoassay (RIA). The following relative potencies and immunoreactivities were found:

	<i>in vivo</i>	<i>in vitro</i>	Immuno- reactivity
LH-RH:	100 %	100 %	100 %
[Tyr(Me) ⁵]-LH-RH:	8.6%	6.0%	40.0%
[Phe ⁵]-LH-RH:	42.5%	27.5%	17.0%
[Cha ⁵] ²⁾ -LH-RH:	22.4%	27.8%	10.0%
[Gly ⁵]-LH-RH:	0.1%	0.5%	0.7%

Introduction. – The luteinizing hormone-releasing hormone (LH-RH) isolated from porcine [2] and ovine hypothalami [3] has been shown to be a decapeptide with the sequence pGlu-His-Trp-Ser-Tyr-Gly-Leu-Arg-Pro-Gly-NH₂. This peptide causes the release of hypophysial luteinizing hormone (LH) and follicle-stimulating hormone (FSH) both *in vivo* and *in vitro*. Like many other polypeptide hormones, LH-RH has thus more than one distinct effect. Structural alterations may result in compounds with changed potencies and/or modified selectivity. In addition,

¹⁾ Part of this work was presented at the IX Acta Endocrinologica Congress, Oslo, 17th–21th June, 1973 [1].