

Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe mit organischen Liganden, 3. Mitt.¹:

Darstellung, magnetische Suszeptibilität und Elektronenspektren der Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe mit methyl-substituierten Pyridinen

Von

J. Kohout*, **M. Quastlerová-Hvastijová**, **M. Kohútová** und **J. Gažo**
Aus dem Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Fakultät für chemische
Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava,
und dem Institut für Anorganische Chemie der Slowakischen Akademie
der Wissenschaften, Bratislava

Mit 4 Abbildungen

(Eingegangen am 14. August 1970)

*Cyanato Copper(II) Complexes with Organic Ligands, III:
Preparation, Magnetic Susceptibility, and Electronic Spectra
of the Cyanato Copper(II) Complexes with Methyl Substituted
Pyridines*

New cyanato copper complexes of the type $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ have been prepared, where L represents α -, β - or γ -picoline, 2,4-lutidine, 2,6-lutidine or 2,4,6-collidine. In a further series of complexes, $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$, L represents α -picoline or 2,4-lutidine. Their magnetic susceptibilities were determined at various temperatures and their diffusion-reflection spectra measured. On the basis of these data a tetragonal structure with varying degrees of distortion is assigned to the complexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$, and the steric effect of the α -methyl-substituted ligands L is discussed. The magnetic and spectral properties of the complexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ indicate, however, a rather unusual kind of coordination.

Neue Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ wurden bereitet, wobei L α -, β - bzw. γ -Picolin, 2,4-Lutidin, 2,6-Lutidin oder 2,4,6-Collidin bedeutet; ferner Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$, wobei L α -Picolin oder 2,4-Lutidin ist. Ihre magnetische Suszeptibilität wurde bei verschiedenen Temperaturen gemessen und ihre Diffusions-Reflexionsspektren wurden dargestellt. Auf Grund der ermittelten magnetischen und spek-

* Teil der Habilitationsschrift von *J. Kohout*, Slowakische Technische Hochschule, Bratislava 1970.

tralen Daten wird den Komplexen $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ tetragonale Struktur verschiedenen Distorsionsgrades zugesprochen; der sterische Effekt der α -methylsubstituierten Liganden L wird diskutiert. Die magnetischen und spektralen Eigenschaften der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ hingegen deuten auf eine ungewöhnliche Art der Koordination.

Einleitung

In früheren Arbeiten^{1, 2} wurden bereits die Gründe für die Erforschung der Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe mit Liganden aus der Gruppe des Chinolins bzw. des Isochinolins erläutert und die gewonnenen Ergebnisse diskutiert. Es wurde festgestellt, daß mit einigen Liganden dieser Art zwei Typen von Komplexen hergestellt werden können, und zwar der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ (1 : 2) und $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ (1 : 1). Auf Grund der magnetischen und spektralen Eigenschaften beider Komplextypen wurde auf ihre wahrscheinliche Struktur gefolgert. Um weitere Informationen über die Bedingungen für die Bildung von Komplexen der angeführten Typen zu erhalten und gleichzeitig Angaben zu gewinnen, die zur Vertiefung der schon gebildeten Strukturvorstellungen führen, wurden auf präparativem Wege die Möglichkeiten untersucht, neue Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe zu isolieren, wobei methylsubstituierte Pyridine* als neutrale Liganden verwendet wurden. Bei allen neuen Komplexen wurden ihre magnetischen Eigenschaften und ihre Diffusions-Reflexionsspektren untersucht.

Wir danken Herrn Dipl.-Ing. *M. Livař* aus dem Chemischen Institut der Komenský-Universität, Bratislava, für die Ausführung der Diffusions-Reflexionsspektren; ferner danken wir Frau *M. Belovčová* für die Hilfe bei der Bereitung und den Analysen der untersuchten Komplexe.

Experimenteller Teil

1. Darstellung und Charakteristik der Komplexe

Darstellung von $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$. — Eine wäßr. Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wird mit der wäßr. Lösung von KNCO vermischt; unter ständigem Rühren wird eine methanol. Lösung der Verbindung L hinzugefügt. Aus der Lösung scheidet sich der Komplex aus; der Niederschlag wird abgesaugt, mit einer Mischung von Wasser und Methanol (1 : 1) gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet.

* α -, β -, γ -Picolin = α -, β -, γ -Pic; 2,4-, 2,6-Lutidin = 2,4-, 2,6-Lut; 2,4,6-Collidin = 2,4,6-Coll.

¹ 2. Mitt.: *J. Kohout, M. Quastlerová* und *M. Kohútová*, *Z. Naturforsch.* **24 b**, 134 (1969).

² *J. Kohout* und *M. Quastlerová*, *Chem. zvesti* **22**, 776 (1968).

Darstellung von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})$. — Eine wäßr. Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wird mit einer wäßr. Lösung von KNCO versetzt und unter ständigem Rühren eine methanol. Lösung von α -Picolin hinzugefügt. Der feine, weißlich-grüne Niederschlag wird durch eine G4-Fritte abgesaugt, die rein grüne Lösung läßt man im Kühlschrank kristallisieren. Die ausgeschiedenen kleinen Kristalle werden abgesaugt, mit 5–10 ml Methanol gewaschen und im Exsikkator über konz. H_2SO_4 getrocknet.

Darstellung von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})$. — Eine wäßr. Lösung von NaNCO wird mit einer methanol. Lösung von 2,4-Lutidin versetzt und unter ständigem Rühren Kupfer(II)-perchloratlösung dazugegossen. Aus der Lösung werden kleine, grasgrüne Kristalle ausgeschieden, die durch einen feinen, weißen Niederschlag verunreinigt erscheinen. Bei Filtrierung durch eine G1-Fritte geht der Niederschlag in das Filtrat. Die Kristalle auf der Fritte werden mit Methanol gewaschen und über KOH im Exsikkator getrocknet.

Folgende Lösungen wurden verwendet: 6,04 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($2,50 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 100 ml H_2O (für 1, 4, 5), 30 ml H_2O (2) und 50 ml H_2O (3, 6); 18,12 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($7,50 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 50 ml H_2O (7); 9,3 g $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ($2,51 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 10 ml H_2O (8); 4,3 g KNCO ($5,30 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 10 ml H_2O (1), 20 ml H_2O (2, 6), 100 ml H_2O (3, 4) und 50 ml H_2O (5); 12,9 g KNCO ($15,90 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 100 ml H_2O (7); 3,4 g NaNCO ($5,30 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 50 ml H_2O (8); 5,3 g α -, β - bzw. γ -Picolin ($5,70 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 35 ml CH_3OH (1), 50 ml CH_3OH (2) und 150 ml CH_3OH (3); 5,7 g 2,4- bzw. 2,6-Lutidin ($5,33 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 100 ml CH_3OH (4) und 120 ml CH_3OH (5); 6,5 g 2,4,6-Collidin ($5,34 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 70 ml CH_3OH (6); 8 g α -Picolin ($8,60 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 200 ml CH_3OH (7); 2,9 g 2,4-Lutidin ($2,71 \cdot 10^{-2}$ Mol) in 200 ml CH_3OH (8).

Die isolierten Komplexe sind zusammen mit den sie charakterisierenden Daten in Tab. 1 verzeichnet.

Der violette Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$ verliert durch Verrühren mit verschiedenen organischen Lösungsmitteln, wie Methanol, Äthanol, Aceton, Äther, CCl_4 , CHCl_3 oder Benzol, einen Teil seines α -Picolins und geht in grüne Komplexe unbestimmter Zusammensetzung zwischen $\text{Cu}(\text{NCO})_2 \cdot 2/3 \alpha\text{-Pic}$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})$ über. Schon bei Zimmertemp. beginnt bei längerem Stehen im Exsikkator der Zerfall, wobei sich der Komplex nach und nach grün färbt. Der ebenfalls violette Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})_2$ zerfällt durch die Wirkung organischer Lösungsmittel analog und geht in den grünen Komplex der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})$ über. Demgegenüber sind bei den übrigen $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexen beide L -Moleküle fest gebunden und lassen sich durch die Einwirkung organischer Lösungsmittel nicht abbauen. Auch thermisch sind diese Komplexe merklich beständiger als die 1 : 2-Komplexe mit α -Picolin und 2,4-Lutidin.

2. Magnetische Messungen

Die magnetische Suszeptibilität wurde wie schon früher³ mit der Gouy-Methode bestimmt. Die Genauigkeit der Bestimmung lag zwischen ± 1 und $\pm 2\%$. Die effektiven magnetischen Momente μ_{eff} bei den Komplexen $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ wurden aus der Beziehung

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{(\chi_M^{\text{KORR}} - N\alpha) T}$$

³ J. Kohout und J. Krätšmár-Šmogrovič, Chem. zvesti 22, 481 (1968).

Tabelle 1. Übersicht über die isolierten Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$

Nr.	Komplex	Molek. Gewicht	Farbe	Zersetzungs- temp. ($^{\circ}\text{C}$) ^a	Löslichkeit		Analysen				
					**	*	Cu (%) Ber. Gef.	N (%) Ber. Gef.			
1	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$	333,82	Tiefviolett	80	M A Ch	Ä T B	ÄR	19,03	19,01	16,77	16,45
2	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\beta\text{-Pic})_2$	333,82	Tiefblau	130	Ch M A	B	Ä T ÄR	19,03	18,97	16,77	16,58
3	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\gamma\text{-Pic})_2$	333,82	Helles bl.-violett	155	Ch M A	B Ä	T ÄR	19,03	18,96	16,77	16,89
4	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lat})_2$	361,88	Tiefviolett	100	M A	Ä T Ch	B ÄR	17,56	17,60	15,46	15,66
5	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lat})_2$	361,88	Tiefviolett	130	M A Ch	Ä	T B ÄR	17,56	17,62	15,46	15,57
6	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4,6\text{-Coll})_2$	389,94	Tiefviolett	125	A Ch	M Ä	T B ÄR	16,29	16,30	14,37	14,14
7	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})$	240,70	Grasgrün	125	M A	Ä T Ch B ÄR		26,45	26,32	17,40	17,26
8	$\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lat})$	254,71	Grasgrün	130	M A	Ä ^b B T Ch	ÄR	17,56	17,62	15,46	15,57

** = gut löslich, * = schlecht löslich, 0 = praktisch unlöslich, M = Methanol, Ä = Äthanol, A = Aceton, Ch = Chloroform, T = Tetrachlormethan, B = Benzol, ÄR = Äther.

^a Wurde mit einem Derivatographen OD 102 bei einer Erhitzungsgeschwindigkeit von $6^{\circ}\text{C}/\text{Min.}$ bestimmt.

^b Die gebildete Lösung ist trüb.

berechnet, wobei für den temperaturunabhängigen Paramagnetismus $N\alpha$ der Wert von $60 \cdot 10^{-6}$ cgs/Mol genommen wurde⁴. Für die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ wurden die effektiven magnetischen Momente aus folgender Beziehung berechnet:

$$\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{\chi_M^{\text{KORR}} T}$$

3. Spektrophotometrische Messungen

Die Diffusions-Reflexionsspektren wurden mit dem Registrier-Spektrophotometer Perkin-Elmer 450 im Bereich 11,1—28,6 kK dargestellt, wobei die Proben mit MgCO_3 im Verhältnis 1 : 4 verdünnt wurden; MgCO_3 wurde auch als Vergleichsstandard benützt. Aus den ermittelten Werten der Diffusionsreflexibilität R_{Diff} wurden die Logarithmen der Kubelka—Munk-schen Funktion $f(R_{\text{Diff}})$ ⁵ bestimmt, die dann zur Konstruierung der spektralen Kurven dienten.

Ergebnisse

1. Magnetische Eigenschaften

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Auf Grund des Curie—Weiss'schen Gesetzes in der Form

$$\frac{1}{\chi_M^{\text{KORR}} - N\alpha} = \frac{1}{C} T + \frac{\Theta^*}{C}$$

wurden aus der korrigierten molaren Suszeptibilität χ_M^{KORR} nach der Methode der kleinsten Quadrate die Werte der Weiss-Konstante Θ berechnet.

Es zeigt sich, daß die Suszeptibilitäten der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ praktisch dem Curie'schen Gesetz folgen, da $5^\circ \text{K} > \Theta > 1^\circ \text{K}$ ist, so daß die magnetischen Momente im Bereich 1,83—1,87 *B.M.*, in den Grenzen der experimentellen Fehler, von der Temperatur unabhängig sind. Hingegen entsprechen die Suszeptibilitäten der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ dem Curie—Weiss'schen Gesetz, in welchem die Weiss-Konstante Θ den negativen Wert $-13,6^\circ \text{K}$ hat. Daraus geht hervor, daß magnetische Momente, die bei Zimmertemperatur den Wert 2,05 *B.M.* aufweisen, mit fallender Temperatur mäßig ansteigen.

2. Die Diffusions-Reflexionsspektren

Die Diffusions-Reflexionsspektren sind auf Abb. 1—3 veranschaulicht und außerdem sind die Wellenzahlen der Maxima der Absorptionsbanden in Tab. 3 verzeichnet.

* Bei den Komplexen $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ wurde die Größe $N\alpha$ vernachlässigt.

⁴ B. N. Figgis und C. M. Harris, J. Chem. Soc. 1959, 855.

⁵ G. Kortüm, Trans. Faraday Soc. 58, 1624 (1962).

Tabelle 2. Magnetische Daten für die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ bei verschiedenen Temperaturen

Nr.	Temperatur (° K)	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M^{\text{KORR.}} \cdot 10^6$	μ^{eff} (B.M.)	Θ (° K)
1	293	4,12	1375	1550	1,87	+ 4,8
	273	4,38	1462	1637	1,86	
	201	5,90	1969	2144	1,83	
	82	15,20	5074	5249	1,85	
2	293	3,99	1332	1507	1,84	+ 2,2
	273	4,14	1382	1557	1,81	
	201	5,74	1916	2091	1,81	
	82	14,82	4947	5122	1,82	
3	293	3,95	1318	1493	1,83	+ 1,4
	273	4,16	1389	1564	1,81	
	201	5,79	1933	2108	1,82	
	82	14,77	4930	5105	1,82	
4	293	3,72	1346	1544	1,87	+ 1,1
	273	3,96	1433	1631	1,85	
	201	5,45	1972	2170	1,84	
	82	14,20	5139	5337	1,86	
5	293	3,70	1339	1537	1,86	+ 2,1
	273	3,98	1440	1638	1,86	
	201	5,39	1950	2148	1,83	
	82	14,18	5131	5329	1,86	
6	293	3,26	1271	1493	1,83	+ 4,5
	273	3,50	1365	1587	1,83	
	201	4,71	1837	2059	1,79	
	82	12,47	4863	5085	1,82	
7	293	7,00	1685	1799	2,05	— 13,6
	273	7,53	1812	1926	2,05	
	201	10,60	2551	2665	2,07	
	82	30,14	7255	7367	2,20	
8	293	6,57	1674	1800	2,05	— 13,6
	273	7,12	1814	1940	2,06	
	201	10,12	2578	2704	2,09	
	82	28,00	7132	7258	2,17	

Die Spektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\beta\text{-Pic})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\gamma\text{-Pic})_2$ weisen eine einzige Bande bei 15,5 bzw. 16,3 kK auf. Beim ersten Komplex ist diese Bande ausgeprägt und ziemlich symmetrisch, während sie beim zweiten breit und asymmetrisch — in Richtung der niedrigen Frequenzen — erscheint. Demgegenüber zeichnen sich die Spektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$, $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})_2$, $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lut})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4,6\text{-Coll})_2$ deutlich durch eine Zwei- bzw. Dreiband-

struktur aus. Sie enthalten die Bande I als Schulter bei $\sim 13,7$ — $\sim 14,8$ kK, die Bande II im Bereich von $16,7$ — $17,7$ kK; außerdem haben die Spektren der letzten zwei Komplexe noch die Schulter bzw. die Bande III bei $19,3$ bzw. $19,7$ kK. Die Spektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$

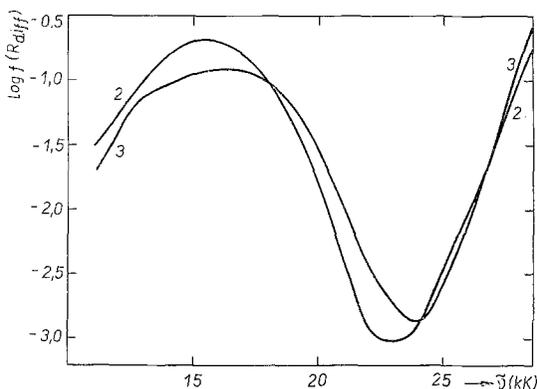


Abb. 1. Diffusions-Reflexionsspektren der Komplexe 2 und 3

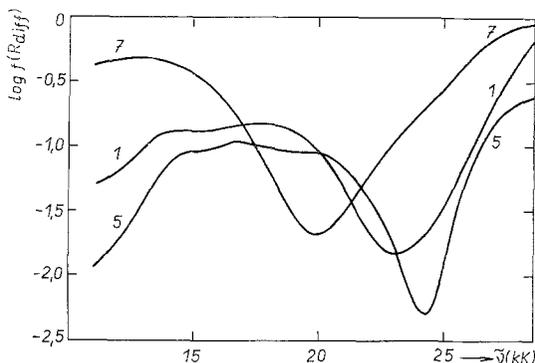


Abb. 2. Diffusions-Reflexionsspektren der Komplexe 1, 5 und 7

weisen verhältnismäßig symmetrische Banden im nahen IR-Bereich bei $13,0$ bzw. $13,3$ kK auf, die deutlich höhere Intensität zeigen als die Banden in den Spektren der entsprechenden Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$. Außerdem haben sich hier im Hochfrequenzgebiet bei $\sim 23,3$ bzw. $\sim 24,3$ kK flache Schulter ausgebildet.

Diskussion

Die Diffusions-Reflexionsspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ deuten an, daß es sich hier im wesentlichen um zwei Gruppen handelt, die sich

in ihrer chemischen Struktur recht ausgeprägt voneinander unterscheiden. Die erste Gruppe umfaßt die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\beta\text{-Pic})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\gamma\text{-Pic})_2$; in die zweite Gruppe gehören dann $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$, $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})_2$, $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lut})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4,6\text{-Coll})_2$.

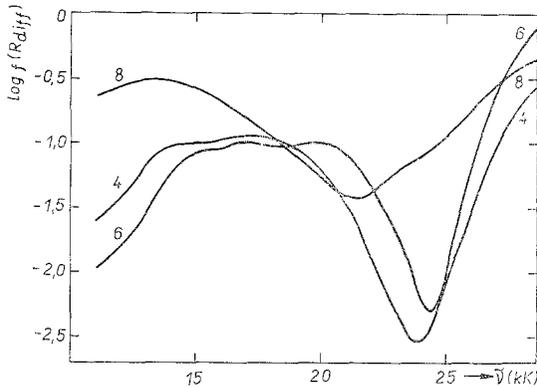


Abb. 3. Diffusions-Reflexionsspektren der Komplexe 4, 6 und 8

Tabelle 3. Wellenzahlen der Absorptionsmaxima $\tilde{\nu}_{\text{Max}}$ in kK
(1 kK = 10^3 cm^{-1})

Nr.		$\tilde{\nu}_{\text{Max}}$	
1	~ 14,8 Sch (I)	17,7 (II)	
2		15,5	
3		16,3	
4	~ 13,7 Sch (I)	17,1 (II)	
5	~ 14,3 Sch (I)	16,7 (II)	~ 19,3 Sch (III)
6	~ 14,5 Sch (I)	16,9 (II)	19,7 (III)
7	13,0	~ 24,3 Sch	
8	13,3	~ 23,3 Sch	

Sch = Schulter.

Die Spektren der Komplexe der ersten Gruppe deuten⁶ auf pseudo-oktaedrische Strukturen, zeigen jedoch unterschiedliche tetragonale Distorsionen. Die ermittelte Bande entspricht offenbar den Übergängen⁷ vom Grundzustand ${}^2\text{B}_{1g}$ in die höheren angeregten Zustände ${}^2\text{B}_{2g}$ und ${}^2\text{E}_g$ (Abb. 4, b). Der Übergang in den ersten Anregungszustand ${}^2\text{A}_{1g}$ ist wahrscheinlich unter dem Niederfrequenzteil der spektralen Kurven

⁶ B. R. James, M. Parris und R. J. P. Williams, J. Chem. Soc. **1961**, 4630.

⁷ C. J. Ballhausen, Introduction to Ligand Field Theory, S. 268. McGraw-Hill, New York 1962.

gelegen. Mit wachsender Tetragonalität des Feldes wächst die Aufspaltung der „kubischen“ Terme 2E_g und ${}^2T_{2g}$ (Abb. 4, b—c); infolgedessen entfernen sich die Übergänge ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ und ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ energetisch voneinander. Daher kann eine entsprechende Ausbreitung der diese Übergänge enthaltenden Absorptionsbande erwartet werden, wie sie im Spektrum von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\gamma\text{-Pic})_2$ deutlich zu erkennen ist. Daraus schließen wir, daß in diesem Komplex die tetragonale Distorsion merklich größer ist als in $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\beta\text{-Pic})_2$.

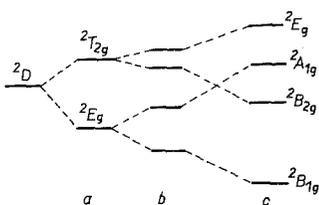


Abb. 4. Energieniveau-Schema der Cu^{2+} -Ionen; a) im oktaedrischen Ligandenfeld b) im Ligandenfeld mit schwacher, und c) mit starker tetragonaler Distorsion

Wir nehmen an, daß in beiden Komplexen das Cu^{2+} -Ion durch vier Stickstoffatome quadratisch koordiniert wird, die immer zu zwei in der *trans*-Stellung befindlichen NCO-Gruppen und zu den Molekülen *L* gehören. Die Cyanatgruppe hat wohl grundsätzlich die Möglichkeit, sich sowohl mit dem Stickstoff- als auch mit dem Sauerstoffatom zu binden, jedoch ist das Feld des Stickstoffatoms so stark, daß die Koordination der Cyanatgruppe mit dem Sauerstoffatom

nicht wahrscheinlich ist⁸. Diese Koordination wird offenbar durch schwächere Bindungen in axialer Richtung ergänzt, und zwar von NCO-Gruppen anderer Komplexeinheiten. Die in diesen Komplexen befindlichen Moleküle *L* weisen keinen sterischen Effekt auf und die angenommenen Unterschiede in der Größe der tetragonalen Distorsion können durch die Kristallstruktur und durch Kristalleffekte bedingt sein.

Die Spektren der Komplexe der zweiten Gruppe deuten mit ihrer Zwei- bzw. Dreibandstruktur an, daß die Struktur dieser Komplexe von der der vorherigen zwei Komplexe verschieden ist. Spektren eines analogen Typs wurden im Fall einiger Kupfer(II)-Komplexe, denen quadratische Konfiguration zugeschrieben wird, beobachtet^{9, 10}. In einem solchen Ligandenfeld mit sehr starker tetragonaler Distorsion wächst¹¹ die Energie des Zustandes ${}^2A_{1g}$ so stark an, daß dieser energetisch merklich höher wird als der Zustand ${}^2B_{2g}$ (Abb. 4, c), wodurch sich die Übergänge ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2B_{2g}$ und ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ dementsprechend aufspalten. Diesen Übergängen entsprechen also offenbar die Banden I und II,

⁸ F. A. Cotton und M. Goodgame, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1777 (1961).

⁹ D. E. Billing, A. E. Underhill, D. M. Adams und D. M. Morris, J. Chem. Soc. A **1966**, 902.

¹⁰ E. Bannister und F. A. Cotton, J. Chem. Soc. **1960**, 1878.

¹¹ Siehe ⁷, und zwar S. 102.

während der höchste Übergang ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ in den Spektren von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\alpha\text{-Pic})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-Lut})_2$ wahrscheinlich in der Bande II enthalten ist, während er in den Spektren von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lut})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4,6\text{-Coll})_2$ als Bande III in Erscheinung tritt.

Wir setzen voraus, daß in all diesen Komplexen das Cu^{2+} -Ion quadratisch koordiniert ist, und zwar in gleicher Weise wie bei den Komplexen der ersten Gruppe, daß aber seine Wechselwirkung mit den Ligandenatomen in axialer Richtung, soweit sie überhaupt in Erscheinung tritt, nur sehr gering ist. Diese Komplexe enthalten Liganden L mit der Methylgruppe in der sterisch unvorteilhaften α -Stellung¹², in der diese Gruppe das Donoratom der NCO-Gruppe hindert, die sich zum Molekül L in *cis*-Stellung befindet; dies führt zur Schwächung der Bindung beider Liganden und hat dadurch die Destabilisierung des Systems zur Folge. Wird jedoch der Pyridinring aus der Ebene der Bindungen $\text{Cu}-\text{N}$ gedreht^{13, 14}, verringert sich die Berührung zwischen der α -Methyl- und der NCO-Gruppe, wodurch sich die Möglichkeit ihrer Bindung an das Cu^{2+} -Ion bessert. Jedoch hindert die α -Methylgruppe des aus der Ebene gedrehten Moleküls L das Näherkommen des Ligandenatoms einer anderen Komplexeinheit an das Cu^{2+} -Ion in axialer Richtung und dadurch die Bildung der zusätzlichen Bindungen. Die erwähnte Herausdrehung des Pyridinringes hindert wiederum die Bildung dativer π -Bindungen $\text{Cu} \rightarrow L$, wodurch das Gleichgewicht in der Verteilung der Elektronendichte einigermaßen gestört wird, da die NCO-Gruppe keinen besonders guten Akzeptor der d_{π} -Elektronen darstellt¹⁵. Wir folgern daraus, daß die Stabilität der besprochenen Strukturen im Wesentlichen durch den sterischen Effekt, die dativen π -Bindungen und die Energie der Kristallstruktur bedingt wird. Optimales Ausgleichen der Wirkung der einzelnen Faktoren auf die Stabilität des Systems wird offensichtlich bei den Komplexen $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lut})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4,6\text{-Coll})_2$ erreicht, was durch ihre bedeutende Stabilität und den Mißerfolg bei der Bereitung der Komplexe mit 2,6-Lutidin und 2,4,6-Collidin im Verhältnis von 1:1 erwiesen erscheint. Bei Unkenntnis der strukturallographischen Daten ist es allerdings kaum möglich, diesen Umstand näher zu diskutieren.

Die magnetischen Eigenschaften der $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexe sind in absoluter Übereinstimmung mit den theoretischen Voraussetzungen¹⁶

¹² D. P. Graddon, R. Schulz, E. C. Watton und D. G. Weeden, *Nature* **198**, 1299 (1963).

¹³ E. G. Cox, E. Sharrat, W. Wardlaw und K. C. Webster, *J. Chem. Soc.* **1936**, 129.

¹⁴ S. F. A. Kettle und A. J. P. Pioli, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1243.

¹⁵ H. C. A. King, E. Körös und S. M. Nelson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5449.

¹⁶ B. N. Figgis, *Introduction to Ligand Fields*, S. 263. Interscience, New York 1966.

für magnetisch verdünnte tetragonale Systeme mit nichtentartetem Grundzustand ${}^2B_{1g}$. Damit ist selbstverständlich gegeben, daß es nicht möglich ist, auf Grund der magnetischen Momente die pseudooktaedrische von der quadratischen Konfiguration zu unterscheiden. Die Werte von μ_{eff} bewegen sich in einem sehr schmalen Bereich und zeigen keinen merklichen Trend.

Die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ unterscheiden sich in ihren magnetischen und spektralen Eigenschaften sehr auffallend von den Komplexen $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ mit den gleichen Liganden; gleichzeitig ähneln sie darin völlig den schon früher^{1, 2} untersuchten Komplexen 1 : 1. Die hohen Werte der magnetischen Momente und ihre beobachtete Temperaturabhängigkeit sprechen entweder für eine ferromagnetische Interaktion, die sich mittels Brückenatomen bei geeigneter Symmetrie der Brückenanordnung zwischen den Cu^{2+} -Ionen geltend machen könnte¹⁷, oder für die Existenz des Grundzustandes, der — wenigstens in erster Annäherung — entartete Bahnen aufweist^{1, 2, 18}.

Eine korrekte Interpretation der ermittelten magnetischen und spektralen Eigenschaften wird erst auf Grund genauer Röntgenstrukturdaten möglich sein. Die neuesten Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse des Einkristalls von $\text{Cu}(\text{NCO})_2$ (2,4-Lut) · 2H₂O zeigten (*F. Valach* und *M. Dunaj-Jurčo*, private Mitteilung), daß die Cu^{2+} -Ionen Ketten bilden, in denen sie wechselseitig durch die Stickstoffatome der NCO-Gruppen gebunden sind, wobei die Cu—N—Cu-Winkel in einem Intervall von ungefähr 90 bis 100° sich befinden. Aus diesen Erkenntnissen folgern wir, daß der Hauptfaktor, der die magnetischen Eigenschaften der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ bestimmt, die ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Cu^{2+} -Ionen ist, die durch geeignete Bahnen der Stickstoffatome mit Brückenfunktion vermittelt wird.

¹⁷ *P. H. Vossos, L. D. Jennings* und *R. E. Rundle*, *J. Chem. Physics* **32**, 1950 (1960).

¹⁸ *K. Ito* und *T. Ito*, *Austral. J. Chem.* **11**, 406 (1958).