

Ligandenfeldspektren einiger Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$

mit Liganden aus der Chinolin- und Isochinolingruppe

Cyanato-Kupfer(II)-Komplexe mit organischen Liganden,
7. Mitt.¹

Von

J. Kohout, M. Quastlerová-Hvastijová und J. Gažo

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Fakultät für chemische Technologie der
Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava, ČSSR

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 5. Dezember 1972)

Ligand Field Spectra of Some Cyanato—Copper(II) Complexes with Ligands from the Quinoline- and Isoquinoline Group

The ligand field spectra of complexes of the type $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ (L = ligand from the quinoline or isoquinoline group) in the solid state were recorded. Only the spectrum of $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Quin})_2$ exhibits a single band and indicates a pseudooctahedral structure, while the spectra of the remaining complexes also contain shoulders in addition to the main band, or this band is composite, thus being in accordance with a planar structure. The approximate values of the parameter $10 Dq$ were calculated and found to be in the range of 7.1 to 7.8 kK.

Die Ligandenfeldspektren der Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ (L = Ligand der Chinolin- bzw. Isochinolingruppe) im festen Zustand wurden aufgenommen. Das Spektrum des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})_2$ weist eine einzige Bande auf und deutet auf eine pseudooktaedrische Struktur. Die Spektren der übrigen Komplexe enthalten hingegen neben den Hauptbanden auch Schultern bzw. ist die anwesende Bande zusammengesetzt, so daß diese Spektren mit einer planaren Struktur im Einklang sind. Die annähernden Werte für den Parameter $10 Dq$ wurden berechnet; sie liegen im Bereich von 7,1 bis 7,8 kK.

In vorangegangenen Abhandlungen berichteten wir über die Darstellung und die magnetischen Eigenschaften^{2, 3} sowie die Infrarotspektren⁴ mehrerer Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$, wobei L einen Liganden aus der Chinolin- bzw.

Isochinolingroupue bedeutet*. Die Elektronenspektren dieser Komplexe brachten wir^{2, 3} jedoch nur informativ. Da wir durch neue Messungen ermittelten, daß diese Spektren einige charakteristische Züge aufweisen, die zur Kenntnis der Strukturverhältnisse beitragen, halten wir es für zweckdienlich, sie hier zu besprechen.

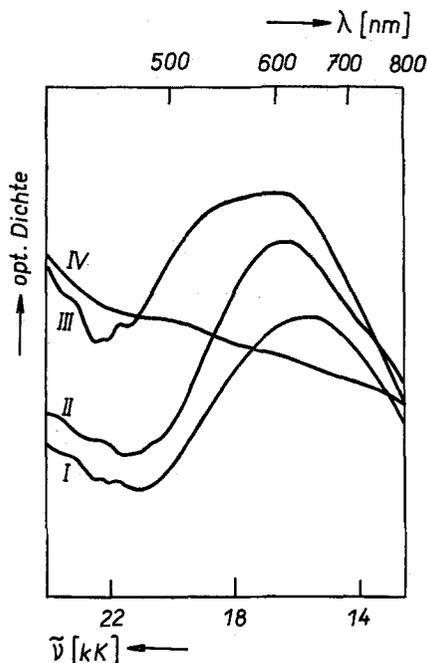


Abb. 1. Ligandenfeldspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})_2$ (I), $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-Metichin})_2$ (II), $\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-Metichin})_2$ (III) und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metichin})_2$ (IV)

Die Elektronenspektren dieser Komplexe im festen Zustand wurden mittels Nujol-Technik¹ mit dem Spektralphotometer Specord UV VIS (Carl Zeiss, Jena) vermessen. Die Wellenzahlen der Bandenmaxima im Ligandenfeldbereich sind in Tab. 1 enthalten und einige Spektren in Abb. 1 wiedergegeben.

Das Ligandenfeldspektrum des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{Chin})_2$ wird von einer einzigen Bande mit dem Maximum bei 15,6 kK gebildet. Diese Wellenzahl ist wohl um 0,7 kK höher als die früher angegebene², wiederholte Messungen an der früheren und an der neu dargestellten Probe

* *Chin* = Chinolin, *2-Metichin* = 2-Methylchinolin, *4-Metichin* = 4-Methylchinolin, *Ichin* = Isochinolin, *3-Metichin* = 3-Methylisochinolin.

bestätigten jedoch diesen Wert. Die Lage und die Form der beobachteten Bande weisen⁵⁻⁷ auf eine pseudooktaedrische Anordnung der Liganden um das Cu²⁺-Ion hin. Es ist daher wahrscheinlich, daß es sich um eine polymere Struktur handelt, die durch die Vereinigung der *trans*-planaren Molekeln Cu(NCO)₂(*Chin*)₂⁴ mittels jeweils zwei längeren axialen Bindungen der zu den angrenzenden Molekeln gehörenden NCO-Gruppen gebildet wird. Die Brückenbindung der NCO-Gruppen wird bei dieser Verbindung durch die Spaltung der NCO-Deformationsschwingung, die in ihrem IR-Spektrum beobachtet wurde⁴, bestätigt. Die einzige d → d-Bande umfaßt offenbar alle drei Übergänge des Cu²⁺-Ions im Liganden-

Tabelle 1. Ligandenfeldbanden der Komplexe Cu(NCO)₂L₂

<i>L</i>	$\tilde{\nu}_{\max}$ (kK)	10 <i>Dq</i> (kK)
<i>Chin</i>	15,6	7,8
2- <i>Metichin</i>	≈ 13,5	≈ 16,3
4- <i>Metichin</i>		≈ 19,8*
		≈ 18,3 Sch
<i>Ichin</i>	≈ 13,6 Sch	17,1
3- <i>Metichin</i>	≈ 13,0 Sch	16,4
		7,1

* Das Maximum gehört wahrscheinlich nicht zur Ligandenfeldbande. Sch = Schulter.

feld der Symmetrie D_{4h}, die energetisch sichtlich einander recht nahe sind; dies ist in Übereinstimmung mit den Werten der g-Faktoren, die aus den ESR-Spektren ermittelt wurden⁸.

Nach *Billing* und *Underhill*⁹ kann der annähernde Wert des Parameters 10 *Dq* für den tetragonalen Cu(II)-Komplex durch Anwendung der Beziehung (1) berechnet werden. Die Ausdrücke Δ(²E_g), Δ(²A_{1g})

$$10 Dq = \Delta(^2E_g) - \frac{1}{2} \Delta(^2A_{1g}) - \frac{1}{3} [\Delta(^2E_g) - \Delta(^2B_{2g})] \quad (1)$$

bzw. Δ(²B_{2g}) bezeichnen die Übergangsenergien vom Grundzustand ²B_{1g} in die angeregten Zustände ²E_g, ²A_{1g} bzw. ²B_{2g}. Wird für all diese Energien die Wellenzahl des Maximums der Ligandenfeldbande angenommen, erhalten wir für den 10 *Dq*-Parameter des Komplexes Cu(NCO)₂(*Chin*)₂ den Wert von 7,8 kK.

Die Komplexe Cu(NCO)₂(*Ichin*)₂ und Cu(NCO)₂(3-*Metichin*)₂ haben ziemlich ähnliche Ligandenfeldspektren. Diese enthalten die d → d-Hauptbanden mit Maxima bei 17,1 bzw. 16,4 kK sowie Schultern bei ≈ 13,0 bzw. ≈ 13,6 kK und deuten so eine stark tetragonale, oder auch planare Konfiguration beider Komplexe an^{7, 9, 10}. Diese Tatsache — gemeinsam mit den Ergebnissen der IR-Spektren, die den Beweis für die endständigen NCO-Gruppen liefern⁴ — bezeugt klar die Anwesenheit von *trans*-planaren Molekeln Cu(NCO)₂L₂⁴, ohne daß eine axiale Bin-

dungswechselwirkung erkennbar wäre. Für den Fall von Cu^{2+} -Ionen im stark tetragonalen Feld wurde die Reihenfolge der Ligandenfeldzustände ${}^2\text{B}_{1g} < {}^2\text{B}_{2g} < {}^2\text{A}_{1g} < {}^2\text{E}_g$ angenommen^{7, 9} und berechnet¹¹, so daß die Hauptbande dem Übergang ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$, ${}^2\text{E}_g$ und die Schultern dem Übergang ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ zugeordnet werden können. Für den Parameter $10 Dq$ bekommen wir dabei nach Gl. (1) die plausiblen Werte von 7,4 bzw. 7,1 kK.

Das Ligandenfeldspektrum des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-Metchin})_2$ unterscheidet sich von denen der vorhergehenden zwei Verbindungen dadurch, daß die Hauptbande mit dem Maximum bei 16,75 kK auf der Seite der höheren Wellenzahlen, und zwar bei $\approx 18,3$ kK, eine ausgeprägte Schulter zeigt. Nichtsdestoweniger ist dieser Spektren-Typ ebenfalls in Übereinstimmung^{9, 12} mit einer ungefähr planaren Koordination des Cu^{2+} -Ions bei *trans*-Anordnung der Liganden⁴. Laut Berechnung¹¹ können in diesem Fall, unter bestimmten Bedingungen, die Ligandenfeldzustände die Reihenfolge ${}^2\text{B}_{1g} < {}^2\text{B}_{2g} < {}^2\text{E}_g < {}^2\text{A}_{1g}$ einnehmen. Nachdem die Bande, die mit dem Übergang in den zweifach entarteten Zustand ${}^2\text{E}_g$ verbunden ist, gewöhnlich die intensivste ist¹³, halten wir es für logisch, die vorherige Reihenfolge für unseren Komplex anzunehmen, und auf Grund dessen die Hauptbande dem Übergang ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$, ${}^2\text{E}_g$ und die energiereichere Schulter dem Übergang ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$ zuzuordnen. Diese Zuordnung gibt bei Anwendung der Gl. (1) für $10 Dq$ den Wert von 7,6 kK, der sich gut zwischen die vorher ermittelten Werte einfügt.

Das Spektrum des Komplexes $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-Metchin})_2$ ist wieder anders, indem es eine extrem breite Bande enthält, die praktisch das ganze sichtbare Bereich einnimmt. Zwei schwach ausgebildete Maxima bei $\approx 13,5$ kK bzw. $\approx 16,3$ kK sowie ein ausgeprägtes Plateau bei $\approx 19,8$ kK konnten gefunden werden. Es bestehen beinahe keine Zweifel, daß ein solches Spektrum den Hinweis^{7, 14} auf *trans*-planare Molekeln⁴ darstellt, wobei die ersten beiden Maxima den $d \rightarrow d$ -Übergängen des Cu^{2+} -Ions entsprechen. Weniger klar ist allerdings, ob das beobachtete Plateau ebenfalls zum $d \rightarrow d$ -Übergang gehört, oder ob es durch den bei niedrigen Energien stattfindenden Charge-Transfer-Übergang bedingt wird. Akzeptieren wir jedoch die zweite Alternative, wonach wir die ersten zwei Maxima den Übergängen ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{B}_{2g}$ bzw. ${}^2\text{B}_{1g} \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}$, ${}^2\text{E}_g$ zuordnen, erhalten wir aus der Gl. (1) für $10 Dq$ den Wert von 7,2 kK, durchaus in der Spannweite der $10 Dq$ -Werte der übrigen Verbindungen. Diese Übereinstimmung unterstützt daher bis zu einem gewissen Maß die angenommene Zuordnung.

Frau O. Lakatošová danken wir für die Aufnahme der Spektren von festen Verbindungen.

Literatur

- ¹ 6. Mitt.: *M. Quastlerová-Hvastijová, J. Kohout und J. Gažo*, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.
- ² *J. Kohout und M. Quastlerová*, Chem. Zvesti **22**, 776 (1968).
- ³ *J. Kohout, M. Quastlerová und M. Kohútová*, Z. Naturforsch. **24 b**, 134 (1969).
- ⁴ *J. Kohout, M. Quastlerová-Hvastijová und J. Gažo*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **36**, 4026 (1971).
- ⁵ *E. König und H. L. Schläfer*, Z. phys. Chem. N. F. **26**, 371 (1960).
- ⁶ *D. W. Meek und S. A. Ehrhardt*, Inorg. Chem. **4**, 584 (1965).
- ⁷ *J. Kohout, M. Quastlerová-Hvastijová, M. Kohútová und J. Gažo*, Mh. Chem. **102**, 350 (1971).
- ⁸ *J. Kohout, M. Quastlerová-Hvastijová und J. Gažo*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun., im Druck.
- ⁹ *D. E. Billing und A. E. Underhill*, J. Inorg. Nucl. Chem. **30**, 2147 (1968).
- ¹⁰ *M. Goodgame und L. I. B. Haines*, J. Chem. Soc. A **1966**, 174.
- ¹¹ *R. J. Fereday*, J. Chem. Soc. A **1971**, 3035.
- ¹² *J. A. Bertrand und R. I. Kaplan*, Inorg. Chem. **5**, 489 (1966).
- ¹³ *B. N. Figgis*, Introduction to Ligand Fields, S. 208. New York: Interscience. 1966.
- ¹⁴ *D. E. Billing, A. E. Underhill, D. M. Adams und D. M. Morris*, J. Chem. Soc. A **1966**, 907.