

Isomere Kupfer(II)-Chelate mit Liganden vom Cuprointyp

Untersuchungen an Metallechelaten mit Liganden
vom Cuproin- und Ferrointyp, 20. Mitt.*

Von

Detlef Rehorek, Monika Ackermann, Heinz Spindler und Philipp Thomas

Sektion Chemie, Karl-Marx-Universität Leipzig, Deutsche Demokratische
Republik

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. März 1976)

*Isomeric Copper(II) Chelates with Ligands of the Cuproine Type.
Investigations of Metal Chelates with Ligands of the Cuproine and
Ferroine Type, XX*

Two pairs of isomeric copper(II) chelates of the composition $\text{Cu}(dm)(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$, resp., have been prepared ($dm = 6,7$ -dihydro-5,8-dimethyl-dibenzo[b, j][1,10]phenanthroline), and $dp = 6,7$ -dihydro-5,8-diphenyl-dibenzo[b, j][1,10]phenanthroline). By ESR, IR, and visible reflectance spectra the structures of the first coordination sphere of these chelates have been established, the two $\text{Cu}(dm)(\text{NO}_3)_2$ chelates and the brown α - $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$, having coordination number six while the green β - $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$ has coordination number seven. In comparison with the diamagnetically diluted complexes (solution, powder) the isomerism is found to be typical only for undiluted copper(II) complexes.

Obwohl in den letzten Jahren eine ganze Reihe isomerer Kupfer(II)-Chelate dargestellt und untersucht wurde, ist die Isomerie von Kupfer(II)-Komplexen, gemessen an der Vielzahl der bekannten Verbindungen, nach wie vor eine seltene Erscheinung und hinsichtlich ihrer Ursachen noch ein offenes Problem¹.

Über zwei weitere Fälle isomerer Kupfer(II)-Chelate soll in der vorliegenden Mitteilung berichtet werden.

Es handelt sich hierbei um Chelate der cuproinartigen Liganden 6,7-Dihydro-5,8-dimethyl-dibenzo[b, j][1,10]phenanthrolin (dm) bzw.

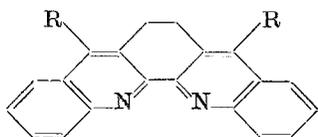
* 19. Mitt.: D. Rehorek, H. Spindler und Ph. Thomas, Z. Chem. **15**, 281 (1975).

Tabelle 1. *Messergebnisse*

Chelat	T^a	Wirt ^b	ESR-Parameter ^c			G^d	d---d-Banden ^e	IR-Banden des NO ₃ -Ions ^f	Δ_m^g
			$g_1 = g_L$	g_2	$g_3 = g_{II}$				
α -Cu(<i>dm</i>)(NO ₃) ₂	298	Cu	2,084		2,285	3,45	10,0/11,7	710, 1005, 1270, 1280, 1500, 1510	3,0
α -Cu(<i>dm</i>)(NO ₃) ₂	100	Zn	2,076		2,358	4,81			
β -Cu(<i>dm</i>)(NO ₃) ₂	298	Cu	2,084		2,282	3,41	10,3/12,8	700, 1005, 1280, 1510	3,0
β -Cu(<i>dm</i>)(NO ₃) ₂	100	Zn	2,076		2,360	4,84			
Cu(<i>dm</i>) <i>solop</i> ²⁺	100	L	2,086		2,351	4,15	11,2 (200)		
α -Cu(<i>dp</i>)(NO ₃) ₂	298	Cu	2,083		2,336	4,12	10,0/11,7	710, 1005, 1260, 1270, 1500, 1510	1,0
α -Cu(<i>dp</i>)(NO ₃) ₂	100	Zn	2,073		2,314	4,39			
α -Cu(<i>dp</i>)(NO ₃) ₂	100	L	2,058		2,336	4,96			
β -Cu(<i>dp</i>)(NO ₃) ₂	298	Cu	2,070	2,142 ^h	2,332	100	13,9/10,1	700, 1000, 1260, 1500	1,0
β -Cu(<i>dp</i>)(NO ₃) ₂	100	Zn	2,072		2,316	134			
β -Cu(<i>dp</i>)(NO ₃) ₂	100	L	2,058		2,334	147			
Cu(<i>dp</i>) <i>solop</i> ²⁺	100	L	2,070		2,359	138	11,2 (200)		

^a Temp. in K.^b Cu = reines Cu-Chelat, Zn = diamagnetisch im Zn-Chelat verdünnt, L = gefrorene Lösung in Methanol/CHCl₃ (1:2).^c Messwertgenauigkeit, wenn nicht anders angegeben, $\Delta g_L = \pm 0,000,5$, $\Delta g_{II} = \pm 0,008$, $\Delta A_{II} = \pm 3$; Angabe der A -Werte in 10^{-1} cm^{-1} .^d $G = (g_{II} - 2,002)/(g_L - 2,002)$.^e Angabe in 10^3 cm^{-1} (= 1kK), in Klammern: molarer Extinktionskoeffizient.^f Angaben in cm^{-1} .^g Angaben $\text{Ohm}/\text{cm}^2 \text{ mol}$.^h $\pm 0,015$.

6,7-Dihydro-5,8-diphenyl-dibenzo[*b, j*] [1,10]phenanthrolin (*dp*, siehe Formelbild), die sich in Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels bei der Reaktion des Liganden mit $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als braunes α -Isomeres oder grünes β -Isomeres der Zusammensetzung $\text{Cu}(dm)(\text{NO}_3)_2$ bzw. $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$ bilden. Während alle anderen Chelate stabil sind, wandelt sich das β - $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$ bereits bei Zimmertemperatur langsam (im Verlaufe von etwa einer Woche) in das braune α - $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$ um.



dm: R = CH₃
dp: R = C₆H₅

Meßergebnisse

Um Aufschlüsse über die Struktur dieser Chelate zu erhalten, wurden ESR-, IR-, reflexionsspektroskopische und Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tab. 1 zusammengefaßt sind.

Die ESR-Spektren der unverdünnten Proben besitzen mit Ausnahme des β - $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$ axiale Symmetrie mit $g_{\perp} < g_{\parallel}$, woraus auf einen $d_{x^2-y^2}$ - bzw. d_{xy} -Grundzustand geschlossen werden kann. Das ESR-Spektrum des β - $\text{Cu}(dp)(\text{NO}_3)_2$ (Abb. 1) zeigt eine deutliche rhombische Symmetrie, wobei jedoch der mittlere g -Wert (g_2) wegen der großen Linienbreite nur mit einem relativ großen Fehler von etwa $\pm 0,015$ bestimmt werden konnte. Die Auswertung der Spektren erfolgte nach der Methode von *Searl et al.*² bzw. *Kneubühl*³.

Bemerkenswert ist, daß beide Chelate des *dp* bereits im unverdünnten Zustand ein ESR-Spektrum mit teilweise aufgelöster Kupfer-Hyperfeinstruktur im Bereich von g_{\parallel} bzw. g_3 liefern (vgl. Abb. 1), wohingegen die Chelate α - $\text{Cu}(dm)(\text{NO}_3)_2$ und β - $\text{Cu}(dm)(\text{NO}_3)_2$ ein für unverdünnte Kupfer(II)-Chelate völlig normales Verhalten zeigen. Dieses besondere Verhalten der *dp*-Chelate läßt sich mit der abschirmenden Wirkung der in 5- bzw. 8-Position befindlichen Phenylgruppen, die offensichtlich nicht koplanar mit dem Chelatring liegen, und der damit verbundenen Vergrößerung des effektiven Abstandes zwischen den einzelnen paramagnetischen Zentren und der damit konform gehenden Abnahme der Austauschverschmälerung erklären.

Die ESR-Spektren der beiden Isomeren des $\text{Cu}(dm)(\text{NO}_3)_2$ zeigen nur geringe Unterschiede. Ebenso sind die Unterschiede in dem für die Ermittlung der Struktur der ersten Koordinationssphäre wichtigen Teil der Reflexionsspektren (Bereich der d—d-Banden) bei diesen Chelaten geringer als im Falle der Chelate des *dp*.

Das α -Cu(*dm*)(NO₃)₂ liefert ein Reflexionsspektrum mit d—d-Banden bei 11,7 und 10,0 kK, während diese Banden im Falle des β -Cu(*dm*)(NO₃)₂ bei 12,8 und 10,3 kK auftreten. Die entscheidende Ursache für das farblich unterschiedliche Aussehen der Chelate dürfte die im Falle der braunen Chelate um etwa 60 nm stärker in das sichtbare Spektralgebiet hineinreichende π - π^* -Bande des Liganden sein. Das α -Cu(*dp*)(NO₃)₂ weist d—d-Übergänge mit Energien von 11,7 und 10,0 kK

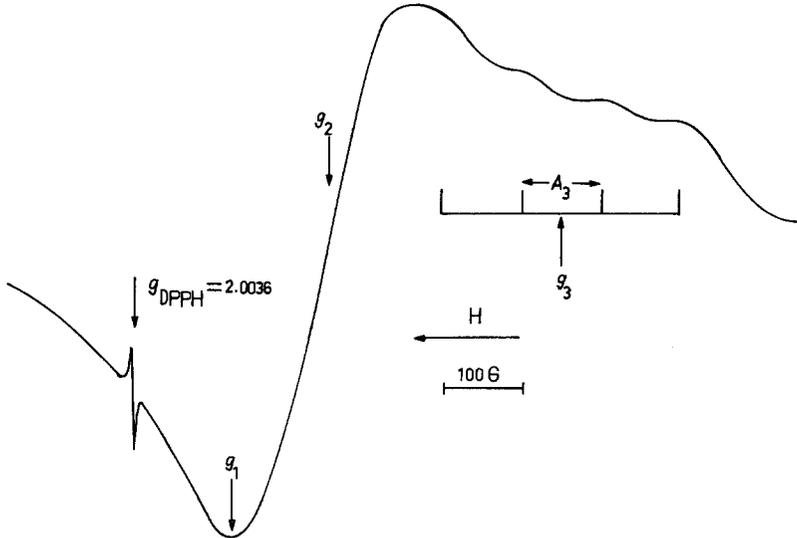


Abb. 1. ESR-Spektrum des β -Cu(*dp*)(NO₃)₂ (unverdünnte Probe, Meßtemperatur = 293 K, X-Band)

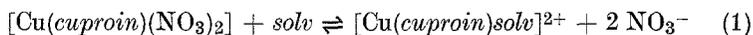
auf. Im Falle des isomeren β -Cu(*dp*)(NO₃)₂ liegen diese bei 13,9 und 10,1 kK.

In Übereinstimmung mit Leitfähigkeitsmessungen, wonach es sich bei allen vier Chelaten um Nichtelektrolyte handelt, deuten die IR-Spektren auf die Koordination jeweils beider Nitratgruppen hin. Es werden N—O-Valenzschwingungen bei etwa 1000, 1260—1280 und 1500 cm⁻¹ sowie Deformationsschwingungen bei etwa 700 cm⁻¹ registriert.

Die ESR-Spektren der durch Einbau der einzelnen Kupfer(II)-Chelate in das Gitter des entsprechenden Zink-Chelats erhaltenen Proben zeigen jeweils annähernd identische Signale. Ebenso konnten in gefrorenen Lösungen, die unmittelbar vor der Messung durch Auflösen des α - bzw. β -Cu(*dp*)(NO₃)₂ in einem Chloroform—Methanol-Gemisch (2 : 1) hergestellt wurden, nur ESR-Signale *eines* Komplexes beobachtet werden. Die Chelate α - und β -Cu(*dm*)(NO₃)₂ lieferten wegen ihrer

schlechten Löslichkeit keine auswertbaren ESR-Spektren. Die Absorptionsspektren von Lösungen der Chelate in Chloroform—Methanol zeigen alle eine einzelne d—d-Bande bei 11,2 kK mit einem molaren Extinktionskoeffizienten von etwa $200 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Die Möglichkeit einer Dissoziation gemäß Gl. (1) unter Bildung von Chelaten des Typs $[\text{Cu}(\text{cuproin})\text{solv}]^{2+}$ kann ausgeschlossen werden, da Vergleichsmessungen an Lösungen, die durch Vereinigung äquimolarer Mengen von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Methanol und dem Liganden in der doppelten Menge Chloroform* erhalten wurden, ESR-Spektren mit deutlich verschiedenen Parametern lieferten (vgl. Tab. 1), aber in jedem Fall immer nur das Signal jeweils eines Komplexes.



Diskussion der Ergebnisse

Da im Bereich der IR-Banden des Nitrations jeweils nur etwas verbreiterte, keinesfalls aber paarweise deutlich verschiedene IR-Banden zu beobachten sind, können die Nitratgruppen als koordinativ gleichwertig angesehen werden.

Nach Curtis und Curtis⁵ sprechen Wellenzahldifferenzen von mehr als 200 cm^{-1} der beiden kürzestwelligen N—O-Valenzschwingungen für zweizählige Koordination der Nitratgruppen. Wenn auch auf Grund der beobachteten Aufspaltung von etwa 230 cm^{-1} einzählige koordinierte Nitratgruppen wenig wahrscheinlich sind, besteht jedoch neben der zweizähligen Koordination die Möglichkeit der Existenz von brückenbildenden Nitratgruppen⁶. Während letztere bei den in Chloroform gut löslichen Chelaten des *dp* wenig wahrscheinlich sind, kann damit jedoch die schlechte Löslichkeit des α - und β - $\text{Cu}(\text{dm})(\text{NO}_3)_2$ in den meisten organischen Lösungsmitteln erklärt werden. Unterstützt wird die Annahme von Brückennitratgruppen in den *dm*-Chelaten auch durch die ESR-Ergebnisse: Betrachtet man die *G*-Werte (Tab. 1), die von Procter et al.⁷ als $G = (g_{\parallel} - 2,002)/(g_{\perp} - 2,002)$ definiert wurden und bei Werten kleiner als etwa 4 als Hinweis auf Austauschwechselwirkungen zwischen kristallographisch nichtäquivalenten paramagnetischen Zentren gewertet werden können, so lassen sich für α - und β - $\text{Cu}(\text{dm})(\text{NO}_3)_2$, nicht aber für α - $\text{Cu}(\text{dp})(\text{NO}_3)_2$ derartige Austauschwechselwirkungen ableiten. Für β - $\text{Cu}(\text{dp})(\text{NO}_3)_2$ kann auf Grund der rhombischen Symmetrie der ESR-Spektren dieses Kriterium nicht in Anwendung gebracht werden. Die Tatsache, daß für die Chelate des

* Wie Leitfähigkeitsmessungen⁴ zeigen, liegen in solchen Lösungen fast ausschließlich $[\text{Cu}(\text{cuproin})\text{solv}]^{2+}$ -Ionen vor. Die Nitrationen treten offensichtlich erst beim Auskristallisieren in die erste Koordinationssphäre ein.

dp bereits im unverdünnten Zustand eine Kupferhyperfeinstruktur beobachtet wurde, spricht jedoch dafür, daß hier keine größeren Austauschwechselwirkungen vorliegen können, wie sie bei brückenbildenden zweizähligen Nitratgruppen zu erwarten wären. Für die Chelate des *dm* sollte in erster Näherung die in Abb. 2 a dargestellte Struktur zutreffen. Die Unterschiede in den Lagen der d—d-Banden können durch Verzerrung der axialen Cu—O-Bindungen, d. h. durch unterschiedliche Anordnung der Chelate im Kristallgitter erklärt werden. So zeigen z. B. Berechnungen von *Fereday*⁸, daß Verzerrungen der axialen Cu—O-

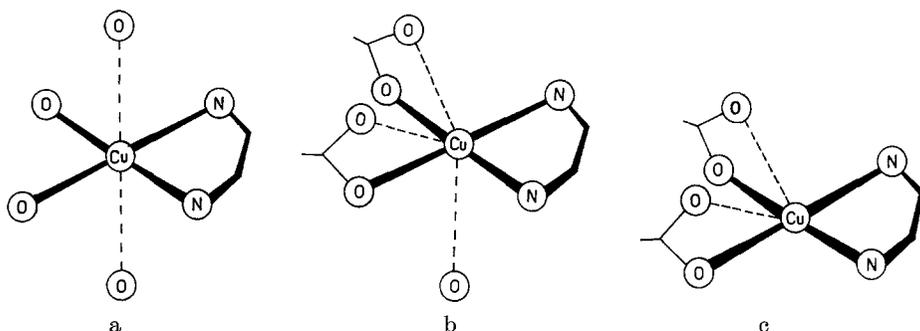


Abb. 2 a. Struktur der ersten Koordinationssphäre für die Chelate α -Cu(*dm*)(NO₃)₂ und β -Cu(*dm*)(NO₃)₂

Abb. 2 b. Siebenfach koordinierte Struktur des β -Cu(*dp*)(NO₃)₂

Abb. 2 c. Struktur des α -Cu(*dp*)(NO₃)₂

Bindung unter Beibehaltung des Atomabstandes zu merklichen Veränderungen in der Lage der d—d-Banden führen.

Auf Grund der großen Ähnlichkeit der ESR-, IR- und Reflexionspektren des β -Cu(*dp*)(NO₃)₂ mit denen des wasserfreien Cu(*phen*)(NO₃)₂⁹ (*phen* = 1,10-Phenanthrolin), welches nach einer kürzlich publizierten Röntgenstrukturanalyse¹⁰ den seltenen Fall eines siebenfach koordinierten Kupfer(II)-Komplexes darstellt, vermuten wir für β -Cu(*dp*)(NO₃)₂ eine ähnliche, in Abb. 2 b skizzierte Struktur. Die Koordinationszahl 7 wird hier durch zusätzliche Wechselwirkungen mit benachbarten Chelaten realisiert. Beim α -Cu(*dp*)(NO₃)₂ können derartige Wechselwirkungen weder direkt auf spektroskopischen Weg noch indirekt über die verminderte Löslichkeit — α -Cu(*dp*)(NO₃)₂ löst sich relativ gut in Chloroform — nachgewiesen werden. Als Struktur ergäbe sich damit die in Abb. 2 c skizzierte Anordnung, deren effektive Symmetrie am besten als verzerrt tetraedrisch beschrieben werden kann. Letzteres wird durch die geringe Kupfer-Hyperfeinaufspaltung,

die aus der Beimischung von p-Orbitalanteilen des Kupfers zum Grundzustand resultiert¹¹, belegt.

Wie eine detaillierte Analyse der ESR-Parameter der Kupfer-(II)-Chelate mit *dp* und *dm* zeigt¹², sind in diesen Komplexen π -Akzeptorbindungen zu berücksichtigen. Diese führen zu einer Positivierung des Zentralatoms und sind als eigentliche Ursache dafür anzusehen, daß die Chelate trotz hoher Koordinationszahlen zusätzliche Wechselwirkungen mit benachbarten Chelaten anstreben.

Experimenteller Teil

Darstellung der Chelate

α -Dinitrato-6,7-dihydro-5,8-dimethyl-dibenzo[b,j][1,10]phenanthrolin-kupfer(II), α -Cu(*dm*)(NO₃)₂

Zu einer gesätt. Lösung von 242 mg Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O in Äthanol werden 310 mg *dm*¹³, in etwa 100 ml Benzol gelöst, bei Zimmertemp., unter Rühren zugetropft. Das ausfallende braune Chelat wird auf einer Fritte gesammelt, mit Alkohol und anschließend mit CHCl₃ gewaschen. Trocknen im Vak. über P₄O₁₀.

C₂₂H₁₈N₄O₆Cu. Ber. C 53,2, H 3,63, N 11,28, Cu 11,93.
Gef. C 54,0, H 3,9, N 11,1, Cu 12,1.

β -Dinitrato-6,7-dihydro-5,8-dimethyl-dibenzo[b,j][1,10]phenanthrolin-kupfer(II), β -Cu(*dm*)(NO₃)₂

Zu einer etwa 750 mg Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (ca. 3 mMol) enthaltenden methanol. Lösung wird bei Zimmertemp. unter Rühren eine Lösung von 310 mg *dm* (1 mMol) in 10 ml CHCl₃ zugetropft. Der grüne feinkristalline Niederschlag wird auf einer Fritte gesammelt, mehrmals mit Methanol, dann mit CHCl₃ gewaschen und im Vak. über P₄O₁₀ getrocknet.

Ber. C 53,2, H 3,63, N 11,28, Cu 11,93.
Gef. C 53,9, H 3,51, N 11,34, Cu 12,1.

α -Dinitrato-6,7-dihydro-5,8-diphenyl-dibenzo[b,j][1,10]phenanthrolin-kupfer(II), α -Cu(*dp*)(NO₃)₂

242 mg Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (1 mMol) werden mit etwa 5 ml Methanol etwa 10 Min. gerührt. Anschließend wird eine Lösung von 434 mg *dp*¹³ (1 mMol) in 50 ml CHCl₃ dazugegeben und solange gerührt, bis sich das Kupfernitrat gelöst hat. Die braune Lösung wird im Vak. bis fast zur Trockne eingengt, wobei ein im wesentlichen aus braunen Kristallen, neben einigen grünen, bestehendes Gemisch auskristallisiert. Dieses wird an der Luft getrocknet und anschließend aus etwa 100 ml CHCl₃ umkristallisiert. Beim langsamen Eindampfen der Lösung im Vak. scheiden sich quaderförmige braune Kristalle ab, die im Vak. über P₄O₁₀ getrocknet werden.

C₃₂H₂₂N₄O₆Cu. Ber. C 61,8, H 3,54, N 9,01, Cu 10,15.
Gef. C 62,1, H 3,80, N 8,82, Cu 10,4.

β -Dinitrato-6,7-dihydro-5,8-diphenyl-dibenzo[b, j][1,10]phenanthrolin-
kupfer (II), β -Cu(dp)(NO₃)₂

242 mg Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O (1 mMol) werden in etwa 20 ml Methanol gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Aufschlämmung von 434 mg dp (1 mMol) in etwa 50 ml Methanol gegeben und solange gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Diese wird im Vak. eingeeengt, das Chelat, kleine grüne Kristalle, aus Methanol umkristallisiert und nach dem Waschen mit wenig kaltem Methanol über P₄O₁₀ im Vak. getrocknet.

Ber. C 61,8, H 3,54, N 9,01, Cu 10,15.

Gef. C 62,3, H 3,48, N 9,17, Cu 10,3.

Die Darstellung der im entsprechenden Zink-Chelat diamagnetisch verdünnten Chelate erfolgte in Analogie zu der für die reinen Kupfer-Chelate angegebenen Vorschrift, nur daß an Stelle von Cu(NO₃)₂ · 3 H₂O ein aus etwa 100 Teilen Zinknitrat und etwa einem Teil Kupferrnitrat bestehendes Gemisch eingesetzt wurde.

Leitfähigkeitsmessungen

Die molaren Leitfähigkeiten wurden bei 25 °C an 10⁻³ molaren Lösungen in Nitromethan mit einem Gerät des Typs LM 301 der Fa. VEB Hydromat Bannewitz gemessen.

Reflexionsspektren

Die Reflexionsspektren wurden bei Zimmertemp. mit einem Einstrahl-photometer des Typs VSU-2 der Fa. VEB Carl Zeiss, Jena, aufgenommen, wobei MgO als Vergleichsstandard diente.

Absorptionsspektren

Die Aufnahme der Absorptionsspektren erfolgte an 10⁻³ molaren Lösungen mit Hilfe eines Photometers vom Typ VSU-2 der Fa. VEB Carl Zeiss, Jena, bei Zimmertemp.

ESR-Spektren

Als Spektrometer diente ein Gerät vom Typ JES-3 BQ der Fa. Jeol. Die Messungen erfolgten im X-Band bei den in Tab. 1 angegebenen Temperaturen. Die Feldeichung wurde mittels Protonenresonanz durchgeführt. Als *g*-Marker diente polykristallines DPPH (*g* = 2,0036).

IR-Spektren

Die IR-spektroskopischen Messungen wurden an KBr-Preßlingen mit Hilfe eines IR-Gitterspektrophotometers vom Typ 621 der Fa. Perkin-Elmer bei Zimmertemp. durchgeführt.

Literatur

- ¹ J. Gazo, Pure Appl. Chem. **38**, 279 (1974).
- ² J. W. Searl, R. C. Smith und S. J. Wyard, Proc. Phys. Soc. [London] **A 78**, 1174 (1961).
- ³ F. K. Kneubühl, J. chem. Phys. **33**, 1074 (1960).
- ⁴ Ph. Thomas, unveröffentl. Ergebnisse.

- ⁵ *N. F. Curtis* und *Y. M. Curtis*, *Inorg. Chem.* **4**, 804 (1965).
- ⁶ *C. C. Addison*, *N. Logan*, *S. C. Wallwork* und *C. D. Garner*, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **25**, 289 (1971).
- ⁷ *I. M. Procter*, *B. J. Hathaway* und *P. Nicholls*, *J. chem. Soc. A* **1968**, 1678.
- ⁸ *R. J. Fereday*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 2927 (1972).
- ⁹ *D. Rehorek* und *Ph. Thomas*, *Z. Chem.*, im Druck.
- ¹⁰ *D. L. McFadden* und *A. T. McPhail*, *J. chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 1993.
- ¹¹ *G. F. Kokoszka*, *C. W. Reimann* und *H. C. Allen*, *J. phys. Chem.* **71**, 121 (1967).
- ¹² *D. Rehorek* und *Ph. Thomas*, *Z. anorg. allg. Chem.*, im Druck.
- ¹³ *E. Uhlemann*, *Ph. Thomas* und *G. Kempter*, *Z. anorg. allg. Chem.* **341**, 11 (1965).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Dr. D. Rehorek
Sektion Chemie
Karl-Marx-Universität Leipzig
Liebigstraße 18
DDR-701 Leipzig
Deutsche Demokratische Republik