

## Kupfer(II)-Komplexe mit 2,2'-Dihydroxychalkonen

Von

**Ningond S. Biradar**

Department of Chemistry, Universität von Karnatak, Dharwar, Indien  
und

**Basavaraj R. Patil und Vasant H. Kulkarni**

Universität von Karnatak, Post-graduate Centre, Gulbarga, Indien

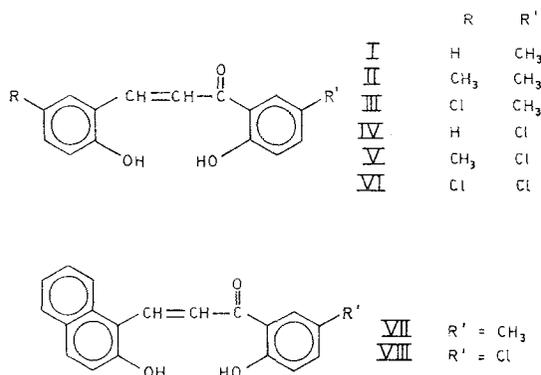
(Eingegangen am 10. Juli 1975;  
in endgültiger Form am 16. September 1975)

### *Copper(II) Complexes with 2,2'-Dihydroxychalkones*

Copper(II) complexes with 2,2'-dihydroxychalkones have been prepared in aqueous alcohol medium and characterised by the elemental analysis. They have 1:1 stoichiometry and i.r. spectra show the involvement of the OH and C=O groups in the bond formation. These copper(II) complexes show magnetic moments in the range of 1.53–1.98  $\mu_B$  and are insoluble in common organic solvents. In view of the magnetic data, solubility and electronic spectral evidences, an extended polymeric structure has been proposed for these complexes.

### Einleitung

Während der letzten Jahre wurden zur Herstellung von Komplexen mit Übergangsmetallen chelatbildende, dreizählige Agentien einge-



setzt<sup>1</sup>. In den meisten Fällen scheinen die Komplexe eine dimere Struktur zu besitzen<sup>2</sup>. Hexakoordinierte Komplexe mit dreizähligen Liganden werden ebenfalls in der Literatur verzeichnet<sup>3</sup>. Diese Mitteilung beschreibt nur solche dreizählige Liganden, die eine der folgenden Sequenzen enthalten: —N,N,N— oder —O,N,O— oder —S,N,S— oder —O,N,S—.

Die 2,2'-Dihydroxychalkone gehören zu den Liganden mit —O,O,O— Sequenzen. Über ihr Verhalten bei der Bildung von Komplexen und deren Geometrie ist wenig bekannt. Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese und den Spektraleigenschaften von Kupfer(II)-Komplexen mit den 2,2'-Dihydroxychalkonen I—VIII.

## Experimenteller Teil

### Materialien und Verfahren

2-Hydroxy-5-methylacetophenon und 2-Hydroxy-5-chloracetophenon wurden durch Acetylierung von p-Cresol bzw. p-Chlorphenol und nachfolgende Verschiebungsreaktion nach *Fries* gewonnen.

5-Methyl- und 5-Chlorsalicylaldehyd sowie 2-Hydroxy-1-naphthaldehyd wurden nach der *Duff*-Reaktion<sup>5</sup> hergestellt, die Chalkone I bis VIII nach dem Verfahren von *Dhar*<sup>6</sup>; sie wurden aus Benzol umkristallisiert.

Das zur Herstellung der Komplexe verwendete Kupferacetat-monohydrat war BDH-analar-Reagens.

### Allgemeines Herstellungsverfahren

Einer alkohol. Lösung von 0,02 Mol Chalkon wurden 0,04 Mol NaOH in wäßr. Lösung unter Schütteln zugefügt; während der Reaktion etwa ausgefälltes Natriumsalz wurde durch Zugabe einer kleinen Wassermenge wieder in Lösung gebracht. Zu dieser roten Lösung von Dinatriumchalkonat wurden unter kräftigem Schütteln 0,02 Mol Kupferacetat, in wenig Wasser gelöst, zugesetzt. Der ausgefällte Komplex wurde abfiltriert, gründlich mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, bei 105—110 °C getrocknet, gepulvert, im Soxhletapparat mit Cyclohexan extrahiert und bei 105 bis 110 °C getrocknet.

### Analyse

Das im Komplex enthaltene Kupfer wurde gravimetrisch als Salicylaldoximat bestimmt.

### Physikalische Messungen

Die magnetischen Suszeptibilitäten der Komplexe wurden mit einer Waage nach *Gouy* bei 30 °C bestimmt; die Pole von etwa 8 cm Durchmesser, Polabstand 3,5 cm, Magnetfeld etwa 10 000 Gauss.

Die für diesen Zweck benützte *Gouy*röhre wurde mittels  $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$  geeicht. Die molaren Suszeptibilitäten wurden mit Hilfe der *Pascals*chen Konstanten nach *Selwood*<sup>7</sup> für den Diamagnetismus der Komplexbestandteile korrigiert. Die elektronischen Spektren wurden im Bereich von 200 bis 1000 nm auf einem Beckman-Gerät-DB-2 aufgezeichnet.

Die Infrarot-Spektren der Liganden und der Komplexe wurden in Nujol-Mull mit einem Infracord 137-B von Perkin-Elmer bzw. einem Perkin-Elmer 337 im Bereich von 4000—400  $\text{cm}^{-1}$  aufgenommen.

## Ergebnisse und Diskussion

Die Komplexe sind rötlichgelb bis bräunlichrot gefärbt und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, aber in begrenztem Ausmaß in *DMF*, *DMSO* und Pyridin löslich. Die Elementaranalysen der Komplexe (Tab. 1) stimmen mit einer Stöchiometrie von 1:1 gut überein; die Komplexe enthalten 1 Molekül Wasser, empirische Formel  $\text{Cu} \cdot L \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2L$  ist der freie Ligand).

Tabelle 1. *Magnet. Suszeptibilität von Cu(II)-Chalkonaten im festen Zustand und UV-Spektren*

Ligand	Komplex	Summenformel	$\chi_g \times 10^6$	$\chi_M \times 10^6$	$\mu_{\text{eff}}$ (in $\mu_B$ )	Maxima nm (in <i>DMF</i> )
I	IX	$(\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4)\text{Cu}$	4,09	1488	1,87	320, 365, 650
II	X	$(\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{Cu}$	3,85	1339	1,87	318, 380, 635
III	XI	$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_4)\text{Cu}$	2,26	833,6	1,53	303, 310, 367, 680
IV	XII	$(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{ClO}_4)\text{Cu}$	3,11	1240	1,73	313, 378, 610
V	XIII	$(\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{ClO}_4)\text{Cu}$	4,06	1493	1,98	332, 393, 655
VI	XIV	$(\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}_4)\text{Cu}$	2,44	1099	1,63	303, 312, 375, 655
VII	XV	$(\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4)\text{Cu}$	3,72	1389	1,91	306, 315, 352, 405, 635
VIII	XVI	$(\text{C}_{19}\text{H}_{13}\text{ClO}_4)\text{Cu}$	3,39	1509	1,88	312, 350, 405, 676

$\chi_g$  und  $\chi_M$  sind Gramm- bzw. korr. Mol-Suszeptibilitäten.

*Magnetische Daten*

Die bei 30 °C für die Komplexe IX—XVI erhaltenen magnetischen Momente sind in Tab. 1 verzeichnet. Kupfer(II) ist ein  $d^9$ -Ion und sollte in den Komplexen übereinstimmend mit dem Spin die temperaturunabhängigen magnetischen Momente im Bereich von 1,75 bis 2,20  $\mu_B$  zeigen, wobei der Wert nur anzeigt, daß die Komplexe mononuklear sind und daß keine stärkere Wechselwirkung zwischen dem Vorliegen von zwei Kupfer(II)-Ionen besteht<sup>8</sup>. Infolge der Verformung läßt sich zwischen der geometrischen Anordnung der Komplexe und ihren magnetischen Momenten keine Beziehung feststellen.

Tabelle 2. Wichtige IR-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) von

Nr.	Zuordnung	I	IX	II	X	III	XI	IV
1.	Intermolek. geb. OH	3200m	—	3300m	—	3200br,m	—	3300m
2.	Intramolek. H-Brücke, OH	2650 br,w	—	2675 br,w	—	2650 br,w	—	2675 br,w
3.	C=O „stretching“	1640s	1600s	1600s	1600s	1640s	1600	1650s
4.	aliph. C=C	1595m	—	1600m	—	1600s	—	1600m
5.	Aromat. C=C	1570s	1575sh	1575s	—	—	—	1575sh
		1495m	1500m	1500m	1500m	1558s	1550sh	1550s
		1480s	—	1470s	—	1470s	1500m	1470s
6.	phenol. C—O- Stretch-Schwin- gung	1265s	1300m	1275s	1350s	1280s	1300m	1280s
7.	Koord. H <sub>2</sub> O	—	3350m	—	3350m	—	3350br,m	—
8.	Cu—O Stretch- Schwingung	—	520w 490m	—	— 490m	—	520w 490m	—

Die Komplexe zeigen, wenn zwischen zwei Kupfereinheiten beträchtliche Spin-Wechselwirkung vorhanden ist, unternormale magnetische Momente. Sie zeigen, wenn sie dimer sind und starke Kupfer(II)-Kopplung besteht, ein diamagnetisches Verhalten<sup>9</sup>.

Die Kupfer(II)-chalkonate (IX—XVI) zeigen bei der vorliegenden Untersuchung magnetische Momente im Bereich zwischen 1,53 bis 1,98  $\mu$ . Diese Werte weisen daraufhin, daß zwischen den zweiwertigen Kupferionen keine größere Wechselwirkung besteht<sup>10</sup>.

#### Elektronische Spektren

Die elektronischen Spektren der Komplexe wurden mit der Absicht untersucht, um über die Konfiguration des zweiwertigen Kupferions Aufschluß zu erhalten und weiters, um für die aus den magnetischen Daten gewonnene Schlußfolgerung eine Stütze zu finden.

Alle zweiwertigen Kupferkomplexe zeigen bei der vorliegenden Untersuchung im Bereich von 370—700 nm zwei Banden und diese wurden den verschiedenen d—d-Übergängen zugeschrieben. Das zweiwertige Kupfer ist ein d<sup>9</sup>-Ion und daher wird der *John—Teller*-Effekt wirksam<sup>11</sup>; deshalb zeigt das octaedrische Kupfer eine Verdrehung und die Bande bei 800 nm zeigt eine Verschiebung nach blau<sup>12</sup>. Frühere Untersucher haben die 700 nm-Bande der Ligand—Metall-Wechselwirkung zugeschrieben und sie als charakteristische Bande für Kupfer bezeichnet<sup>13</sup>. *Graddon*<sup>14</sup> ordnete versuchsweise diese Bande dem Übergang von  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$  zu. Über die Bande bei 375 nm be-

## Chalkonen, ihren Cu(II)-Komplexen und Zuordnung

XII	V	XIII	VI	XIV	VII	XV	VIII	XVI
—	3250m	—	3280m	—	3250m	—	3250br,s	—
—	2675br,w	—	2650br,w	—	2650br,w	—	2650br,w	—
1610s	1640s	1600s	1646s	1600s	1640s	1600m	1650s	1600s
—	1590s	—	1580s	—	1600m	—	1600m	—
—	1575s	1550m	1560m	—	1575m	1580sh	—	1575m
1540s	1525w	1495s	—	1525w	1525m	1525m	1525w	1525s
1500m	1470s	—	1470s	1490m	1500s	1500m	1470s	—
1300s	1280s	1300m	1286s	1300m	1285s	1320s	1290m	1300m
3225br,m	—	3350br,m	—	3400br,m	—	3450br	—	3650br,m
530w	—	520w	—	520m	—	520s	—	520s
—	—	490m	—	—	—	490m	—	490m

stehen viele Meinungen<sup>15</sup>. Viele Autoren schreiben sie der Bindung von Kupfer an Kupfer zu. Kürzlich haben *Narang* und *Aggarwal*<sup>16</sup> diese Bande ebenfalls beim Kupfer(II)-Hydrazon-Komplex beobachtet und sie als zur Bindung von Kupfer an Kupfer gehörend betrachtet.

Bei unseren Kupfer(II)-Komplexen konnten wir zwei Banden, davon eine im Bereich von 370—400 nm, eine andere bei 600—700 nm beobachten.

Beim Vergleich der Spektren der Liganden mit jenen der Komplexe ziehen wir für die im Bereich von 370—400 nm liegende Bande den Übergang  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  in Betracht. Die Bande im Bereich von 600—700 nm wird als Bande für eine Wechselwirkung Ligand—Metall betrachtet und kann dem Übergang von  $d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$  zugeschrieben werden.

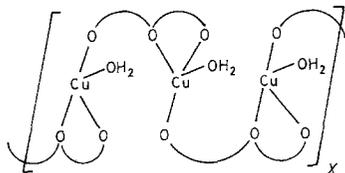
## Infrarot-Spektren

Die wichtigen IR-Frequenzen der Liganden und der Komplexe stellen wir mit den entsprechenden Angaben in Tab. 2 zusammen. Bei allen Liganden werden zwei Banden im Bereich von 3300—3200  $\text{cm}^{-1}$  und 2650—2600  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. Die erste Bande ist von mittlerer Intensität, während die letztere schwach und verbreitert ist. Diese Banden werden dem inter- bzw. dem intramolekular gebundenen Hydroxyl-Wasserstoff zugeschrieben. Diese Zuweisungen stimmen mit den früheren Zuweisungen eng überein<sup>17</sup>. In den Komplexen verschwinden diese beiden Banden und an Stelle der ersten Bande ist im Bereich von 3400—3350  $\text{cm}^{-1}$  eine mittelscharfe Bande zu beobachten,

die sich dem koordiniertem Wassermolekül zuordnen läßt. Beim längeren Trocknen des Komplexes im Vak. über  $P_2O_5$  konnte kein Gewichtsverlust festgestellt werden, auch nicht beim Erhitzen des Komplexes auf  $120^\circ C$  während zwei bis drei Stunden. Dies unterstützt weiter die Schlußfolgerung, daß das Wassermolekül nicht locker an den Kupferteil gebunden ist. Die im Bereich von  $1650\text{--}1639\text{ cm}^{-1}$  beobachtete Bande wird dem  $C=O^{18}$  zugeordnet; bei den Komplexen liegt sie bei  $1610\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ . Diese Erniedrigung läßt sich auf eine koordinierte Bindung zwischen dem Sauerstoff der CO-Gruppe und dem zweiwertigen Kupferion zurückführen. Sie setzt die Bindungsordnung der Kohlenstoff—Sauerstoffbindung herab.

Die im Bereich von  $1580\text{--}1470\text{ cm}^{-1}$  mit mittlerer bis hoher Intensität bei den Liganden und den Komplexen auftretenden Banden werden den aromatischen  $C=C$ -Stretching-Schwingungen zugeschrieben. Die phenolische  $C-O$ -Schwingung im Bereich von  $1280\text{--}1265\text{ cm}^{-1}$  liegt bei den Komplexen im Bereich von  $1350\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ . Dies bekräftigt weiterhin die Schlußfolgerung, daß an der Entstehung der Bindung OH-Gruppen beteiligt sind. Die verfügbare Information über die reine  $\nu(M-O)$ -Schwingung setzt den Bereich von 500 bis  $400\text{ cm}^{-1}$  für die  $\nu(M-O)$ -Schwingung fest<sup>19</sup>. Die metallempfindlichen  $\nu(M-O)$ -Banden wurden im Bereich unterhalb  $400\text{ cm}^{-1}$  gefunden<sup>20</sup>. Deshalb wurden Banden im Bereich von  $530\text{--}490\text{ cm}^{-1}$  mit schwacher bis mittlerer Intensität den CuO-Schwingungen zugeschrieben.

Beim Entwurf eines Strukturmodells ist zu vermuten, daß die Verknüpfung des Liganden mit dem einzelnen Metallion sterisch stark behindert ist. Die geringe Löslichkeit der Komplexe in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln spricht eher für eine polymere Kettenstruktur als für eine monomere oder dimere Struktur dieser Komplexe. Auf Grund aller dieser Argumente wird für diese Komplexe die folgende erweiterte Struktur vorgeschlagen.



### Danksagung

Die Autoren möchten Herrn Dr. *S. B. Kulkarni* von der Universität Poona für die elektronischen und infraroten Spektren ihren Dank aus-

sprechen. Der eine dieser Autoren (*B. R. P.*) ist Herrn Dr. *S. P. Hiremath*, Leiter der Abteilung Chemie im P. G. Centre in Gulbarga, für seine Unterstützung zu Dank verpflichtet.

### Literatur

- <sup>1</sup> *R. H. Holm, G. W. Everest, Jr., und A. Chakravorty*, Progr. Inorg. Chem. **7**, 83 (1966).
- <sup>2</sup> a) *C. C. Lee, A. Syamal und L. J. Theriot*, Inorg. Chem. **10**, 1669 (1971);  
b) *D. E. Hatfield und L. F. Bunger*, Inorg. Chem. **5**, 1161 (1966).
- <sup>3</sup> *H. A. Goodwin*, in: Chelating Agents and Metal Chelates (*F. P. Dwyer und D. P. Mellor*, Hrsg.), S. 143. New York: Academic Press. 1964.
- <sup>4</sup> *T. Tsumaki, I. Murase und T. Nishimura*, J. Chem. Soc. Jap. **72**, 368 (1951).
- <sup>5</sup> *J. C. Duff*, J. Chem. Soc. **1941**, 547.
- <sup>6</sup> *D. N. Dhar*, J. Indian Soc. Chem. **37**, 363 (1960).
- <sup>7</sup> *F. W. Selwood*, Magnetochemistry, Interscience, New York, 1960.
- <sup>8</sup> *F. A. Cotton und G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry. New Delhi: Wiley Eastern. 1969.
- <sup>9</sup> *K. Michinobu, B. Jonassen und J. C. Fanning*, Chem. Rev. **64**, 99 (1964).
- <sup>10</sup> *B. N. Figgis und J. Lewis*, Progr. Inorg. Chem. **6**, 37 (1964).
- <sup>11</sup> *L. Sacconi*, Coord. Chem. Rev. **1**, 126 (1966).
- <sup>12</sup> *T. M. Dunn*, The Visible and Ultraviolet Spectra of Complex Compounds, in: Modern Coordination Chemistry (*J. Lewis und R. G. Wilkins*, Hrsg.). New York: Interscience. 1960.
- <sup>13</sup> *J. Bjerrum, C. J. Ballhausen und C. K. Jorgensen*, Acta Chem. Scand **8**, 1275 (1954).
- <sup>14</sup> *D. P. Graddon*, J. Inorg. Nucl. Chem. **11** 337 (1959).
- <sup>15</sup> a) *S. Yamada, H. Nakamura und R. Tsuchida*, Bull. Chem. Soc. Jap. **30**, 953 (1957); b) *G. Basu, R. L. Belford und R. E. Dickerson*, Inorg. Chem. **1** 438 (1962).
- <sup>16</sup> *K. K. Narang und A. A. Aggarwal*, Inorg. Chim. Acta **9**, 137 (1974).
- <sup>17</sup> a) *C. N. R. Rao*, Chemical Applications of Infrared Spectroscopy. London: Academic Press. 1958; b) *K. K. Ramaswamy, C. I. Jose und D. N. Sen*, Indian J. Chem. **5**, 156 (1967).
- <sup>18</sup> *L. J. Bellamy*, Infrared spectra of complex organic molecules. New York; Wiley. 1958.
- <sup>19</sup> a) *G. T. Behnke und K. Nakamoto*, Inorg. Chem. **6**, 433 (1967); b) *D. M. Adams*, Metal Ligand and Related Vibrations. London: Arnold. 1967.
- <sup>20</sup> a) *R. C. Fay und T. J. Pinnavaia*, Inorg. Chem. **7**, 508 (1968); b) *C. Djordjevic*, Spectrochim. Acta **17**, 448 (1961).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. V. H. Kulkarni*  
*Dept. of Chemistry*  
*Karnatak University*  
*P. G. Centre, Sedam Road*  
*Gulbarga-5*  
*Karnatak 585105*  
*India*