

Der Einfluß von methyl- und dimethylsubstituierten Pyridinen als Liganden auf die Struktur und den Elektronentransfer bei Thiocyanat—Kupfer(II)-Komplexen

Von

Mária Kabešová, Jiří Kohout und Ján Gažo

Lehrstuhl für Anorganische Chemie,
Slowakische Technische Hochschule Bratislava, ČSSR

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 20. Oktober 1975)

Influence of Methyl- and Dimethylsubstituted Pyridines as Ligands on the Structure and the Electron Transfer in Thiocyanato—Copper(II) Complexes

Complexes of the type $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ where L are all isomeric picolines and lutidines, as well as those of the type $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ for $L = \beta$ -, γ -picoline, 3,4-, and 3,5-lutidine were prepared. The complexes were studied by means of thermal decomposition, and by electronic and *ESR* spectroscopy. The results obtained have been brought into correlation with the effect of the ligands L being caused by the methyl groups on the pyridine ring. It has been found that the differences in the properties studied which appear between $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ and $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{pyridine})_2$ are conditioned especially by the steric effect of the ligands L with the methyl group in α -position. The other ligands L , however, show also an influence on some properties of the respective complexes.

Einleitung

Im Rahmen des Studiums der Verzerrungsisomerie^{1, 2} bei Kupfer(II)-Komplexen wurden Verzerrungsisomere der Verbindungen $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$ ³ und $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ ⁴ ($\text{Py} = \text{Pyridin}$) dargestellt. Diese Isomerenpaare wurden in analogen Methoden aus wäßrigen Lösungen isoliert. Es schien daher von Interesse zu untersuchen, ob die Verwendung einer dieser Methoden zur Darstellung weiterer Komplexverbindungen $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ führt, wo L ein methyl- bzw. dimethylsubstituiertes Pyridin bezeichnet. Die Anwesenheit von Methylgruppen am Pyridinring kann die Struktur der betreffenden Komplexe bedeu-

tend beeinflussen, verglichen mit solchen von nichtsubstituiertem Pyridin. Aus diesem Grunde wurden die Komplexe mittels thermischer Zersetzung, der Elektronen- und *ESR*-Spektroskopie studiert.

Ergebnisse

Thermische Zersetzung

Bei allen untersuchten Komplexen werden bis zu 300° alle Molekeln der heterocyclischen Base freigesetzt, was darauf hinweist, daß die Thio-cyanatgruppen fester an das Cu(II)-Atom gebunden sind als die heterocyclische Base. Damit steht die gegenseitige Lage der Streckschwingungsbanden Cu—NCS und Cu—L in den Infrarotspektren⁵ im Einklang. Bei den Komplexen Cu(NCS)₂L₂ können auf Grund der Zersetzungstemperatur (Tab. 1) zwei Gruppen unterschieden werden, und zwar solche mit der Zersetzungstemperatur von ≤ 75 °C, bzw. von ≥ 100 °C. In die erste Gruppe gehören alle Komplexe, deren Liganden L die Methylgruppe in der α-Stellung aufweisen; sie sind daher thermisch weniger beständig als die Komplexe, deren Liganden die Methylgruppen in den übrigen Stellungen haben.

Tabelle 1. *Daten der Festkörper-Elektronenspektren und die Zersetzungstemperaturen der Komplexe Cu(NCS)₂L₂ und Cu(NCS)₂L₃*

Komplex ^a		$\bar{\nu}_{\max}$ (kK)	Zers.-Temp., °C
Cu(NCS) ₂ L ₂ für L =			
A 1	<i>Py</i>	15,6	24,4 110
A 2 ⁺	<i>α-Pic</i>	≈ 13,0 ^b 16,6	23,7 60
A 3	<i>β-Pic</i>	17,1	24,5 110
A 4	<i>γ-Pic</i>	≈ 13,4 ^b 16,2	24,7 110
A 5	<i>2,3-Lut</i>	14,1	≈ 22,2 70
A 6	<i>2,4-Lut</i>	17,15	24,15 65
A 7	<i>2,5-Lut</i>	16,6	24,0 75
A 8 ⁺	<i>2,6-Lut</i>	≈ 14,5 ^b 16,7	≈ 19,7 ^b 23,6 65
A 9 ⁺	<i>3,4-Lut</i>	≈ 13,1 ^b 16,3	24,7 100
A 10 ⁺	<i>3,5-Lut</i>	≈ 13,2 ^b 16,3	24,8 105
Cu(NCS) ₂ L ₃ für L =			
B 3	<i>β-Pic</i>	15,3	24,9 50
B 4	<i>γ-Pic</i>	15,5	25,0 55
B 9	<i>3,4-Lut</i>	15,2	25,1 50
B 10	<i>3,5-Lut</i>	14,2	≈ 18,4 ^b 26,3 65

^a *Py* = Pyridin, *Pic* = Picolin, *Lut* = Lutidin.

^b Schulter.

Im Falle der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ mit $L = \beta$ - bzw. γ -Pic und 3,4-Lut wurden praktisch die gleichen Zersetzungstemperaturen (Tab. 1) und ein übereinstimmender Zersetzungsverlauf beobachtet. In der ersten Stufe wird eine Molekel L frei; aus dem TG - und DTG -Kurvenverlauf kann auf die Bildung der Verbindungen $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ geschlossen werden. Demgegenüber zeigt der Komplex $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-Lut})_3$ eine merklich höhere Zersetzungstemperatur (Tab. 1) und die Freisetzung des 3,5-Lutidins verläuft in drei Stufen, die sich gegenseitig überlappen.

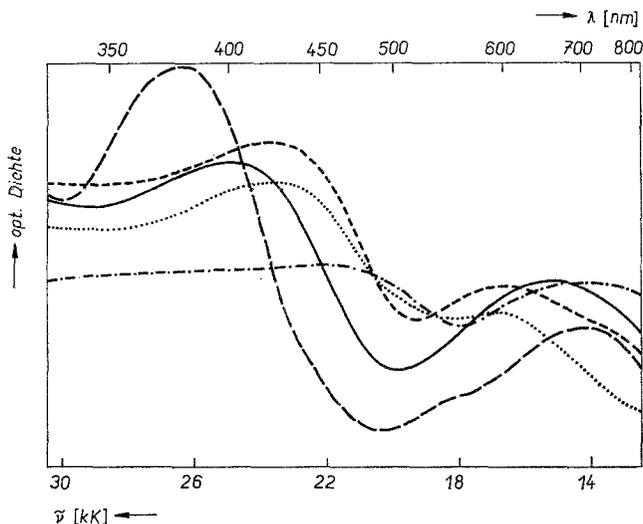


Abb. 1. Elektronenspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\beta\text{-Pic})_3$ (—), $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-Lut})_3$ (---), $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\alpha\text{-Pic})_2$ (- · - · -), $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-Lut})_2$ (· · · · ·) und $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,6\text{-Lut})_2$ (— · — · — · —)

Festkörper-Elektronenspektren

Die Wellenzahlen der Bandenmaxima in den Festkörper-Elektronenspektren sind in Tab. 1 zusammengefaßt; einige ausgewählte Spektren sind in Abb. 1 dargestellt. Die Elektronenspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ in festem Zustand, ausgenommen für $L = 2,3$ - und $2,6\text{-Lut}$, sind einander ziemlich ähnlich. Alle haben im Ligandenfeldbereich eine breite Bande mit dem Maximum im Gebiet von 16,2—17,15 kK, eine deutliche Asymmetrie in Richtung der niedrigeren Wellenzahlen aufweisend, wo in einigen Fällen eine nicht sehr deutlich aufgelöste Schulter (um 13,2 kK) erscheint. Diese Spektren sind für eine pseudooktaedrische Stereochemie charakteristisch^{6,7} und wir nehmen an, daß analog wie bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ ⁸ das zentrale Cu(II)-Atom durch vier Stickstoffatome planar koordiniert wird, und zwar immer von zwei *trans*-gestellten NCS-Gruppen und den L -Molekeln. Diese Koordination wird in den axialen Stellungen durch zwei Schwefelatome aus den NCS-Gruppen ergänzt. Die Maxima der $d \leftarrow d$ -Banden befinden sich jedoch durchwegs bei höheren Wellenzahlen als bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ und die Form dieser Banden deutet an⁹, daß die erwähnte Verschiebung

mit einer stärkeren tetragonalen Verzerrung zusammenhängt, obwohl dazu auch eine stärkere Basizität der Liganden L beitragen kann.

Die Ligandenfeldbande von $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,6\text{-Lut})_2$ mit einem Maximum bei 16,7 kK zeichnet sich durch einen langen Ausläufer in das Gebiet der niederen Wellenzahlen mit einer schwach aufgelösten Schulter bei $\approx 14,5$ kK aus. Auf dem Ausläufer der Charge-Transfer-Bande erscheint eine weitere schwach ausgebildete Schulter bei $\approx 19,6$ kK, die wahrscheinlich ebenfalls dem $d \leftarrow d$ -Übergang zugeordnet werden kann. Ein Spektrum dieser Art führt zur Annahme^{10, 11} einer tetragonalen Struktur mit sehr starker axialer Verzerrung, praktisch nahe der Planarität. Bei dieser können die drei möglichen $d \leftarrow d$ -Übergänge energetisch so viel getrennt sein¹⁰, daß sie im Spektrum als selbständige Peaks in Erscheinung treten. Es ist charakteristisch, daß ein ähnliches Dreiband- $d \leftarrow d$ -Spektrum auch bei anderen $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexen mit 2,6-Lutidin, wie z. B. $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,6\text{-Lut})_2$ ¹⁰ oder $\text{CuCl}_2(2,6\text{-Lut})_2$ ¹², beobachtet wurde.

$\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-Lut})_2$ zeigt eine sehr breite Ligandenfeldbande, deren Maximum gegenüber allen anderen $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen beträchtlich nach Rot verschoben erscheint, nämlich bei 14,1 kK, wobei ihre Intensität sehr nahe der Intensität der Charge-Transfer-Bande (CT -Bande) im UV-Bereich ist. Allerdings zeigt die wesentliche Änderung des $d \leftarrow d$ -Spektrums eine unterschiedliche Stereochemie des Komplexes an, sehr wahrscheinlich die einer tetragonalen Pyramide^{7, 13}, und zwar verzerrt, wie dies bei dieser Stereochemie üblich ist¹⁴ und auch in Übereinstimmung mit dem ESR-Spektrum steht.

Die Festkörperspektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$, ausgenommen für $L = 3,5\text{-Lut}$, zeigen durch die Form ihrer Ligandenfeldbanden sowie durch die Lage ihrer Maxima eine beträchtliche Ähnlichkeit mit dem Spektrum von $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ und deuten⁶ pseudooktaedrische, verhältnismäßig schwach verzerrte Konfigurationen an. Auf Grund der Analogie mit der Struktur von $\text{Ni}(\text{NCS})_2(\text{NH}_3)_2$ ¹⁵ und mit Rücksicht auf das Bindungsverhalten der NCS-Gruppen in $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexen¹⁶ nehmen wir an, daß an das $\text{Cu}(\text{II})$ -Atom drei L -Molekel und drei NCS-Gruppen koordiniert sind, von denen eine durch das Stickstoffatom und die anderen beiden (in axialen Stellungen) durch Schwefelatome gebunden sind. Offensichtlich muß die Anwesenheit endgebundener und brückenbildender NCS-Gruppen angenommen werden.

Das Spektrum von $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-Lut})_3$ ist dadurch bemerkenswert, daß die $d \leftarrow d$ -Bande mit dem Maximum bei 14,2 kK auf dem langen Zweig im Bereich der hohen Wellenzahlen eine ausgeprägte Schulter bei $\approx 18,4$ kK aufweist. Jedenfalls zeigt dieses Spektrum eine weniger symmetrische Konfiguration an als die vorige Gruppe, sie kann aber mit den vorhandenen Daten nur schwer näher beurteilt werden.

Im ultravioletten Bereich zeigen die Spektren aller untersuchten Komplexe eine CT -Bande mit dem Maximum zwischen 22,2—26,3 kK. Diese Bande ist, ausgenommen für $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-Lut})_3$, wo sie demgemäß schmaler und symmetrischer erscheint, meistens breit und in Richtung der höheren Wellenzahlen unsymmetrisch, ein Umstand, der bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-Lut})_2$ besonders augenfällig ist. Daraus ist zu schließen, daß hier sicher mehrere Elektronenübergänge auftreten, und die Annahme ist berechtigt, wonach es sich hier um Übergänge von den Molekel- σ -Orbitalen der NCS-Gruppen in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital des $\text{Cu}(\text{II})$ -Atoms handelt.

Hingegen erscheint der Anteil eines Rücküberganges vom Atom $\text{Cu}(\text{II})$

in das leere antibindende π -Orbital des Pyridinringes¹⁰ nicht gut denkbar. Unterstützt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß in den Spektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_2$ im Bereich bis ≈ 29 kK keine Bande gefunden wurden^{10, 18} und es ist nicht wahrscheinlich, daß sich die Energie des Überganges $\pi^*(L) \leftarrow d(\text{Cu})$ durch den Austausch von NCS für NCO solcherweise steigern könnte. Die Energien der betrachteten Übergänge $d(\text{Cu}) \leftarrow \sigma$ (NCS), deren ungefähre Maßstab die Wellenzahl des Maximums der betreffenden CT -Bande ist, sollten auch die Bereitschaft des $\text{Cu}(\text{II})$ -Atoms im gegebenen

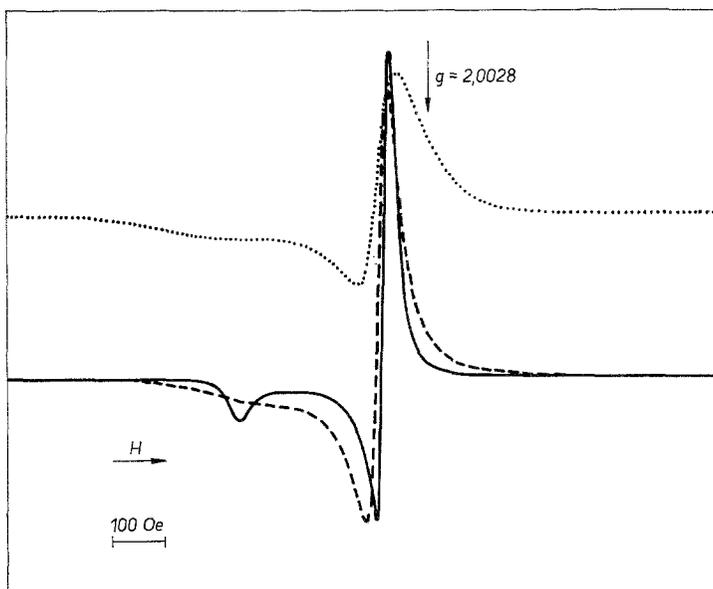


Abb. 2. ESR-Spektren der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\beta\text{-Pic})_2$ (—),
 $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,4\text{-Lut})_2$ (- - -) und $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,4\text{-Lut})_2$ (.)

Komplex widerspiegeln, sich zu $\text{Cu}(\text{I})$ zu reduzieren, wie dies tatsächlich der Fall ist (s. Diskussion). Schließlich ordneten¹⁹ Ludwig und Gasser ähnlich gelagerte CT -Banden in den Spektren der Komplexe CuX_2L_2 ($X = \text{Br}$ oder Cl , $L =$ Ligand der Pyridingruppe) analogen Übergängen $d(\text{Cu}) \leftarrow \sigma$ (X) zu und nicht dem Übergang $\pi^*(L) \leftarrow d(\text{Cu})$ zu.

ESR-Spektren

Die ESR-Spektren aller Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2\text{L}_2$ (Tab. 2, Abb. 2) gehören zum normalen axialen Typ²⁰; nur bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-Lut})_2$ kann aus der Form der Hochfeldlinie auf die Existenz eines zweiten, nichtaufgelösten g_{\perp} -Wertes geschlossen werden. Wenn wir diesen Komplex außer acht lassen, dann sind die g_{\parallel} -Werte im Bereich von ca. 2,24—2,27 und die g_{\perp} -Werte im Bereich von ca. 2,04—2,05 im Einklang^{20, 21} mit den erweiterten tetragonalen Strukturen bei N_4 -Umgebung des $\text{Cu}(\text{II})$ -Atoms in der Äquatorialebene. Die Niedrigfeldlinien sind in einigen Fällen beträcht-

lich verbreitert und die g_{\parallel} -Werte sind schwach aufgelöst. Dieser Umstand hängt²² wahrscheinlich mit dem Effekt einer nichtaufgelösten Hyperfeinaufspaltung zusammen, bzw. auch mit einem gewissen Umlagen der tetragonalen Achsen. Nichtsdestoweniger sind die durch die Beziehung $(g_{\parallel} - 2)/(g_{\perp} - 2)$ gegebenen²⁰ Werte des G -Parameters durchwegs höher als 4 (Tab. 2), so daß eine Austauschwechselwirkung zwischen den nichtäquivalenten Cu(II)-Atomen nicht deutlich erkennbar wird. Die Werte von g_{\parallel} bewegen sich in einem auffallend breiteren Gebiet als die von g_{\perp} und es

Tabelle 2. Die ESR-Parameter der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ und $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$

	Komplex	g_{\parallel}	g_{\perp}	g_0^a	G
	$\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ für $L =$				
A 1	<i>Py</i>	2,261	2,049	2,120	5,33
A 2	α - <i>Pic</i>	2,25	2,050	2,12	5,00
A 3	β - <i>Pic</i>	2,250	2,050	2,117	5,00
A 4	γ - <i>Pic</i>	2,27	2,044	2,12	6,14
A 5	2,3- <i>Lut</i>	2,245	2,032 ^b	c	c
A 6	2,4- <i>Lut</i>	2,24	2,052	2,12	4,62
A 7	2,5- <i>Lut</i>	2,242	2,046	2,111	5,26
A 8	2,6- <i>Lut</i>	2,24	2,042	2,11	5,71
A 9	3,4- <i>Lut</i>	2,25	2,049	2,12	5,10
A 10	3,5- <i>Lut</i>	2,265	2,048	2,120	5,52
	$\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ für $L =$				
B 3	β - <i>Pic</i>	2,26	2,037	2,11	7,03
B 4	γ - <i>Pic</i>	2,27	2,053	2,13	5,15
B 9	3,4- <i>Lut</i>	2,28	2,039	2,12	7,21
B 10	3,5- <i>Lut</i>			2,14 ^d	

^a Berechnet aus der Beziehung $g_0 = 1/3 (2 g_{\perp} + g_{\parallel})$.

^b Im Spektrum zeigt sich ein nichtaufgelöster zweiter g_{\perp} -Wert.

^c Wurde mit Rücksicht auf ^b nicht berechnet.

^d Bestimmt aus dem isotropen Spektrum.

scheint, daß sich hier eine zumindest grobe Parallelität zwischen den g_{\parallel} -Werten und der Größe der tetragonalen Verzerrung zeigt (s. Diskussion). $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-Lut})_2$ weist einen niedrigen g_{\perp} -Wert auf (2,032), welcher Umstand zusammen mit der schon erwähnten Andeutung eines zweiten g_{\perp} -wertes die Vorstellung einer verhältnismäßig niedrigen Symmetrie dieser Komplexe unterstützt²³.

In der Komplexgruppe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ sind die ESR-Spektren (Tab. 2), mit Ausnahme von $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-Lut})_3$, ebenfalls axial, die Situation ist hier jedoch weniger verständlich. Die Werte von g_{\parallel} , auf den breiten Linien durchwegs schlecht aufgelöst, befinden sich zwischen 2,26 und 2,28 und die von g_{\perp} zwischen ca. 2,04 und 2,05. Wir berechneten auch für diese Komplexe die Werte von G (Tab. 2). Nur der Komplex $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\gamma\text{-Pic})_3$ hat die

ESR-Parameter in annehmbarer Übereinstimmung^{20, 21} mit dem pseudo-oktaedrischen System CuN_4X_2 ($\text{X} = \text{S}$). Hingegen zeigen $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\beta\text{-Pic})_3$ und $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,4\text{-Lut})_3$ niedrige g_{\perp} -Werte, was allerdings hohe Werte von G bedingt. Die Ursachen dieser Abweichungen können nicht ohne Kenntnis der Kristallstrukturdaten befriedigend erklärt werden. Das ESR-Spektrum von $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-Lut})_3$ ist ganz isotrop, die Ursachen hierfür sind aber nicht zur Genüge deutlich.

Diskussion

Die Größe der tetragonalen Verzerrung der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ mit $L =$ methyl- bzw. dimethylsubstituierten Pyridinen scheint durch die Stellung der Methylgruppen am Pyridinring deutlich beeinflusst zu sein. Ist die Methylgruppe im Liganden L in der α -Stellung, zeigt sich ein sterischer Effekt, der eine erhöhte tetragonale Verzerrung des Komplexes zur Folge hat, wie dies an anderen Stellen^{10, 24} ausführlicher besprochen wird. Aus den Wellenzahlen der $d \leftarrow d$ -Bandenmaxima (Tab. 1) ist zu ersehen, daß die $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexe mit Liganden dieser Art als stärker verzerrt betrachtet werden können als Komplexe, deren Liganden keinen sterischen Effekt aufweisen (mit Ausnahme von β -Picolin, s. unten). Trotzdem zeigen sich jedoch gewisse Abweichungen von dieser Erkenntnis. Bei Komplexen mit $L = \beta$ - und γ -Pic, 3,4-*Lut* und 3,5-*Lut* besteht kein Grund, aus sterischen Ursachen eine höhere Verzerrung zu erwarten als bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$, trotzdem könnte aus den $d \leftarrow d$ -Banden auf eine solche geschlossen werden; insbesondere gilt dies für $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\beta\text{-Pic})_2$. Eine mäßige Verschiebung der $d \leftarrow d$ -Bandenmaxima bei Komplexen mit $L = \gamma$ -Pic, 3,4-*Lut* und 3,5-*Lut* zu höheren Wellenzahlen als bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ könnte sehr wohl durch eine erhöhte Basizität der beteiligten Liganden L ²⁵ hervorgerufen worden sein. Die Frequenz der Streckschwingungen $\text{Cu}-\text{N}$ bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\gamma\text{-Pic})_2$ und $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,4\text{-Lut})_2$ zeigen tatsächlich an⁵, daß diese Komplexe wahrscheinlich nicht stärker verzerrt sind als $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$. Im Falle von $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\beta\text{-Pic})_2$ kann die hohe Wellenzahl des $d \leftarrow d$ -Bandenmaximums nicht durch die Basizität des β -Picolins²⁵ verursacht worden sein. Man muß daher auf der Annahme einer beträchtlichen tetragonalen Verzerrung bestehen, die wahrscheinlich mit der Anordnung der Kristallstruktur zusammenhängt.

Eine starke tetragonale Verzerrung, die beinahe an Planarität grenzt und die bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,6\text{-Lut})_2$ festgestellt wurde, ist völlig in Übereinstimmung mit der Anwesenheit der beiden Methylgruppen des 2,6-Lutidins in den sterisch unvorteilhaften Stellungen 2 und 6. Im Fall von $\text{Cu}(\text{NCS})_2(2,3\text{-Lut})_2$ wird die fünfkoodinierte Stereochemie wahrscheinlich zufolge der Kumulation beider Methylgruppen des 2,3-Lutidins auf einer Seite des Pyridinringes angenommen. Dadurch ist die bei seiner erwarteten Ausdrehung aus der Äquatorialebene¹⁰ abstoßende Wirkung in einer axialen Richtung von

dieser Ebene viel stärker als in der anderen, und infolgedessen kann eine Struktur mit der blockierten axialen unbesetzten Stellung vorteilhaft werden.

Die vorhergehenden Ausführungen über die tetragonale Verzerrung in der Komplexreihe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ werden im wesentlichen auch auf Grund der g_{\parallel} -Werte bestätigt. *Smith* zeigte²¹ theoretisch, daß bei Anwachsen der äquatorialen Entfernung Metall—Ligand der g_{\parallel} -Wert erhöht wird, so daß er also bei den Systemen CuN_4X_2 von ihrer tetragonalen Verzerrung abhängt, die direkt die Länge der äquatorialen Bindungen Cu—N beeinflusst^{2, 20, 26}. *Barbucci* u. a. bestätigten²⁷ diese Erkenntnis durch ESR-Messungen von $\text{Cu}(\text{II})$ -Komplexen mit Polyaminen in nichtwäßrigen Lösungsmitteln. Die g_{\parallel} -Werte der $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexe, bei denen eine deutlich stärkere tetragonale Verzerrung erwartet wird als bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ ($g_{\parallel} = 2,26$), liegen zwischen ca. 2,24 und 2,25, während sie bei den übrigen $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen etwas höher, ungefähr bei 2,25—2,27, liegen. Wenn auch die Genauigkeit der Bestimmung der g_{\parallel} -Werte in einigen Fällen, zufolge ihrer schlechten Auflösung, geringer ist, ihr Trend ist in Übereinstimmung mit der Wirkung der tetragonalen Verzerrung offensichtlich.

Auf Grund der steigenden Wellenzahl der *CT*-Bande (Tab. 1) zerfallen alle untersuchten Komplexe in zwei Gruppen, von denen die erste sich vor den Komplex $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ reiht, während die zweite diesem folgt. Aus dieser Tatsache kann gefolgert werden, daß in den Komplexen der ersten Gruppe der Elektronentransfer von NCS zu $\text{Cu}(\text{II})$ im Vergleich zu $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ energetisch vorteilhafter ist, weniger hingegen bei der zweiten Gruppe. Dies würde im chemischen Sinne bei den Komplexen der ersten Gruppe eine Erhöhung der Reduzierbarkeit von $\text{Cu}(\text{II})$ gegenüber $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$ bedeuten²⁸, während daraus für die zweite Gruppe eine verminderte Reduzierbarkeit folgt. Die erste Gruppe enthält Komplexe mit Liganden *L*, die eine α -Methylgruppe aufweisen; bei ihrer Darstellung wurde eine leichte Reduktion des Kupfers beobachtet. Die zweite Gruppe umfaßt dann die übrigen Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$, sowie die des Typs $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$. Es ist also ersichtlich, daß der Elektronentransfer durch die Liganden *L* mittels ihrer Bindungen zum zentralen Atom $\text{Cu}(\text{II})$ beeinflusst wird.

Alle Methyl- bzw. Dimethylpyridine sind stärkere Basen²⁵ und schwächere π -Akzeptoren²⁹ als das Pyridin, und deshalb sollte derselbe Einfluß auf den Elektronentransfer von NCS zu $\text{Cu}(\text{II})$ erwartet werden. In Wirklichkeit zeigen jedoch die Liganden mit methylsubstituierter α -Stellung, im Vergleich mit Pyridin, ein umgekehrtes Verhalten wie die übrigen Liganden. Daraus wird gefolgert, daß bei den α -substituierten Pyridinen ihr sterischer Effekt maßgebend ist^{10, 24}, der zur Schwächung der Bindung Cu—L führt⁵ und dadurch den Elektronentransfer $\text{SCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ erleichtert. Bei den Pyridinderivaten ohne sterische Hinderung hingegen scheint ihre Basizität der bestimmende Faktor zu sein, der zur Erhöhung der Elektronendichte im Gebiet von $\text{Cu}(\text{II})$ führt und so den Elektronentransfer $\text{SCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ erschwert.

Die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_3$ schließen sich durch die Lage ihrer *CT*-Bande (in der zweiten Gruppe) an die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ an, womit sich eine gute Übereinstimmung mit der Bindung des weiteren Liganden *L* ohne sterischen Effekt ergibt.

Schlußfolgerungen

Bei Komplexen des Typs $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ hängt ihre thermische Stabilität und Struktur, sowie ihre Tendenz zum Elektronentransfer $\text{SCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$, verglichen mit den gleichen Eigenschaften bei $\text{Cu}(\text{NCS})_2(\text{Py})_2$, von der Stellung der Methylgruppen an dem Pyridinring der Liganden *L* ab. Von diesem Standpunkt können die Liganden *L* in zwei Gruppen geteilt werden. Die erste Gruppe bilden die Picoline und Lutidine, bei denen sich die Methylgruppen in α -Stellung befinden; die zweite Gruppe wird von den Liganden mit nicht-substituierter α -Stellung gebildet. Die Liganden der ersten Gruppe senken die thermische Stabilität der Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$, steigern ihre tetragonale Verzerrung und erleichtern den Elektronentransfer $\text{SCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$. All diese Veränderungen sind vor allem durch den sterischen Effekt der betreffenden Liganden bedingt. Die Liganden der zweiten Gruppe zeigen wohl keinen deutlichen Einfluß auf die thermische Stabilität der Komplexe, üben jedoch eine Wirkung auf die Struktur und den Elektronentransfer $\text{SCN} \rightarrow \text{Cu}(\text{II})$ aus, den sie im Gegensatz zu der ersten Gruppe erschweren.

Experimenteller Teil

Darstellung der Komplexe

Zu 6 mmol $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, gelöst in destill. Wasser, wurde die heterocyclische Base in geeignetem Molarverhältnis* hinzugefügt und mit destill. Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Hierzu wurde NH_4NCS im Verhältnis von $[\text{Cu}(\text{II})] : [\text{NCS}^-] = 1 : 2$, als 2*M*-wäßr. Lösung, hinzugeführt. Bei den in Tab. 1 mit + bezeichneten Komplexen enthielt die ausgefällte grüne Verbindung einen Überschuß heterocyclischer Base, der durch Waschen mit einer 2 : 1-Mischung von Benzol und Äther (*V/V*) entfernt wurde. Die grünen Niederschläge wurden abfiltriert und im Vak. getrocknet. Die Verbindung $\text{Cu}(\text{NCS})_2(3,5\text{-Lut})_3$ kristallisierte aus der Waschlösung von Benzol und Äther.

Die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ mit *L* = α - und γ -Picolin 2,4-, 2,6- und 3,5-Lutidin wurden schon früher in anderer Weise dargestellt^{30, 31}, indem alkoholisches Medium verwendet wurde.

* Für die Verbindung **A 2** 1 : 16, für **A 3** 1 : 3, für **A 4** 1 : 2,5, für **B 3** und **B 4** 1 : 6,5, für alle Lutidinkomplexe der A- und der B-Reihe 1 : 8,5.

Analyse

Die Cu-Analysen wurden chelatometrisch, die C,H,N-Analysen am Analysator Carlo Erba durchgeführt.

Physikalische Messungen

Diese Messungen wurden auf die bereits an anderen Stellen^{4, 32, 33} beschriebene Weise durchgeführt.

Wir danken den Herren Prof. Dr. Dipl.-Ing. *A. Tkáč* und Dipl.-Ingenieur *L. Omelka* vom Institut für chemische Physik der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava für die Messungen der ESR-Spektren. Ferner danken wir Herrn Dr. Dipl.-Ing. *J. Vymětal* vom Forschungsinstitut für Kokschemie in Valašské Meziříčí für die Überlassung einiger Lutidine und Frau *M. Danková* für die Analyse der dargestellten Verbindungen.

Literatur

- ¹ *J. Gažo*, Plenarvortrag auf der XV. Internat. Konferenz über Koordinationsschemie, Moskau 1973. *Pure Appl. Chem.* **38**, 279 (1974).
- ² *J. Gažo, I. B. Bersuker, J. Garaj, M. Kabešová, J. Kohout, H. Langfelderová, M. Melník, M. Serátor* und *F. Valach*, *Coord. Chem. Rev.*, Veröffentlichung vorgesehen.
- ³ *M. Kabešová, J. Garaj* und *J. Gažo*, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **37**, 942 (1972).
- ⁴ *L. Macášková, M. Kabešová, J. Garaj* und *J. Gažo*, *Mh. Chem.* **104**, 1473 (1973).
- ⁵ *J. Kohout, M. Kabešová* und *J. Gažo*, in Vorbereitung.
- ⁶ *F. Holmes, G. Lees* und *A. E. Underhill*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 999; *D. W. Meek* und *S. A. Ehrhardt*, *Inorg. Chem.* **4**, 584 (1965).
- ⁷ *J. G. Gibson* und *E. D. McKenzie*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1966.
- ⁸ *M. A. Porai-Koschitz* und *G. N. Tischtschenko*, *Kristallografiya* **4**, 239 (1959).
- ⁹ *R. L. Belford, M. Calvin* und *G. Belford*, *J. Chem. Phys.* **26**, 1165 (1957).
- ¹⁰ *J. Kohout, M. Quastlerová-Hvastijová, M. Kohútová* und *J. Gažo*, *Mh. Chem.* **102**, 350 (1971).
- ¹¹ *D. E. Billing, A. E. Underhill, D. M. Adams* und *D. M. Morris*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 902.
- ¹² *W. Ludwig* und *F. Gasser*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 107 (1969).
- ¹³ *G. Ponticelli*, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 461 (1971); *A. A. G. Tomlinson* und *B. J. Hathaway*, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1685; *K. C. Patel* und *D. E. Goldberg*, *Inorg. Chem.* **11**, 750 (1972).
- ¹⁴ *E. L. Muetterties* und *R. S. Schun*, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **20**, 245 (1966).
- ¹⁵ *Gmelins* Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl. Nickel, Teil C, Liefg. 1, S. 102. Weinheim: Verlag Chemie. 1968.
- ¹⁶ *B. W. Brown* und *E. C. Lingafelter*, *Acta Cryst.* **17**, 254 (1964).
- ¹⁷ *E. König* und *H. L. Schläpfer*, *Z. Phys. Chem. [N. F.]* **26**, 371 (1960); *H. L. Schläpfer* und *E. König*, l. c. **30**, 145 (1961).
- ¹⁸ *F. Valach, J. Kohout, M. Dunaj-Jurčo, J. Garaj* und *M. Hvastijová*, in Vorbereitung.
- ¹⁹ *W. Ludwig* und *F. Gasser*, *Helv. Chim. Acta* **52**, 2380 (1969).
- ²⁰ *B. J. Hathaway* und *D. E. Billing*, *Coord. Chem. Rev.* **3**, 143 (1970).
- ²¹ *D. W. Smith*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 3108.

- ²² *J. C. Lancaster, W. R. McWhinnie und P. L. Welham*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1742.
- ²³ *M. A. Hitchman*, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 4.
- ²⁴ *D. P. Graddon, R. Schultz, E. C. Watton und D. G. Weeden*, *Nature* **198**, 1299 (1963); *M. Goldstein, E. F. Mooney, A. Anderson und H. A. Gebbie*, *Spectrochim. Acta* **21**, 105 (1965).
- ²⁵ *R. J. L. Andon, J. D. Cox und E. F. Herington*, *Trans. Faraday Soc.* **50**, 918 (1954).
- ²⁶ *A. A. G. Tomlinson, B. J. Hathaway, D. E. Billing und P. Nicholls*, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 65.
- ²⁷ *R. Barbucci, P. Paoletti und M. J. M. Campbell*, *Inorg. Chim. Acta* **10**, 69 (1974).
- ²⁸ *C. K. Jørgensen*, *Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes*, S. 146. Oxford: Pergamon Press. 1962.
- ²⁹ *J. de O. Cabral, H. C. A. King, S. M. Nelson, T. M. Shepherd und E. Koros*, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 1348.
- ³⁰ *B. K. Mohapatra und D. V. Ramana Rao*, *Indian J. Chem.* **8**, 564 (1970); *Chem. Abstr.* **73**, 468 (1970).
- ³¹ *R. H. Toeniskoetter und S. Solomon*, *Inorg. Chem.* **7**, 617 (1968).
- ³² *M. Quastlerová-Hvastijová, J. Kohout und J. Gažo*, *Z. anorg. allgem. Chem.* **396**, 341 (1973).
- ³³ *J. Kohout, M. Quastlerová-Hvastijová und J. Gažo*, *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **39**, 3417 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dipl.-Ing. Dr. J. Gažo
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Slowakische Technische
Hochschule Bratislava
Jánska 1
CS-880 37 Bratislava
ČSSR