

## Kupfer(II)-Komplexe mit monofunktionellen dreizähligen Schiffbasen mit O,N,O-Sequenzen

Von

Vasant H. Kulkarni, Belavadi K. Prabhakar und Basavaraj R. Patil

Abteilung Chemie, Karnatak University, Post Graduate Center, Gulbarga, Indien

(Eingegangen am 3. Dezember 1976)

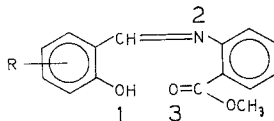
### *Copper(II) Complexes With Monofunctional Tridentate Schiff Bases Containing O,N,O-Sequences*

A few complexes of copper(II) have been prepared by reacting copper(II) acetate with salicylidene methyl anthranilates in alcohol medium. Analytical data indicate 1:2 stoichiometry. These copper(II) complexes show normal magnetic moments indicating no spin interactions. With the help of electronic and infrared spectral evidences it has been suggested that in these complexes copper(II) exhibits coordination number six.

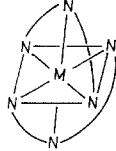
### Einleitung

Die Kupfer(II)-Komplexe mit Schiff'schen Basen mit verschiedenen Donorplätzen haben in den letzten Jahren beträchtliche Beachtung gefunden<sup>1</sup>. Unter den Schiff'schen Basen, die zur Herstellung von Kupfer(II)-Komplexen geprüft wurden, bilden die dreizähligen mit O,N,O-Sequenzen mit Cu(II) dimere Komplexe, worin eine beträchtliche Spin—Spin-Wechselwirkung herrscht, die Komplexe hervorbringt, die ein anormales magnetisches Verhalten<sup>2</sup> zeigen. Die polymeren Cu(II)-Komplexe mit abweichenden magnetischen Eigenschaften sind im Schrifttum gut belegt<sup>3</sup>. Beispiele für Cu(II)-Komplexe mit einwertigen dreizähligen Schiff'schen Basen, die O,N,O-Sequenzen aufweisen, sind im Schrifttum in beschränktem Umfang bekannt<sup>4</sup>.

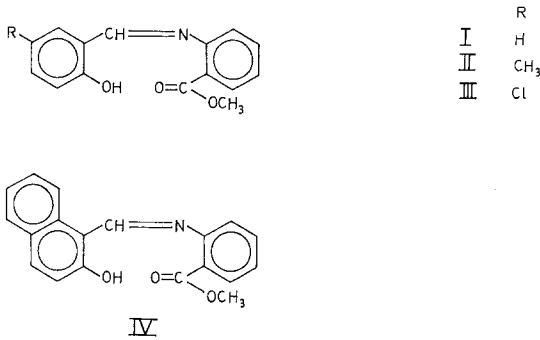
Die vorliegende Arbeit berichtet über Cu(II)-Komplexe mit Salicyliden-anthranilsäuremethylester, die zwei Koordinationszentren, nämlich 2 und 3, und ein reaktives Zentrum, nämlich 1, enthalten.



Es ist zu erwarten, daß diese Liganden, die durch alle ihre Koordinationszentren koordiniert sind, rund um das Cu(II)-Ion zu einer oktaedrischen Anordnung führen. Die Komplexe lassen sich deshalb mit jenen, die von neutralen Tridentaten mit N,N,N-Sequenzen gebildet werden<sup>5</sup>, vergleichen.



Die Liganden, die uns zur Herstellung der Cu(II)-Komplexe dienten, sind folgende:



## Experimenteller Teil

### *Materialien und Verfahren*

Die zur Herstellung der substituierten Salicylaldehyde und Komplexe verwendeten Chemikalien waren analysenrein. Die substituierten Salicylaldehyde waren nach dem Verfahren von *Duff*<sup>6</sup> hergestellt worden.

### *Herstellung der Liganden*

Das zur Herstellung der Liganden eingesetzte Methylantranilat war ein Reagens vom BDH und wurde vor dem Gebrauch destilliert. Salicylaldehyd und Anthranilsäuremethylester wurden im Molverhältnis 1:1 unter Rückfluß erhitzt. Das bei der Reaktion gebildete Wasser wurde entfernt und das Reaktionsgemisch mit ein paar Tropfen konz. HCl zwecks Fällung der Base schwach angesäuert. Die so erhaltene *Schiffsche* Base wurde aus Alkohol umkristallisiert.

### *Herstellung der Komplexe*

Das zur Herstellung der Komplexe verwendete Cu(II)-acetat-Monohydrat war Analar Reagens.

Cu(II)-acetat, Salicylaldehyd und Methylantranilat wurden in molaren Anteilen von 1:2:2 in Äthanol 5—6 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Der

sich abscheidende braune Cu(II)-Komplex wurde filtriert, mit Alkohol gewaschen und im Vak. über geschmolzenem CaCl<sub>2</sub> getrocknet.

### Elementaranalyse

Cu in den Komplexen wurde gravimetrisch als Salicylaldoximat, N nach Kjeldahl bestimmt (Tab. 1).

Tabelle 1. *Elementaranalysen und magnetische Daten von Kupfer(II)-Komplexen mit Salicylidenanthranilsäuremethylester*

Lig. Nr.	Verb. Nr.	Formel	% Cu	% N	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M^{\text{corr}} \cdot 10^6$	Mess., $\mu_B$
I	V	(C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	11,60 (11,73)	4,92 (5,17)	2,42	1593,76	1,95
II	VI	(C <sub>16</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	11,00 (11,15)	4,80 (4,92)	3,79	2158,00	2,28
III	VII	(C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> ClNO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	10,34 (10,40)	4,24 (4,59)	2,47	1901,00	2,04
IV	VIII	(C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Cu	9,88 (9,84)	4,20 (4,34)	1,72	1515,70	1,91

Bemerkung: Die in Klammern angegebenen Werte sind berechnet;  $\chi_g$  und  $\chi_M$  sind in g angegeben und korr. molare Suszeptibilitäten.

### Physikalische Messungen

Die magnetischen Messungen der Komplexe erfolgten bei Raumtemp. auf einer Guoy-Waage mit einem auf Diamagnetismus geeichten Glasrohr.

Die elektronischen Spektren der Komplexe in Nujolmull wurden mit einem UV-Spektrophotometer von Carl Zeiss, Modell DMR-21, im Bereich 350—1500 nm aufgezeichnet.

Die Infrarot-Spektren der Komplexe und Liganden wurden in Nujolmull auf einem Spektrophotometer von Perkin-Elmer-257 im Bereich von 4000—650 cm<sup>-1</sup> registriert. Der ferne Infrarot-Bereich (600—200 cm<sup>-1</sup>) wurde mit einem Spektrophotometer Beckman IR-12 gemessen.

Die EPR-Spektren der Komplexe wurden bei Raumtemp. und bei 77 K auf einem E-4 X-Band-EPR-Spektrometer von Varian aufgezeichnet.

### Ergebnisse und ihre Besprechung

Die Komplexe V—VIII sind in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln unlöslich, aber in beschränktem Ausmaß in DMF und DMSO löslich. Wegen der Unlöslichkeit konnten die Molekulargewichte nicht bestimmt werden.

### Magnetische Eigenschaften

Cu(II) ist ein d<sup>9</sup>-Ion und sollte daher in den Komplexen temperatur-unabhängige magnetische Momente im Bereich von 1,75—2,2  $\mu_B$  zeigen, nur dem Spin-Wert entsprechend, wenn angenommen wird, daß die Kom-

plexe monomolekular sind und keine größere Wechselwirkung zwischen zwei Cu(II)-Ionen auftritt<sup>7</sup>. Infolge der Verformung läßt sich zwischen der Geometrie der Komplexe und den magnetischen Momenten keine Korrelation aufstellen. Besteht zwischen zwei Cu(II)-Hälften eine beträchtliche Spin-Wechselwirkung, so zeigen die Komplexe unternormale magnetische Momente. Die Dimerisation der Komplexe, gefolgt von einer starken Kopplung der Cu(II)-Ionen, zeigt sich in Diamagnetismus<sup>8-10</sup>.

Die bei Raumtemp. für unsere Komplexe bestimmten magnetischen Momente fallen in den Bereich von 1,90—2,28  $\mu_B$  und weisen darauf hin, daß die Komplexe wahrscheinlich Monomere sind und keine Spin-Wechselwirkungen zeigen.

#### *Elektronische Spektren*

Cu(II) ist ein gutes Beispiel für den *Jahn—Teller*-Effekt und daher tritt bei den Cu(II)-Komplexen eine beträchtliche Verformung ein. Diesem System ist nur eine gewöhnlich breite Bande für das Kristallfeld zuzuordnen. Das Gebiet für den Übergang  $2 E_g \rightarrow 2 T_{2g}$  ist für die oktaedrischen Komplexe<sup>11</sup> 700—1000 nm. Sie zeigt eine *Jahn—Teller*-Verschiebung nach Blau; diese führt zu einer quadratischen ebenen Struktur<sup>12</sup>. Die im Bereich von 650—710 nm für diese Komplexe beobachtete Bande läßt sich daher dem Übergang  $2 E_g \rightarrow 2 T_{2g}$  zuordnen. Dies ist mit dem vereinbar, was von *Halbert*<sup>13</sup> über oktaedrische Cu(II)-Komplexe berichtet wird. Es ist aber schwierig, zwischen pentakoordinierten und hexakoordinierten Komplexen zu unterscheiden, da der Energieunterschied zwischen den beiden gering ist<sup>1c</sup>. Die Bande in der Gegend von 380—400 nm ist ziemlich umstritten. Bei einer Anzahl von Komplexen wurde erwogen, sie der Kupfer—Kupfer-Verknüpfung zuzuordnen. Bei unseren Komplexen haben wir sie nach dem Vergleich der Ligandenspektren mit den Spektren der Komplexe und in Anbetracht der magnetischen Momente, die mit dem Nur-Spin-Wert des Cu(II)-Ions in guter Übereinstimmung stehen, als Ligand—Metall-Charge-Transfer-Bande charakterisiert.

#### *Infrarot-Spektren*

Die wichtigen infraroten Frequenzen mit ihren Zuordnungen sind in Tab. 2 verzeichnet.

Die schwache breite Bande in der Gegend von 2632—2594  $\text{cm}^{-1}$ , die für die Liganden I bis IV beobachtet wurde, wurde mit Rücksicht auf die vorhergehenden Zuordnungen<sup>16-18</sup> der Stretchschwingung der in einer intramolekularen Wasserstoffbindung vorliegenden OH-Gruppe zugeordnet. Die starke Bande im Bereich von 1724—1715  $\text{cm}^{-1}$  wurde in Analogie mit den Zuordnungen im Falle von Carbonsäuren und Carboxylat-Ionen<sup>19</sup> der C=O-Stretchschwingung der COO-Gruppe zugeschrieben. Eine andere Bande mit hoher Intensität, die im Bereich 1639—1613  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt wurde, wurde als C=N-Stretchschwingung betrachtet. Die starke Bande in der Gegend von 1290—1280  $\text{cm}^{-1}$  ist mit Rücksicht auf frühere Zuweisungen<sup>20</sup> der phenolischen C—O-Stretchschwingung zuzuordnen. Die Bande mit mittlerer bis starker Intensität in den Bereichen 1260—1250 und 1050—1040  $\text{cm}^{-1}$  werden entsprechend der O—C—O- bzw. der O—C-Stretchschwingung zugeordnet.

In den Komplexen sind bei diesen charakteristischen Frequenzen meßbare Veränderungen zu beobachten, welche die Komplexbildung mit dem Cu(II)-Ion kennzeichnen.

1. Die dem intramolekular an H gebundenen OH entsprechende Bande verschwindet und die dem phenolischen C—O entsprechende verschiebt sich nach einer höheren Frequenz; sie wird im Bereich 1325—1300  $\text{cm}^{-1}$  als Bande mit hoher Intensität festgestellt. Dies bedeutet, daß die phenolische OH-Gruppe an der Reaktion zur Komplexbildung teilgenommen hat.

2. Die dem C=O und C=N entsprechenden Banden werden nach einer niedrigeren Frequenz (Tab. 2) verschoben, was andeutet, daß beide Gruppen mit dem Sauerstoff- bzw. Stickstoffatom dem Kupfer koordiniert

Tabelle 2. Wichtige Infrarot-Frequenzen (in  $\text{cm}^{-1}$ ) der Liganden und ihrer Kupfer(II)-Komplexe mit Salicylidenanthranilsäuremethylester

Zuordnung	I	V	II	VI	III	VII	IV	VIII
I-Brücken-OH, stretch	2632 brw	—	2600 brw	—	2597 brw	—	2594 brw	—
C=O, stretch	1724 s	1680 s	1724 s	1680 s	1715 s	1680 s	1715 s	1695 s
C=N, stretch	1639 s	1600 s	1626 s	1600 s	1613 s	1600 s	1613 s	1600 s
Aromat. C=C, stretch	1587 s	1580 sh	1575 s	1580 s	1587 m	1500 s	1587 m	1580 s
	1515 sh	1570 sh	—	1520 s	1562 sh	—	1538 sh	1525 s
	—	1525 s	—	—	1493 m	—	1493 m	1500 m
Phenol. C—O, stretch	1280 s	1325 s	1290 s	1310 s	1282 s	1310 s	1284 s	1300 m
C—O, stretch	1250 s	1250 m	1260 s	1250 s	1250 s	1250 s	1250 s	1250 s
C—C (Methyl)	1042 m	1030 m	1050 s	1050 w	1050 s	1050 w	1042 m	1050 m
	—	1020 m	—	—	—	—	—	—
$\nu$ (Cu—N), stretch	—	520 s	—	540 m	—	530 m	—	530 m
	—	508 sh	—	515 sh	—	—	—	505 sh
$\nu$ (Cu—O), stretch	—	485 m	—	455 m	—	455 m	—	460 s
	—	430 w	—	—	—	—	—	—

w = Schwach, m = mittel, s = stark, br = breit, sh = Schulter.

sind. Dies hat die Bindungsordnung der C=O- bzw. C=N-Bindungen erniedrigt.

3. Die O—C—O-Streckbindung der Liganden bleibt in den Komplexen nahezu konstant, während der O—C-Stretch entsprechend der Komplexbildung eine geringe Verschiebung und Veränderung der Intensität zeigt.

Auf Grund bekannter Daten<sup>21</sup> wird die in der Gegend von 540—520  $\text{cm}^{-1}$  befindliche Bande mit einer Schulter um 515—504  $\text{cm}^{-1}$  dem Cu—N-Stretch zugeschrieben. Eine Bande mit mittlerer bis hoher Intensität, die im Bereich von 460—455  $\text{cm}^{-1}$  erscheint, wird mit Rücksicht auf die früheren Zuordnungen<sup>22</sup> als  $\nu$ (Cu—O) gedeutet. Diese Befunde zeigen, daß die Liganden I—IV dem Cu(II)-Ion durch alle Koordinationsstellen koordiniert sind, d. h., daß diese Liganden ein einwertiges dreizähliges Verhalten zeigen.

Die analytischen Angaben weisen auf eine 1:2-Stöchiometrie hin. Daher zeigt das Cu(II) in diesen Komplexen die Koordinationszahl sechs.

Die in diesen Komplexen vorliegende oktaedrische Struktur ist, da im Falle des Cu(II)-Ions der Jahn—Teller-Effekt wirksam wird, verzerrt.

*ESR-Spektren*

Die ESR-Spektren zeigen für zwei Komplexe, nämlich V und VIII, bei 77 K vier Linien. Bei Cu(II)-Chelaten ( $\text{Cu}^{63, 65}$ ,  $I = 3/2$ ) sind, falls das Kupfer eine oktaedrische Symmetrie mit tetragonaler Verzerrung zeigt<sup>23</sup>, Vierlinien-Spektren zu erwarten. Unsere Befunde zeigen, daß in unseren Komplexen keine dimeren Moleküle vorliegen. Die Umkehrung des  $g$ -Faktors ( $g^{\parallel}$  und  $g^{\perp}$ ) für diese Cu(II)-Komplexe macht wahrscheinlich, daß ein ungepaarter Spin dem  $dz^2$ -Orbital überlagert ist, da die Verzerrung entlang der  $z$ -Achse wirksam wird. Die ESR-Daten für die Cu(II)-Komplexe lauten:

Komplex	$g^{\perp}$	$g^{\parallel}$
V	2,034	2,405
VIII	2,240	2,040

Die ESR-Spektren für die Komplexe V und VIII wurden auf einem Varian-Spektrometer bei 77 K mit geeichtem Arbeitsfeld gemessen, das mittels eines DPPH-freien Radikals, bei dem  $g = 2,0036$  war, nachgeprüft worden war. Für die gepulverten Feststoffe wurden Proberöhren aus Quarz verwendet.

## Danksagung

Die Autoren möchten Herrn Dr. *S. P. Hiremath*, dem Leiter der Abteilung Chemie im P. G. Center Gulbarga für die Möglichkeit und Ermutigung, diese Untersuchungen durchzuführen, ihren Dank aussprechen. Der eine der Autoren (*B. K. P.*) ist der University Grants Commission or U. G. C. für ihre finanzielle Unterstützung sowie dem Wissenschaftler Herrn Dr. *M. M. Dhar*, C. D. R. I. Lucknow, für die Infrarot-Spektren dankbar.

## Literatur

- <sup>1</sup> a) *L. Sacconi*, Coord. Chem. Rev. **1**, 126, 192 (1966); b) *R. H. Holm*, *G. W. Everette, jr.*, und *A. Chakravorthy*, Progr. Inorg. Chem. **7**, 83 (1966); c) *S. Yamada*, *E. Ohno*, *Y. Kuge*, *A. Takeuchi*, *K. Yamanouchi* und *K. Tvasaki*, Coord. Chem. Rev. **3**, 247 (1968); d) *B. O. West*, New Pathways in Inorganic Chemistry, S. 303. Cambridge: University Press. 1968; e) *M. Calligaris*, *G. Nardin* und *L. Randaccio*, Coord. Chem. Rev. **7**, 385 (1972).
- <sup>2</sup> a) *A. V. Ablov* und *N. V. Gerbelev*, Russ. J. Inorg. Chem. **9**, 46 (1964); **10**, 33, 624 (1965); b) *A. V. Ablov*, *N. V. Gerbelev* und *B. T. Oloi*, Russ. J. Inorg. Chem. **15**, 1405, 1622 (1970); **16**, 99, 379 (1971); c) *A. V. Ablov*, *N. V. Gerbelev* und *M. V. Shopron*, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 386, 932 (1971); **15**, 963 (1970); d) *A. V. Ablov*, *N. I. Belichuk* und *L. N. Nazhelskaya*, Russ. J. Inorg. Chem. **17**, 226 (1972); e) *A. V. Ablov* und *N. V. Gerbelev*, Russ. J. Inorg. Chem. **9**, 1260 (1964); f) *C. C. Lee*, *A. Syamal* und *L. J. Theriot*, Inorg. Chem. **10**, 1669 (1971); g) *W. E. Hatfield* und

- L. F. Bunger*, Inorg. Chem. **5**, 1161 (1966); h) *H. Preut, F. Huber, H. J. Haupt, R. Cetalu* und *R. Barbieri*, Z. Anorg. Chem. **410**, 88 (1974); i) *J. G. Mohanty, S. Baral, R. P. Singh* und *A. Chakravorthy*, Inorg. Nucl. Chem. Letts. **10**, 665 (1974).
- <sup>3</sup> *A. D. Toy, M. D. Hobday, P. D. W. Boyel* und *J. D. Smith* und *J. R. Pilbrow*, J. Chem. Soc. [Dalton] **1973**, 1259.
- <sup>4</sup> *R. C. Paul, S. K. Vasista, S. K. Mehra* und *D. Singh*, Mat. Chem. **106**, 1375 (1975) und dort zitierte Literatur.
- <sup>5</sup> a) *G. T. Morgan* und *F. H. Brustall*, J. Chem. Soc. **1937**, 1649; **1938**, 1672; b) *F. Lions* und *K. V. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2733 (1957); **75**, 3834 (1953); c) *M. R. Litzow, L. F. Power* und *A. M. Tait*, Austral. J. Chem. **24**, 899 (1971); d) *F. Lions* und *K. V. Martin*, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2733 (1957); e) *W. J. Stratton* und *D. H. Busch*, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4834 (1960); **80**, 3191 (1958).
- <sup>6</sup> *J. C. Duff*, J. Chem. Soc. **1941**, 547.
- <sup>7</sup> *F. A. Cotton* und *G. Wilkinson*, Advanced Inorganic Chemistry. Wiley Eastern Pvt. 1969.
- <sup>8</sup> *B. N. Figgis*, Introduction to Ligand Fields. London: Interscience. 1969.
- <sup>9</sup> *P. W. Anderson*, Phys. Rev. **79**, 350 (1950).
- <sup>10</sup> *A. P. Ginsberg*, Inorg. Chim. Acta. Reviews **5**, 45 (1971).
- <sup>11</sup> *T. M. Dunn*, Some Aspects of Crystal Field Theory (*T. M. Dunn, D. S. McClure* und *R. G. Pearson*, Hrsg.), S. 38. New York: Harper and Row. Tokyo: John Weatherhill. 1965.
- <sup>12</sup> *L. Sacconi* und *M. Ciampolini*, J. Chem. Soc. **1964**, 276.
- <sup>13</sup> *E. J. Halbert*, Austral. J. Chem. **28**, 313 (1975).
- <sup>14</sup> *J. Lewis, Y. C. Lin, R. K. Royston* und *R. C. Thompson*, J. Chem. Soc. **1965**, 6464.
- <sup>15</sup> *I. G. Ross, M. L. Tonnet* und *S. Yamada*, Trans. Faraday Soc. **60**, 840 (1964).
- <sup>16</sup> *P. Teyssie* und *J. J. Charette*, Spectrochim. Acta **19**, 1407 (1963).
- <sup>17</sup> *H. H. Freedman*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2900 (1961).
- <sup>18</sup> *A. W. Baker* und *A. T. Shulgin*, J. Amer. Chem. Soc. **81**, 1523 (1959); **80**, 5358 (1958).
- <sup>19</sup> a) *K. C. Melhotra* und *S. M. Shehagal*, Indian J. Chem. **13**, 153 (1975); 599 (1975); b) *J. Michel* und *R. A. Walton*, J. Inorg. Nucl. Chem. **37**, 71 (1975).
- <sup>20</sup> *A. E. Kovacic*, Spectrochim. Acta **23 A**, 183 (1967).
- <sup>21</sup> a) *C. P. Prabhakaran* und *C. C. Patel*, J. Inorg. Nucl. Chem. **31**, 3316 (1969); b) *B. C. Sharma* und *C. C. Patel*, Indian J. Chem. **8**, 747 (1970); c) *N. S. Biradar* und *V. H. Kulkarni*, J. Inorg. Nucl. Chem. **33**, 3847 (1971); d) *N. S. Biradar, V. H. Kulkarni* und *N. N. Sirmokadam*, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 3657 (1972); e) *N. S. Biradar, V. B. Mahale* und *V. H. Kulkarni*, Inorg. Chim. Acta **7**, 267 (1973).
- <sup>22</sup> a) *K. Nakamoto* und *A. E. Martell*, J. Chem. Phys. **32**, 583 (1960); b) *K. Nakamoto, P. J. McCarthy, A. Ruby* und *A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1066 (1961); c) *K. Nakamoto, P. J. McCarthy* und *A. E. Martell*, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1272 (1961); d) *G. T. Behnke* und *K. Nakamoto*, Inorg. Chem. **6**, 433 (1967); e) *R. C. Fay* und *T. J. Pinnavia*, Inorg. Chem. **7**, 508 (1968); f) *R. W. Jones* und *R. C. Fay*, Inorg. Chem. **12**, 2599 (1973); g) *N. S. Biradar* und *V. H. Kulkarni*, Z. Anorg. Allg. Chem.

**387**, 275 (1972); h) *N. S. Biradar* und *A. L. Locker*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **36**, 1915 (1974).

<sup>23</sup> *D. K. Jonson*, *H. J. Stoklosa* und *J. R. Wasson*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **37**, 1397 (1975).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Dr. B. R. Patil*  
*Department of Chemistry*  
*Karnatak University*  
*Post Graduate Center*  
*IND-585 105 Gulbarga*  
*India*