

Einfluß der Alkylgruppen auf die Struktureigenschaften der Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe mit Alkylpyridinen

Cyanato—Kupfer(II)-Komplexe mit organischen Liganden, 19. Mitt.¹

Mária Hvastijová, Jiří Kohout und Ján Gažo*

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Fakultät für chemische Technologie, Slowakische Technische Hochschule, 880 37 Bratislava, ČSSR

(Eingegangen 14. Dezember 1980. Angenommen 20. Januar 1981)

The Influence of Alkyl Groups on the Structure Properties of Cyanato—Copper(II) Complexes with Alkylpyridines

New cyanato-copper(II) complexes of the type $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ ($L=2,3-$, $2,5-$, $3,4-$ or $3,5$ -lutidine, $3-$ or 4 -ethylpyridine) and $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ ($L=2,3-$ or $2,5$ -lutidine, 2 -ethylpyridine) were prepared. Solid state electronic, ESR and IR spectral results show, that $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ complexes have tetragonal structures varying from pseudooctahedral to practically planar forms, also involving a square-pyramidal arrangement. The β -form of $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-picoline})_2$ was isolated and found to be a distortion isomer of the known α -form. According to physical results, $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ complexes exhibit highly distorted five-coordinate structures. Further knowledge about the influence of type, number and position of L ligand alkyl groups on the structure-bonding properties of cyanato—copper(II) complexes was obtained.

(Keywords: Alkylpyridines; Cyanatocopper(II) complexes; ESR spectra; Solid state electronic spectra; Torsional isomers)

Einleitung

In jüngster Zeit wurde dem Studium von Cyanato—Kupfer(II)-Komplexen mit Pyridin und mehreren Methylderivaten Aufmerksamkeit gewidmet², insbesondere unter Anwendung von Methoden indirekter Strukturforchung. Es wurde festgestellt, daß eine beträchtliche Abhängigkeit der Zusammensetzung und der Struktur dieser Komplexverbindungen von den Eigenschaften der integrierten Methylpyridine besteht, besonders von ihren sterischen Effekten^{3,4}. Bei den $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexen wurde außerdem eine gegenseitige Beeinflus-

sung der äquatorialen Cu—N-Bindungen beobachtet⁵. Zur Vervollständigung dieser Erkenntnisse wurden zur Darstellung der Cyanatokomplexe 2-Picolin, 2,3-, 2,5-, 3,4- und 3,5-Lutidin sowie 2-, 3- und 4-Ethylpyridin* als Liganden *L* herangezogen. Die erhaltenen Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ wurden mittels spektroskopischer Methoden und durch Messungen der magnetischen Momente bei Zimmertemperatur untersucht.

Ergebnisse

Festkörper-Elektronenspektren und magnetische Momente

Nach den Ligandenfeldspektren (Tab. 1) können die $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ -Komplexe in drei Gruppen geteilt werden² (Abb. 1). In die erste dieser Gruppen gehören die Komplexe mit *L* = 3,4- und 3,5-lut, die $d \leftarrow d$ -Banden mit knapp über $1,70 \mu\text{m}^{-1}$ liegendem Maximum aufweisen, auf dessen niederwellenzahliger Seite um $1,3 \mu\text{m}^{-1}$ eine weitere Absorption angedeutet wird, und eine breite Schulter zwischen $\approx 0,6$ und $\approx 1,1 \mu\text{m}^{-1}$ zeigen. Die zweite Gruppe bilden die Komplexe mit *L* = 2-pic (die β -Form), 2,3-lut, 3- und 4-etry, deren $d \leftarrow d$ -Banden ihr Maximum bei $1,65$ — $1,72 \mu\text{m}^{-1}$ haben; außerdem zeigen sie eine mehr oder weniger gut ausgeprägte Schulter bei beträchtlich höheren Wellenzahlen, nämlich bei $\approx 1,3$ bis $\approx 1,44 \mu\text{m}^{-1}$. Die dritte Gruppe stellt die Verbindung $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-lut})_2$ dar, deren $d \leftarrow d$ -Bande zwei Maxima vergleichbarer Intensität aufweist, welche stark zu höheren Wellenzahlen hin verschoben sind (um ca. $0,3 \mu\text{m}^{-1}$).

Die Komplexe der ersten Gruppe zeigen Elektronen- $d \leftarrow d$ -Spektren, die denen der Komplexe des gleichen Typs mit 3- oder 4-Halogenpyridinen als Liganden *L* sehr ähnlich sind⁶. Es erscheint daher berechtigt, für sie eine ähnliche pseudooktaedrische Struktur mit verhältnismäßig schwacher axialer Verzerrung anzunehmen. Diese Struktur wird aller Wahrscheinlichkeit nach von *trans*-planaren Gebilden $\text{CuN}_2(2\text{NCO})\text{N}_2(2\text{L})$ geformt, zwischen denen sich längere axiale Bindungen bilden, ersichtlich aus der Benützung der Sauerstoffatome der NCO-Gruppen (siehe Abb. 11 in Ref. ²). Durch Röntgenstrukturuntersuchungen wurde eine Struktur, prinzipiell derselben Art, für $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{py})_2$ ermittelt¹; unseren zwei Komplexen muß allerdings eine merklich stärkere axiale Cu—OCN-Wechselwirkung zugestanden werden.

Den Komplexen der zweiten Gruppe kann auf Grund ihrer $d \leftarrow d$ -Spektren eine ausgesprochen tetragonale Geometrie um das Cu(II)-

* Picolin = *pic*, Lutidin = *lut*, Ethylpyridin = *etry*.

Tabelle 1. Effektive magnetische Momente und Daten der Elektronen- und ESR-Spektren für $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ - und $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ -Komplexe

Komplex	Farbe	$\mu_{\text{eff}}^{\text{a}}$ (B. M.)	$\tilde{\nu}_{\text{max}}$ (μm^{-1}) ^b	g_{\parallel}	g_{\perp}	G
$\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}_2$ für $L =$						
A1	2- <i>pic</i> ^c	marineblau	1,87	($\approx 1,31$) 1,66	2,26	2,049 5,31
A2	2,3- <i>lut</i>	blau	1,88	($\approx 1,29$) 1,65	2,260	2,049 5,31
A3	2,5- <i>lut</i>	violett	1,86	1,78 1,95	2,25	2,046 5,44
A4	3,4- <i>lut</i>	lichtblau	1,87	($\approx 0,82$) 1,73	2,235	2,040 5,88
A5	3,5- <i>lut</i>	helles violettblau	1,88	($\approx 0,84$) 1,71	2,231	2,038 6,08
A6	3- <i>etpy</i>	violettblau	1,93	($\approx 1,42$) 1,72	2,283	2,057 4,97
A7	4- <i>etpy</i>	violettblau	1,91	($\approx 1,44$) 1,66	2,282	2,057 4,95
$\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ für $L =$						
B1	2,3- <i>lut</i>	grasgrün	2,03	1,30 ($\approx 2,32$)		2,12 ^d
B2	2,5- <i>lut</i>	grasgrün	2,00	1,28 ($\approx 2,34$)		e
B3	2- <i>etpy</i>	grün	2,08	1,32 ($\approx 2,33$)		e

^a Temperatur 20°C, berechnet nach der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{(\chi_{\text{M}}^{\text{kor}} - N_{\text{A}}\alpha)T}$, wobei $N_{\text{A}} = 60 \cdot 10^{-6} \text{ cgsmol}^{-1}$; für $\text{Cu}(\text{NCO})_2\text{L}$ -Komplexe wurde die Größe $N_{\text{A}}\alpha$ vernachlässigt.

^b Die Daten in Klammern bedeuten die Schultern.

^c Die β -Form; für die α -Form gilt: $\tilde{\nu}_{\text{max}} = (1,48), 1,77^3$; $g_{-} = 2,251$, $g_{\perp} = 2,048$, $G = 5,23^4$.

^d Der durchschnittliche g -Wert aus dem isotropen ESR-Spektrum.

^e Siehe im Text.

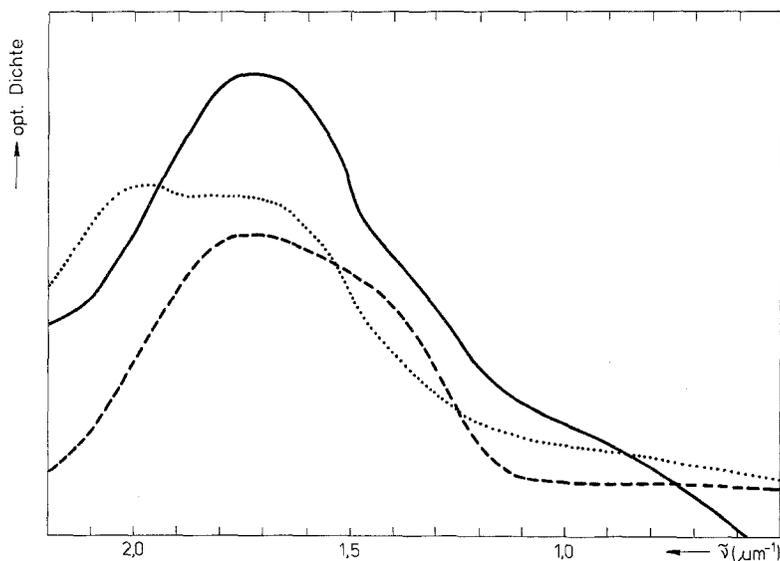


Abb. 1. Ligandenfeldspektren von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3,4\text{-lut})_2$ (—), $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-etpy})_2$ (-----) und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-lut})_2$ (.....).

Atom zugesprochen werden, analog wie bei $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{py})_2$ ¹ (vier äquatoriale Cu—N-Bindungen von 1,95 evtl. 2,05 Å und zwei axiale Cu—O-Bindungen von 2,61 Å), dessen $d \leftarrow d$ -Bande eine ähnliche Form und Lage aufweist^{2, 7}. Für $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,3\text{-lut})_2$ würde für den Fall einer axialen Cu—NCO-Ligation (vgl. IR-Sektion) das Maximum der $d \leftarrow d$ -Bande bei niedrigeren Wellenzahlen erwartet werden⁸. Deshalb ist für diesen Komplex eine Fünf-Koordination wahrscheinlicher⁹, die geometrisch einer quadratischen Pyramide nahekammt, in welcher, verglichen mit der quadratisch-bipyramidalen N_6 -Umgebung, die axiale Verzerrung deutlich höher ist; eine solche Struktur wird auch von den Angaben der Cu—N-(Ligand-)Valenzschwingungen unterstützt⁵. Die β -Form von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-pic})_2$ weist gegenüber der α -Form³ eine Verschiebung der $d \leftarrow d$ -Bande um mehr als $0,1 \mu\text{m}^{-1}$ nach Rot hin. Diese Tatsache und die kristallographische Verwandtschaft beider Formen deuten an, daß es sich hier um Verzerrungsisomere¹⁰ handelt, die sich durch den Grad der axialen Cu—OCN-Wechselwirkung unterscheiden, die in der β -Form stärker in Erscheinung tritt.

Der Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-lut})_2$ hat mit Rücksicht auf die hochwellenzahligen $d \leftarrow d$ -Banden eine effektive planare Struktur, die sich aus $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-lut})_2$ -Molekeln zusammensetzt, zwischen denen keine bemerkbare Bindungswechselwirkung in axialer Richtung besteht.

Alle $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexe weisen einfache $d \leftarrow d$ -Banden auf, deren Maxima sich knapp bei $1,3 \mu\text{m}^{-1}$ befinden. Ganz ähnliche Banden wurden bei einer Reihe anderer $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexe beobachtet², deren Prototyp der Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-lut})$ ist. Für diesen wurde mittels Röntgenstrukturanalyse eine stark verzerrte quadratisch-pyramidale Stereochemie nachgewiesen¹¹, die ohne Zweifel auch den hier behandelten Komplexen eigen ist.

Die magnetischen Momente (Tab. 1) der $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexe bewegen sich bei Zimmertemperatur im schmalen Bereich von 1,86—1,93 B. M. Diese Werte deuten¹² auf einen nichtentarteten Grundzustand des Cu(II)-Atoms, ohne eine, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, bemerkbare magnetische Wechselwirkung zwischen den ungepaarten Spins. Demgegenüber zeigen die $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexe bei Zimmertemperatur hohe magnetische Momente (um 2,05 B. M.), die eine ferromagnetische Wechselwirkung zwischen den Cu(II)-Atomen mittels der Stickstoffatome der brückenartigen NCO-Gruppen anzeigen¹³.

ESR-Spektren

Die ESR-Spektren (Tab. 1) aller $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexe sind vom normalen axialen Typ (Abb. 2), ohne daß die Hyperfeinaufspaltung erkennbar wäre. Die bestimmten g -Faktoren bewegen sich im Bereich

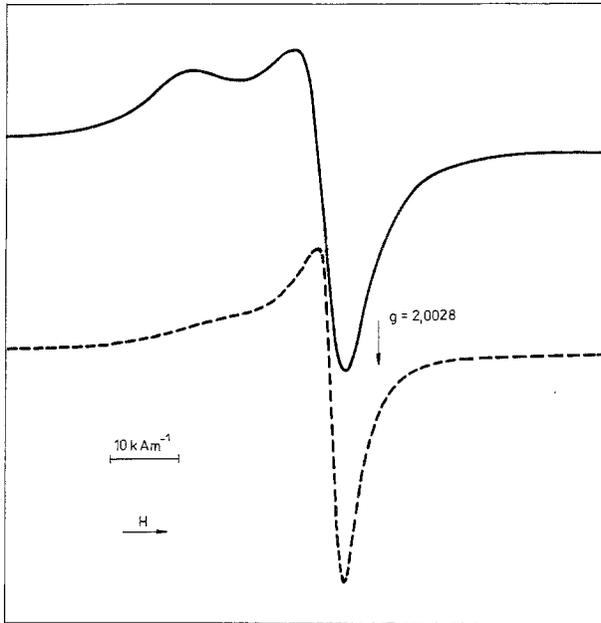


Abb. 2. ESR-Spektren von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3,4\text{-lut})_2$ (—) und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-lut})_2$ (---)

von ca. 2,23—2,28 für g_{\parallel} und von ca. 2,04—2,06 für g_{\perp} . Diese Werte zeigen gute Übereinstimmung mit denen, die für Komplexe des gleichen Typs mit $L=2$ -, 3- bzw. 4-*pic*, 2,4- und 2,6-*lut* ermittelt wurden⁴ und bestätigen die verlängerte tetragonale Konfiguration mit $d_{x^2-y^2}$ -Grundzustand, die auf Grund der $d \leftarrow d$ -Spektren in Betracht gezogen wurde. Die Werte des g -Faktors, definiert^{12,14} als das Verhältnis von $(g_{\parallel}-2)/(g_{\perp}-2)$, sind ziemlich hoch: 4,95 und höher (bis 6,08). Ähnliche Werte wurden auch für $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexe mit anderen Methylderivaten des Pyridins⁴ sowie für $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexe mit Picolinen und Lutidinen¹⁵ bestimmt. Eine mögliche Ursache kann in einer gewissen Anisotropie des g_{\perp} -Faktors¹⁶ liegen, bedingt durch die niedrigere Symmetrie der $\text{Cu}(\text{II})$ -Atom-Umgebung [vgl. die äquatorialen $\text{Cu}-\text{N}$ -Bindungslänge in $\text{Cu}(\text{NCO})_2(\text{py})_2$], die jedoch im X-Banden-Pulverspektrum nicht unterschieden wurde. Die β -Form von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-pic})_2$ weist einen um 0,01 höheren g_{\parallel} -Wert auf als die α -Form⁴, welcher Umstand mit der schwächeren axialen Verzerrung, die für die β -Form angenommen wird, im Einklang steht¹⁷. Nichtsdestoweniger erscheint es schwierig, einen Zusammenhang zwischen den g -Werten und dem Grad der axialen Verzerrung, geschätzt aus den

Wellenzahlen der $d \leftarrow d$ -Bandenmaxima, zu finden, wie dies bei den erwähnten $\text{Cu}(\text{NCS})_2L_2$ -Komplexen¹⁵ wenigstens in groben Zügen gelang.

Das ESR-Spektrum von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,3\text{-lut})$ zeigt eine einfache breite Linie, die wurde auch bei $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-lut})$ beobachtet und wurde erklärt durch eine Austauschwechselwirkung zwischen den $\text{Cu}(\text{II})$ -Atomen¹³. Die ESR-Spektren übriger $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexe weisen gleichfalls breite Linien aus, die aber komplizierter aussehen, da sie einige Buckel und Verzerrungen zeigen.

Tabelle 2. Frequenzen (cm^{-1}) der Grundsicherungen der NCO-Gruppe in $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ - und $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexe^a

Komplex	$\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$			$\nu_{\text{s}}(\text{NCO})$		$\delta(\text{NCO})$	
A 1 ^b	2210 s, b ^c			1339 m	612 m		
A 2	2227 vs	2202 vs	2167 sh	1335 m	668 sh	647 mw	615 ms
A 3	2228 vs	2170 sh	2119 sh	1341 mw	618 m	604 m	
A 4	2210 vs	2187 sh	2141 sh	1337 m ^d	632 m	617 s ^d	
A 5	2210 vs	2140 sh		1340 w ^d	636 mw	619 m	
A 6	2218 s, b ^c			1320 s ^d	620 s	608 vs	
A 7	2228 sh	2220 vs		1328 ms ^d	613 sh	609 s	
B 1	2203 vs	2167 vs	2119 sh	1316 vw ^d	692 m	666 mw	618 s
B 2	2204 vs	2165 vs	2117 sh	1314 vw	689 mw	669 mw ^d	618 s
B 3	2203 vs ^c	2163 s	2120 sh	1313 vw	694 m	657 m ^e	650 m ^e 615 s

^a s = stark, m = mittel, w = schwach, b = breit, v = sehr, sh = Schulter.

^b Für die α -Form gilt: $\nu_{\text{as}}(\text{NCO}) = 2230 \text{ vs}$; $\nu_{\text{s}}(\text{NCO}) = 1346 \text{ mw}$; $\delta(\text{NCO}) = 617 \text{ sh}$, 611 s ¹⁹.

^c Die Bande zeigt eine schlecht aufgelöste Spaltung.

^d Kann nicht sicher von der Bande des Liganden L unterschieden werden.

^e Eine dieser Banden gehört zum Liganden L .

IR-Spektren der Cyanatgruppe

Die Grundsicherungen der Cyanatgruppe in den untersuchten Komplexen wurden durch Vergleich mit den publizierten Spektren der freien Liganden¹⁸ zugeordnet (Tab. 2). Die Beurteilung der Bindungsart der komplexgebundenen Cyanatgruppe auf Grund ihrer Valenz- und Deformationsschwingungen an anderen Stellen behandelt^{2, 19-21}. Aus den dort angeführten Argumenten folgt eindeutig, daß die Cyanatgruppe in den $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexen, abgesehen von $L = 2,3\text{-lut}$, feste Bindungen durch das Stickstoffatom bildet, wobei die Möglichkeit einer schwachen nachträglichen Bindung durch das Sauer-

stoffatom in Betracht gezogen werden kann. Zum Unterschied von dieser ist in den $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexen die Cyanatgruppe mittels des doppelfunktionellen Stickstoffatoms brückenmäßig koordiniert, wie dies im Fall von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,4\text{-lut})$ durch kristallographische Strukturanalyse festgestellt wurde^{11, 13}. Eine gewisse N-Brückenfunktion der Cyanatgruppe kann gemäß der Spaltung der $\delta(\text{NCO})$ -Schwingung auch bei $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,3\text{-lut})_2$ vorausgesetzt werden. Eine Dublettstruktur der $\nu_{\text{as}}(\text{NCO})$ -Schwingung bei diesem Komplex und den $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexen steht mit der angenommenen Fünf-Koordination (s. vorher) im Einklang, wenn sie auch nicht als beweiskräftig für diese gelten kann^{2, 19}.

Zwischen beiden Isomeren $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-pic})_2$ zeigen sich merkliche Unterschiede in den NCO-Valenzschwingungen, die für die β -Form zu niedrigen Frequenzen hin verschoben sind. Obwohl es schwer ist, einen eindeutigen Grund dieser Verschiebungen aufzuzeigen, bezeugen sie eine verschiedene Wirkung der Koordination bzw. Kristallpackung auf die NCO-Systeme in beiden Isomerenformen.

Diskussion

Aus den in der vorliegenden Arbeit gewonnenen sowie den schon früher veröffentlichten² Ergebnissen wird deutlich ersichtlich, welchen weitgehenden Einfluß die Art, Anzahl und Stellung der Alkylgruppen in Alkylpyridinen als Liganden L auf die Struktur-Bindungsverhältnisse bei $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexen hat.

Die Komplexverbindungen mit $L=3,4$ - und $3,5\text{-lut}$ (als die einzigen Lutidine ohne sterische Hinderung) zeigen auch die am wenigsten axial verzerrten Strukturen mit festen Pseudobrücken² des Typs $\text{Cu}-\text{NCO}-\text{Cu}$. Beide Liganden haben eine sehr schwache π -Akzeptorfähigkeit²²; dies kann, gemeinsam mit ihrer starken Basizität²², die π -Elektronenübertragung $\text{Cu} \rightarrow \text{NCO}$ unterstützen, die dann die Neigung der NCO-Gruppen zur axialen Ligation bewirkt.

Der Komplex $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-etpy})_2$ weist eine stark tetragonale Umgebung mit axialen $\text{Cu}-\text{OCN}$ -Bindungen auf, zum Unterschied von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(3\text{-pic})_2$, der sich pseudooktaedrisch³ mit axialen $\text{Cu}-\text{NCO}$ -Bindungen¹⁹ zeigt. Dies erscheint aus dem Grunde besonders interessant, weil ja beide Liganden L eine sehr ähnliche Basizität und π -Akzeptorfähigkeit haben²². Man muß daher den Einfluß der Länge der 3-Ethylkette berücksichtigen, die eine Änderung der Art der axialen Ligation der NCO-Gruppe und damit der ganzen Struktur des Komplexes verursacht. Wird 3-etpy gegen 4-etpy vertauscht, verringert sich mit Rücksicht auf die niederwellenzahlige Verschiebung des $d \leftarrow d$ -Bandemaximums die axiale Verzerrung merklich (im Fall von 3- und 4-

pic ist es gerade umgekehrt³). Wahrscheinlich ist hier der stereochemische Effekt der Ethylgruppe entscheidend, die in Stellung 3 die Ligation des Cu(II)-Atoms stärker hindert als in Stellung 4. $\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-etpy})_2$ zeigt laut seiner $d \leftarrow d$ -Bande eine nur wenig stärkere axiale Verzerrung als $\text{Cu}(\text{NCO})_2(4\text{-pic})_2$ ³, in Übereinstimmung mit der elektronischen Ähnlichkeit beider Alkylpyridine²² und der geringen stereochemischen Wirkung des Alkyls in Stellung 4.

$\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ -Komplexe, die mit den sterisch hindernden Liganden 2,3- und 2,5-*lut* dargestellt wurden, zeigen ebenfalls einige strukturell interessante Züge. Die angenommene fünf-koordinierte Geometrie bei $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,3\text{-lut})_2$ ist sehr wahrscheinlich die Folge der abstoßenden Wirkung der Methylgruppen, die in den Stellungen 2 und 3 auf den Pyridinringen angeordnet sind¹⁵. Sind diese ungefähr senkrecht aus der äquatorialen Ebene auf die eine Seite vom Cu(II)-Atom gedreht, kann auf der anderen Seite eine verhältnismäßig feste Cu—NCO-Ligation entstehen, die aus dem fernen IR-Spektrum⁵ offenbar ist. Die praktisch planare Konfiguration von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-lut})_2$ ist einigermaßen überraschend, denn solche Konfiguration konnte nur für $L=2,6\text{-lut}$ und 2,4,6-Collidin angenommen werden², d. h. für Liganden, die beide sterisch „empfindliche“ α -Stellungen substituiert haben. Demgegenüber zeichnen sich die Komplexe mit $L=2\text{-pic}$ und 2,4-*lut* durch eine gewisse axiale Wechselwirkung aus, die in beiden Fällen durch die Existenz von Verzerrungsisomeren angezeigt wird, die in der vorliegenden Arbeit und in Arbeit⁹ dargestellt wurden und die sich gerade durch den Grad bzw. auch durch die Art dieser Wechselwirkung unterscheiden.

Eine weitere Art der Erscheinung der sterischen Effekte bei 2,3- und 2,5-*lut* ist die Existenz von fünf-koordinierten verzerrten $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$ -Komplexen, wie diese auch schon früher mit vielen anderen sterisch wirkenden Liganden gewonnen wurden². Für 2-*etpy* ist der Komplex dieses Typs der einzige, der isoliert werden konnte, offensichtlich wegen des großen sterischen Einflusses der Ethylkette in Stellung 2 des Pyridins.

Experimenteller Teil

Die Cu-Analysen wurden chelatometrisch, die C,H,N-Analysen am Analysator Carlo Erba durchgeführt. Die analytischen Daten sind in Tab.3 zusammengefaßt.

Die Messung der Festkörper-Elektronen²³-, ESR⁴- und IR-Spektren²³, sowie der magnetischen Suszeptibilitäten²³ wurde auf die in der Literatur beschriebenen Weise durchgeführt.

Darstellung von $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$. Diese Komplexe wurden in Analogie, wie schon früher³ von uns beschrieben, dargestellt. Bei der Darstellung von $\beta\text{-Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-pic})_2$ wurden die verwendeten Lösungen auf ca. 5 °C gekühlt.

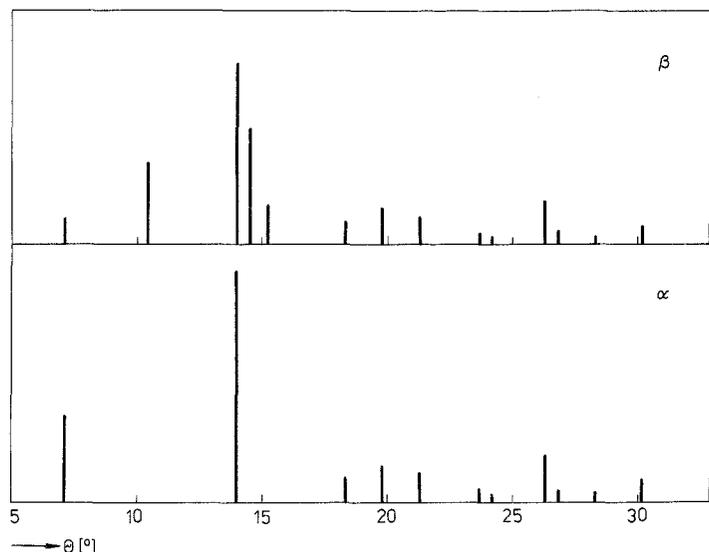
Tabelle 3. Analytische Daten für die dargestellten Komplexe des Typs $\text{Cu}(\text{NCO})_2L_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$

Komplex	Molmasse (gmol^{-1})	Cu (%)	Analysen		
			C (%)	H (%)	N (%)
A1 ^a	333,82	18,91	49,95	4,08	16,47
A2 ^b	361,88	17,63	52,61	4,81	15,15
A3 ^b		17,54	52,77	4,94	15,53
A4 ^b		17,58	52,92	4,93	15,46
A5 ^b		17,61	52,87	4,98	15,36
A6 ^b		17,59	53,01	5,01	15,39
A7 ^b		17,57	52,89	4,91	15,36
B1 ^c	254,71	24,91	42,03	3,36	16,27
B2 ^c		24,89	42,30	3,49	16,32
B3 ^c		24,78	42,08	3,69	16,18

^a Ber. Cu 19,03; C 50,37; H 4,23; N 16,77.

^b Ber. Cu 17,56; C 53,11; H 5,07; N 15,46.

^c Ber. Cu 24,95; C 42,44; H 3,56; N 16,49.

Abb. 3. Röntgenpulveraufnahmen der Formen von $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-pic})_2$

Darstellung von $\text{Cu}(\text{NCO})_2L$. Eine wäßrige Lösung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ wird mit einer wäßrigen Lösung von KNCO versetzt und unter ständigem Rühren eine methanolische Lösung der Verbindung L hinzugefügt. Die ausgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und im Exsikkator über KOH getrocknet.

Folgende Lösungen wurden verwendet: 6,04 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (25,0 mmol) in 100 ml H_2O (für **A 2**, **A 5**) und 50 ml H_2O (**A 3**, **A 6**, **A 7**, **B 2**, **B 3**); 3,02 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (12,5 mmol) in 50 ml H_2O (**A 1**, **A 4**, **B 1**); 4,3 g KNCO (53,0 mmol) in 100 ml H_2O (**A 2**, **A 5**), 50 ml H_2O (**A 3**, **B 3**, **A 6**, **A 7**) und 20 ml H_2O (**B 2**); 2,15 g KNCO (26,5 mmol) in 30 ml H_2O (**A 1**), 20 ml H_2O (**A 4**) und 10 ml H_2O (**B 1**); 6,0 g 2,3-, 2,5-, evtl. 3,5-*lut*, 2-, 3-, evtl. 4-*etpy* (56,0 mmol) in 100 ml CH_3OH (**A 3**, **A 6**, **A 7**), 70 ml CH_3OH (**A 5**), 50 ml CH_3OH (**B 3**) und 15 ml CH_3OH (**A 2**); 2,8 g 2,5-, evtl. 3,4-*lut* (26,1 mmol) in 150 ml CH_3OH (**B 2**) und 70 ml CH_3OH (**A 4**); 1,4 g 2,3-*lut* (13,0 mmol) in 80 ml CH_3OH (**B 1**); 4 g 2-*pic* (42,9 mmol) in 20 ml CH_3OH (**A 1**).

Die Komplexe $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,3\text{-}lut)_2$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-}lut)_2$ gehen durch die Wirkung organischer Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Aceton, Diäthyl-ether, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform in die grünen Komplexe der Zusammensetzung $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,3\text{-}lut)$ und $\text{Cu}(\text{NCO})_2(2,5\text{-}lut)$ über. Der blaue Komplex $\beta\text{-Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-}pic)_2$ ist sehr wenig stabil und geht beim Stehen in die violette α -Modifikation³ über.

Aus den Röntgenpulveraufnahmen (Abb. 3) ist zu sehen, daß die Kristallstrukturen von α - und $\beta\text{-Cu}(\text{NCO})_2(2\text{-}pic)_2$ ähnlich sind, aber doch auch einige deutliche Unterschiede aufweisen.

Literatur

- 1 18. Mitt.: Valach, F., Dunaj-Jurčo, M., Handlovič, M., J. Cryst. Mol. Struct. **10**, 61 (1980).
- 2 Kohout, J., Hvastijová, M., Gažo, J., Coord. Chem. Rev. **27**, 141 (1978).
- 3 Kohout, J., Quastlerová-Hvastijová, M., Kohútová, M., Gažo, J., Mh. Chem. **102**, 350 (1971).
- 4 Kohout, J., Quastlerová-Hvastijová, M., Gažo, J., Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **39**, 3417 (1974).
- 5 Kohout, J., Kabešová, M., Hvastijová, M., Gažo, J., Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **43**, 379 (1978).
- 6 Kohout, J., Hvastijová, M., Nádvorník, M., Gažo, J., Inorg. Chim. Acta **37**, 225 (1979).
- 7 Kohout, J., Mroziński, J., Hvastijová, M., in Vorbereitung.
- 8 Quastlerová-Hvastijová, M., Kohout, J., Gažo, J., Valach, F., J. Inorg. Nucl. Chem. **38**, 705 (1976).
- 9 Bew, M. J., Hathaway, B. J., Fereday, R. J., J. Chem. Soc. (Dalton) **1972**, 1229.
- 10 Gažo, J., Bersuker, I. B., Garaj, J., Kabešová, M., Kohout, J., Langfelderová, H., Melník, M., Serátor, M., Valach, F., Coord. Chem. Rev. **19**, 253 (1976).
- 11 Valach, F., Dunaj-Jurčo, M., Garaj, J., Hvastijová, M., Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **39**, 380 (1974).
- 12 Hathaway, B. J., J. Chem. Soc. (Dalton) **1972**, 1196.
- 13 Kohout, J., Valach, F., Quastlerová-Hvastijová, M., Gažo, J., Z. Phys. Chem. (Leipzig) **255**, 901 (1974).
- 14 Procter, I. M., Hathaway, B. J., Nicholls, P., J. Chem. Soc. **A 1968**, 1678; Hathaway, B. J., Billing, D. E., Coord. Chem. Rev. **5**, 143 (1970).
- 15 Kabešová, M., Kohout, J., Gažo, J., Mh. Chem. **107**, 641 (1976).
- 16 Hitchman, M. A., J. Chem. Soc. **A 1970**, 4.
- 17 Smith, D. W., J. Chem. Soc. **A 1970**, 3108; Barbucci, R., Paoletti, P., Campbell, M. J. M., Inorg. Chim. Acta **10**, 69 (1974).

- ¹⁸ *Green, J. H. S., Kynaston, W., Paisley, H. M.*, Spectrochim. Acta **19**, 549 (1963); *Green, J. H. S., Harrison, D. J., Kynaston, W., Paisley, H. M.*, Spectrochim. Acta **26 A**, 2139 (1970); *Green, J. H. S., Barnard, P. W. B.*, J. Chem. Soc. **1963**, 640.
- ¹⁹ *Kohout, J., Quastlerová-Hvastijová, M., Gažo, J.*, Collect. Czechoslov. Chem. Commun. **36**, 4026 (1971).
- ²⁰ *Nelson, J., Nelson, S. M.*, J. Chem. Soc. **A 1969**, 1597.
- ²¹ *Quastlerová-Hvastijová, M., Kohout, J., Gažo, J.*, Z. anorg. allg. Chem. **396**, 341 (1973).
- ²² *Cabral, J. de O., King, H. C. A., Nelson, S. M., Shepherd, T. M., Körös, E.*, J. Chem. Soc. **A 1966**, 1348.
- ²³ *Kohout, J., Hvastijová, M., Mašlejová, A., Gažo, J., Omelka, L.*, Z. anorg. allg. Chem. **434**, 29 (1977).