

Kupfer(II)-Komplexe mit para- und diamagnetischen Semicarbazonliganden

Wiktor I. Owtscharenko^a, Erhard Schnell^b und Karl-E. Schwarzhans^{*,b}

^a Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Nowosibirsk, 630090 Nowosibirsk, UdSSR

^b Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Universität Innsbruck, A-6020 Innsbruck, Österreich

(Eingegangen 14. Juli 1986. Angenommen 7. August 1986)

Copper(II) Complexes with Para- and Diamagnetic Semicarbazone Ligands

A series of complexes formed between the copper(II) metal ion and the semicarbazone of the stable free radical 2-acetyl-2,5,5-trimethyl-4-phenyl-3-imidazoline-3-oxid-1-oxyl and the analogous hydroxylamine has been prepared. By analysis of the IR spectra of the complexes the coordination mode of the ligands was determined.

[*Keywords: Copper(II) complexes; Para- and diamagnetic; Semicarbazone ligands*]

Einleitung

In den meisten der schon früher dargestellten Kupfer(II)-Komplexe mit Derivaten von Imidazolinnitroxylradikalen fand die Koordination der Liganden in Stellung 3 und auch 4 des Heterocyclus statt [1], nicht jedoch über die NO-Gruppierung [2].

Mit Beginn dieses Jahrzehnts begann die Untersuchung von Komplexen mit einem neuen Typ von Imidazolinnitroxylradikalen, die eine weitere funktionelle Gruppe in der Nähe des NO-Fragments im Molekül tragen [3]. Dadurch sollte eine gleichzeitige Koordination sowohl dieser funktionellen Gruppe wie auch der NO-Gruppe möglich gemacht werden. In der vorliegenden Arbeit wird die Synthese und die Untersuchung von Kupfer(II)-Komplexen mit dem Semicarbazon des 2-Acetyl-2,5,5-trimethyl-4-phenyl-3-imidazolin-3-oxid-1-oxyl und dessen Hydroxylamin-Analogen behandelt.

Experimenteller Teil

Die Elementaranalysen wurden mit einem halbautomatischen Analysator EA-415 der Firma Heraeus mit konduktometrischer Registrierung durchgeführt, die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer 457 aufgenommen. Pulverdiffraktogramme wurden mit einem Kristalloflex der Firma Siemens unter Verwendung von Kupfer-K_α-Strahlung erhalten. Die thermogravimetrischen und differentialthermoanalytischen Untersuchungen erfolgten mit der Thermowaage L 81 der Firma Linseis.

In Tabelle 1 sind die verwendeten Komplexliganden, die damit dargestellten Komplexe, sowie die im Text verwendeten Abkürzungen aufgeführt.

Die Darstellung von **L** und **LH** erfolgte nach Vorschriften von *Amitina* [4] und *Volodarskii* [5]. Zur Synthese der Kupfer(II)-Komplexe wurden **L** und **LH** zweimal aus *EtOH* umkristallisiert und an der Luft getrocknet. Die Liganden wiesen zufriedenstellende CHN-Analysenwerte auf, ihre Schmelzpunkte und IR-Spektren stimmten mit den in der Literatur [5] angegebenen überein.

Darstellung von **1** (CuC₁₇H₂₆N₅O₄Cl₂)

Zu einer Lösung von 0.341 g CuCl₂(H₂O)₂ (2 mmol) in 100 ml *EtOH* werden 0.637 g **L** (2 mmol) gegeben. Die Lösung wird 20 min bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, auf 20 ml eingeeengt und bei -5 °C zur Kristallisation gebracht. Nach einem Tag wird der Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit wenig kaltem *EtOH* gewaschen und anschließend aus *EtOH* umkristallisiert [Ausbeute 80% der Theorie bezogen auf CuCl₂(H₂O)₂]. In Tabelle 2 sind die Analysenwerte der dargestellten Verbindungen aufgeführt.

Die Darstellung von **3** erfolgte analog der Vorschrift für **1** mit einer Ausbeute von 85%.

Darstellung von **2** (CuC₁₅H₂₂N₇O₁₀)

Zu einer Lösung von 0.483 g Cu(NO₃)₂(H₂O)₃ (2 mmol) in 100 ml *EtOH* werden 0.637 g (2 mmol) **L** gegeben. Nach zweistündigem Rühren wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in 18 ml Aceton gelöst, mit 30 ml CHCl₃ versetzt und bei -5 °C stehen gelassen. Nach 5 Tagen wird der entstandene Niederschlag abfiltriert, mehrmals mit CHCl₃ gewaschen und aus einem Aceton/CHCl₃-Gemisch (3 : 5) umkristallisiert (Ausbeute 70%).

Die Darstellung von **4** erfolgte analog der Vorschrift für **2** mit einer Ausbeute von 70%.

Darstellung von **5** (CuC₁₇H₂₉N₅O₅Cl₂)

0.511 g CuCl₂(H₂O)₂ (3 mmol) werden bei Raumtemperatur in 50 ml frisch destilliertem *MeOH* gelöst. Dazu werden 0.958 g **LH** (3 mmol) gegeben. Die Lösung wird 20 min gerührt, filtriert und auf 15 ml eingeeengt. Nach 5 Tagen werden die entstandenen großen dunkelgrünen Kristalle abgenutscht, dreimal mit wenig kaltem *MeOH* gewaschen und an der Luft getrocknet (Ausbeute 70%).

Bei 2–3monatigem Stehenlassen an Luft werden in **1**, **3** und **5** *EtOH* bzw. *MeOH* langsam durch H₂O ersetzt. Dieser Prozeß kann beschleunigt werden, indem die Verbindungen im Vakuum bei 30–40 °C über P₄O₁₀ getrocknet und anschließend 1–2 Tage der Luft ausgesetzt werden. **1** geht dabei in **6**, **3** und **5** gehen dabei in **7** über.

Ergebnisse und Diskussion

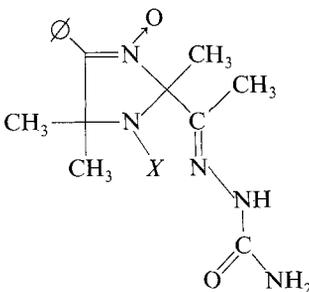
Ethanolische Lösungen von $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ reagieren bereits bei Raumtemperatur mit *L* und *LH* genügend schnell zu den Komplexverbindungen **1** und **3** (Tabelle 1). Die Reaktion von $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ in *MeOH* mit *LH* führt zu **5**, das sich im Laufe von 5 Tagen bei -5°C in schöner kristalliner Form abscheidet.

Im Gegensatz dazu kann unter analogen Bedingungen selbst im Laufe von 2—3 Monaten keine Kristallisation aus konzentrierten *MeOH*-Lösungen von $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ mit *L* bewirkt werden.

Die aus der Reaktion von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3$ mit *L* und *LH* in *EtOH* erhaltenen Komplexe **2** und **4** können aus diesen Lösungen nicht in kristalliner Form erhalten werden, jedoch führt, nach Abziehen des *EtOH*, Umkristallisation aus einem Aceton-Chloroform-Gemisch zu gut kristallisierenden Verbindungen.

In sämtlichen dargestellten Verbindungen ist das Kupfer-Ligand-Verhältnis 1:1, unabhängig vom Verhältnis der eingesetzten Edukte ($\text{Cu} : L$ -Variation wurde von 1:0.5 bis 1:3 durchgeführt). Die Reaktionen laufen analog zu denen mit den entsprechenden Thiosemicarbazonradikalliganden ab, deren Kupfer(II)-Komplexe bereits beschrieben wurden

Tabelle 1. Dargestellte Verbindungen sowie im Text verwendete Abkürzungen

Liganden	Abkürzungen
 <p>The structure shows a thiosemicarbazone ligand. It consists of a five-membered ring with two nitrogen atoms and a carbon atom. One nitrogen is bonded to a methyl group and a substituent X. The carbon atom is bonded to two methyl groups and a nitrogen atom. This nitrogen atom is double-bonded to a carbon atom, which is further bonded to an NH group. The NH group is bonded to a carbon atom, which is double-bonded to an oxygen atom and single-bonded to an NH₂ group.</p>	<p>$X = \text{O}$ <i>L</i></p> <p>$X = \text{OH}$ <i>LH</i></p>

Komplexe

$\text{CuCl}_2(L)$ (<i>EtOH</i>)	1
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(L)$ (H_2O)	2
$\text{CuCl}_2(LH)$ (<i>EtOH</i>)	3
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(LH)$ (H_2O)	4
$\text{CuCl}_2(LH)$ (<i>MeOH</i>) ₂	5
$\text{CuCl}_2(L)$ (H_2O)	6
$\text{CuCl}_2(LH)$ (H_2O)	7

Tabelle 2. Analysenwerte der dargestellten Verbindungen

Komplex		Summenformel	C%	H%	N%
1	Ber.	CuC ₁₇ H ₂₆ N ₅ O ₄ Cl ₂	40.94	5.25	14.04
	Gef.		40.12	5.48	13.93
2	Ber.	CuC ₁₅ H ₂₂ N ₇ O ₁₀	34.39	4.23	18.71
	Gef.		35.35	3.87	18.99
3	Ber.	CuC ₁₇ H ₂₇ N ₅ O ₄ Cl ₂	40.85	5.44	14.01
	Gef.		40.12	5.48	13.47
4	Ber.	CuC ₁₅ H ₂₃ N ₇ O ₁₀	34.32	4.42	18.68
	Gef.		33.95	4.28	18.57
5	Ber.	CuC ₁₇ H ₂₉ N ₅ O ₅ Cl ₂	39.43	5.65	13.52
	Gef.		39.23	6.38	13.42
6	Ber.	CuC ₁₅ H ₂₂ N ₅ O ₄ Cl ₂	38.27	4.71	14.87
	Gef.		38.60	5.18	13.93
7	Ber.	CuC ₁₅ H ₂₃ N ₅ O ₄ Cl ₂	38.18	4.91	14.84
	Gef.		38.68	5.11	14.81

[3]. Anhand von Molekülmodellen kann gezeigt werden, daß ein anderes Kupfer-Ligand-Verhältnis als 1 : 1 sterisch ungünstig wäre. Im Gegensatz zur Reaktion von CuCl₂(H₂O)₂ mit dem analogen Thiosemicarbazonradikalliganden kann eine Reduktion der NO-Gruppe zur NOH-Funktion bei der Reaktion mit *L* nicht beobachtet werden. Bei der Reaktion von Kupfer(II)-Salzen mit *L* und *LH* im alkalischen Medium gelingt es nicht, Verbindungen der Zusammensetzung Cu(*L*⁻)OH zu erhalten, wie es bei den Reaktionen mit den analogen Thiosemicarbazonliganden immer beobachtet wurde [3] $\left(L^- = R-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{N}-\text{N} = \underset{\text{O}^-}{\text{C}}-\text{NH}_2 \right)$.

Zugabe von Base oder Natriumacetat zu Lösungen von **1** bis **5** führt zur vollständigen Zerstörung der Komplexe bzw. der Komplexliganden.

Die Verbindungen **1** bis **5** sind in *MeOH*, *EtOH* und Aceton gut, in Benzol und Chloroform schlecht löslich. In Wasser tritt rasch Zersetzung der Komplexe ein, die Liganden fallen dabei als Niederschlag an. Im Festzustand sind **1** bis **5** über Wochen an Luft stabil. *Debye-Scherrer*-Diagramme weisen **1** bis **5** als röntgenkristallin aus. Thermogravimetrische Untersuchungen ergaben, daß sich die Komplexe **1** bis **5** bei wesentlich tieferen Temperaturen zersetzen als die freien Liganden. *L* zersetzt sich ab 180 °C (Schmelzbeginn 191 °C), *LH* bei 200 °C (Schmelzbeginn 212 °C). TG- und DTA-Experimente an **1** bis **5** zeigen, daß im Stickstoffstrom der Zersetzungsbeginn für **1** bei 135 °C, für **2** bei 140 °C, für **3** bei 95 °C, für **4** bei 140 °C und für **5** bei 70 °C liegt. Temperaturerhöhung auf über 150 °C führt bei sämtlichen Verbindungen zur Selbstent-

zündung, begleitet von stark exothermen Effekten. Die IR-Spektren von **1** bis **5** zeigen eine Verschiebung der ν_{CO} -Banden um 20 bis 45 cm^{-1} nach tieferen Wellenzahlen im Vergleich zu denen der freien Liganden (ν_{CO} von *L* bei 1722 cm^{-1} , von *LH* bei 1685 cm^{-1}). Dies weist auf die Koordination der Semicarbazongruppe an das Zentralmetallion hin. Weiterhin zeigen **1** bis **4** Bandenmuster im Bereich von 2800 bis 3500 cm^{-1} , die sehr charakteristisch für Kupfer(II)-komplexe sind, die Semicarbazonliganden tragen [ν bei 3405 (m), 3295 (st), 3205 (st), 3000 (m), 2900 (m) cm^{-1}] [6]. Die Verbindungen **2** und **4** zeigen zwei Bandengruppen für die NO_3^- -Anionen. Die Banden bei 1393 , 824 und 695 cm^{-1} sind nichtkoordinierten NO_3^- -Ionen, die bei 1475 , 1290 und 1011 cm^{-1} koordinierten NO_3^- -Ionen zuzuordnen [7]. Eine Entscheidung, ob die NO_3^- -Koordination an das Zentralmetall einzähnig, chelatartig zweizähnig oder verbrückend zweizähnig vorliegt, kann ohne Röntgenstrukturanalyse nicht getroffen werden [7].

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Proj. Nr. 3571) sei für die Förderung dieser Arbeit gedankt.

Literatur

- [1] *Larionoff SW* (1982) *Z Strukt Chem* 23: 125
- [2] *Kogemjak NW, Podbereskaya NW, Babakin WW* (1980) *Z Strukt Chem* 21: 124
- [3] *Owtscharenko WI, Sorokina TI, Ikorski WN, Larionoff SW, Volodarskii LB* (1986) *Izv Akad Nauk UdSSR, Ser Chem* 162
- [4] *Amitina SA, Volodarskii LB* (1976) *Izv Akad Nauk UdSSR, Ser Chem* 2135
- [5] *Grigorjeff IA, Schukin GI, Dikanoff SA, Kusnezoff IA, Volodarskii LB* (1982) *Izv Akad Nauk UdSSR, Ser Chem* 1092
- [6] *Kedzia BB, Armendarez PX, Nakamoto K* (1968) *J Inorg Nucl Chem* 30: 849
- [7] *Nakamoto K* (1978) *Infrared and Raman-spectra of inorganic and coordination compounds*, 3rd edn. Wiley, New York