

Kyanátomědnaté komplexy s organickými ligandy (I) Kyanátomědnaté komplexy s ligandy skupiny chinolinu a isochinolinu typu $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ a $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$

J. KOHOUT, M. QUASTLEROVÁ

*Katedra anorganické chemie Slovenskej vysokej školy technickej,
Bratislava*

Byly připraveny některé kyanátomědnaté komplexy s ligandy skupiny chinolinu a isochinolinu složení $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ a $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$. Změřily se jejich magnetické susceptibility při různých teplotách, pořídily se jejich difusní reflexní spektra a na základě získaných experimentálních údajů diskutují se struktury těchto komplexů.

Kyanatanové komplexy přechodných kovů patří k poměrně málo zkoumaným komplexům. Příčina toho tkví hlavně v jejich obecně menší stabilitě, v důsledku které se většinou obtížně izolují v čistém stavu. Ve starším období se přípravou kovových kyanátosloučenin zabývali zejména R. Ripan [1—3] a T. L. Davis a A. V. Logan [4]. V současné době problematiku kyanátosloučenin řešili například s preparativním zaměřením E. Söderbäck [5] a ze strukturálního hlediska F. A. Cotton a M. Goodgame [6] a D. Forster a D. M. L. Goodgame [7, 8]. Posledně jmenovaní autoři ukázali, že kyanatanové skupiny vytvářejí s ionty přechodných kovů tetraedrické anionty, ve kterých se koordinují na centrální atom vesměs přes dusík. Kyanatanová skupina může se zásadně koordinovat na kov buď přes dusík nebo přes kyslík a v důsledku toho by měla mít také schopnost vystupovat jako můstek mezi dvěma atomy kovu. Výzkumy S. M. Nelsona a spolupracovníků však ukázaly [9—11], že kyanatanová skupina na rozdíl od thiokyanatanové a selenokyanatanové má malou snahu vytvářet oktaedrickou koordinaci, což lze přisoudit malé ochotě kyanatanové skupiny koordinovat se přes kyslík, jak je to potřebné při tvorbě oktaedrického komplexu. Niemené výsledky spektrofotometrického studia soustav $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2\text{—KOCN—CH}_3 \cdot \text{OH}$ a $\text{CuCl}_2\text{—LiOCN—CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ nasvědčují [12, 13] zřetelně tomu, že v roztoku vznikají vícejaderné komplexy, ve kterých kyanatanová skupina vystupuje jako dvojfunkční ligand, takže se musí koordinovat i přes kyslík.

Za účelem získání dalších poznatků o strukturních poměrech v kyanátomědnatých komplexech připravili jsme některé komplexy tohoto druhu, ve kterých jako neutrální ligandy vystupují dusíkové heterocykly chinolinové příp. isochinolinové skupiny*, změřili jsme jejich magnetické susceptibility při různých teplotách a pořídili jejich difusní reflexní spektra v oblasti 400—750 nm. Předpokládali jsme, že dusíkové heterocyklické ligandy budou vazbou na měď stabilizovat u mědi oxidační stupeň II a kromě toho vzhledem ke své prostorové stavbě mohou při koordinaci uplatňovat určité prostorové požadavky, což se může objektivně projevit ve strukturách vznikajících komplexů. Naše pokusy skutečně ukázaly, že s chinolinem příp. 2-methylchinolinem (nikoliv však s isochinolinem) je možno vhodnými experimentálními

* chinolin = chin, isochinolin = isochin, 2-methylchinolin (chinaldin) = 2-metchin.

postupy připravit kyanátokomplexy dvojího typu, a to o poměru Cu : L rovná m 1 : 2 a 1 : 1. Dá se přirozeně soudit, že struktury těchto dvou typů budou zcela odlišné, a to může mít pravděpodobně odraz v magnetických i spektrálních vlastnostech příslušných komplexů.

Experimentální část

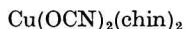
Chemikálie

Dusičnan mědnatý $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ čistoty p. a. fy Lachema byl překrystalisován z vodného roztoku. Chloristan mědnatý $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ byl připraven ze zásaditého uhlíčitanu mědnatého a kyseliny chloristé a dvakrát překrystalisován z vodného roztoku. Kyanatan draselný KOCN byl připraven postupem podle [14], kyanatan sodný NaOCN postupem podle [15]. Chinolin a isochinolin čistoty p. a. a chinaldin bez označení čistoty čs. výroby se před použitím přečistily dvakrát provedenou destilací za sníženého tlaku.

Analytické metody

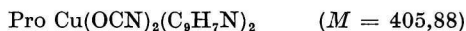
Obsah mědi u komplexů s chinolinem a isochinolinem se stanovil gravimetricky převedením vzorků na bis(oxinátomědnatý)chelát a u komplexů s chinaldinem po rozpuštění vzorku v roztoku kyseliny sírové elektroanalyticky. Obsah dusíku se stanovil metodou podle Dumase.

Příprava sloučenin



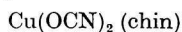
Rozpusť se 6,04 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,50 \cdot 10^{-2}$ molu) v 20 ml vody, 4,3 g KOCN ($5,30 \cdot 10^{-2}$ molu) v 30 ml vody a 7 g chinolinu ($5,42 \cdot 10^{-2}$ molu) v 50 ml methanolu. Smíchá se roztok KOCN s methanolvým roztokem chinolinu a za intenzivního míchání se přilévá roztok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Vzniká nejprve zelená sraženina, která po několikaminutovém míchání přechází ve šmolkově modrou krystalickou sraženinu. Tato se odsaje, promyje směsí vody a methanolu 1 : 1 a nechá vysušit v exsíkátoru nad hydroxidem draselným.

Analýza



vypočteno: 15,65 % Cu, 13,79 % N;
nalezeno: 15,66 % Cu, 13,49 % N.

Modrý komplex $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})_2$ rozmícháním v různých organických kapalinách, jako methanolu, acetonu, etheru, chloroformu nebo chloridu uhlíčitým, ztrácí 1 mol chinolinu a přechází v zelený komplex $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})$. Termicky se začíná rozkládat při teplotě nad 90 °C.



Rozpusť se 6,04 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,50 \cdot 10^{-2}$ molu) v 20 ml vody, 4,3 g KOCN ($5,30 \cdot 10^{-2}$ molu) v 20 ml vody a 3,8 g chinolinu ($2,90 \cdot 10^{-2}$ molu) v 60 ml methanolu. Smíchá se roztok KOCN s methanolvým roztokem chinolinu a za intenzivního míchání se přilévá roztok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Vzniká ostře zelená krystalická sraženina, která se odsaje, promyje methanolem a nechá vysušit v exsíkátoru nad hydroxidem draselným.

Analýza



vypočteno: 22,96 % Cu, 15,18 % N;
nalezeno: 22,96 % Cu, 14,90 % N.

Týž komplex ve formě pěkně vyvinutých krystalků lze připravit obdobně též použitím roztoků $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ a NaOCN.

Analýsa

nalezeno: 22,97 % Cu, 15,38 % N.

 $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{isochin})_2$

Rozpustí se 6,04 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,50 \cdot 10^{-2}$ molu) v 50 ml vody, 4,3 g KOCN ($5,30 \cdot 10^{-2}$ molu) v 50 ml vody a 7 g isochinolinu ($5,42 \cdot 10^{-2}$ molu) v 200 ml methanolu. Smíchá se roztok KOCN s methanolvým roztokem isochinolinu a za intenzivního míchání se přilévá roztok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Vzniká objemná bleděmodrá sraženina (bez předchozího vzniku zelené), která se odsaje, promyje směsí methanolu a vody a vysuší v exsikátoru nad hydroxidem draselným.

Analýsa

Pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ ($M = 405,88$)

vypočteno: 15,65 % Cu, 13,79 % N;

nalezeno: 15,62 % Cu, 13,76 % N.

Komplex je velmi stabilní, působením organických kapalin se na rozdíl od komplexu s chinolinem nemění a termicky se začíná rozkládat až při teplotě nad 170°C .

 $\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})_2$

Rozpustí se 6,04 g $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($2,50 \cdot 10^{-2}$ molu) v 40 ml vody, 4,3 g KOCN ($5,30 \cdot 10^{-2}$ molu) v 30 ml vody a 8,0 g chinaldinu ($5,59 \cdot 10^{-2}$ molu) v 70 ml methanolu. Smíchá se roztok KOCN s methanolvým roztokem chinaldinu a za intenzivního míchání se přilévá roztok $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Vzniká šedavě hnědá krystalická sraženina, která se odsaje, promyje směsí vody a methanolu 1 : 1 a vysuší v exsikátoru nad hydroxidem draselným.

Analýsa

Pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N})_2$ ($M = 433,94$)

vypočteno: 14,64 % Cu, 12,91 % N;

nalezeno: 14,52 % Cu, 12,78 % N.

Látka je citlivá vůči různým organickým kapalinám, kterými přechází v různé zbarvené produkty. Termicky se začíná rozkládat při teplotě okolo 100°C .

 $\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})$

Vzorek $\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})_2$ se intenzivně rozmíchává s chloroformem po dobu několika hodin. Vzniká zelenavě bleděmodrý práškovitý produkt, který se odsaje, promyje chloroformem a vysuší v exsikátoru nad hydroxidem draselným.

Analýsa

Pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}$ ($M = 290,76$)

vypočteno: 21,85 % Cu, 14,45 % N;

nalezeno: 21,97 % Cu, 14,16 % N.

Magnetická měření

Magnetická měření byla u připravených komplexů provedena zcela obdobně, jako je popsáno v [16]. Efektivní magnetické momenty μ_{ef} u komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ byly počítány ze vztahu

$$\mu_{\text{ef}} = 2,84 \sqrt{(\chi'_M - N\alpha)T},$$

kde za teplotně nezávislý paramagnetismus $N\alpha$ byla dosazována hodnota $60 \cdot 10^{-6}$ abs.

jedn., obvyklá pro tetragonální komplexy Cu(II). U komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ byly efektivní magnetické momenty počítány ze vztahu

$$\mu_{\text{ef}} = 2,84 \sqrt{\chi'_M T}$$

Výsledky magnetických měření jsou uvedeny v tab. 1.

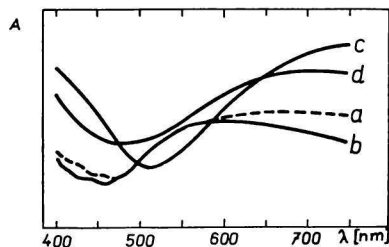
Tabulka 1

Specifické, molární a korigované molární susceptibility (abs. jedn.) a magnetické momenty (B. M.) při jednotlivých teplotách

Komplex	Teplota (°K)	$\chi \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi'_M \cdot 10^6$	μ_{ef} (B. M.)	Θ (°K)
$\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})_2$	293	3,06	1242	1467	1,82	+ 2
	273	3,35	1360	1585	1,83	
	201	4,52	1835	2060	1,80	
	87	11,06	4489	4714	1,81	
$\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})$	293	5,60	1550	1689	2,00	-15
	273	6,13	1697	1836	2,01	
	201	8,70	2408	2547	2,03	
	82	24,55	6795	6934	2,14	
$\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{isochin})_2$	293	3,16	1283	1504	1,85	+ 3
	273	3,42	1388	1609	1,85	
	201	4,57	1855	2076	1,81	
	87	11,26	1570	4791	1,82	
$\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})_2$	293,4	2,65	1150	1399	1,78	+ 2
	273	2,88	1250	1499	1,78	
	201	4,04	1753	2002	1,77	
	85	9,97	4327	4576	1,76	
$\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})$	293,6	5,48	1594	1745	2,03	-12
	273	6,00	1745	1896	2,04	
	201	8,52	2478	2629	2,07	
	87	21,40	6223	6374	2,12	

Spektrální měření

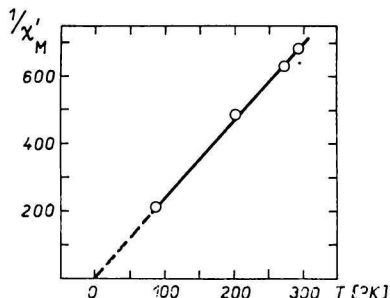
Difusní reflexní spektra byla pořízena u připravených komplexů, rozetřených s uhlíčitěm hořečnatým ve váhovém poměru 1 : 10, na registračním spektrálním fotometru SF-10 sovětské výroby za použití MgCO_3 etalonu. Získaná spektra jsou znázorněna na obr. 1.



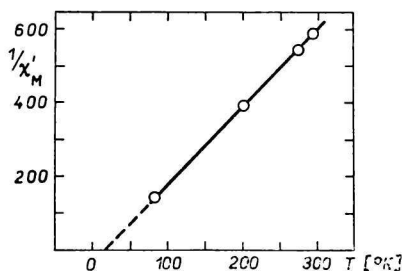
Obr. 1. Difusní reflexní spektra komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ a $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$.
 a) $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})_2$; b) $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{isochin})_2$;
 c) $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})$; d) $\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})$.

Diskuse

Komplexy $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ jsou magneticky zředěné látky, jejichž převrácené molární susceptibilitity vykazují přesně lineární závislost na absolutní teplotě, jak je pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})_2$ ukázáno na obr. 2. Z průběhu přímek vyplývá, že pro tuto závislost platí jednoduchý Curieův zákon $\chi'_M \propto T^{-1}$. Magnetické momenty jsou přitom nezávislé na teplotě a mají hodnoty v rozmezí 1,78–1,85 B. M. Tyto hodnoty jsou zcela v soulahu s hodnotami očekávanými [17] pro magnetické momenty deformovaných oktaedrických komplexů $\text{Cu}(\text{II})$. Vzhledem ke stechiometrickému složení komplexů a známé tendenci iontu mědi vytvářet tetragonálně deformované struktury s koordinačním číslem 6 je logické předpokládat, že měď je koordinována čtyřmi atomy dusíku (dva z molekul L a dva ze skupin OCN) a dvěma atomy kyslíku (ze skupin OCN). Všechny, nebo aspoň některé skupiny OCN vystupují zřejmě jako můstky, které slabšími vazbami přes kyslík dotvářejí tetragonálně bipyramidální koordinaci iontů mědi. Struktura podobného druhu se dokázala [18] roentgenostrukturální analýsou v případě komplexu $\text{Cu}(\text{SCN})_2(\text{py})_2$ (py = pyridin), jehož magnetický moment má při pokojové teplotě hodnotu 1,85 B. M. [19], tedy dosti blízkou hodnotě magnetických momentů zkoumaných komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$. Třebaže skupina OCN je ve srovnání se skupinou SCN méně ochotna fungovat jako můstek [9–11], je v komplexech $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ k této úloze přinucena patrně snahou iontu mědi dosytit svoji koordinační sféru tvorbou polymerní struktury, v níž má koordinační číslo 6



Obr. 2. Závislost $1/\chi'_M$ na T pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})_2$.



Obr. 3. Závislost $1/\chi'_M$ na T pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})$.

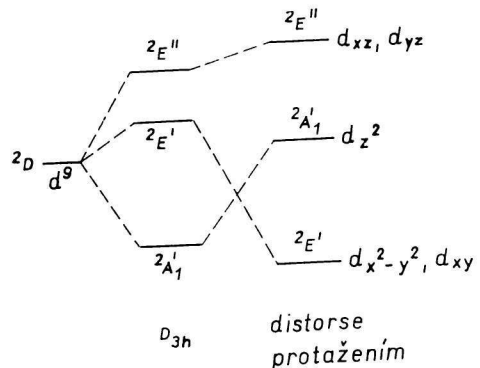
Difusní reflexní spektra komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})_2$ a $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{isochin})_2$ vykazují ve sledované oblasti velmi široké asymetrické pásy se špatně vyznačenými maximy při asi 670 příp. 596 nm, které nasvědčují, v soulahu s předpokládanou strukturou, ligandovému poli se silnou tetragonální distorsí. V takovém poli lze očekávat [20] tři $d-d$ přechody, které jsou zřejmě zahrnuty v nalezených absorpčních pásech. Posun maxima ke kratší vlnové délce u $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{isochin})_2$ pravděpodobně souvisí s menší sterickou zábranou při vazbě isochinolinu, jehož dusík má snazší přístup k atomu mědi než dusík chinolinu, takže se k němu může přiblížit na kratší vzdálenosti a proto produkuje i silnější pole. Tato okolnost patrně také ovlivňuje už zmíněnou stabilitu komplexu s isochinolinem, který se nedaří, na rozdíl od ostatních dvou komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$, odbourat na komplex $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$. Komplex $\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})_2$ absorbuje, jak lze už podle jeho hnědé barvy očekávat, v celé široké oblasti vlnových

délek a jeho reflexní spektrum je tvořeno dvěma velmi nevýraznými, širokými vlnami, takže jej ztěžší lze podrobit bližšímu rozboru.

Magnetické vlastnosti komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ jsou komplikovanější než u předcházející skupiny. Jejich převrácené molární susceptibilitity vykazují rovněž lineární závislost na absolutní teplotě, jak je pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})$ ukázáno na obr. 3. Z průběhu přímek však vyplývá, že tato závislost se řídí Curie—Weissovým zákonem $\chi'_M \propto (1 + \Theta)^{-1}$, přičemž Weissovy konstanty Θ nabývají záporných hodnot -15°K , resp. -12°K . To ukazuje, že sice nedochází k magnetické interakci mezi ionty mědi, přesto však magnetické momenty jsou poněkud závislé na teplotě. Je tedy možno soudit, že koordinační polyedr mědi v těchto komplexech bude dosti neobvyklý, jak tomu nasvědčuje už i jejich stechiometrické složení. Vhodným uspořádáním krystalové struktury bylo by sice i zde možné koordinační číslo 6, k tomu by ovšem část skupin OCN musela kromě můstků vytvářet ještě aspoň slabé vazby s dalšími atomy mědi, což vzhledem ke koordinačním vlastnostem těchto skupin je velmi nepravděpodobné. Kromě toho by v takovém případě nebylo vzhledem k očekávané silné distorsi ligandového pole srozumitelné nápadné zvýšení hodnoty magnetického momentu (2,00 příp. 2,03 B. M.), ani pozorovaná jeho závislost na teplotě.

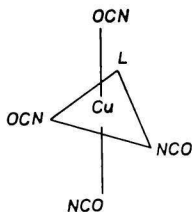
Vysoké hodnoty magnetických momentů komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ jsou ve shodě spíše s takovou koordinací iontu mědi, která vede ke vzniku nedegenerovaného základního stavu. R. S. Nyholm [21, 22] vyslovil názor, že veliké orbitové složky některých komplexů $\text{Cu}(\text{II})$ jsou podmíněny trigonálně bipyramidální koordinací. Uvažujeme-li pravidelné pole symetrie D_{3h} , štěpí se term 2D iontu mědi na základní, nedegenerovaný stav ${}^2A'_1$ a na vzbuzené, dvakrát orbitově degenerované stavy ${}^2E'$ a ${}^2E''$ [23, 24]. Je-li však pole deformováno protažením ve směru osy z , lze očekávat, že nastanou změny v pořadí jednotlivých energetických hladin a základním stavem se stane orbitový dublet ${}^2E'$ [25], jak je schematicky znázorněno na obr. 4. Tato hladina je čtyřikrát degenerovaná se zahrnutím spinu a spinově orbitové spojení ji štěpí na dvě složky, což nutně vede k existenci orbitové složky magnetického momentu značné velikosti. Na základě hodnot magnetických momentů komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ je tudíž možné, s přihlédnutím k stechiometrii a vazebným možnostem ligandů, uvažovat, že centrální atom může být koordinován na způsob protažené trigonální bipyramidy.

Je možno předpokládat, že skupiny OCN vystupují zde opět ve funkci můstků, které spojují atomy mědi za vzniku polymerní struktury. Molekuly chinolinu příp. chinaldinu, vzhledem k silnému poli (blízkému poli pyridinu), jsou vázány na měď

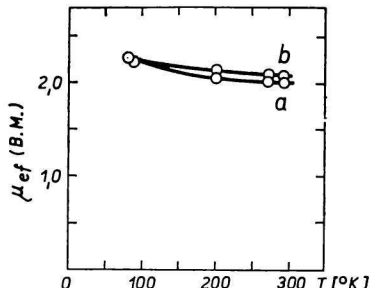


Obr. 4. Štěpení termu 2D iontu Cu^{2+} v trigonálně bipyramidálním (D_{3h}) ligandovém poli a po distorsi tohoto pole protažením podél osy z .

spolu s dusíkovými atomy skupin OCN krátkými vazbami z rohů trojúhelníků a kyslíkové atomy skupin OCN se slabým polem doplňují pak delšími vazbami koordinaci mědi na prodlouženou trigonální bipyramidu (obr. 5). Existenci této pro komplexy Cu(II) málo obvyklé koordinace bylo by pak možno vysvětlit prostorovým napětím, které se projevuje v komplexech $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ následkem sterické zábrany molekul chinolinu a chinaldinu pro vazbu na měď a uvolňuje se právě přechodem na $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$. Komplex $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{isochin})_2$, ve kterém molekuly isochinolinu mají příznivější prostorové podmínky pro vazbu, je velmi stabilní a typ 1 s isochinolinem za žádných okolností nevzniká.



Obr. 5. Předpokládaná koordinace atomu mědi v komplexech $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$.



Obr. 6. Graf závislosti μ_{ef} na T pro $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$.

a) $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})$; b) $\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})$.

Je pozoruhodné, že magnetické momenty komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ se s klesající teplotou mírně zvyšují (obr. 6). Příčinu toho je možno hledat ve způsobu spinově orbitového spojení, které vede k takové závislosti μ_{ef} na poměru kT/λ (λ = konstanta spinově orbitového spojení), že μ_{ef} s klesající teplotou se zvyšuje. K. Ito a T. Ito odvozovali [26] pomocí Kotaniho metody závislosti μ_{ef} na kT/λ pro komplexy Cu(II) různých symetrií. V případě trigonálně planární symetrie, kterou lze považovat za extrémní případ prodloužené trigonální bipyramidy, mají podle uvedených autorů komplexy Cu(II) mít vysoký magnetický moment ($\sim 3,3$ B. M. za pokojové teploty) a příslušná křivka $\mu_{\text{ef}} - kT/\lambda$ vykazuje s poklesem kT/λ monotónně vzestupnou tendenci. Pozorovaná teplotní závislost μ_{ef} komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ je tedy kvalitativně v soulase s představou konfigurace trigonální bipyramidy, třebaže vzrůst hodnot μ_{ef} je v oblasti nižších teplot výraznější než podle [26]. Podstatně nižší nalezené hodnoty μ_{ef} jsou srozumitelné vzhledem k vnitřní asymetrii, následkem které se dále štěpí základní stav ${}^2E'$ a tím se znatelně odstraňuje jeho degenerace, což vede k potlačení orbitové složky magnetického momentu. Také přirozeně další efekty, jako tvorba kovalentních vazeb, delokalisace nespárovaného elektronu iontu mědi na orbity ligandů a pod. mohou ovlivnit základní energetické parametry a tím pozměnit magnetické vlastnosti vyplývající z jednoduché teorie.

Difusní reflexní spektrum komplexu $\text{Cu}(\text{OCN})_2(\text{chin})$ vykazuje v sledované oblasti široký pás, jehož maximum se nalézá již v blízké infračervené oblasti a z průběhu absorpční křivky byla pro vlnovou délku tohoto maxima vyextrapolována hodnota asi 775 nm. Spektrum komplexu $\text{Cu}(\text{OCN})_2(2\text{-metchin})$ vykazuje obdobný pás, avšak s maximem posunutým již do dlouhovlnné části viditelné oblasti, při asi 710 nm.

То jsou zřejmě pásy, které souvisejí s $d-d$ přechody v ligandovém poli a v případě symetrie trigonální bipyramidy lze takové přechody očekávat dva [23]. Ve spektru CuCl_2^- vykazujícího strukturu trigonální bipyramidy byl pozorován [23, 27] výše-energetický $d-d$ pás při cca 1000 nm. Posun pásů nalezených u komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ ke kratším vlnovým délkám může souviset se změnou parametrů ligandového pole, podmíněnou očekávanou jeho silnou axiální distorsí. Kromě toho přítomné ligandy, zvláště předpokládané v rovinných polohách, mají nepochybně silnější pole než chloridové ionty. Zřetelně vyšší intensity dlouhovlnných pásů komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ ve srovnání s odpovídajícími pásy komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ (obr. 1) nasvědčují tomu, že zde chybí střed symetrie, což je právě znakem uvažované trigonálně bipyramidální konfigurace. Elektronová spektra komplexů $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ jsou tedy relativně v soulase s trigonálně bipyramidální strukturou, předpokládanou na základě výsledků magnetických měření, ač ovšem ji jednoznačně nedokazují.

Autoři děkují RNDr. Ing. M. Zikmundovi, CSc., a prom. chem. M. Kohútové z Ústavu anorganické chemie SAV v Bratislavě za to, že jim umožnili provést magnetická měření. Současně děkují M. Belovičové, techničce II. stupně, za pomoc při experimentální práci.

ЦИАНАТОКОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ (I)

ЦИАНАТОКОМПЛЕКСЫ ДВУХВАЛЕНТНОЙ МЕДИ С ЛИГАНДАМИ ГРУППЫ ХИНОЛИНА И ИЗОХИНОЛИНА ТИПА $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ И $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$

Й. Когоут, М. Квастлерова

Кафедра неорганической химии Словацкого политехнического института, Братислава

Были приготовлены цианатоккомплексы двухвалентной меди с гетероциклическими азотными лигандами состава $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ (L — хинолин, изохинолин и 2-метилхинолин) и $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ (L — хинолин и 2-метилхинолин), измерились их магнитные восприимчивости при различных температурах и диффузные рефлексные спектры в области 400 — 750 μm . Восприимчивости комплексов $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ практически подчиняются закону Кюри, а восприимчивости комплексов $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ подчиняются закону Кюри—Вайса и имеют отрицательные значения констант Θ . Значение магнитных моментов комплексов $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ находится в интервале 1,78—1,85 В. М., что полностью соответствует предполагаемой полимерной, деформированной октаэдрической структуре, в согласии с которой находятся и их электронные спектры. В противоположность этому магнитные моменты комплексов $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ при комнатной температуре имеют необычно высокие значения 2,00 или же 2,03 В. М., которые с понижением температуры медленно возрастают. На основе этих результатов, беря во внимание и стехиометрию комплексов, предполагается с учетом существующих теоретических заключений, что комплексы $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ имеют полимерную структуру, в которой атомы меди координированы, как в деформированной тригональной бипирамиде. Атомы азота групп OCN и молекулы L находятся, вероятно, в вершинах основания, в то время, как атомы кислорода групп OCN находятся на больших расстояниях в главной оси бипирамиды. Электронные спектры комплексов $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ по положению полос поглощения сдвинуты в область больших длин волн 775 или же 710 μm и по более высокой интенсивности этих полос поглощения соответствуют предполагаемой структуре.

Перевела Т Диллингерова

COPPER(II) CYANATE COMPLEXES WITH ORGANIC LIGANDS (I)
COPPER(II) CYANATE COMPLEXES WITH LIGANDS OF THE QUINOLINE
AND ISOQUINOLINE GROUPS OF THE TYPE $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ AND $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$

J. Kohout, M. Quastlerová

Department of Inorganic Chemistry, Slovak Technical University,
Bratislava

Copper(II) cyanate complexes with heterocyclic, nitrogen containing ligands, whose composition is $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ (L is quinoline, isoquinoline or 2-methylquinoline) and $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ (L is quinoline or 2-methylquinoline) were prepared. The magnetic susceptibilities of these complexes were measured at different temperatures and their diffusion reflexion spectra in the range 400—750 nm were recorded. The susceptibilities of the complexes $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ obey practically the Curie law while the susceptibilities of the complexes $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ obey the Curie—Weiss law and show negative values of the constant Θ . The magnetic moments of the complexes $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}_2$ which are 1.78—1.85 B. M., as well as the electronic spectra of these complexes are consistent with the supposed polymer distorted octahedral structure. In contrast, the magnetic moments of the complexes $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ have at room temperature unusually high magnetic moments of 2.00 or 2.03 B. M., which slowly rise with decreasing temperature. On the basis of these facts and with regard to their stoichiometry, these complexes, in accordance with the actual theoretical notions, are supposed to have polymer structure in which the copper atoms are coordinated to form distorted trigonal bipyramids. The nitrogen atoms of the groups OCN and the L molecules occupy most probably the apexes of the base, whereas the oxygen atoms of the OCN groups are placed at greater distances on the main axis of the bipyramid. The electronic spectra of the complexes $\text{Cu}(\text{OCN})_2\text{L}$ which exhibit absorption bands shifted to the long-wave range at 775 or 710 nm and greater intensity of these bands are in good agreement with the supposed structure.

Translated by V Šašková

LITERATURA

1. Ripan R., *Bul. Soc. Stiinta Cluj* **3**, 176, 311 (1927); *Chem. Zentr.* **1927**, 2388.
2. Ripan R., *Bul. Soc. Stiinta Cluj* **4**, 29 (1928); *Chem. Zentr.* **1928**, 2938.
3. Ripan R., *Bul. Soc. Stiinta Cluj* **4**, 499 (1929); *Chem. Zentr.* **1930**, 967.
4. Davis T. L., Logan A. V., *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2493 (1928).
5. Söderbäck E., *Acta Chem. Scand.* **11**, 1622 (1957).
6. Cotton F. A., Goodgame M., *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1777 (1961).
7. Forster D., Goodgame D. M. L., *J. Chem. Soc.* **1964**, 2790.
8. Forster D., Goodgame D. M. L., *J. Chem. Soc.* **1965**, 262.
9. Nelson S. M., *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 372.
10. King H. C., Körös E., Nelson S. M., *Nature* **196**, 572 (1962).
11. King H. C., Körös E., Nelson S. M., *J. Chem. Soc.* **1963**, 5449.
12. Quastlerová M., Valtr Z., *Chem. zvesti* **20**, 795 (1966).
13. Quastlerová M., Valtr Z., *Chem. zvesti* **21**, 894 (1967).
14. Erdmann H., *Ber.* **26**, 2438 (1893).

15. Fernelius C., *Inorg. Synthesis II*. Mc Graw-Hill, New York 1946.
16. Kohout J., Krátsmár-Šmogrovič J., *Chem. zvesti* **22**, 481 (1968).
17. Figgis B. N., Lewis J., *Progress in Inorganic Chemistry VI*, 211–220. F. A. Cotton, Interscience Publishers, New York 1964.
18. Poraj-Košic M. A., Tiščenko G. N., *Kristallografija* **4**, 239 (1959).
19. Ray P., Sen D., *J. Indian Chem. Soc.* **25**, 473 (1948).
20. Gould R. O., Jameson R. F., *J. Chem. Soc.* **1963**, 15.
21. Nyholm R. S., 10e *Conseil de l'Institut International de Chimie Solway*, 284. Stoops, Brussels 1956.
22. Gillespie R. J., Nyholm R. S., *Quart. Rev.* **11**, 339 (1957).
23. Day P., *Proc. Chem. Soc.* **1964**, 18.
24. Hatfield W. E., Bedon H. D., Horner S. M., *Inorg. Chem.* **4**, 1181 (1965).
25. Elliot H., Hathaway B. J., Slade R. C., *J. Chem. Soc.* **1966**, 1443.
26. Ito K., Ito T., *Australian J. Chem.* **11**, 406 (1958).
27. Hatfield W. E., Piper T. S., *Inorg. Chem.* **3**, 841 (1964).

Do redakcie došlo 14. 11. 1967

Adresa autorů:

RNDr. Jiří Kohout, CSc., prom. pedagog Mária Quastlerová, Katedra anorganické chémie SVŠT, Bratislava, Jánska 1.