

## NOTIZEN

### Struktur und Eigenschaften des Kupfer(II)-2-furancarboxylattrihydrats

The Structure and Properties of Cupric 2-Furancarboxylate Trihydrate

J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ\*, J. SOKOLÍK\*,  
N. ZRUBÁKOVÁ\*\* und Š. ŠURKA\*\*

(Z. Naturforsch. 26 b, 1365 [1971]; eingegangen am 18. September 1971)

Das Kupfer(II)-2-furancarboxylattrihydrat<sup>1-3</sup> weist schon bei der Zimmertemperatur einen anomal niedrigen Wert des magnetischen Momentes ( $\mu_{\text{eff}}^{293,5^\circ\text{K}} = 1,35$  B.M.), der Lage des Maximums (abgelesen vom Remissionsspektrum) des Absorptionsbandes der d-d-Übergänge bei  $\bar{\nu} \approx 13,5$  kK und des der Spin-spin-Interaktion bei  $\bar{\nu} = 27,0$  kK entsprechenden Bandes (Schulter) auf. Auf Grund dieser Erkenntnisse sprachen wir<sup>3</sup> die Vermutung über die Zugehörigkeit der Verbindung  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  zu den Kupfer(II)-Komplexen von Zweikern-Brückenstruktur des Types von Kupfer(II)-acetatmonohydrat<sup>4</sup> aus. Die Voraussetzung wurde durch Studium einiger weiterer Eigenschaften des Kupfer(II)-furancarboxylattrihydrats und durch vorläufige Ergebnisse der Röntgen-Strukturanalyse im vollen Ausmaß bestätigt.

Das EPR-Spektrum (derivativ) des pulverförmigen  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurde bei Zimmertemperatur, X-Band ( $\nu = 9131$  MHz) gemessen. Das Spektrum weist drei Linien, mit der Lage der Mitte bei dem magnetischen Feld  $H_{\text{I}} = 448$  G,  $H_{\text{II}} = 4659$  G,  $H_{\text{III}} = 5985$  G auf; die Lage der Linie des Dubletts ist  $H_{\text{II}}^{\text{D}} = 4579$  G,  $H_{\text{II}}^{\text{D}} = 4735$  G. Wir interpretierten das Spektrum mit Hilfe des Spin-Hamiltonians<sup>5</sup>

$$\hat{H} = \{g\} \beta \vec{H} \vec{S} + D \hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2)$$

mit  $S = 1$ , dessen Parameter sind:  $g_{\perp} = 2,058$ ;  $g_{\parallel} = 2,356$ ;  $D = 0,353 \text{ cm}^{-1}$ ;  $E = 0,004 \text{ cm}^{-1}$ .  $\bar{g}$ , laut Beziehung  $\bar{g} = \sqrt{1/3(g_{\parallel}^2 + 2g_{\perp}^2)}$ , hat einen Wert von 2,162. Im EPR-Spektrum dieses Komplexes wurde im Bereich des den  $g \approx 2$  entsprechenden Werten magnetischen Feldes kein Signal beobachtet. Das bedeutet, daß der Komplex keine Beimischung von Einkern-Struktureinheiten enthält.

\* Lehrstuhl für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät,

\*\* Lehrstuhl für experimentelle Physik der Naturwissenschaftlichen Fakultät

an der Komenský-Universität, Bratislava, ČSSR.

Sonderdruckanforderungen an Doz. Dr. J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ, Lehrstuhl für anorgan. und organ. Chemie der Pharmazeut. Fakultät UK, Bratislava, Kalinčiaková 8, ČSSR.

<sup>1</sup> H. SCHMELZ u. F. BEILSTEIN, Liebigs Ann. Chem. Suppl. 3, 285 [1864/65].

Das Absorptionsspektrum des festen  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  wurde unter Anwendung einer Suspension des in Nujol fein pulverisierten Präparats gemessen, das auf chromatographisches Papier Whatman I aufgetragen wurde. Bei gleicher Lage des der Spin-spin-Interaktion (Schulter;  $\bar{\nu} = 27,0$  kK) entsprechenden Bandes als im Remissionsspektrum<sup>3</sup> wurde in diesem Falle die Lage der Bande der d-d-Übergänge bei  $\bar{\nu} = 14,0$  kK ( $\lambda = 712$  nm) festgestellt.

Die IR-Spektren des  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  und des Natrium-2-furancarboxylats wurden in Nujol-Suspensionen gemessen. Es wurde die Lage der Absorptionsbanden, die der symmetrischen und asymmetrischen Valenzvibration der  $-\text{COO}^-$ -Gruppe angehören, verglichen.

	$\bar{\nu}_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\bar{\nu}_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ [cm <sup>-1</sup> ]
$\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO}^-$	1402 ± 5	1595 ± 5
$\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	1419	1615

Die Verbindung  $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  kristallisiert (aus Wasserlösung) im monoklinen System. Die Parameter der Grundzelle, die acht stöchiometrische Einheiten enthalten, sind wie folgt:  $a = 10,162 \pm 0,003$  Å;  $b = 13,085 \pm 0,018$  Å;  $c = 20,085 \pm 0,055$  Å;  $\beta = 90,73 \pm 0,21^\circ$ . Die Raumgruppe ist  $P2_1/c$ . Die Analyse des dreidimensionalen Pattersons zeigte, daß die Struktureinheiten des Komplexes zwei im Abstand von  $\approx 2,6$  Å liegende und mit Carboxylgruppen von vier 2-Furancarboxylationen überbrückte  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen enthalten. Jedes  $\text{Cu}^{2+}$ -Ion ist auf diese Weise von vier Sauerstoffatomen mit durchschnittlichem Cu-O-Abstand  $\approx 2,0$  Å planar koordiniert. Das Koordinationspolyeder der  $\text{Cu}^{2+}$ -Ionen ist mit Sauerstoffatomen aus zwei in axialen Endlagen der Struktureinheit gebundenen Wassermolekülen ergänzt; der Cu-O-Abstand beträgt in diesem Falle  $\approx 2,3$  Å. Die restlichen Wassermoleküle sind außerhalb der Koordinationssphäre, im Kristallgitter des Komplexes, durch ein System von Wasserstoffbindungen gebunden.

Das Kupfer(II)-2-furancarboxylattrihydrat kann also eindeutig als ein Zweikernkomplex der Zusammensetzung  $[\text{Cu}_2(\text{C}_4\text{H}_3\text{OCOO})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  charakterisiert werden.

<sup>2</sup> PH. KURZ, Ohio J. Sci. 69, 378 [1969].

<sup>3</sup> J. SOKOLÍK, J. KRÄTSMÁR-ŠMOGROVIČ u. M. MELNÍK, Proceedings of the 2nd Conference on Coordination Chemistry S. 223, December 1-5, 1969, Smolenice-Bratislava.

<sup>4</sup> J. N. VAN NIEKERK u. F. R. L. SCHOENING, Acta crystallogr. [Copenhagen] 6, 227 [1953].

<sup>5</sup> L. N. ROMANENKO, JU. V. JABLOKOV, V. V. GAVRILOV, L. N. MILKOVA u. A. V. ABLOV, Ber. Akad. Wiss. UdSSR 188, 1332 [1969].