

## SUMMARY

The ESR.-spectrum of the hexamethyl-[3]-radialene radical anion has been recorded and compared with that of the hexamethyl-[6]-radialene radical anion. Its hyperfine splitting pattern (coupling constant =  $7,57 \pm 0,08$  Gauss) is in agreement with theoretical expectation and therefore supports the structure proposed for the hydrocarbon hexamethyl-[3]-radialene.

Laboratorium für Organische Chemie,  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich;  
Organisch-chemisches Institut,  
Universität Heidelberg

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. KÖBRICH & H. HEINEMANN, *Angew. Chem.* **77**, 590 (1965).
- [2] G. W. GRIFFIN & L. I. PETERSON, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3398 (1962).
- [3] H. HOPFF & A. WICK, *Helv.* **44**, 19 (1961); H. HOPFF & A. GATI, *ibid.*, **48**, 1289 (1965).
- [4] E. WELTIN, F. GERSON, J. N. MURRELL & E. HEILBRONNER, *Helv.* **44**, 1400 (1961).
- [5] F. GERSON, *Helv.* **47**, 1941 (1964).
- [6] M. KARPLUS & G. K. FRAENKEL, *J. chem. Physics* **35**, 1312 (1961).
- [7] Vgl. z. B. R. HULME & M. C. R. SYMONS, *J. chem. Soc.* **1965**, 1120.

---

## 166. ESR.-Spektren von $\text{CuN}_4$ -Chromophoren: Komplexe des zweiwertigen Kupfers mit Pyridin und Pyridinderivaten

von **W. Schneider** und **A. v. Zelewsky**

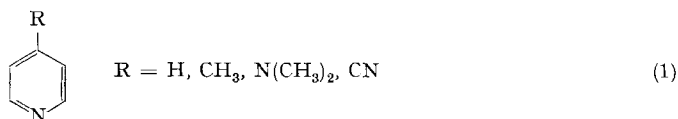
(16. VII. 65)

ESR.-Untersuchungen haben wesentlich zu verfeinerten Vorstellungen über die Elektronenstruktur paramagnetischer Komplexe der Übergangsmetalle beigetragen [1]. Von besonderem Interesse sind Effekte, die nur verstanden werden können, wenn den Metall-Ligand-Bindungen kovalenter Charakter zugeschrieben wird. Den direktesten und von spektroskopischen Befunden im Sichtbaren unabhängigen Beleg stellt die 1953 erstmals an  $\text{K}_2\text{IrCl}_6$  gefundene Hyperfeinstruktur dar [2], welche von den Kernmomenten der Liganden verursacht wird. Die quantitative Auswertung der Ligand-Hyperfeinstruktur und z. B. für  $\text{Cu}^{\text{II}}$  der metalleigenen Hyperfeinstruktur kann etwa innerhalb eines LCAO-MO-Schemas versucht werden. Daraus lassen sich semiempirische Parameter gewinnen, die vor allem zu Vergleichen innerhalb ähnlicher Systeme nützlich erscheinen [3] [4] [5].

Es sind noch verhältnismässig wenig ESR.-Spektren von Komplexverbindungen bekannt, die eine aufgelöste Ligand-Hyperfeinstruktur zeigen, und die Qualität der quantitativen Auswertung ist noch schwer zu beurteilen. Von einem gerechtfertigten Bindungsmodell erwarten wir, dass seine z. B. aus ESR-Daten ermittelten Parameter sich mit anderen Eigenschaften, bzw. auf unabhängigem Wege ermittelten Daten, in Beziehung bringen lassen. Dies würde sich etwa innerhalb einer Reihe ähnlich gebauter Komplexverbindungen desselben Metalles aufdrängen. Wir haben als eine

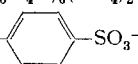
solche Reihe einige Komplexe des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  mit Pyridin und in 4-Stellung substituierten Pyridinderivaten untersucht [6]. Es war beabsichtigt, einen allfälligen Einfluss der Substituenten auf die chromophore Gruppe  $\text{CuN}_4$  innerhalb eines LCAO-MO-Modelles zu erfassen. Dieses ist dem von MAKI & MCGARVEY [3] und anderen [4] [5] verwendeten analog, welches für quadratisch planare Chromophore  $\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuO}_2\text{N}_2$  und  $\text{CuN}_4$  zutreffend sein soll. Um sterische Effekte innerhalb der Reihe zu reduzieren, haben wir Substituenten in 4-Stellung gewählt und als Zentralion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ , weil seine mononuclearen Komplexe einen Dublett-Grundzustand besitzen. Nullfeldaufspaltungen komplizieren deshalb seine ESR-Spektren nicht, und ausserdem führt die hinreichend grosse Spin-Gitter-Relaxationszeit schon bei Zimmertemperatur zu genügend kleinen Linienbreiten.

**1. Die untersuchten Verbindungen.** – Wir haben die 1:4-Komplexe des  $\text{Cu}^{\text{II}}$  mit folgenden Liganden dargestellt:



Für eine optimale Auflösung der ESR.-Spektren und somit möglichst präzise Ermittlung der Bindungsparameter kam nur die Aufnahme von Spektren an magnetisch verdünnten Einkristallen in Frage. Man hat zwar in letzter Zeit öfters versucht, ESR.-Spektren von polykristallinen Proben oder von gefrorenen Lösungen auszuwerten [7]; solche Messungen erlauben aber im allgemeinen nur die Bestimmung weniger Parameter mit beschränkter Genauigkeit. Als diamagnetische Verdünnungsmittel wurden die entsprechenden  $\text{Cd}^{\text{II}}$ -Komplexe und in einem Fall auch der entsprechende  $\text{Pt}^{\text{II}}$ -Komplex verwendet. Es wurden Einkristalle der folgenden Verbindungen<sup>1)</sup> gezüchtet, in die ca. 1 Mol.-% des Kupferkomplexes eingebaut worden sind.

Tabelle 1. *Wirtsverbindungen zum Einbau von  $\text{Cu}^{\text{II}}$  in Einkristallen*

Wirtsverbindung	Kurzzeichen
$\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pt}py$
$\text{Cd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_4(\text{Ts})_2$	$\text{Cd}py$
$\text{Cd}(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{N})_4(\text{Ts})_2$	$\text{Cd}pic$
$\text{Cd}(4\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_4\text{N})_4(\text{Ts})_2$	$\text{Cddapy}$
$\text{Cd}(4\text{-NC-C}_6\text{H}_4\text{N})_6(\text{ClO}_4)_2$	$\text{Cdcpy}$
$\text{Ts} = \text{CH}_3\text{-}$  $\text{-SO}_3^-$	

**2. Experimentelles.** – Über Darstellung der Verbindungen, deren Analyse und Gewinnung der Einkristalle siehe [8].

Alle ESR.-Spektren wurden auf einem VARIAN-X-Band-Spektrometer V 4502-06 aufgenommen, das mit einem VARIAN-9-Zoll-Magnet V 3400 ausgerüstet war. Alle Spektren wurden in einem zylindrischen, drehbaren Resonator (VARIAN-EPR-Cavity V 4533) bei Zimmertemperatur gemessen. Die Regulierung des Magnetfeldes erfolgte durch ein Kontrollgerät (VARIAN «Fieldial»), das eine direkte Messung des Feldes und der Linienabstände gestattet. Die Eichung des Gerätes erfolgte mit einem VARIAN-NMR-Fluxmeter in Verbindung mit einem HEWLETT & PACKARD

<sup>1)</sup> Im folgenden Wirtsverbindungen genannt.

Frequenzzähler. Als Eichsubstanz für die Bestimmung der  $g$ -Werte wurde Diphenylpicrylhydrazyl (FLUKA) verwendet, dessen  $g$ -Wert 2,0036 beträgt [9]. Die Modulationsamplitude der 100-kHz-Feldmodulation war bei allen Messungen kleiner als 1 Gauss.

Die Orientierung der Kristalle erfolgte auf einem optischen Zweikreisgoniometer. Die Bestimmungen der Hauptwerte des  $g$ - und des  $A$ -Tensors erfolgten nach der Methode, die von J. BENNET, J. F. GIBSON & D. J. E. INGRAM [10] angewendet wurde.

Pro Kristall wurden ca. 60 Spektren für drei Richtungen der Achse des Drehtisches zur Magnetfeldrichtung aufgenommen. Da die Kristalle der Cd-Verbindungen an feuchter Luft leicht verwittern, wurden sie durch eine dünnwandige Quarzhaube geschützt, welche mittels Plastilin am Probenhalter befestigt wurde.

Die optischen Spektren wurden an pulverisierten Kristallen mit etwas höherem Kupfergehalt mit einem registrierenden Zweistrahl-Spektrophotometer OPTICA MILANO CF4 gemessen. Dieses Gerät war mit einem Reflexionszusatz ausgerüstet.

**3. Theorie.** – Die experimentellen Daten des Abschnittes 4.1. werden zeigen, dass wir in allen untersuchten Fällen eine effektive Symmetrie  $D_{4h}$  für das zu betrachtende Bindungssystem  $\text{CuN}_4$  einsetzen dürfen. Für die Kristallstrukturen unserer Verbindungen liegen keine röntgenographischen Daten vor; besonders über die Lage der Ligandebenen relativ zur Chromophorenebene besitzen wir keine Angaben. Die ESR-Spektren entsprechen jedoch der Anwesenheit von tetragonalen Achsen (quadratisch planare  $\text{CuN}_4$ ), die entweder im Kristall parallel liegen oder aber zwei Richtungen einnehmen, deren Winkelhalbierende mit der Digyre der monoklinen Kristalle zusammenfällt. Es sei vorweggenommen, dass Quadrupoleffekte höchstens als Korrekturen zu berücksichtigen waren. Sieht man vorderhand von der Ligand-Hyperfeinstruktur ab und ebenso vom direkten Einfluss des Magnetfeldes auf den Kern, so ist folgender Spin-HAMILTON-Operator dem Problem angepasst:

$$\hat{H}_s = \beta_0 [g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)] + A_{\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_z + A_{\perp} (\hat{S}_x \hat{I}_x + \hat{S}_y \hat{I}_y) \quad (2)$$

Das MO-Schema wird mit den fünf  $d$ -Orbitalen des Metalles und einem  $\sigma$ - und zwei  $\pi$ -Orbitalen pro Ligandatome aufgebaut. In der Schreibweise nach BALLHAUSEN [11] erhält man das folgende, nach den irreduziblen Darstellungen der Symmetriegruppe  $D_{4h}$  bezeichnete MO-System:

$$\begin{aligned} \psi(B_{1g}) &= N_{\alpha} \left[ d_{x^2-y^2} - \frac{\alpha}{2} (z_1 - z_2 + z_3 - z_4) \right] \\ \psi(B_{2g}) &= N_{\beta} \left[ d_{xy} - \frac{\beta}{2} (x_1 + y_2 + y_3 + x_4) \right] \\ \psi(A_{1g}) &= N_{\gamma} \left[ d_{z^2} - \frac{\gamma}{2} (-z_1 - z_2 - z_3 - z_4) \right] \\ \psi(E_g) &= N_{\delta} \left\{ \begin{aligned} & \left[ d_{xz} - \frac{\delta}{\sqrt{2}} (y_1 + x_3) \right] \\ & \left[ d_{yz} - \frac{\delta}{\sqrt{2}} (x_2 + y_4) \right] \end{aligned} \right\} \\ N_q^{-2} &= 1 + q^2 - 2qS_q \\ q &= \alpha, \beta, \gamma, \\ S_q &= \text{Gruppenüberlappungsintegral} \\ \text{Grundterm: } &B_{1g} \end{aligned} \quad (3)$$

Dieses Schema entspricht dem von MAKI & MCGARVEY [3], KIVELSON & NEIMAN [4], sowie von HARRISON & ASSOUR [5] verwendeten, und zwar zur Analyse der ESR.-

Spektren von Cu<sup>II</sup>-Komplexen mit Acetylacetonat (*acac*), Salicylaldehyd (*sal*) und Phtalocyanin (*pht*). Die Parameter des Operators (2) erhält man innerhalb der Störungsrechnung bis zur zweiten Ordnung [3] [4] [8]:

$$\Delta g_{\parallel} = - \frac{8 N_{\alpha}^2 N_{\beta}^2 \lambda}{\Delta_B} \left( 1 - \alpha S - \frac{1}{2} \alpha \beta f \right) \quad (4)$$

$$\Delta g_{\perp} = - \frac{2 N_{\alpha}^2 N_{\delta}^2 \lambda}{\Delta_E} \left( 1 - \alpha S - \frac{1}{2} \alpha \delta f \right)$$

$$A_{\parallel} = P \left[ - N_{\alpha}^2 \left( \frac{4}{7} + K_0 \right) - \frac{8 N_{\alpha}^2 N_{\beta}^2 \lambda}{\Delta_B} \frac{6}{7} \frac{N_{\alpha}^2 N_{\delta}^2 \lambda}{\Delta_E} \right]$$

$$A_{\perp} = P \left[ - N_{\alpha}^2 \left( - \frac{2}{7} + K_0 \right) - \frac{11}{7} \frac{N_{\alpha}^2 N_{\delta}^2 \lambda}{\Delta_E} \right]$$

$$S = \left\langle d_x 2 - y^2 \left| \frac{1}{2} (z_1 - z_2 + z_3 - z_4) \right. \right\rangle$$

$$f = \left( \frac{2}{3} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{1}{3} \cdot R \int_0^{\infty} r_1^2 R_p(r_1) \frac{\partial}{\partial r_1} R_s(r_1) dr_1; \quad r_1: \text{Abstand vom Stickstoffkern}$$

$$P = 2 \gamma_K \beta_o \beta_K \cdot \langle r^{-3} \rangle_{3d}$$

$K_0$  = Kopplungskonstante für die isotrope Cu-Hyperfeinstruktur

$\Delta_B$  = Termabstand  $B_{1g} \longrightarrow B_{2g}$

$\Delta_E$  = Termabstand  $B_{1g} \longrightarrow E_g$

$|\varrho_N(O)|^2 = |\psi(B_{1g})(R)|^2$ ; R: Abstand Cu-N

Es sei zusammengefasst, welche Annahmen innerhalb des Schemas (3) in die obigen Beziehungen einbezogen worden sind:

a) Die Spin-Bahn-Kopplungsfunktion  $\lambda(r)$  nimmt mit  $r$  rasch ab, und zur Ermittlung von Matrixelementen des Operators  $\lambda(r)\hat{L}$  wird nicht über die Ligandorbitale integriert.

b) Das Produkt  $\beta S_{xy}$ , wo  $S_{xy}$  das Überlappungsintegral

$$\left\langle d_{xy} \left| \frac{1}{2} (x_1 + y_2 + y_3 + x_4) \right. \right\rangle$$

bedeutet, wird klein gegen  $S$  angenommen und vernachlässigt.

c) Die FERMI-Kontaktwechselwirkung wird in der Form  $N_{\alpha}^2 K_0$  berücksichtigt, d. h. es wird angenommen, die Ligandfunktionen würden in Kernnähe nicht mehr ins Gewicht fallen. Dies scheint für  $D_{4h}$  eine annehmbare Annäherung zu sein, weil in erster Näherung die  $4s(\text{Cu})$ -Funktion dem Grundzustand über  $A_{1g}$  gar nicht beigemischt wird. Tatsächlich wird für alle Komplexe derselbe Wert 0,43 für  $K_0$  gefunden (siehe Tab. 3), in bemerkenswerter Übereinstimmung mit anderweitig angegebenen Werten [3] [4].

d) Die Berücksichtigung des sog.  $\pi$ -Systems eines Pyridinliganden in der Form eines Paares von pseudo- $p$ -Funktionen erscheint gegeben, um einer allgemeinen Lage der Ringebene zur  $\text{CuN}_4$ -Ebene Rechnung zu tragen. Koeffizienten, welche diese Lage spezifizieren würden, stecken implizite in  $\beta$  und  $\delta$ . Besonders zu Vergleichen mit den Arbeiten [3] [4] [5] ist diese Form angebracht.

Wie die Figuren 1 und 2 im Abschnitt 4.1 näher zeigen, können wir die aufgelöste nahezu isotrope Ligand-Hyperfeinstruktur auswerten. Dies führt zu einer Erweiterung des Spin-HAMILTON-Operators (2), nämlich zum Zusatzterm

$$A_{N\parallel} \hat{S}_z \hat{I}_{Nz} + A_{N\perp} (\hat{S}_x \hat{I}_{Nx} + \hat{S}_y \hat{I}_{Ny}), \quad (5)$$

und mit Berücksichtigung von (5) erhält man [12] den isotropen Teil  $A_N$  dieser Wechselwirkung

$$A_N = - \frac{N\alpha^2\alpha^2}{4} \cdot 2\beta_0\beta_n\gamma_N \cdot \frac{8\pi}{9} |\varrho_N(O)|^2. \quad (6)$$

**4. Resultate.** – 4.1. *ESR.-Spektren.* Die Spektren aller untersuchten Verbindungen zeigten zusätzlich zur Cu-Hyperfeinstruktur eine gut aufgelöste Ligand-Hyperfeinstruktur. Die deutliche Aufspaltung jeder der vier Hauptbanden in weitere deutliche 9 Linien ist auf 4 äquivalente Stickstoffkerne zurückzuführen. Für *Cdcpy* und *Cddapy* als Wirtsverbindungen treten in der Elementarzelle nur magnetisch äquivalente Komplexe auf. Fig. 1 zeigt eine Reihe von Spektren für verschiedene Winkel  $\theta$  zwischen

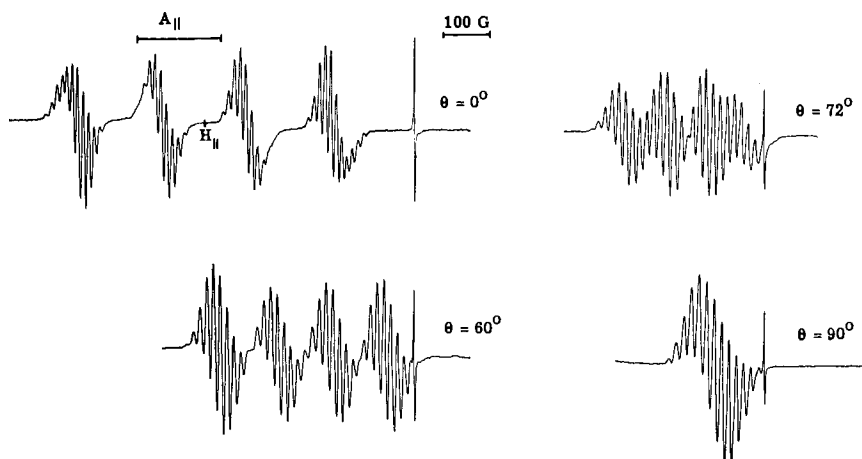


Fig. 1. ESR.-Spektren von  $\text{Cu}(4\text{-NC-C}_6\text{H}_4\text{N})_4^{2+}$ ; Wirtsgitter *Cdcpy*

Aufnahmen an Einkristall mit magnetisch äquivalenten Komplexen in der Elementarzelle; Winkel  $\theta$  zwischen Magnetfeld und tetragonaler Achse der chromophoren Gruppe  $\text{CuN}_4$ .

Magnetfeld und tetragonaler Achse des Komplexes. Die Kristalle von *Ptpty*, *Cdpy* und *Cdpic* enthalten zwei magnetisch nicht äquivalente Komplexe in der Elementarzelle. Die Winkelabhängigkeit erscheint dann etwas komplexer, wie die ausgewählten Beispiele in Fig. 2 zeigen. Die Winkel zwischen den beiden tetragonalen Achsenrichtungen betragen für *Ptpty*, *Cdpy* und *Cdpic* in dieser Folge  $78^\circ$ ,  $36^\circ$  und  $72^\circ$ . Am linken und rechten Flügel der beiden peripheren Bandengruppen in Fig. 1 ( $\theta = 0$ ) ist eine zusätzliche Aufspaltung zu beobachten, welche aus den Unterschieden in den magnetischen Momenten der beiden Kupferisotope  $^{63}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ) und  $^{65}\text{Cu}$  ( $I = 3/2$ ) folgt. Der Quadrupolterm der von BLEANEY angegebenen Formel für die Feldabhängigkeit der Linien musste für  $M_I = \pm 1/2$  berücksichtigt werden; mit  $Q' \approx 7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  [3] fällt er zur Ermittlung von  $A_{\perp}$  ins Gewicht und bedingt die relativ grosse Unsicherheit dieses Parameters. In allen untersuchten Kristallen fallen die Hauptachsen des  $g$ - und des  $A$ -Tensors zusammen.

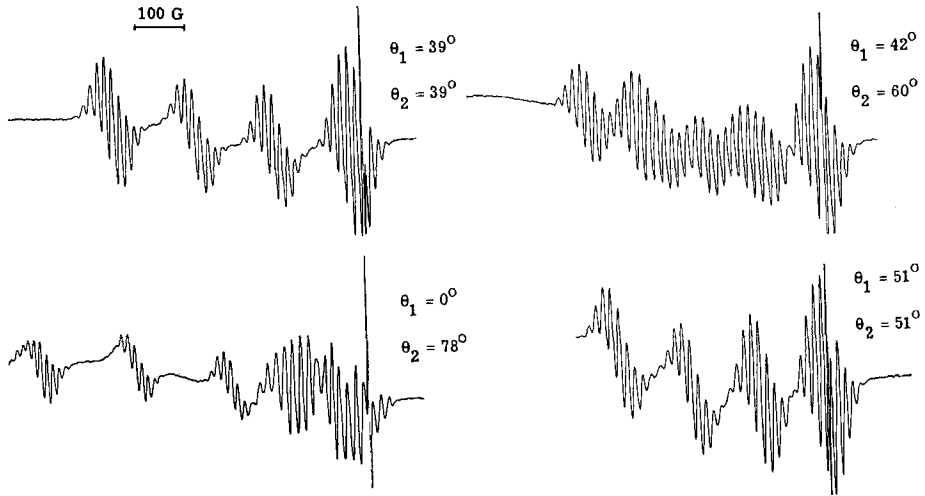


Fig. 2a. *Tetragonale Achsen der Chromophore und Magnetfeld in derselben Ebene*  
 $\theta_1, \theta_2$ : Winkel zwischen tetragonalen Achsen und Magnetfeld

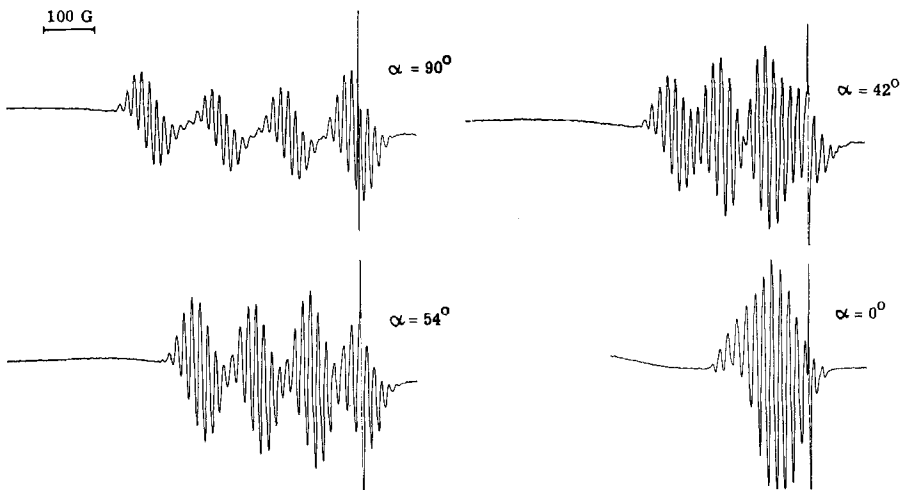


Fig. 2b. *Magnetfeld senkrecht zur Digyre des monoklinen Einkristalles; Drehwinkel um Digyre  $\alpha$*   
 $\alpha = 0$ : Magnetfeld senkrecht zu Digyre und tetragonalen Achsen  
 Jedes Spektrum enthält die scharfe Linie des Radikals Diphenylpicrylhydrazyl ( $g = 2,0036$ ).

Fig. 2. *ESR.-Spektren von  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_2^{2+}$ ; Wirtsgitter  $\text{Ptpy}$*

Aufnahmen an Einkristall mit zwei nichtäquivalenten Komplexen in der Elementarzelle.

*4.2. Optische Spektren.* Die Reflexionsspektren von Kristallpulvern mit gegenüber den Einkristallen höherem Kupfergehalt konnten für  $\text{Ptpy}$ ,  $\text{Cdpiy}$  und  $\text{Cdpic}$  gemessen werden;  $\text{Cddapy}$  und  $\text{Cdcpy}$  bauen zu kleine Kupfermengen ein. Es zeigte sich aber, dass Cd-Wirtsverbindungen fast dieselben Absorptionsspektren ergeben wie die reinen Kupferverbindungen oder Lösungen, welche die 1:4-Komplexe enthalten. Nur in

Pt $py$  tritt offenbar infolge der Verkürzung der Cu-N-Abstände eine drastische Farbänderung von blau nach rot auf. Tabelle 3 orientiert über die optischen Daten.

Tabelle 2. Die Werte der Parameter des Spin-HAMILTON-Operators der Komplexe

Kristall	Pt $py$	Cd $py$	Cd $pic$	Cd $dapy$	Cd $cpy$
$g_{\parallel}$	2,236	2,290	2,283	2,283	2,274
$g_{\perp}$	2,050	2,050	2,055	2,055	2,065
$A_{\parallel} \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	192	162	171	166	173
$A_{\perp} \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	26	21	23	25	22
$A_{N_{\parallel}} \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	12,6	11,2	12,5	12,5	11,2
$A_{N_{\perp}} \cdot 10^4 \text{cm}^{-1}$	16	13	14	15	14

Die geschätzten maximalen Fehler betragen:

$g_{\parallel}$	: $\pm 0,001$	$g_{\perp}$	: $\pm 0,004$
$A_{\parallel}$	: $\pm 2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$A_{\perp}$	: $\pm 5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$
$A_{N_{\parallel}}$	: $\pm 0,2 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$	$A_{N_{\perp}}$	: $\pm 1 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}$

Tabelle 3. Absorptionsmaxima im Sichtbaren aus Reflexionsspektren von kristallinen Pulvern

Verbindung	Cu $^{2+}$ in Pt $py$	Cu $^{2+}$ in Cd $py$	Cu $^{2+}$ in Cd $pic$	Cu $cpy$
Absorptionsmaximum	18700 $\text{cm}^{-1}$	15600 $\text{cm}^{-1}$	16400 $\text{cm}^{-1}$	16800 $\text{cm}^{-1}$

4.3. Bindungsparameter. Mit Hilfe des Gleichungssystems (4) wurden aus den experimentell bestimmten Parametern des Spin-HAMILTON-Operators (Tab. 2) die in Tab. 4 angegebenen Bindungsparameter für die fünf Komplexe nach einem iterativen Verfahren berechnet. Auf unabhängigem Weg erlaubt Gleichung (6) die Ermittlung von  $N_{\alpha}^2$  (Tab. 5). Diese Berechnungen verlangen numerische Angaben für  $P, S, f$  und  $|\varrho_N(O)|^2$  (4). Wir entnahmen der Literatur folgende angegebenen Schätzungen:

$$\begin{array}{l}
 P = 0,036 \text{ cm}^{-1} \\
 S = 0,094 \\
 f = 0,33 \\
 |\varrho_N(O)|^2 = 33,4 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}
 \end{array}
 \left\{ \begin{array}{l}
 \text{nach ABRAGAM \& PRYCE [12], basierend auf } \langle r^{-3} \rangle_{3d} = 7,25 a_0^{-3} \\
 \text{für } sp^2\text{-Hybridorbitale des Stickstoffs, von MAKI \& MCGARVEY [3] mittels wasserstoffähnlicher Funktionen berechnet. Abstand Cu-N } 3,7 a_0, \text{ effektive Kernladungen nach HARTREE [13].} \\
 \text{vom letzteren Autor nach einem SCF-Verfahren berechnet.}
 \end{array} \right.$$

Eine weitere wichtige Annahme betrifft die einzusetzenden Termabstände  $\Delta_B$  und  $\Delta_E$ . Im Gegensatz zu anderweitig gemachten Zuordnungen [3] [4] setzen wir

$$\Delta_E \approx \Delta_B \tag{7}$$

Tabelle 4. *Parameter des Schemas (4) aus den experimentellen Daten der Tabelle 2*

Kristall	$\Delta_B \text{cm}^{-1}$	$\Delta_E \text{cm}^{-1}$	$N_\alpha^2$	$N_\beta^2$	$N_\delta^2$	$K_0$
Pt $py$	18700	18700	0,82	0,88	0,76	0,42
	(18700)	25000	0,82	0,88	1,0	0,42
Cd $py$	15600	15600	0,79	0,92	0,67	0,43
	(15600)	25000	0,79	0,92	1,0	0,42
Cd $pic$	16400	16400	0,80	0,93	0,73	0,43
	(16400)	25000	0,81	0,92	1,0	0,42
Cdd $apy$	16000	16000	0,78	0,93	0,74	0,43
	(16000)	22000	0,79	0,93	1,0	0,43
Cdc $py$	16800	16800	0,80	0,93	0,86	0,43
	(16000)	24000	0,80	0,88	1,0	0,43

Eingeklammerte Zeile: mit  $N_\delta^2 = 1$  berechnete Werte von  $\Delta_E$ ,  $N_\alpha^2$  und  $N_\beta^2$  (siehe Diskussion).

Tabelle 5. *Parameter  $N_\alpha$  aus isotroper Ligand-Hyperfeinstruktur*

Kristall	Pt $py$	Cd $py$	Cd $pic$	Cdd $apy$	Cdc $py$
$N_\alpha^2$	0,77	0,82	0,80	0,78	0,81

### 5. Diskussion. – Die Zuordnung (7) steht im Gegensatz zur Annahme (8)

$$\Delta_E \approx 1,5 \text{ bis } 1,6 \Delta_B, \quad (8)$$

welche bei der Interpretation von Daten über Cu(*acac*)<sub>2</sub>, Cu(*sal*)<sub>2</sub> und Cu $ph$ t gemacht worden ist [3] [4]. Es wurde dort angenommen,  $\Delta_B$  betrage ca. 16 kK und die nach (8) bei ca. 24 kK erwartete Bande sei durch Elektrontransferbanden bzw. ligand-eigene Banden überdeckt. Es ergäbe sich so ein Wert  $N_\delta^2 \approx 1$ , d. h. ein vernachlässigbarer Beitrag des «out of plane»  $\pi$ -Effektes, dagegen  $N_\beta^2$  signifikant  $< 1$  und somit ein erfassbarer «in plane»  $\pi$ -Effekt. Das spektroskopische Tatsachenmaterial spricht aber gegen die Annahme (8), und besonders für Cu(*acac*)<sub>2</sub> haben PIPER & BELFORD [15] in einer eingehenden Analyse der Kristallspektren nachgewiesen, dass alle *d-d*-Übergänge im Gebiet von 14–19 kK liegen müssten. Gewisse CuN<sub>4+2</sub>-Chromophore (z. B. in Cu $den_3^+$  [16]) können zwei separierbare Banden im Sichtbaren ergeben, quadratisch planare CuN<sub>4</sub> jedoch besitzen allgemein eine breite Bande. JÖRGENSEN [16] weist darauf hin, dass dem Pyridin als Ligand vorwiegend  $\sigma$ -antibindender Einfluss zugeschrieben werden muss. Dies drückt sich in der Stellung (nahe bei NH<sub>3</sub>) in der spektrochemischen Reihe aus. Das kürzlich beschriebene «Angular Overlap Model» (AOM) [17] zur Abschätzung von Orbitalenergien in Komplexen würde bei verschwindendem  $\pi$ -Einfluss die Entartung von  $B_{2g}$  und  $E_g$  nahelegen; bei signifikantem  $\pi$ -Einfluss wäre zu erwarten, dass die Trennung innerhalb der Breite der beobachteten Bande liegen würde. Fig. 3 stellt die unsererseits getroffene Annahme (7) der weniger gut begründeten (6) gegenüber; die Parameter innerhalb der Annahme (8) sind zum Vergleich auch in Tab. 4 angegeben.

Die Problematik der Zuordnung (8) hat im Rahmen der zitierten Arbeiten wohl deshalb nicht berunruhigt, weil dabei  $N_\delta^2 \approx 1$  wird. Nun zeigt aber Tab. 4, dass wir durchwegs die Größenfolgen  $N_\beta^2 > N_\alpha^2$  und, mit einer Ausnahme,  $N_\beta^2, N_\alpha^2 > N_\delta^2$  erhalten. Dies würde auch für Cu(*acac*)<sub>2</sub> und Cu(*sal*)<sub>2</sub> (und wahrscheinlich auch Cu $ph$ t) zutreffen, wenn die Annahme (8) berücksichtigt wird.



Im Rahmen des Schemas (2) finden wir also:  $\psi(B_{1g})$  ist wie erwartet deutlich  $\sigma$ -antibindend,  $\psi(E_g)$  scheint noch ausgeprägter  $\pi$ -antibindend zu sein («out of plane»), und  $\psi(B_{2g})$  ist signifikant  $\pi$ -antibindend («in plane»).

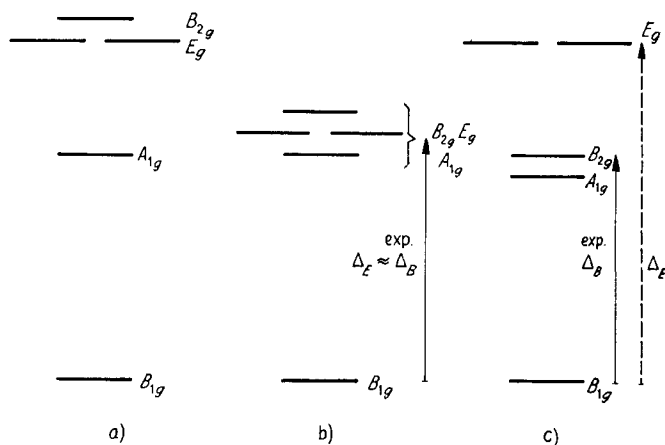
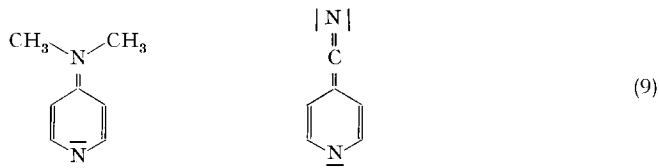


Fig. 3. Terme von  $CuN_4$  bei quadratisch planarer Koordination

- a)  $\psi(B_{1g})$ ,  $\varphi(A_{1g})$   $\sigma$ -antibindend; AOM
- b)  $\psi(B_{1g})$ ,  $\varphi(A_{1g})$   $\sigma$ -antibindend;  $\psi(E_g)$ ,  $\psi(B_{2g})$ ,  $\pi$ -antibindend; AOM
- c) Annahme 6) in [3], [4].

Aus sterischen Gründen können die Pyridinebenen nicht mit der  $CuN_4$ -Ebene koplanar sein, womit ein Wert  $N_\beta^2 \approx 1$  erwartet würde, und offenbar liegen sie auch nicht senkrecht, was  $N_\delta^2 \approx 1$  erwarten liesse. Der Wert für  $N_\delta^2$  ist also auf jeden Fall problematisch; wir glauben aber nicht, dass dies vorwiegend auf der Mikrosymmetrie  $D_{4h}$  beruht, welche natürlich auf den gesamten Komplex nicht zutrifft. Innerhalb der getroffenen Annahmen fällt nämlich die analoge Diskrepanz auch für die zitierten und nachgewiesenermassen planaren Komplexe auf. Das Schema (3) und die weiteren speziellen Annahmen müssten also auf eine grundlegende Unzulänglichkeit hin untersucht werden. Dabei drängt sich etwa die Frage nach einer symmetrie-angepassten Berücksichtigung des Spin-Bahn-Kopplungsoperators [18] und von höher liegenden Elektronübergangszuständen (Ligand  $\rightarrow$  Cu) auf.



Wenn nun die tabellierten Parameter  $N_\alpha^2$  und  $N_\beta^2$  im Zusammenhang mit den Substituenten in 4-Stellung beurteilt werden, so zeigt es sich, dass beide nicht signifikant variieren. Das Bindungssystem Metall-Ligandatome spürt also den Einfluss der Substituenten im Grundzustand praktisch nicht. Die Protonkomplexe differieren in der Stabilität von *dapy* zu *cpy* um etwa 10 pK-Einheiten, und die Stabilität der Kupferkomplexe fällt in dieser Reihenfolge ebenfalls wesentlich. Wie unsere Daten

nahelegen, sind diese Stabilitätsunterschiede offenbar nicht auf eine Änderung in den Bindungsverhältnissen zurückzuführen. Auf jeden Fall zeichnen sich innerhalb unserer Daten keine Substituenteneffekte im Sinne naiver Grenzformeln (9) ab.

## SUMMARY

The ESR. spectra of four copper complexes, containing pyridine, 4-picoline, 4-dimethylaminopyridine, and 4-cyanopyridine as ligands, have been measured in the solid state. Single crystals of the corresponding Pt<sup>II</sup> oder Cd<sup>II</sup> compounds were used as host lattices and magnetic diluents. The spectra of the CuN<sub>4</sub> chromophores, showing resolved hyperfine structure due to copper and nitrogen nuclear magnetic moments, could be analysed within a Spin-Hamiltonian corresponding to effective symmetry  $D_{4h}$ . They have been interpreted by means of molecular orbital theory, and the delocalization parameters have been deduced on the assumption of near degeneracy of the excited levels within the widths of the observed visible absorption band. It is shown that the delocalization parameters apparently do not display any influence of the widely different substituents in the 4 position of the ligands. The parameter describing the  $\pi$ -antibonding character of the excited state,  $E_g$ , differs from the expected value. This is probably due to some fundamental deficiency in the MO scheme so far generally applied to chromophores CuO<sub>4</sub>, CuO<sub>2</sub>N<sub>2</sub> and CuN<sub>4</sub>.

The inclusion of Cu(*py*)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> into Pt(*py*)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> is accompanied by a shift of the absorption band in the visible of about 2000 cm<sup>-1</sup> towards the blue.

Laboratorium für anorganische Chemie  
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. Low, Paramagnetic Resonance in Solids, Solid State Physics, Supplement 2, Academic Press 1960; S. A. ALTSCHULER & B. M. KOSYREW, Paramagnetische Elektronenresonanz, B. G. Teubner, Leipzig 1963.
- [2] J. H. E. GRIFFITHS, J. OWEN & I. M. WARD, Proc. Roy. Soc. *A* 219, 526 (1953).
- [3] A. H. MAKI & B. R. MCGARVEY, J. chem. Physics 29, 31, 35 (1958).
- [4] D. KIVELSON & R. NEIMAN, J. chem. Physics 35, 149 (1961).
- [5] S. E. HARRISON & J. M. ASSOUR, J. chem. Physics 40, 365 (1964).
- [6] W. SCHNEIDER & A. v. ZELEWSKY, Proc. 8. ICCS (Int. Conf. Coord. Chem.), Wien 1964; *idem*, Chimia 18, 401 (1964).
- [7] R. H. SANDS, Physic. Rev. 99, 1222 (1955); H. R. GERSMANN & J. D. SWALEN, J. chem. Physics 36, 3221 (1962).
- [8] A. v. ZELEWSKY, Diss. ETH, Zürich 1964.
- [9] A. N. HOLDEN, C. KITTEL, F. R. MERRITT & W. A. YAGEV, Physic. Rev. 77, 147 (1950).
- [10] J. BENNET, J. F. GIBSON & D. J. E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. *A* 240, 67 (1957).
- [11] J. C. BALLHAUSEN, Introduction to Ligand Field Theory, S. 154, McGraw-Hill 1962.
- [12] ABRAGAM & PRYCE, Proc. Roy. Soc. *A* 205, 135 (1951).
- [13] D. R. HARTREE, The Calculation of Atomic Structure, Wiley 1957.
- [14] D. R. HARTREE & W. HARTREE, Proc. Roy. Soc. *A* 193, 299 (1948).
- [15] F. S. PIPER & R. L. BELFORD, Mol. Physics 5, 169 (1962).
- [16] C. K. JÖRGENSEN, Inorganic Complexes, Academic Press, London 1963.
- [17] C. E. SCHÄFFER & C. K. JÖRGENSEN, Preprint CERI-TIC-P69 (1964).
- [18] H. HARTMANN & H. H. SCHMIDTKE, Z. physikal. Chem. (N. F.) 79, 43 (1959).