

EPR- und optische Spektren von Nickel(III)-serinat

Von

B. Angelov und K. Manolov

Aus dem Institut für Lebensmittelindustrie, Lehrstuhl für anorganische Chemie, Plovdiv, Bulgarien

(Eingegangen am 17. Oktober 1972)

EPR and Optical Spectra of Nickel(III) Serinate

The *Racah* parameters of $\text{Ni}(\text{Ser})_3$ ($\text{HSer} = \text{rac. serine}$) were calculated using the full energy matrix for d^7 -electrons in a trigonal field. The values $Dq = 1778 \text{ cm}^{-1}$ and $B = 490 \text{ cm}^{-1}$ were obtained at ground state 2E and $C \cong 4B$. The EPR-spectrum and the value of the g -factor show that the bonding O—Ni has a covalent character.

Die *Racah* Parameter des $\text{Ni}(\text{Ser})_3$, ($\text{HSer} = \text{rac. Serin}$) wurden nach der vollständigen Energie-Matrix für d^7 -Elektronen in trigonalem Feld berechnet. Beim Grundzustand 2E (starkes Ligandenfeld) und $C \cong 4B$ wurden die Werte $Dq = 1778 \text{ cm}^{-1}$ und $B = 490 \text{ cm}^{-1}$ erhalten. Das EPR-Spektrum und der Wert des g -Faktors weisen auf einen kovalenten Charakter der O—Ni-Bindung hin.

Wie früher festgestellt wurde, ist das Nickel(III)-Serinat ($\text{HSer} = \text{rac. Serin}$) ein low-spin-Komplex¹. Da die Komplexe des Nickels(III) ungenügend untersucht sind und, wie *Wolfberg* und *Manassen*² mitgeteilt haben, das EPR-Signal schwierig zu registrieren ist, war die Untersuchung dieses Ni(III)-Komplexes von besonderem Interesse. Dieselben Autoren² wiesen auch auf die Schwierigkeiten bei der Feststellung des realen Valenzzustandes des Metallions hin.

Experimenteller Teil

Die Verbindung $\text{Ni}(\text{Ser})_3$ wurde nach der früher veröffentlichten Vorschrift synthetisiert¹. Die Spektren wurden in Lösungen in absol. Äthanol mit einem Spektrometer „Specord“ (sichtbarer Bereich) und einem Spektrometer IKS-14A (naher IR-Bereich) registriert.

Die EPR-Spektren der Verbindung wurden in polykristallinem Zustand bei 293 °K und in gefrorenen Lösungen in $\text{DMSO}-\text{CHCl}_3$ (1 : 1) oder $\text{DMF}-\text{CHCl}_3$ (1 : 1) bei einer Konzentration des $\text{Ni}(\text{Ser})_3$ 10^{-2}M bei 100 °K registriert. Als Vergleich wurde Mn^{2+} in einer Matrix von MgO verwendet. Die Messungen wurden auf einem ESP-Spektrometer „Jeol“ Model Jes 3BS-X bei $\nu = 9,241 \text{ GHz}$ durchgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

Die Elektronenübergänge und deren Zuordnung sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Tabelle 1. Elektronenübergänge im Ni(Ser)₃

Bande	Übergang	$\tilde{\nu}_{\text{exper.}}$ kK	$\tilde{\nu}_{\text{ber.}}$ kK
σ_1	$4T_1(F) \leftarrow 2E$	12,78	—
σ_2	$2T_1 \leftarrow 2E$	16,80	16,95
σ_3	$2T_2 \leftarrow 2E$	18,76	18,85

Die Berechnung wurde nach der Näherung des starken Feldes durchgeführt. Da die erste Bande spin-verboden ist, wurden nur die letzten zwei Banden für die Berechnung benutzt. Die Parameter des Kristallfeldes Dq und B wurden durch Verwendung der von *Sviridov* und *Smirnov*³ gegebenen vollständigen Energie-Matrix für d^3 - und d^7 -Elektronen in trigonalem Feld berechnet.

Die Berechnungen wurden unter zwei Einschränkungen durchgeführt: 1. Der Grundzustand für den Fall des starken Ligandenfeldes ($S = 1/2$) ist $2E$ und 2. Die Elektronen-Korrelationen und die Spin-Bahn-Aufspaltung wurde vernachlässigt, d. h. nur die diagonalen Matrixelemente für d^7 -Konfiguration wurden benutzt. Die Verwendung der „best fit“-Annäherung ergab die in der Tab. 2 dargestellten Ausdrücke.

Tabelle 2. Matrixdaten für d^3 und d^7 nach der „best fit“-Annäherung gewählt

Verteilung der d^3 -Elektronen	Term	Matrixelemente für d^7 -Elektronen
$t_2^1e^2$	$2T_2$	$8 Dq - 2 B + 3 C$
$t_2^1e^2$ ($3A_2$)	$2T_1$	$8 Dq - 6 B + 3 C$
$t_2^0e^3$	$2E$	$18 Dq - 8 B + 4 C$

Bei $C \cong 4 B$ wurden die folgenden Werte erhalten: $Dq = 1778 \text{ cm}^{-1}$, $B = 490 \text{ cm}^{-1}$ und $Dq/B = 3,63$. Der Wert des Parameters der interelektronischen Abstoßung beim freien Ni(III)-Ion ist⁴ $B^0 = 1115 \text{ cm}^{-1}$. Hieraus folgt $\beta = B_{\text{komp.}}/B^0 = 0,44$, d. h. die interelektronische Abstoßung im Komplex ist beträchtlich erniedrigt.

Um die Spektren des Ni(Ser)₃ mit den Spektren einer identifizierten Ni(II)-Verbindung desselben Liganden (rac. Serin) vergleichen zu können, wurde Ni(Ser)₂ · 2 H₂O aus Nickelcarbonat und rac. Serin hergestellt⁵. Die Ergebnisse der spektrophotometrischen Messungen sind in der Tab. 3 dargestellt.

Tabelle 3. Elektronenübergänge im $\text{Ni}(\text{Ser})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Bande	Übergang	$\tilde{\nu}_{\text{exper.}}$ kK
σ_2 (sh, vw)	spin-verbotten	13,40
σ_2	${}^3\text{T}_{1g}(\text{F}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$	16,08
σ_3	${}^3\text{T}_{1g}(\text{P}) \leftarrow {}^3\text{A}_{2g}$	27,00

Die Parameter dieser Verbindung wurden nach der von *Reedijk* und Mitarb.⁶ vorgeschlagene Methode für oktaedrische Ni(II)-Komplexe berechnet: $Dq = 987 \text{ cm}^{-1}$, $B = 898 \text{ cm}^{-1}$ und $Dq/B = 1,10$.

Das EPR-Spektrum hat keine Feinstruktur. Daraus ist zu schließen, daß der Valenzzustand des Zentralatoms Ni(III) ist. Wenn Ni(II) zugegen wäre und eine gewisse Abweichung von der kubischen Symmetrie vorliegen würde, müßte eine von den Übergängen zwischen den magnetischen Unterzuständen mit $S = 0$; ± 1 herrührende Feinstruktur des Spektrums beobachtet werden.

Der andere mögliche Fall, daß Ni(III) in der Umgebung von Ni(II) vorhanden ist, ist nicht zu erwarten, denn ähnliche Zustände mit einem Orbitalmoment (ungleich Null) zeigen eine zu kurze Spin-Gitter-Relaxationszeit. Das macht die Beobachtung des EPR-Signals bei Temperaturen höher als 20°K unmöglich.

Die experimentell gefundenen Werte der Komponenten des g -Faktors in gefrorenen Lösungen des $\text{Ni}(\text{Ser})_3$ bei 100°K sind in der Tab. 4 dargestellt.

Tabelle 4. g -Faktor von $\text{Ni}(\text{Ser})_3$ bei 100°K

	$\text{DMSO} : \text{CHCl}_3 = 1 : 1$	$\text{DMF} : \text{CHCl}_3 = 1 : 1$
g_x	2,0157	2,0161
g_y	2,0234	2,0242
g_z	2,1195	2,1185

Die Genauigkeit der Messungen des g -Faktors ist $\pm 0,0003$. Der anisotrope g -Faktor zeigt, daß das Kristallfeld um das Metallion eine niedrigere Symmetrie als die kubische hat. Die Abwesenheit einer von den Stickstoffatomen verursachten Feinstruktur im EPR-Spektrum beweist, daß keine Wechselwirkung zwischen den drei Stickstoffatomen und dem Metallion in der d^7 -Konfiguration auftritt. Unter Berücksichtigung der Stöchiometrie des Chelates ($\text{Ni} : \text{Ser} = 1 : 3$) ist zu schließen, daß das Zentralion an die Sauerstoffatome der Carboxylgruppe der Liganden gebunden ist und eine trigonale (oder niedrigere) Symmetrie besitzt.

Da die Komponenten des g -Faktors größer als der Wert für das freie Elektron ($g = 2,0023$) sind, ist in diesem Fall zu schließen, daß die Bindung O—Ni kovalenten Charakter hat. Diese Auffassung wurde auch durch die Ergebnisse der optischen Spektren bestätigt.

Die Autoren sprechen ihren Dank Herrn *S. Angelov*, Institut für anorganische Chemie der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, für die wertvolle Diskussion der Resultate aus.

Literatur

- ¹ *K. Manolov* und *B. Angelov*, *Mh. Chem.* **102**, 763 (1971).
- ² *A. Wolfberg* und *J. Manassen*, *Inorg. Chem.* **9**, 2365 (1970).
- ³ *D. T. Sviridov* und *Yu. F. Smirnov*, *Spektrosk. tv. tela* **1969** (4), 258.
- ⁴ *G. M. Cole, Jr.* und *B. B. Garrett*, *Inorg. Chem.* **9**, 1898 (1970).
- ⁵ *Y. Inomata, T. Inomata* und *T. Moriwaki*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 365 (1971).
- ⁶ *J. Reedijk, P. W. N. M. Van Leeuwen* und *W. L. Groenveld*, *Rec. Trav. Chim. Pays-bas* **87**, 129 (1968).