

**Pyrazolonderivate IX<sup>1</sup>**  
**EPR-Spektroskopische Untersuchungen an Kupfer(II)-  
Komplexen mit Liganden vom 4-Amino-methylen- $\Delta^2$ -  
pyrazolinon-(5)-Typ**

**Uwe Ewert<sup>a</sup>, Reinhard Stöber<sup>b</sup>, Georg Tomaschewski<sup>b</sup>  
und Wolfgang Freyer<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> AdW der DDR, Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau,

DDR-1199 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

<sup>b</sup> Humboldt-Universität Berlin, Sektion Chemie,

DDR-1080 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

<sup>c</sup> AdW der DDR, Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie,

DDR-1199 Berlin, Deutsche Demokratische Republik

*(Eingegangen 20. Oktober 1981. Angenommen 4. Januar 1982)*

*Pyrazolone Derivatives, IX. EPR-Investigations of Cu(II)-Complexes of 4-Amino-methylene- $\Delta^2$ -pyrazolinones-(5)*

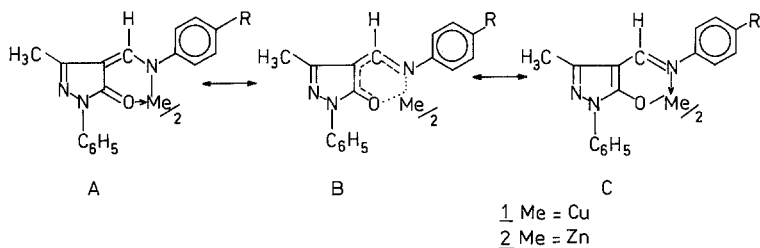
The EPR spectra of Cu(II)-complexes of substituted 4-*R*-phenyl-amino-methylene- $\Delta^2$ -pyrazolinones-(5) [ $R = N(CH_3)_2, p-OCH_3, H, p-Cl, p-NO_2$ ] were obtained using polycrystalline samples and solutions. The spin-Hamiltonian parameters  $\tilde{g}$ ,  $\tilde{A}$ ,  $\tilde{D}$  and the Debye radii have been determined. In toluene mononuclear and binuclear species can be detected. The Cu—Cu-distance has been estimated to be 0.43 nm.

*(Keywords: Binuclear compounds; EPR-Spectra simulation; Hydrodynamic radii; <sup>15</sup>N-Labeled compounds; Reorientation correlation time)*

**Einleitung**

Bei der Reaktion von substituierten 4-Amino-methylen- $\Delta^2$ -pyrazolinonen-(5) in Lösung mit Cu<sup>2+</sup>-Ionen lassen sich die folgenden Komplexe in Ausbeuten > 90% isolieren:

Schema 1



<i>R</i>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	H	Cl	NO <sub>2</sub>
Verb.	<b>1 a</b>	<b>1 b</b>	<b>1 c</b>	<b>1 c (<sup>15</sup>N)*</b>	<b>1 d</b>	<b>1 e</b>

\* Enaminstickstoff <sup>15</sup>N-markiert (97%ige Anreicherung).

NMR- und IR-Untersuchungen an analogen Zinkkomplexen<sup>2</sup> machen eine Koordination des Zentralions zum Sauerstoff und Stickstoff entsprechend Formel **B** wahrscheinlich.

Für die paramagnetischen Kupferkomplexe war es von Interesse, an Hand von EPR-Parametern Aussagen über die magnetischen Wechselwirkungen der Cu(II)-Zentralionen in Lösung und in polykristallinen Festkörpern zu gewinnen. Dabei sollte insbesondere die Frage der Koordination (s. Schema 1) des Zentralions sowie das magnetische Verhalten der Komplexe in Lösung untersucht werden. Da entsprechend Schema 1 die 1. Koordinationssphäre für alle untersuchten Verbindungen formal gleich sein sollte, war zu überprüfen, ob die Kopplungsparameter des Spin-Hamilton-Operators (1) für die Cu(II)-Ionen und die entsprechenden Linienbreiten von den Substituenten *R* abhängen.

$$\mathcal{H} = \beta \vec{B}_0 \tilde{g} \vec{S} + \mathcal{H}_{\text{Dip}} - J \vec{S}_1 \vec{S}_2 + \vec{S} \vec{A} \vec{I}$$

$$\mathcal{H}_{\text{Dip}} = (\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 / r^3) - [3 (\vec{r} \cdot \vec{\mu}_1) (\vec{r} \cdot \vec{\mu}_2) / r^5] \quad (1)$$

$$\vec{\mu}_i = \beta \sum_{\alpha} g_{i\alpha} S_{i\alpha} \vec{\alpha}; \quad \alpha = x_i, y_i, z_i; \quad i = 1, 2$$

$\vec{\mu}_i$  — magnetische Dipolmomente der Ionen 1 und 2

*r* — Abstand zwischen den Ionen

$\vec{r}$ ,  $\vec{\alpha}$  — Positions- bzw. Einheitsvektor

Die ersten beiden Terme von (1) berücksichtigen die Zeeman- und die dipolare Wechselwirkung. Der dritte Term repräsentiert die skalare

Austauschwechselwirkung zwischen den Spins 1 und 2. Anteile an isotroper Austauschwechselwirkung können nach <sup>3</sup> bei Cu—Cu-Abständen > 0,3 nm vernachlässigt werden.

Zum Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Spektren wurde das Programm COMPAR<sup>4</sup> genutzt.

Die Simulation der Spektren erfolgte durch die Berechnung der Eigenwerte und Eigenfunktionen bzw. Übergangswahrscheinlichkeiten auf der Basis von (1). Dabei wurde für die Orientierung der Moleküle bezüglich der Richtung des Magnetfeldes eine Gleichverteilung angenommen.

Der Angleich der berechneten an die experimentellen Spektren wurde durch Variation der Spin-*Hamilton*-parameter nach einem Gradientenverfahren erzielt.

Zur Interpretation der Linienbreiteneffekte der EPR-Spektren gelöster Komplexe bei verschiedenen Meßtemperaturen konnte auf das Modell von *Wilson* und *Kivelson*<sup>5</sup> zurückgegriffen werden. Dieses Modell bildete gleichzeitig den Ausgangspunkt zur Ermittlung des optimalen Temperaturbereiches, der auf Grund von Linienbreitenminima eine Auflösung der <sup>15</sup>N-shfs der Lösungsspektren von **1c** (<sup>15</sup>N) gestattet.

### Ergebnisse und Diskussion

EPR-Daten für die Lösungen (294 K) sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Beträge der isotropen HFS-Konstanten  $A_0$  spiegeln einen Einfluß der Substituenten *R* wider. Die Spektrensimulation auf der Basis von (1) ergab für die isotrope Aufspaltungskonstante der <sup>14</sup>N-shfs einen Wert von ca. 0,9 mT (Tab. 1), wenn *Lorentz*linien und Koordination durch zwei Stickstoffatome angenommen und die unterschiedlichen Kernmomente der <sup>63</sup>Cu- und <sup>65</sup>Cu-Kerne berücksichtigt werden (Abb. 1a).

Da experimentell keine <sup>14</sup>N-shfs für den Enaminstickstoff aufgelöst werden konnte, wurde die entsprechende <sup>15</sup>N-markierte Verbindung **1c** (<sup>15</sup>N) untersucht. Die Einführung des <sup>15</sup>N-Isotops kann zur Verbesserung der Auflösung, wenn nach Gleichung (2) vorausgesetzt wird.

$$A_0 = \frac{8\pi}{3} g_N \beta_N |\Psi|_0^2, \quad (2)$$

daß sich die isotrope shf-Kopplungskonstante<sup>6</sup>  $A_0$  nur durch den Kern-*g*-Faktor des <sup>15</sup>N-Isotops ändert und damit um den Faktor 1,4027 größer wird.

Tabelle 1. EPR-Daten von **1a**—**1e** in Toluol bei 294 K ( $10^{-3}$  mol/l)

Verb.	Isotop	$g_0$ $\pm 0,001$	$ A_0(\text{Cu}) $ [mT] $\pm 0,05$	$ A_0(^{14}\text{N}) $ [mT] $\pm 0,05$
<b>1 a</b>	$^{63}\text{Cu}$	2,123	5,30	0,85
	$^{65}\text{Cu}$	2,123	5,68	0,85
<b>1 b</b>	$^{63}\text{Cu}$	2,122	5,40	0,87
	$^{65}\text{Cu}$	2,122	5,79	0,87
<b>1 c</b>	$^{63}\text{Cu}$	2,124	5,43	0,83
	$^{65}\text{Cu}$	2,124	5,81	0,83
<b>1 c<sup>a</sup></b>	$^{63}\text{Cu}$	2,125	5,12	0,89
	$^{65}\text{Cu}$	2,125	5,49	0,89
<b>1 d</b>	$^{63}\text{Cu}$	2,122	5,63	0,85
	$^{65}\text{Cu}$	2,122	6,04	0,85
<b>1 e</b>	$^{63}\text{Cu}$	2,122	5,89	0,89
	$^{65}\text{Cu}$	2,122	6,31	0,89

<sup>a</sup> Lösung in Butyronitril.

Infolge der kleineren Kernspinquantenzahl  $\left(I = \frac{1}{2}\right)$  verringert sich die Linienzahl der shfs. In Abb. 1b deutet sich die Auflösung der  $^{15}\text{N}$ -shfs bereits bei der 1. Ableitung des Signals an.

Experimentell läßt sich die Auflösung durch die Registrierung höherer Ableitungen des EPR-Signals weiter verbessern. Abb. 2 zeigt den Vergleich der ersten drei Ableitungen des Absorptionssignals der Verbindung **1 c** ( $^{15}\text{N}$ ) in Toluol.

Die aus den experimentellen Spektren bestimmte  $^{15}\text{N}$ -shfs-Kopplungskonstante beträgt 1,2 mT. Sie entspricht damit der nach Gl. (2) berechneten  $^{15}\text{N}$ -shf-Konstanten von 1,16 mT. Dabei wurde von der durch Simulation gewonnenen  $^{14}\text{N}$ -shf-Konstanten ausgegangen und in Gl. (2) der  $g_{\text{N}}$ -Wert von  $^{15}\text{N}$  verwendet.

Die Simulation der  $^{15}\text{N}$ -Spektren mit Hilfe des Spin-Hamilton-Operators (1) unter Berücksichtigung der Linienbreiteneffekte nach Wilson und Kivelson<sup>5</sup> ergab eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment (s. Abb. 1b). Damit wurde gezeigt, daß die beobachtete Abweichung der Cu-hfs-Linien von der Lorentz-Linienform neben dem Isotopie-Effekt des Cu durch die  $^{14}\text{N}$ - bzw.  $^{15}\text{N}$ -shfs hervorgerufen wird. Das Modell gestattet das Optimum der Auflösung der Cu-hf-Hochfeldlinien in Abhängigkeit von der Meßtemperatur zu bestimmen. Die beste  $^{15}\text{N}$ -shfs-Auflösung für **1 c** ( $^{15}\text{N}$ ) wurde bei 278 K beobachtet und liegt

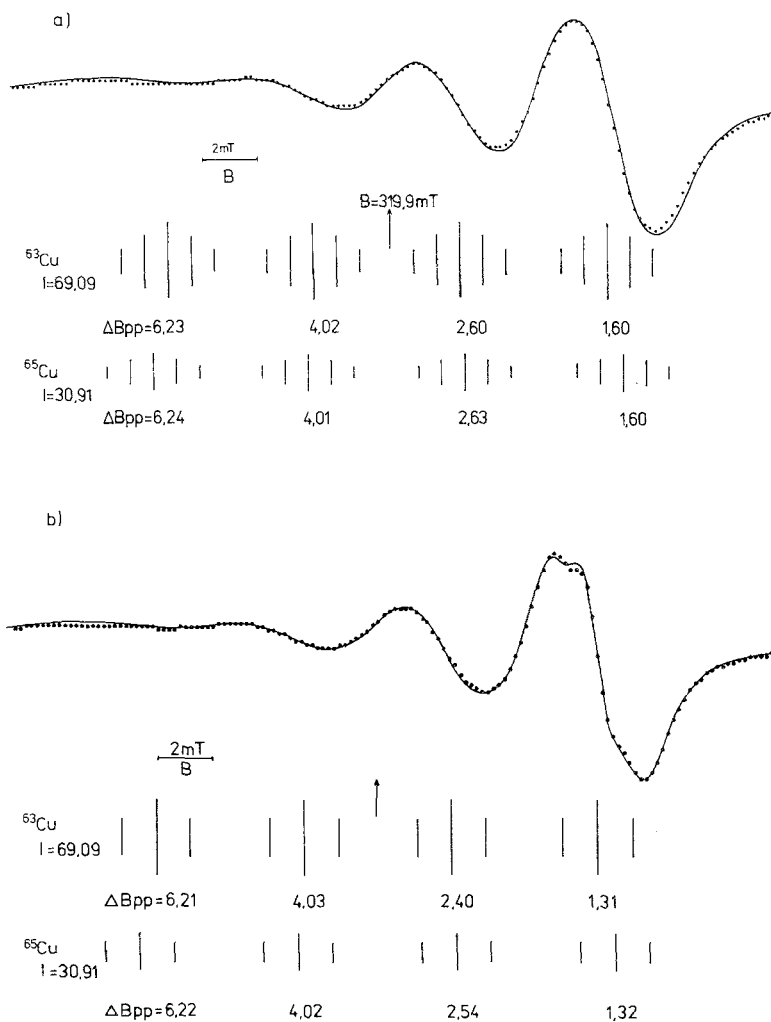


Abb. 1. EPR-Spektren von **1c** und **1c** ( $^{15}\text{N}$ ) in Toluol bei 294 K ( $10^{-3}\text{ mol l}^{-1}$ );  $g_0 = 2,124$ ;  $A_0(^{63}\text{Cu}) = 5,43\text{ mT}$ ;  $A_0(^{65}\text{Cu}) = 5,81\text{ mT}$ ; — exp. Spektrum; ... ber. Spektrum;  $a$  shf-Konstante für den Enaminstickstoff  $A_0(^{14}\text{N}) = 0,83\text{ mT}$ ;  $b$  shf-Konstante für den Enaminstickstoff  $A_0(^{15}\text{N}) = 1,25\text{ mT}$

damit im Vorhersagebereich des einfachen dynamischen Modells ( $T_{\min} \sim 258 \text{ K}$ ).

Nach <sup>5</sup> wird der Effekt der hfs-Linienbreitenvariation auf eine Reorientierungskorrelation reduziert. Die entsprechenden Korrelationszeiten für die Lösungen in Toluol (im Gegensatz zum Butyronitril) können aus zwei Gründen nur abgeschätzt werden: Einmal stimmen die



Abb. 2. EPR-Spektren von **1c** ( $^{15}\text{N}$ ) in Toluol bei 294 K ( $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ );  
a 1. Ableitung; b 2. Ableitung; c 3. Ableitung

bei 294 K bestimmten  $A_0$ -Werte mit denen bei 77 K aus den  $A$ -Komponenten bestimmten nur unbefriedigend überein. Zum anderen treten Spin-Spin-Wechselwirkungen auf (vgl. Abb. 4). Die Korrelationszeiten  $\tau_R$  der Komplexe in Toluol (294 K), die mit Hilfe des Programms KOTIME berechnet wurden, liegen im Bereich von 80 bis 130 ps. Dabei wurden  $A_0$  und  $g_0$  den Spektren bei 294 K und die Komponenten von  $\tilde{g}$  und  $\tilde{A}$  den Spektren bei 77 K entnommen.

Für **1c** in Butyronitril liefert die Berechnung von  $\tau_R$  einen Wert von 82 ps. Unter Anwendung der *Debye*-Theorie der Rotations-Relaxation kann nach Gl. (3) ein hydrodynamischer Radius bestimmt werden<sup>7</sup>.

$$r_H = \left( \frac{3 \tau_R k_B T}{4 \pi \eta} \right)^{1/3} \quad (3)$$

- $\eta$  — mikrodynamische Viskosität  
 $r_H$  — hydrodynamischer Radius  
 $\tau_R$  — Rotations-Korrelationszeit  
 $k_B$  — Boltzmannkonstante  
 $T$  — absolute Temperatur

Bei Verwendung der makroskopischen Viskosität<sup>8</sup> ergibt sich für **1c** in Butyronitril  $r_H = 0,5 \text{ nm}$  und für die Lösungen in Toluol  $0,6 \text{ nm} > r_H > 0,5 \text{ nm}$ .

Im Vergleich zu den für Bisacetylacetonato-Kupfer-(II) ermittelten Wert  $r_H = 0,336 \text{ nm}$ <sup>9</sup> sind die hier bestimmten Werte auf Grund der voluminösen Liganden erwartungsgemäß größer.

Hinweise auf die Koordination des Zentralions zum Pyrazolon-Sauerstoff ergeben sich an Hand der IR-Spektren, wobei eine vollständige Zuordnung im Bereich  $1400\text{—}1700 \text{ cm}^{-1}$  bisher nicht möglich war. Jedoch läßt sich feststellen, daß die in den freien Liganden beobachtbare C=O-Valenzschwingung (gekoppelt)<sup>10</sup> im IR-Spektrum der Komplexe als solche nicht mehr auftritt und auf Grund der geringeren Bindungsordnung zu geringeren Wellenzahlen verschoben ist (wahrscheinlich unterhalb  $1550 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Isotopensubstitution  $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$  an den Komplexen brachte keine Klärung des Problems, da die IR-Spektren beider isotopomerer Verbindungen hinsichtlich der Bandenlage im Bereich  $1400\text{—}1700 \text{ cm}^{-1}$  identisch sind. Es lassen sich lediglich Unterschiede in den Bandenintensitäten von  $\bar{\nu} = 1480 \text{ cm}^{-1}$  nachweisen. Im Vergleich dazu werden in den IR-Spektren der  $^{15}\text{N}$ -isotopensubstituierten Kupferkomplexe von Azomethinen des Salicylaldehyds deutliche Unterschiede bezüglich der Bandenlage im genannten Bereich beobachtet<sup>11</sup>. Auf Grund dieser und der EPR-Befunde läßt sich für die Kupferkomplexe **1a—1e** die Struktur (**B**) (Schema 1) mit den größeren Delokalisierungsmöglichkeiten wahrscheinlich machen.

Abb. 3 zeigt das typische EPR-Spektrum für Cu(II)-Ionen im axialsymmetrischen Kristallfeld. Mit Hilfe der Terme 1 und 4 des Spin-Hamiltonoperators  $\mathcal{H}$  (Gl. 1) läßt sich das experimentelle Spektrum reproduzieren und damit die Parameter  $\tilde{g}$  und  $\tilde{A}$  bestimmen. Die aus den Komponenten von  $\tilde{g}$  und  $\tilde{A}$  berechneten isotropen Größen  $g_0$  und  $A_0$  von **1c** in Butyronitril weichen weniger als 2% von den bei Raumtemperatur bestimmten ab.

In flüssiger Lösung stehen ein- und zweikernige Einheiten miteinander im Gleichgewicht und lassen sich unter günstigen Meßbedingungen (z. B. 193 K) nebeneinander nachweisen.

Im Toluenglas bei 77 K werden ebenfalls ein- und zweikernige Einheiten der Komplexe beobachtet. Nach<sup>3</sup> kann bei Vernachlässigung

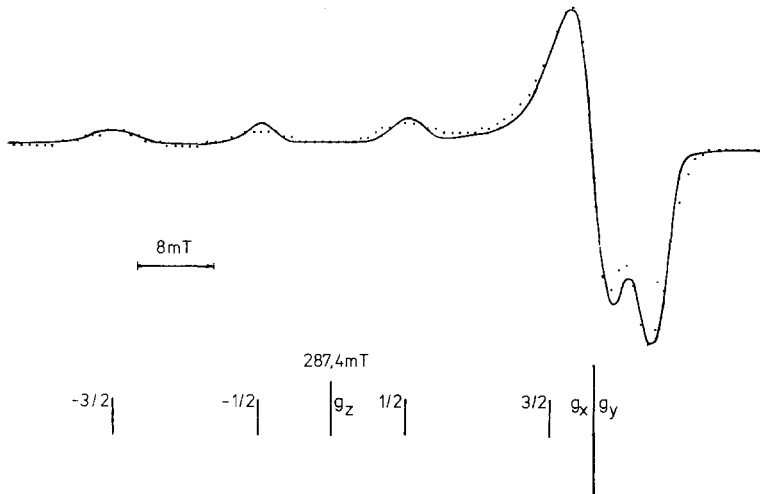


Abb. 3. EPR-Spektrum von **1c** in Butyronitril bei 77 K ( $10^{-3}$  mol $l^{-1}$ );  $g_x = 2,055$ ;  $g_y = 2,054$ ;  $g_z = 2,251$ ;  $A_x = A_y = 0,1$  mT;  $A_z = 15,3$  mT; — exp. Spektrum; .... ber. Spektrum

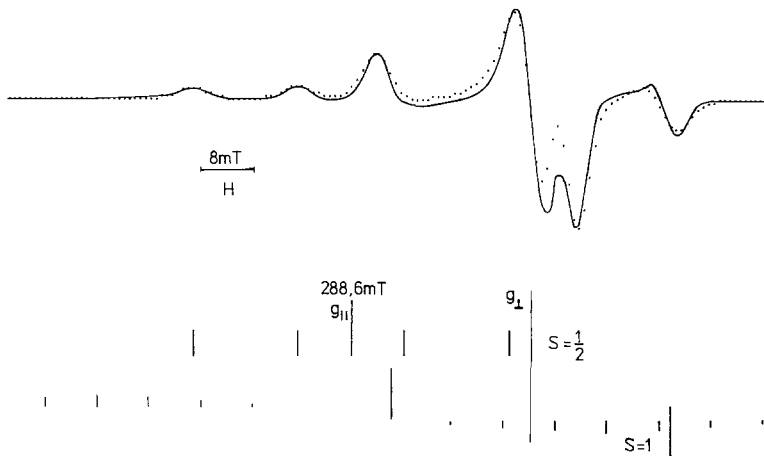


Abb. 4. EPR-Spektrum von **1c** in Toluol bei 77 K ( $10^{-3}$  mol $l^{-1}$ ); das experimentelle Spektrum wurde durch Überlagerung der simulierten Spektren mit  $S = \frac{1}{2}$  und  $S = 1$  angeglichen.  $S = \frac{1}{2}$ :  $g_{\parallel} = 2,245$ ;  $g_{\perp} = 2,055$ ;  $A_{\parallel} = 15,5$  mT;  $A_{\perp} = 0$  mT.  $S = 1$ :  $g_{\parallel} = 2,245$ ;  $g_{\perp} = 2,055$ ;  $A_{\parallel} = 15,5$  mT;  $A_{\perp} = 0$  mT.  $r_{Cu-Cu} = 0,427$  nm; — exp. Spektrum; .... ber. Spektrum



anisotroper Austauschanteile aus den EPR-Spektren unter Verwendung des Spin-Hamiltonoperators  $\mathcal{H}$  [Gl. (1)] der Cu—Cu-Abstand  $r$  (Tab. 2) berechnet werden (s. Abb. 4).

Aus der Spektrensimulation folgt, daß die magnetische  $z$ -Achse\* parallel zur Cu—Cu-Achse liegt und der Cu—Cu-Abstand 0,43 nm

Tabelle 2. EPR-Daten von **1a**—**1e** in Toluol bei 77 K ( $10^{-3}$  mol/l)

Verb.	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$ A_x $ [mT] $\pm 0,2$	$ A_y $ [mT] $\pm 0,2$	$ A_z $ [mT] $\pm 0,2$	$r_{\text{Cu—Cu}}$ [nm] $\pm 0,005$
<b>1a</b> <sup>b</sup>	2,057	2,057	2,241	0	0	15,0	
<sup>c</sup>	2,057	2,057	2,241	0	0	15,0	0,429
<b>1b</b> <sup>b</sup>	2,055	2,055	2,246	0	0	15,4	—
<sup>c</sup>	2,056	2,056	2,245	0,1	0,1	15,4	0,428
<b>1c</b> <sup>a, b</sup>	2,055	2,054	2,251	0,1	0,1	15,3	—
<b>1c</b> <sup>b</sup>	2,055	2,055	2,245	0	0	15,5	—
<sup>c</sup>	2,055	2,055	2,245	0	0	15,5	0,427
<b>1d</b> <sup>b</sup>	2,055	2,055	2,247	0	0	15,3	—
<sup>c</sup>	2,055	2,055	2,247	0	0	15,3	0,434
<b>1e</b> <sup>b</sup>	2,056	2,056	2,249	0,2	0,2	15,4	—
<sup>c</sup>	2,057	2,057	2,249	0,2	0,2	15,4	0,436

<sup>a</sup> Lösung in Butyronitril.

<sup>b</sup> Einkernig.

<sup>c</sup> Zweikernig.

beträgt. Die Anzahl und Intensitätsverteilung der Cu-hfs-Linien kann durch jeweils zwei Cu(II)-Ionen mit einer Austauschwechselwirkung  $|J_0| \gg h\nu$  erklärt werden ( $\nu$  = Mikrowellenfrequenz, EPR-Messung im X-Band).

Die Tendenz zur Bildung dieser zweikernigen Einheiten nimmt in der Reihe **1a** < **1c** < **1b** < **1e** < **1d** zu. Die Beträge für die Hauptwerte des  $\tilde{A}$ -Tensors zeigen nur geringe Abhängigkeit von den Substituenten  $R$  bei 77 K bzw. geringe Unterschiede zwischen ein- und zweikernigen Einheiten. Der aus den Hauptkomponenten berechnete isotrope Anteil  $A_0$  beträgt 5,1 mT und ist damit kleiner als die aus den Lösungen bei 294 K bestimmten Werte. Es ist anzunehmen, daß beim Übergang zu 77 K eine Geometrieänderung stattfindet.

\* Bezogen auf das Koordinatensystem, in dem  $\tilde{g}$  diagonal ist.

Tabelle 3. EPR-Daten der Cu-(II)-Komplexe **1a**—**1e** (polykristallin, 294 K);  $\Delta B$  sind individuelle Linienbreiten (peak-to-peak)

Verb.	$g_x$ $\pm 0,01$	$g_y$ $\pm 0,01$	$g_z$ $\pm 0,01$	$\Delta B_x$ [mT] $\pm 0,5$	$\Delta B_y$ [mT] $\pm 0,5$	$\Delta B_z$ [mT] $\pm 0,5$
<b>1a</b>	2,10	2,09	2,20	2,1	3,2	5,5
<b>1b</b>	2,09	2,05	2,19	6,2	3,3	11,8
<b>1c</b>	2,09	2,09	2,15	6,1	6,4	9,2
<b>1d</b>	2,09	2,07	2,16	6,9	8,0	8,4
<b>1e</b>	2,10	2,06	2,18	5,2	0,85	16,4

In den polykristallinen Festkörpern wurde keine Feinstruktur und eine relativ starke Anisotropie der Linienbreiten (Tab. 3) beobachtet. In Analogie zu <sup>12</sup> kann mit Ausnahme von **1a** auf eine kettenförmige Struktur geschlossen werden. Die Sonderstellung von **1a** steht in Übereinstimmung mit der geringen Tendenz zur Bildung zweikerniger Einheiten in Lösung.

### Experimenteller Teil

Die Komplexe **1a**—**1e** wurden aus den entsprechenden 4-Aminomethylen- $\Delta^2$ -pyrazolinonen-(5) und Kupfer(II)-acetat nach <sup>2</sup> synthetisiert\*. Mit einem EPR-Spektrometer E4 der Fa. Varian wurden die Verbindungen im polykristallinen Zustand sowie in Toluol bei 294 und 77 K vermessen. Die Untersuchung von **1e** erfolgte zusätzlich in *n*-Butyronitril. Das Magnetfeld wurde mit dem NMR-Gaußmeter MJ-110-Aut kalibriert und die Frequenz aus der Lage des DPPH-Signals ermittelt. Die Registrierung der höheren Ableitungen der EPR-Spektren sowie die Messungen bei anderen Temperaturen erfolgten mit dem Spektrometer ERS 231, hergestellt im Zentrum für wissenschaftlichen Gerätebau (ZWG) der Akademie der Wissenschaften (AdW) der DDR. Zur Proben temperierung wurde der Temperaturvariator STT 3 (ebenfalls ZWG) verwendet. Berechnungen mit den Programmen COMPAR und KOTIME konnten im „off-line“-Betrieb am Rechner BESM6 der AdW durchgeführt werden. Die Tendenz zur Bildung zweikerniger Einheiten wurde durch den Intensitätsvergleich der intensivsten Linien für die spektralen Anteile ( $S = 1$ ):( $S = 1/2$ ) der Spektren der bei 77 K glasartig erstarrten Lösungen ermittelt.

### Literatur

- <sup>1</sup> Freyer W., Köppel H., Radeaglia R., Malewski G., J. prakt. Chem., im Druck.
- <sup>2</sup> Freyer W., Radeaglia R., Monatsh. Chem. **112**, 105 (1981).
- <sup>3</sup> Smith T. D. S., Pilbrow J. R., Coord. Chem. Rev. **13**, 173 (1974).
- <sup>4</sup> Ewert U., Dissertation, Humboldt-Universität, 1979.

\* Für die experimentelle Mitarbeit danken wir Herrn F. Pichler.

- <sup>5</sup> *Wilson R., Kivelson D.*, J. Chem. Physics **44**, 154 (1966).
- <sup>6</sup> *Werts J. E., Bolton J. R.*, Electron Spin Resonance Elementary Theory and Practical Applications. New York: McGraw-Hill. 1972.
- <sup>7</sup> *Blombergen N., Purcell E. M., Pound R. V.*, Physic. Rev. **73**, 675 (1948).
- <sup>8</sup> Technique of Organic Chemistry (*Weissberger A.*, ed.), Vol. VII, S. 226, 2. Aufl. New York-London-Sidney: Wiley. 1967.
- <sup>9</sup> *Wilson R., Kivelson D.*, J. Chem. Physics **44**, 4445 (1966).
- <sup>10</sup> *Freyer W.*, J. prakt. Chem. **320**, 508 (1978).
- <sup>11</sup> *Percy G. C., Thornton D. A.*, J. Inorg. Nucl. Chem. **35**, 2319 (1973).
- <sup>12</sup> *Bartkowski R. R., Morosin B.*, Phys. Rev. **B 6**, 4209 (1972).