

# Hyperfein- und Superhyperfeinstruktur der Elektronenspinresonanz und die chemische Bindung in Kupfer(II)-Natrium-Chlorophyllin

G. SCHOFFA

Physikalisches Institut der Universität (TH) Karlsruhe

(Z. Naturforsch. 23 a, 550—555 [1968]; eingegangen am 3. Januar 1968)

Die Spektren der Elektronenspinresonanz des Kupfer-Natrium-Chlorophyllins in Methanol zeigen eine Hyperfeinstruktur vom Kupferkern und eine Superhyperfeinstruktur von vier Stickstoffkernen am Porphyrinring. Bei Raumtemperatur findet man mit  $g_0=2,1077$ ,  $A_0^u=-98\cdot 10^{-4}$  und  $A_0^N=-14\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  ein anderes Spektrum als bei  $77^\circ\text{K}$  mit  $g_{||}=2,2033$ ,  $g_{\perp}=2,0518$ ,  $A_{||}^u=-205\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{\perp}^u\sim -30\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{||}^N=-15,9\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ .

Durch die Verknüpfung dieser Meßwerte mit den Koeffizienten für die Linearkombination der Atomeigenfunktionen, die die chemische Bindung in Kupferkomplexen beschreiben, erhält man für die  $d\sigma$ -Bindung  $\alpha=0,91$  und  $\alpha'=0,51$ . Zur Berechnung der Linearkoeffizienten für die  $d\pi$ -Bindung in der Porphyrinebene ( $\beta$ ) und außerhalb dieser Ebene ( $\delta$ ) wurde aus den optischen Messungen  $\Delta E_{xy}$  und  $\Delta E_{xz}$  erhalten und mit diesen Werten aus den ESR-Spektren  $\beta=0,81$  und  $\delta=0,85$  berechnet. Hiermit ist in Cu-Chlorophyllin die  $d\sigma$ -Bindung stark ionisch, die  $d\pi$ -Bindung ebenfalls, jedoch senkrecht zur Porphyrinebene stärker ionisch als in der Porphyrinebene.

Die Elektronenspinresonanz (ESR) ist eines der wenigen physikalisch-chemischen Meßverfahren, das zur Untersuchung der chemischen Bindung in Metallkomplexen geeignet ist. Die Anwendung der ESR beschränkt sich zwar nur auf paramagnetische Komplexe, in diesen Fällen zeigt sich jedoch eine meist gut meßbare Abhängigkeit der ESR-Absorption vom Bindungszustand des paramagnetischen Zentralions mit den Liganden. Durch theoretische Arbeiten wurde in den letzten Jahren gezeigt, daß insbesondere ein Zusammenhang zwischen  $g$ -Faktoren und Hyperfeinstrukturaufspaltungen der ESR-Spektren und den Wellengleichungen, die die chemische Bindung in Komplexen beschreiben, besteht. Vor allem die Theorie der Kupferkomplexe ist heute soweit entwickelt, daß Untersuchungen des Bindungszustandes mit der ESR als besonders lohnend erscheinen.

In dieser Arbeit wird mit Hilfe der ESR-Spektroskopie der Bindungszustand des Cu(II)-Na-Chlorophyllins, eines stabilen Abkömmlings des leicht oxydablen Chlorophylls, untersucht.

Eine zusammenfassende Darstellung der bisherigen ESR-Messungen an ähnlichen Kupferkomplexen, z. B. am Cu(II)-Porphyrin oder Cu(II)-Phthalocyanin, ist in Arbeiten<sup>1, 2</sup> gegeben. Die neueren Arbeiten, soweit sie für die Deutung der Ergebnisse von Interesse sind, werden hier berücksichtigt.

Im ersten Teil der Arbeit wird der theoretische Zusammenhang zwischen der chemischen Bindung und den ESR-Spektren behandelt. Im zweiten Teil werden die ESR-Spektren des Cu(II)-Chlorophyllins mit Hilfe der im ersten Teil gegebenen Beziehungen interpretiert und daraus die Schlußfolgerungen über die chemische Bindung gezogen.

## I. Die ESR-Spektren und die chemische Bindung in Cu(II)-Komplexen

Die ESR-Spektrallinien in Cu-Komplexen sind ausreichend beschrieben als Übergänge zwischen den Eigenwerten des Hamilton-Operators:

$$\mathcal{H} = g_{||} \beta H_z \hat{S}_z + g_{\perp} \beta (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y) + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z + A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y. \quad (1)$$

Hier ist

$\beta$	das Bohrsche Magneton,
$g_{  }$ und $g_{\perp}$	die spektroskopischen Aufspaltungsfaktoren parallel und senkrecht zur Symmetrieachse,
$H_{x, y, z}$	die Komponenten des Vektors des Magnetfelds,
$\hat{S}_{x, y, z}$	die Spinoperatoren des Elektrons,
$\hat{I}_{x, y, z}$	die Spinoperatoren des Kerns und

<sup>1</sup> G. SCHOFFA, Elektronenspinresonanz in der Biologie, Braun-Verlag, Karlsruhe 1964, mit Literaturbeilage bis 1966.

<sup>2</sup> R. E. ROBERTSON, Electron Paramagnetic Resonance of the Organometallics, S. 617—660, in: F. C. NACHOLD u. W. D. PHILLIPS, Determination of Organic Structure by Physical Methods, Academic Press, New York 1962.



$A_{x,y,z}$  die HFS-Kopplungskonstanten für magnetische Kopplung zwischen dem Elektron und dem Kern des Kupfers.

Die gesuchten Eigenwerte  $E_n$  erhält man durch die Lösung der Säkulardeterminante

$$\| \mathcal{H}_{nm} - E_n \delta_{nm} \| = 0. \quad (2)$$

Die Matrixelemente

$$\mathcal{H}_{nm} = \langle \Psi_n | \mathcal{H} | \Psi_m \rangle \quad (3)$$

sind leicht zu erhalten, wenn man z. B. als Näherung für ein Elektron mit Spin  $S=1/2$  im Magnetfeld die ortsabhängige Komponente der Wellenfunktion vernachlässigt und die zwei möglichen Zustände durch

$$\Psi_n = \begin{vmatrix} 1 \\ 0 \end{vmatrix} \quad \text{und} \quad \Psi_m = \begin{vmatrix} 0 \\ 1 \end{vmatrix}$$

beschreibt. Die Matrixelemente  $\mathcal{H}_{nm}$  sind dann in der Diagonale

$$\langle S_{m_s} I_{m_I} | \mathcal{H} | S_{m'_s} I_{m'_I} \rangle = g \beta H m_s \delta_{m_s m'_s} + A_z m_s m_I \delta_{m_s m'_s} \delta_{m_I m'_I}. \quad (4)$$

Da für Kupferkomplexe  $S=1/2$  und  $I=3/2$  gilt, erhält man bei ausschließlicher Berücksichtigung der Diagonalelemente acht Eigenwerte

$$E_n = g \beta H m_s + A m_I m_s \quad (5)$$

mit  $m_s = -1/2, +1/2$

und  $m_I = -3/2, -1/2, +1/2, +3/2$ .

Die vier erlaubten Übergänge mit  $\Delta m_s = 1$  und  $\Delta m_I = 0$  sind die vier Hyperfeinstrukturlinien (HFS-Linien) in Kupferkomplexen.

Nach dieser stark vereinfachten Theorie müßten die Abstände zwischen den HFS-Linien genau gleich sein. Im Experiment meist gefundene geringfügig ungleiche Linienabstände erhält man durch Berücksichtigung der Nichtdiagonalelemente in obiger Säkulardeterminante. Die nichtdiagonalen Matrixglieder gewinnt man aus den in der Quantenmechanik bekannten Formeln. Für  $S=1/2$  und  $I=1/2$  erhielten wir die nebenstehende Säkulardeterminante:

Durch die Diagonalisierung dieser Säkulardeterminante erhält man acht Eigenwerte, die nicht mehr genau äquidistant sind. Bei Vorhandensein einer weiteren HFS-Kopplung, z. B. zwischen dem Elektronenspin  $S=1/2$  am Kupferatom und den vier Kernspins der Stickstoffatome am Porphyrinring, erweitert sich der HFS-Term des Hamilton-Operators um ein weiteres Glied:

$$\mathcal{H}_{\text{HFS}} = \hat{S} A^{\text{Cu}} \hat{\mathbf{I}} + \hat{S} A^{\text{N}} \hat{\mathbf{I}}. \quad (6)$$

		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_I$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} \end{array} \right\} m_s$						
		$\left. \begin{array}{c} +\frac{1}{$						

Die Eigenwerte sind im einfachsten Falle bei ausschließlicher Berücksichtigung der Diagonalglieder ( $S_z$ ,  $I_z$ )

$$E_n = g \beta H m_S + A^{\text{Cu}} m_S m_I + A^N m_S m_I. \quad (7)$$

Der Beitrag der Nichtdiagonalglieder ist durch die Erweiterung der Säkular determinante und deren Diagonalisierung leicht zu erhalten.

Bei Messungen der paramagnetischen Komplexe in Lösung erhält man durch die statistische Mittelung der tensoriellen Größen  $g$  und  $A$  die Mittelwerte

$$g_0 = \frac{1}{3} (2 g_{\perp} + g_{\parallel}) \quad (8a)$$

$$\text{und} \quad a_0 = \frac{1}{3} (2 A_{\perp} + A_{\parallel}). \quad (8b)$$

Die im Experiment gefundenen Unterschiede der ESR-Spektren im flüssigen und im festen Zustand beruhen meist auf Ausmittelung der  $g$ - und  $A$ -Tensoren.

Diese elementare Theorie der ESR-Spektren ist für die grobe Deutung der ESR-Spektren ausreichend, sie enthält aber nicht die Zusammenhänge zwischen der chemischen Bindung und den ESR-Spektren. Hierzu muß man statt der eingangs erwähnten stark vereinfachten Spin-Basisfunktionen Wellenfunktionen verwenden, die die Struktur und die Bindung des Komplexes berücksichtigen.

Mit Hilfe der Gruppentheorie erhält man für Cu(II)-Komplexe folgende Linearkombinationen der Atomeigenfunktionen für Kupfer ( $d$ -orbitale) und für Liganden ( $\sigma$ - und  $\pi$ -orbitale) <sup>3, 4</sup>:

$$\Psi_{B_{1g}} = \alpha d_{x^2-y^2} - 1/2 \alpha' (-\sigma_x^{(1)} + \sigma_y^{(2)} + \sigma_x^{(3)} - \sigma_y^{(4)}), \quad (9a)$$

$$\Psi_{B_{2g}} = \beta d_{xy} - 1/2 (1 - \beta^2)^{1/2} (p_y^{(1)} - p_x^{(2)} - p_y^{(3)} - p_z^{(4)}), \quad (9b)$$

$$\Psi_{E_g} = \begin{cases} \delta d_{xz} - (1 - \delta^2)^{1/2} [p_z^{(1)} - p_z^{(3)}] / \sqrt{2}, \\ \delta d_{yz} - (1 - \delta^2)^{1/2} [p_z^{(2)} - p_z^{(4)}] / \sqrt{2}. \end{cases} \quad (9c)$$

$$(9d)$$

Die Wellenfunktion  $\Psi_{B_{1g}}$  beschreibt die  $\sigma$ -Bindung des Kupfers an die Liganden. Der Koeffizient für die Linearkombination der Wellenfunktionen  $\alpha$  gibt den Anteil der  $d$ -Wellenfunktionen,  $\alpha'$  den Anteil der Liganden-Wellenfunktionen. Der  $\Psi_{B_{2g}}$ -Zustand beschreibt die  $\pi$ -Bindung in der Ebene des Komplexes mit dem Koeffizienten  $\beta$ , die  $\Psi_{E_g}$ -Wellen-

funktion mit dem  $\delta$ -Koeffizient die  $\pi$ -Bindungen außerhalb der Komplexebene. Je kleiner  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\delta$ , und je größer  $\alpha'$  ist, um so kovalenter ist die Bindung. Wenn die obigen Wellenfunktionen auf den eingangs erwähnten Hamilton-Operator angewandt werden, erhält man für die  $D_{4h}$ -Symmetrie nach MAKI und MCGARVEY <sup>4</sup>, bzw. nach NEIMANN und KIVELSON <sup>5</sup>:

$$g_{\parallel} = 2,0023 - (8 \lambda / \Delta E_{xy}) [\alpha^2 \beta^2 - f(\beta)], \quad (10a)$$

$$g_{\perp} = 2,0023 - (2 \lambda / \Delta E_{xz}) [\alpha^2 \delta^2 - g(\delta)], \quad (10b)$$

$$A_{\parallel} = P \left[ -\alpha^2 \left( \frac{4}{7} + \kappa \right) - 2 \lambda \alpha^2 \left( \frac{4 \beta^2}{\Delta E_{xy}} + \frac{3}{7} \frac{\delta^2}{\Delta E_{xy}} \right) \right], \quad (10c)$$

$$A_{\perp} = P \left[ \alpha^2 \left( \frac{2}{7} - \kappa \right) - \frac{22 \lambda^2 \alpha^2 \delta^2}{14 \Delta E_{xz}} \right] \quad (10d)$$

mit

$$f(\beta) = \alpha \alpha' \beta^2 S + \alpha \alpha' \beta (1 - \beta^2)^{1/2} T(n) / 2, \quad (11a)$$

$$g(\delta) = \alpha \alpha' \delta^2 S + \alpha \alpha' \delta (1 - \delta^2)^{1/2} T(n) / \sqrt{2}, \quad (11b)$$

Hier ist

$\lambda$  die Spin-Bahn-Koppelung, die für Cu(II)  $-828 \text{ cm}^{-1}$  beträgt;

$\Delta E_{xy}$ ,  $\Delta E_{xz}$  sind die Energiedifferenzen zwischen den  $B_{1g} \longleftrightarrow B_{2g}$  und  $B_{1g} \longleftrightarrow E_g$  Energieniveaus;

$S$  ist das Überlappungsintegral für die Überlappung des  $\Psi_{B_{1g}}$ -Zustandes und beträgt für die Stickstoffliganden 0,093. Die Überlappungen in anderen Zuständen sind bei dieser Näherung nicht berücksichtigt;

$T(n)$  ist das Integral über den Liganden-Wellenfunktionen und wurde von MAKI und MCGARVEY <sup>4</sup> für Stickstoffliganden zu 0,333 berechnet;

$P$  ist das Matricelement  $P = 2 \gamma_{\text{Cu}} \beta \beta_N \langle d_{x^2-y^2} | 1/r^3 | d_{x^2-y^2} \rangle \approx 0,36$ ;

$\kappa$  ist eine Konstante, die von ABRAGAM und PRYCE <sup>6</sup> eingeführt wurde und für Kupferionen einen Wert von  $(0,43 \pm 0,02) \approx 3/7$  hat. Sie korrigiert den Einfluß der angeregten Zustände auf den Fermi-Kontakt-Term.

Die Gln. (10 a) bis (10 d) wurden in dieser Arbeit verwendet, um die chemische Bindung in Cu(II)-Chlorophyllin aus den ESR-Spektren zu berechnen.

<sup>3</sup> J. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. **3**, 803 [1935].

<sup>4</sup> A. H. MAKI u. B. R. MCGARVEY, J. Chem. Phys. **29**, 31 u. 35 [1958].

<sup>5</sup> R. NEIMAN u. D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **35**, 149, 156 u. 162 [1961].

<sup>6</sup> A. ABRAGAM u. H. M. L. PRYCE, Proc. Roy. Soc. London A **206**, 164 [1951].

## II. Die ESR-Spektren des Kupfer-Natrium-Chlorophyllins

Die ESR-Spektren des Cu(II)-Na-Chlorophyllins (Merck A.G., Darmstadt) wurden in Methanol bei Raumtemperatur und auch bei 77 °K mit dem E3-Varian-ESR-Spektrometer untersucht. Das bei Raumtemperatur gefundene Spektrum (Abb. 1) zeigt vier HFS-Linien, deren Intensität zum höheren Magnetfeld stark zunimmt. Diese vier Linien stammen von der HFS-Kopplung des ungepaarten Elektrons am Cu(II)-Ion mit dem Kernspin des Kupfers  $I = 3/2$ .

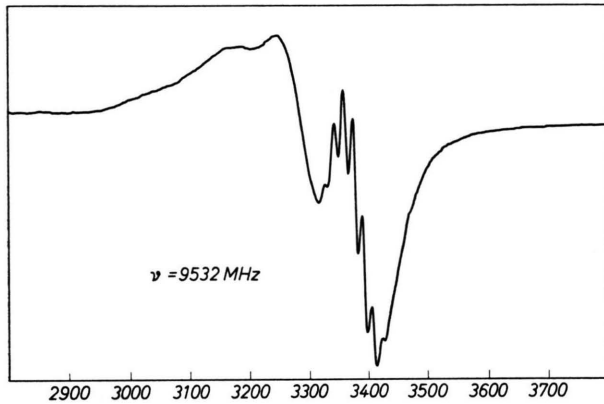


Abb. 1. ESR-Spektren des Kupfer-Natrium-Chlorophyllins bei Raumtemperatur.

Die verschiedenen Linienintensitäten beruhen auf verschiedenen Linienbreiten der individuellen HFS-Übergänge  $m_l \longleftrightarrow m_l'$ , ( $-3/2 \longleftrightarrow -3/2$ ,  $-1/2 \longleftrightarrow -1/2$ ,  $1/2 \longleftrightarrow 1/2$ ,  $3/2 \longleftrightarrow 1/2$ ). Sie lassen sich erklären durch die Erweiterung des Hamilton-Operators durch ein zeitabhängiges Glied als Störung

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_t \quad (12)$$

mit  $\mathcal{H}_0$  wie in Gl. (1) und

$$\mathcal{H}_t = \beta \mathcal{H}_0 g_t' \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} A_t' \hat{\mathbf{I}}. \quad (13)$$

Die Spin-Spin-Relaxation  $T_2$  des Elektrons für die individuellen Eigenwerte des Kernspins ist gleich

$$\frac{1}{T_2} = A + B m_l + C m_l^2 \quad (14)$$

$$\text{mit } B = \frac{7}{15} \frac{\beta H_0 \tau_c}{\hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} g_{\alpha\beta}' A_{\alpha\beta}' \quad (15)$$

$$\text{und } C = \frac{\tau_c}{15 \hbar^2} \sum_{\alpha, \beta} (A_{\alpha\beta}')^2, \quad (16)$$

wobei  $\tau_0$  die Korrelationszeit, der Summenausdruck in (15) das innere Produkt der Tensoren  $g'$  und  $A'$

und die Summe in C das Quadrat des zeitabhängigen Tensors  $A$  sind. Der lineare Term ist für die in Cu-Chlorophyllin gefundene asymmetrische Linienbreite verantwortlich. Der quadratische Term, der die zentralen HFS-Linien schmaler und intensiver als die äußeren Linien macht, ist in Cu-Chlorophyllin zu vernachlässigen.

Jede der vier vom Kupferkern herrührenden HFS-Linien ist in weitere neun HFS-Linien aufgespalten. Diese sekundäre Aufspaltung der HFS-Linien nennt man in der ESR-Spektroskopie der Metallkomplexe gewöhnlich als Superhyperfeinstruktur. Sie rührt hier von der HFS-Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons am Kupfer mit den vier Stickstoffkernen mit  $I = 1$  her. Bei Annahme einer gleich großen Kopplung zu allen vier Stickstoffkernen erhält man statt  $(2I + 1)^4 = 81$  nun  $(2I + 1) = 9$  Linien mit der relativen Intensität wie

$$1 : 4 : 10 : 16 : 19 : 16 : 10 : 4 : 1.$$

Diese Superhyperfeinstruktur ist nur am feldhöheren Teil des Spektrums in Abb. 1 aufgelöst, da nur hier die Linienbreiten kleiner sind als die Aufspaltung.

Aus dem Spektrum in Abb. 1 erhält man

$$\begin{aligned} g_0 &= 2,1077, \\ A_0^{\text{Cu}} &= 98 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}, \\ A_0^{\text{N}} &= 14 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die bei 77 °K in Methanol eingefrorenen Lösungen des Cu-Chlorophyllins zeigen, wie in der Abb. 2 zu sehen ist, ein anderes ESR-Spektrum als bei Raumtemperatur. Um die Linienform in glasigen Lösungen zu erhalten, muß man (siehe z. B. Lit. <sup>7</sup>)

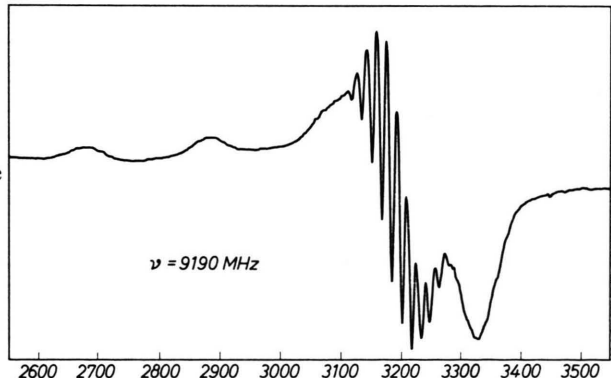


Abb. 2. ESR-Spektren des Kupfer-Natrium-Chlorophyllins bei 77 °K.

<sup>7</sup> G. SCHOFFA u. G. BÜRK, Phys. Status Solidi **8**, 557 [1965].

die Integration

$$I(g) = (4\pi)^{-1} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi L(g) K(\Theta, \varphi) \sin \Theta d\Theta \quad (17)$$

durchführen, wobei  $\Theta$  und  $\varphi$  die Eulerschen Winkel,  $L(g)$  Linienformfunktion und  $K(\Theta, \varphi)$  die Winkelabhängigkeit der Linienbreite sind. Eine solche Integration für die ESR-Spektren der Kupferkomplexe wurde von GERMANN und SWALEN<sup>8</sup>, VÄNNGARD und AASA<sup>9</sup> und anderen Autoren ausgeführt. Es zeigt sich, daß sich bei axialer Symmetrie und bei größeren Unterschieden zwischen  $g_\perp$  und  $g_\parallel$ , sowie  $A_\perp$  und  $A_\parallel$  die  $g$ -Faktoren und die HFS-Kopplungskonstanten aus den glasigen Lösungen ermittelt werden können.

Die Hyperfeinstruktur (HFS) weist zunächst auf der Seite des niedrigeren Magnetfeldes vier HFS-Linien, die zu  $g_\parallel$  und  $A_\parallel$  gehören. Die HFS-Linien am Ende des höheren Magnetfeldes gehören zu  $g_\perp$  und  $A_\perp$ . Sie sind nicht aufgelöst, da die  $A_\perp$ -Aufspaltung wesentlich kleiner ist als die  $A_\parallel$ -Aufspaltung. Die Linienform ist typisch für  $g_\parallel > g_\perp$  und  $A_\parallel \gg A_\perp$ , wie sie von verschiedenen Autoren für Kupferkomplexe berechnet wurde<sup>8,9</sup>.

Für die Bestimmung von  $g_\parallel$  und  $g_\perp$  und auch von  $A_\parallel$  und  $A_\perp$  verwendeten wir insbesondere die mit einem Computer berechneten Spektren von VÄNNGARD und AASA<sup>9</sup>. Danach ist die Lage von  $g_\parallel$  die Mitte zwischen den vier Kupfer-HFS-Linien. Der Abstand zwischen diesen Linien ist  $A_\parallel^{\text{Cu}}$ . Das  $g_\perp$  ist in der Mitte der intensiven Linie am höheren Feld, die wegen  $A_\perp \ll A_\parallel$  nicht aufgelöst ist.  $A_\perp$  kann daher nur ungefähr geschätzt werden. Aus dem Spektrum in Abb. 2 erhält man

$$\begin{aligned} g_\parallel &= 2,2033, \quad g_\perp = 2,0518, \\ A_\parallel^{\text{Cu}} &= -205 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \\ A_\perp^{\text{Cu}} &\approx -30 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Das Vorzeichen für den HFS-Tensor ergibt sich aus der Richtung der Zunahme der Linienintensitäten. Darüber hinaus ist es auch aus theoretischen Überlegungen<sup>4</sup> bekannt.

Die Superhyperfeinstruktur bei 77 °K zeigt eine größere Anzahl der Linien als bei Raumtemperatur. Es handelt sich möglicherweise um die von HUDSON<sup>10</sup> und anderen beschriebene Spinquantisation in drei

möglichen dynamisch gestörten Richtungen: Die oktaedrische Struktur des Cu-Chlorophyllin-Komplexes ist in der axialen Symmetrieachse und in zwei weiteren Achsen senkrecht dazu gestört und die Spinquantisation wechselt zwischen diesen Zuständen. Die von HUDSON berechneten Linienformen der Cu-Komplexe sind denen von uns gefundenen Linienformen sehr ähnlich. Die Größe der Aufspaltung der Superhyperfeinstruktur ist bei 77 °K  $A = 15,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .  $A_\perp$  kann aus den Spektren nicht erhalten werden. Die Intensität der neun Super-HFS-Linien mit 0,7 : 36 : 9,0 : 14,8 : (19) : 16,8 : 11,19 : 5,9 : 2,9 entspricht ungefähr den theoretisch zu erwartenden Linienintensitäten. Die Zunahme der Intensitäten zum höheren Magnetfeld hat den gleichen Ursprung, wie vorher für die Cu-HFS angegeben<sup>11</sup>. Daraus ist auch auf das negative Vorzeichen der N<sup>14</sup>-HFS-Kopplung zu schließen. Die Kontrolle nach der Gl. (8a) für  $g_0$  ergibt aus  $g_\parallel$  und  $g_\perp$  den Wert 2,1023 in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von  $g_0 = 2,1077$ . Den Bindungskoeffizienten  $\alpha$  und  $\alpha'$  für die  $d\sigma$ -Bindung zwischen den Kupfer- und den Stickstoffliganden am Porphyrinring erhält man aus den von KIVELSON und NEIMAN<sup>5</sup> angegebenen Gleichungen:

$$\begin{aligned} \alpha^2 &= (A_\parallel/P) + (g_\parallel - 2,0023) \\ &+ \frac{2}{3} (g_\perp - 2,0023) + 0,04 \end{aligned} \quad (18)$$

$$\text{und} \quad \alpha^2 + \alpha'^2 - 2\alpha\alpha'S = 1. \quad (19)$$

Die Gl. (18) läßt sich aus den Gln. (10) und (11) ableiten. Der Vorteil dieser Gleichung ist der Wegfall des nicht genau zu messenden  $A_\perp$ .

Die nach Gl. (18) berechneten Werte für Cu(II)-Na-Chlorophyllin sind  $\alpha = 0,91$  und  $\alpha' = 0,51$ .

Zur Berechnung der Bindungskoeffizienten  $\beta$  und  $\delta$  benötigt man die Übergänge  $\Delta E_{xy}$  und  $\Delta E_{xz}$ . Da spektroskopische Untersuchungen am Cu(II)-Chlorophyllin nicht bekannt sind, haben wir das Spektrum des Komplexes in methanolischer Lösung mit dem Cary 14-Spektralphotometer im Bereich von 2000 Å bis 11000 Å gemessen. Das gefundene Spektrum ist auf Abb. 3 zu sehen. Zur Feststellung der vom Cu(II) stammenden Linien haben wir das gefundene Spektrum mit den Spektren der metallfreien Chlorophyllkomplexe verglichen, insbesondere unter der Benutzung der Literatur<sup>12</sup>. Die meisten Linien

<sup>8</sup> H. E. GERMANN u. J. D. SWALEN, J. Chem. Phys. **36**, 3221 [1962].

<sup>9</sup> T. VÄNNGARD u. R. AASA, Paramagnetic Resonance, Vol. II, S. 509–519, Academic Press, New York 1963.

<sup>10</sup> A. HUDSON, Molecular Phys. **10**, 575 [1966].

<sup>11</sup> H. M. MCCONNELL, J. Chem. Phys. **25**, 709 [1956].

<sup>12</sup> J. E. FALK, Porphyrins and Metalloporins, Elsevier Publ., Amsterdam 1964.



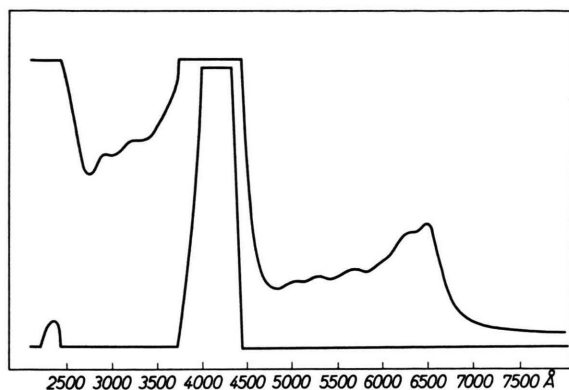


Abb. 3. Das Spektrum des Kupfer-Natrium-Chlorophyllins im Bereich von 2000 Å bis 8000 Å.

sind typisch für die Absorption des Porphyrinrings. Unter den in Cu-Chlorophyllin neu aufgetretenen Linien haben wir

$$\Delta E_{xy} = 15870 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad \Delta E_{xz} = 17600 \text{ cm}^{-1}$$

als wahrscheinlichste Werte für  $\Delta E_{xy}$  und  $\Delta E_{xz}$  angenommen. Zur Bestätigung dieser Annahme könnten Messungen des Zirkulardichroismus nützlich sein, wofür wir jedoch keine experimentelle Möglichkeit hatten.

Den Bindungskoeffizienten  $\beta = 0,81$  für die  $d\pi$ -Bindung in der Porphyrinebene erhielten wir aus Gl. (10 a) für  $g_{\parallel}$ . Den Bindungskoeffizienten  $\delta$  für die  $d\pi$ -Bindung außerhalb der Porphyrinebene berechneten wir aus der Gl. (10 b) für  $g_{\perp}$ . Der aus  $\delta = 0,85$  berechnete Wert für  $A_{\perp} = 27 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  liegt im Bereich des geschätzten Wertes für  $A_{\perp}$ . Die Kontrolle nach der Gl. (10 c) ergab mit den vorhin angegebenen Werten für  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  den Wert  $A_{\parallel} = 208 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Der experimentell gefundene Wert ist  $205 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ . Hiermit wurde eine gute Korrelation der einzelnen Werte erhalten.

Die Werte für  $\alpha$  und  $\alpha'$  lassen sich auch aus der Stickstoff-Superhyperfeinstruktur überprüfen. Die Kopplungsenergien parallel und senkrecht zur N – Cu – N-Bindung sind <sup>4</sup>:

$$A_{\parallel}^N = \left(\frac{\alpha}{2}\right)^2 (2\gamma\beta_0\beta_N) \left[-\frac{8\pi}{9} \delta(\vec{r}) + \frac{8}{15} \langle r^{-3} \rangle_p\right]$$

und

$$A_{\perp}^N = \left(\frac{\alpha'}{2}\right)^2 (2\gamma\beta_0\beta_N) \left[-\frac{8\pi}{9} \delta(\vec{r}) - \frac{1}{15} \langle r^{-3} \rangle_p\right].$$

Setzt man für die 2s-Funktion des Stickstoffs nach HARTREE und HARTREE <sup>13</sup>  $\delta(\vec{r}) = 33,4 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-1}$  und für die 2p-Funktion des Stickstoffs  $21,1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-1}$ , so erhält man aus der Aufspaltung der Superhyperfeinstruktur  $A_{\parallel}^N = 15,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

$$\alpha' = 0,55$$

in guter Übereinstimmung mit  $\alpha' = 0,51$  aus der Kupfer-Hyperfeinstruktur.

Aus den experimentell erhaltenen Bindungskoeffizienten kann man schließen, daß die  $d\sigma$ -Bindung weitgehend ionisch ist und die  $d$ -Wellenfunktionen am Cu(II) überwiegen ( $\alpha = 0,91$ ;  $\alpha' = 0,51$ ). Die  $d\pi$ -Bindung ist außerhalb der Porphyrinebene stärker ionisch ( $\delta = 0,85$ ) als in der Ebene ( $\beta = 0,81$ ).

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit ist ersichtlich, daß es heute nicht mehr ausreichend ist, eine Bindung in Komplexen ganz allgemein als „kovalent“ oder als „ionogen“ zu bezeichnen, sondern man muß den Grad der Kovalenz für  $d\sigma$ - und  $d\pi$ -Bindungen in verschiedenen Bindungsrichtungen unterscheiden. Die ESR ist ein geeignetes Meßverfahren zur experimentellen Bestimmung der chemischen Bindung.

Herrn Prof. H. G. KAHLE danke ich für die Überlassung des Cary 14 Spektralphotometers und Herrn R. REINSCH und Herrn R. DONECKER für die Hilfe bei den Messungen. Die Arbeit wurde aus den Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanziert.

<sup>13</sup> D. R. HARTREE u. W. HARTREE, Proc. Roy. Soc. London A **193**, 299 [1948].