

## 197. ESR-Spektren von CuN<sub>4</sub>-Chromophoren II<sup>1)</sup>:

### Komplexe mit Ammoniak, Äthylendiamin, Biguanid, N-Trifluoracetimidoyl-trifluoracetamidin, N-Trichloracetimidoyl-trichloracetamidin, Tetraaza-undecan, Hexamethyl-tetraaza-cyclotetradecan und -cyclotetra decadien<sup>2)</sup> in Einkristallen

von W. Schneider und P. Baccini

Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH, Zürich  
Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum 70. Geburtstag gewidmet.

(28. VIII. 69)

*Summary.* The ESR. spectra of eight copper complexes with two groups of nitrogen ligands have been measured in the solid state. The first group includes the  $\sigma$ -bonding ligands ammonia, ethylenediamine, 1,4,8,11-tetraaza-undecane, and the macrocyclic hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane of CURTIS. Ligands of the second group are biguanide, the CF<sub>3</sub> and CCl<sub>3</sub> derivatives of acetimidoyl-acetamidine, and hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecadiene.

Single crystals of the parent Pt<sup>II</sup>, Ni<sup>II</sup>, or Zn<sup>II</sup> compounds were used as host lattices and magnetic diluents. The spectra of the chromophores CuN<sub>4</sub>, showing resolved hyperfine structure due to copper and nitrogen nuclear spins, are fitting a Spin-Hamiltonian on the basis of virtual site symmetry D<sub>4h</sub>. The parameters g<sub>||</sub>, g<sub>⊥</sub>, A<sub>||</sub>, and A<sub>⊥</sub> were used to derive delocalization coefficients in terms of the LCAO-MO model introduced by MAKI and McGARVEY. The comparative study clearly reveals that no reliable information on  $\pi$ -bonding is provided by application of this model. The results on  $\sigma$ -bonding ligands are particularly valuable in showing that the simple LCAO-MO model cannot account for the attenuation of spin orbit coupling due to  $\sigma$ -bonding in a physically meaningful way. Our results are qualitatively in agreement with AMMETER's explanation of this phenomenon in terms of a virtual expansion of the d-shell in antibonding orbitals.

ESR.-Spektren sind häufig herangezogen worden, um die Bindungsverhältnisse in quadratisch-planaren Komplexen von Cu<sup>II</sup> genauer zu erfassen. In ihren Arbeiten über Acetylacetonato- und Salicylaldiminato-Komplexe mit den chromophoren Gruppen CuO<sub>4</sub> bzw. CuN<sub>2</sub>O<sub>2</sub> haben MAKI & McGARVEY [2] ein LCAO-MO Modell eingeführt, welches seither wiederholt verwendet worden ist, um Delokalisierungsparameter aus ESR.-Daten zu gewinnen [3] [4]. In einer früheren Arbeit [1] über Pyridinkomplexe haben wir dieses Modell ebenfalls benutzt und dabei Hinweise auf grundsätzliche Mängel gefunden, welche für eine eigenartige Reihenfolge relativer Werte von Delokalisierungsparametern verantwortlich sein müssen. In dieser Arbeit berichten wir über Cu<sup>II</sup>-Komplexe von ein-, zwei- und vierzähligen Stickstoffliganden, die sich u. a. darin unterscheiden, dass sie entweder nur  $\sigma$ -bindend sind oder dank eines ligand-eigenen  $\pi$ -Elektronen-Systems auch auf  $\pi$ -bindende Effekte untersucht werden müssen. Die ESR.-Spektren wurden durchwegs an Einkristallen einer diamagnetischen Wirtsverbindung aufgenommen, welche mit Cu<sup>II</sup> dotiert war.

**1. Liganden, Cu<sup>II</sup>-Komplexe und Wirtsverbindungen.** – Die Tabelle 1 orientiert über die eingesetzten Liganden und die Wirtsverbindungen, welche mit 0,1 bis 1

<sup>1)</sup> I: Siehe [1].

<sup>2)</sup> Vollständige Bezeichnungen für die Liganden siehe Tabelle 1.

Molproz. Cu<sup>II</sup> beladen waren. Als Wirtsverbindungen eigneten sich je nach Ligand die den Cu<sup>II</sup>-Verbindungen entsprechenden von Ni<sup>II</sup> oder Pt<sup>II</sup>. Für zwei Liganden (*tfa*<sup>-</sup> und *tca*<sup>-</sup>, s. Tab. 1) wurden auch die Zinkverbindungen mit Cu<sup>II</sup> dotiert, was jedoch zu einer Verzerrung der quadratisch-planaren Koordinationssphäre führte (s. unten).

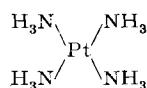
Der Tetramminkomplex Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> ist von FRITZ & KELLER im Wirt [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] [PtCl<sub>4</sub>] untersucht worden [5]. Der Einbau in das Tosylat Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Ts<sub>2</sub> bietet den Vorteil, das optische Spektrum der beladenen Wirtsverbindung aufzunehmen, ausserdem drängte er sich auf, um den sauberen Vergleich mit Cu(*en*)<sub>2</sub><sup>2+</sup> in Pt(*en*)<sub>2</sub>Ts<sub>2</sub> zu gewährleisten. Nur bei letzterem Komplexsalz gelang es uns, einwandfreie Einkristalle mit eingebautem Cu(*en*)<sub>2</sub><sup>2+</sup> zu erhalten, während sich hierfür weder das Chlorid, noch das Perchlorat oder das Nitrat eigneten. Die Ni<sup>II</sup>- und Cu<sup>II</sup>-Komplexe des vierzähligen *taud* sind kürzlich von GILLARD und Mitarb. erstmals beschrieben worden [6]. Gegenüber dem bekannteren *trien* ist in *taud* die Alkylenkette zwischen den mittelständigen Amingruppen erweitert und gestattet eine kompaktere Anordnung der Gruppe NiN<sub>4</sub> bzw. CuN<sub>4</sub>: Cu(*trien*)<sup>2+</sup> absorbiert in wässriger Lösung bei 575 nm (17,4 kK), während Cu(*en*)<sub>2</sub><sup>2+</sup> und Cu(*taud*)<sup>2+</sup> deutlich kurzwelliger, nämlich bei 550 nm (18,2 kK) bzw. 527 nm (19,0 kK), absorbieren. Der Kupferkomplex des *hmcyclam* von CURTIS [7] interessiert einmal im Vergleich zu den weiter oben erwähnten, und besonders zu jenem mit dem verwandten Dien *hmcyclem*. In die in Tab. 1 angegebene Wirtsverbindung mit den Doppelbindungen an *cis*-ständigen N der Gruppe NiN<sub>4</sub> [8] [9] [10] haben wir den Kupferkomplex mit dem isomeren Liganden eingebaut, in welchem die Doppelbindungen in *trans*-Stellung vorliegen. Die Kristallstruktur der Nickelverbindung ist kürzlich aufgeklärt worden [11].

Komplexe mit dem zweizähnigen Liganden *big* sind von RAY eingehend beschrieben worden [12], während über jene des *tfa*<sup>-</sup> und *tca*<sup>-</sup> noch wenig Daten vorliegen. Die *tfa*-Komplexe von Ni<sup>II</sup> und Cu<sup>II</sup> sind erstmals von BROWN & SCHUMAN gefasst worden [13], die entsprechenden *tca*-Komplexe in unserem Laboratorium [14]. Die beiden geladenen Liganden *tfa*<sup>-</sup> und *tca*<sup>-</sup> sind isoelektronisch mit den entsprechend perhalogenierten Acetylacetonaten, ergeben jedoch im Gegensatz zu diesen quadratisch-planare, diamagnetische Ni<sup>II</sup>-Komplexe.

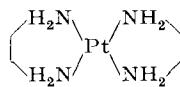
Für die ESR.-Spektren stellt sich primär die Frage, ob die chromophore Gruppe CuN<sub>4</sub> signifikante Abweichungen von der lokalen Symmetrie *D*<sub>4h</sub> aufweise, bzw. ob solche im ESR.-Spektrum zum Ausdruck kommen. Man würde etwa für die Komplexe mit *big*, *tfa*<sup>-</sup> und *tca*<sup>-</sup> den Einfluss einer orthorhombischen Komponente durchaus erwarten, und ebenso könnte sich die paarweise Äquivalenz *trans*-ständiger N an CuN<sub>4</sub> im Cu(*hmcyclem*)<sup>2+</sup> auswirken. Natürlich besitzt keiner der untersuchten Komplexe im strengen Sinne Symmetrie *D*<sub>4h</sub>. Es sei vorweggenommen (s. unten), dass solche Abweichungen nur für Cu(*hmcyclem*)<sup>2+</sup> im ESR.-Spektrum hervortreten, und zwar weist der Tensor der Kopplung von Elektronenspin und Kernspin des Stickstoffs orthorhomatische Symmetrie auf (s. Tab. 3). Das ESR.-Spektrum bildet also in seiner Winkelabhängigkeit die feineren stereochemischen Besonderheiten unserer Komplexe nicht unmittelbar ab. Was die Abstände Cu-N anbetrifft, so können sie nur anhand von Daten über reine Verbindungen beurteilt werden [15]. Danach darf man zwei Abstandsbeziehungen voraussetzen, nämlich 2,00 bis 2,05 Å für Komplexe mit den Liganden NH<sub>3</sub>, *en*, *taud* und *hmcyclam*, und 1,90 bis 1,95 Å für Komplexe mit *hmcyclem*, *big*, *tfa*<sup>-</sup> und

Tabelle 1. Die mit Cu<sup>II</sup> dotierten Einkristalle: Wirtsverbindungen, Kurzzeichen.

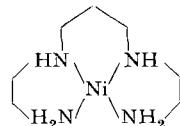
Tetramminplatin (II)-tosylat  
 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{Ts})_2^a)$



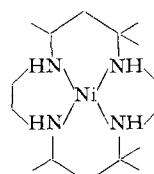
Bisäthylendiaminplatin (II)-tosylat  
 $\text{Pt}(\text{en})_2(\text{Ts})_2$



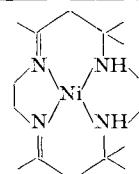
1,4,8,11-Tetraaza-undecannickel (II)-perchlorat  
 $\text{Ni}(\text{taud})(\text{ClO}_4)_2$



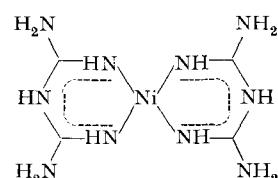
5,7,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecannickel (II)-perchlorat  
 $\text{Ni}(hmcyclam)(\text{ClO}_4)_2$



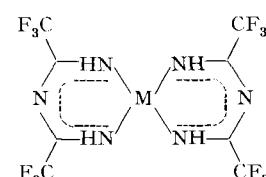
5,7,7,12,12,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradeca-4,14-diennickel (II)-perchlorat<sup>b)</sup>  
 $\text{Ni}(hmcyclem)(\text{ClO}_4)_2$



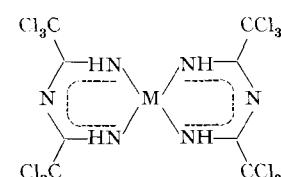
Bis-biguanidin-nickel (II)-chlorid  
 $\text{Ni}(\text{big})_2\text{Cl}_2$



Bis-(N-trifluoracetimidoyl-trifluoracetamido)-nickel (II) und -zink (II)  
 $\text{M}(tfa)_2, \text{M} = \text{Ni}^{II}, \text{Zn}^{II}$



Bis-(N-trichloracetimidoyl-trichloracetamido)-nickel (II) und -zink (II)  
 $\text{M}(tca)_2, \text{M} = \text{Ni}^{II}, \text{Zn}^{II}$



a) Ts steht für das Anion der *para*-Toluolsulfonsäure.

b) Im Liganden des eingebauten Kupferkomplexes sind die Imingruppen in *trans*-Stellung.

*tca<sup>-</sup>*. Diese Gruppierung ist in Tab. 1 berücksichtigt, weil sie mit einer für das Bindungsmodell grundsätzlich wichtigen zusammenfällt: In den Liganden der ersten Gruppe können die Stickstoffatome nur  $\sigma$ -Bindungen zu Cu<sup>II</sup> eingehen, während die Liganden unten in Tab. 1 lokalisierte (*hmccylem*) oder ausgedehntere (*big*, *tfa<sup>-</sup>*, *tca<sup>-</sup>*)  $\pi$ -Systeme aufweisen. Die Komplexe mit *tfa<sup>-</sup>* und *tca<sup>-</sup>* sind zudem insofern interessant, als keine Anionen eine der tetragonalen Einheit CuN<sub>4</sub> überlagerte axiale Störung erzeugen können. Solche axialen Störungen können unter Umständen die Interpretation der ESR.-Spektren komplizierter gestalten, besonders, wenn die Wirtsmatrix ihr Ausmass reguliert [16] [17].

**2. Experimentelle Daten: ERS-Spektren, Parameter des Spin-HAMILTON-Operators.** – Sämtliche untersuchten Einkristalle (s. Tab. 1) lieferten bei Raumtemperatur die voll aufgelöste Hyperfeinstruktur (HFS) zufolge der Kernspins von <sup>63</sup>, <sup>65</sup>Cu ( $I = \frac{3}{2}$ ) und – ausgenommen (Ni, Cu)*taud* – von <sup>14</sup>N ( $I = 1$ ), ganz entsprechend den früher publizierten Spektren von Pyridinkomplexen [1]. Die Richtungsabhängigkeit entsprach axialer Symmetrie der *g*- und *A*-Tensoren sowie koinzidierenden Hauptachsen derselben, d.h. der Spin-HAMILTON-Operator (1) beschreibt das Spektrum im wesentlichen.

$$\hat{H}_s = \beta [g_{\parallel} H_z \cdot \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \cdot \hat{S}_y)] + A_{\parallel} \cdot \hat{I}_z \cdot \hat{S}_z + A_{\perp} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \cdot \hat{S}_y). \quad (1)$$

Die Symmetriearchse *z* betrifft das Komplexkoordinatensystem und darin die Normale auf die Chromophorenebene CuN<sub>4</sub> (bzw. eine mittlere Ebene). Der Quadrupolterm ist in (1) nicht einbezogen, doch hat man zur Ermittlung von  $A_{\perp}$  die dadurch bedingten Korrekturen abgeschätzt und angebracht. (Zur Ermittlung der Parameter siehe [4], daselbst zitierte Literatur, sowie Abschnitt 6). Bei allen Komplexen ausser Cu(*hmccylem*)<sup>2+</sup> konnte die Ligand-HFS mit dem Zusatzterm (2) wiedergegeben werden, worin *x*, *y*, *z* dieselben Achsen wie in (1) bezeichnen, sowie  $I_{x,y,z}$  den Gesamtspin der vier Ligandatome.

$$A_N (\hat{I}_z \hat{S}_z) + B_N (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y). \quad (2)$$

Die mit Cu<sup>II</sup> dotierten Kristalle von Ni(*tfa*)<sub>2</sub>, Ni(*tca*)<sub>2</sub> und Zn(*tca*)<sub>2</sub> enthalten nur eine Richtung *z* pro Elementarzelle, während alle anderen mit Ni<sup>II</sup> und Pt<sup>II</sup> als Wirtsmetalle zwei nicht äquivalente Richtungen von tetragonalen Komplexachsen enthalten, über deren Winkel die Tab. 2 orientiert.

Tabellc 2. Winkel  $\omega$  zwischen den zwei Richtungen von nichtäquivalenten magnetischen Hauptachsen von Cu<sup>II</sup>-Komplexen im Wirkskristall

Wirt	$\omega$ (Grad)	Wirt	$\omega$ (Grad)
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Ts <sub>2</sub>	76 ± 3	Ni( <i>hmccylem</i> ) (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	88 ± 2
Pt(en) <sub>2</sub> Ts <sub>2</sub>	74 ± 2	Ni( <i>hmccylem</i> ) (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	13 ± 3
Ni( <i>taud</i> ) (ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	56 ± 2	Ni( <i>big</i> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28 ± 2

Tabelle 3 fasst die Parameter zusammen, welche in (1) und (2) erscheinen. In die Tabelle sind auch die über Lösungsspektren zugänglichen Werte  $g_L$  und  $A_L$  aufgenommen worden, die im Vergleich zu den Durchschnittswerten  $g_0$  und  $A_0$  aus Kristallspektren interessieren (3).

$$g_0 = \frac{g_{\parallel} + 2 g_{\perp}}{3}; \quad A_0 = \frac{A_{\parallel} + 2 A_{\perp}}{3}. \quad (3)$$

Tabelle 3. Parameter des Spin-HAMILTON-Operators aus Messungen an Emkristallen ( $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ,  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$ ,  $A_N$ ,  $B_N$ ) bei Raumtemperatur und an gefrorenen Lösungen ( $g_L$ ,  $A_L$ ) bei  $77^{\circ}K$

nat = natürliches Isotopengemisch  $^{63}_{65}\text{Cu}$ ;  $\Delta_{exp}$  : Bandenmaximum des d-d Spektrums im Sichtbaren in kK;  $A_{\parallel}$ ,  $A_{\perp}$ ,  $A_0$ ,  $A_L$ ,  $A_N$ ,  $B_N$ : Einheit  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Wirt	Cu-Isotop	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_0$	$g_L$	$A_{\parallel}$	$A_{\perp}$	$A_0$	$A_L$	$A_N$	$B_N$	$\Delta_{exp.}$	$\Delta_L$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Ts}_2$	nat	2,199	2,038	2,092	2,108 <sup>a)</sup>	212	45	101	78 <sup>a)</sup>	13,2	13,2*	20,7 <sup>d)</sup>	17
$\text{Pt(en)}_2\text{Ts}_2$	63	2,186	2,042	2,090	2,103 <sup>a)</sup>	207	34	92	87 <sup>a)</sup>	9,5	11,7	19,2 <sup>d)</sup>	18,2
$\text{Ni(tau)}(\text{ClO}_4)_2$	nat	2,188	2,044	2,092	2,099 <sup>a)</sup>	205	30	88	90 <sup>a)</sup>	—	—	19,4 <sup>e)</sup>	19,0
$\text{Ni(hmcyclam)}(\text{ClO}_4)_2$	nat	2,169	2,040	2,083	2,094 <sup>a)</sup>	208	43	98	93 <sup>a)</sup>	10,1	13,0	19,5 <sup>e)</sup>	19,4
$\text{Ni(hmcyclam)}(\text{ClO}_4)_2$	nat	2,161	2,042	2,083	2,091 <sup>a)</sup>	215	33	94	94 <sup>a)</sup>	10,5*	12,6;	21,3 <sup>e)</sup>	19,9
$\text{Ni}(big)_2\text{Cl}_2$	nat	2,182	2,048	2,093	2,104 <sup>a)</sup>	214	16	82	89 <sup>a)</sup>	16,2	17,5*	19,7 <sup>e)</sup>	18,9
$\text{Ni(tfa)}_2$	nat	2,173	2,044	2,087	2,091 <sup>b)</sup>	209	25	86	86 <sup>b)</sup>	14,7	16,2	20,2 <sup>b)</sup>	
$\text{Ni(tca)}_2$	nat, 63	2,177	2,044	2,088	2,094 <sup>b)</sup>	204	24	84	82 <sup>b)</sup>	14,6	16,8	19,6 <sup>b)</sup>	
$\text{Zn(tfa)}_2$	nat	2,211	2,054	2,106	—	170	5	60	—	12,8*	12,8*	13,5 <sup>d)</sup>	
$\text{Zn(tca)}_2$	nat	2,213	2,053	2,106	—	161	5	57	—	12,6*	12,3*	14 <sup>d)</sup>	
Fehlerabschätzung		$\pm 0,002$	$\pm 0,002$	$\pm 0,003$	$\pm 0,003$	$\pm 2$	$\pm 2$	$\pm 3$	$\pm 3$	$\pm 0,3; *$	$\pm 0,4$		

<sup>a)</sup> Lösungsmittel Wasser. <sup>b)</sup> Lösungsmittel  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

<sup>c)</sup> Zwei nichtäquivalente Richtungen in der  $\text{CuN}_4$ -Ebene.

<sup>d)</sup> Reflexionspektrum von  $\text{Cu}^{II}$  in der Wirtsmatrix.  
<sup>e)</sup> Reflexionspektrum von reinem Kupferkomplex.

Die Abweichungen sind signifikant, doch nicht überraschend, wenn Wasser als Lösungsmittel benutzt wird. In Lösung zusätzlich koordinierende  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle erzeugen eine stärkere axiale Störung als  $\text{ClO}_4^-$  oder  $\text{Ts}^-$  im Kristall. Diese Abweichungen in den ESR.-Parametern finden eine Parallele in Verschiebungen der  $d$ - $d$ -Banden beim Übergang von Kristallpulvern zu ihren wässrigen Lösungen. Die wasserunlöslichen Komplexe mit  $tfa^-$  und  $tca^-$  wurden in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung untersucht, und die Abweichungen zwischen  $g_L$  und  $g_0$ ,  $A_L$  und  $A_0$  sind denn auch bedeutend kleiner. In die Komplexe von *en* und  $tca^-$  haben wir auch isotopenreines  $^{63}\text{Cu}$  an Stelle des natürlichen Gemisches  $^{63},^{65}\text{Cu}$  eingebaut, um allfällige kleine orthorhombische Komponenten deutlicher aufzuspüren. In beiden Fällen wurde keine Abweichung von axialer Symmetrie des Spin-HAMILTON-Operators entdeckt, ebensowenig für  $(\text{Cu}, \text{Ni})big_2\text{Cl}_2$  bei der Aufnahme der Spektren mit Hilfe eines *K*-Band-Spektrometers<sup>3)</sup>.

Die Werte von  $g_{||}$  und  $A_{\perp}$  liegen im Bereich  $2,18 \pm 0,02$  bzw.  $210 \pm 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ , wenn  $\text{Ni}^{II}$  und  $\text{Pt}^{II}$  als Wirtsmetalle fungieren, weichen jedoch mit 2,21 bzw.  $170 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  im Falle von  $(\text{Zn}, \text{Cu})tca_2$  und  $(\text{Zn}, \text{Cu})tfa_2$  deutlich davon ab. Die Kristallstrukturen der letzteren Wirtsverbindungen sind nicht bekannt. Die in den Parametern angezeigte tetraedrische Deformation der planaren  $\text{CuN}_4$ -Einheit lässt jedoch darauf schliessen, dass die Einheiten  $\text{ZnN}_4$  keinesfalls planar sein können. FORSTER & WEISS haben kürzlich  $\text{Cu}^{II}$  in  $\text{ZnHg}(\text{SCN})_4$  untersucht, in welchem Zn tetraedrisch von 4 N umgeben ist [18]. In der reinen Verbindung  $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$  beträgt  $g_{||}$  2,24, steigt jedoch für  $\text{Cu}_{x}\text{Zn}_{1-x}\text{Hg}(\text{SCN})_4$ ,  $x \leq 0,08$  auf 2,42, wobei  $A_{||}$  ca.  $80 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Bei unseren Verbindungen weist auch die deutlich langwelligere  $d$ - $d$ -Bande von  $\text{CuN}_4$  in der farblosen Zinkverbindung, nämlich bei ca. 720 nm (ca. 14 kK) gegenüber ca. 20 kK der reinen Kupferverbindung, auf eine tetraedrische Verzerrung von  $\text{CuN}_4$  hin.

Tabelle 4. Parameter des Spin-HAMILTON-Operators für Chromophore  $\text{CuO}_4$ ,  $\text{CuN}_2\text{O}_2$  und  $\text{CuN}_4$   
Einheit von  $A : 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$

Komplex	Wirt	$g_{  }$	$g_{\perp}$	$A_{  }$	$A_{\perp}$	Lit.			
$\text{CuO}_4$	$\text{Cu}(acac)_2$	$\text{Pd}(acac)_2$	2,266	2,054	160	20			
$\text{CuN}_2\text{O}_2$	$\text{Cu}(sal)_2$	$\text{Ni}(sal)_2$	2,200	2,048 <sup>a)</sup>	185	21			
$\text{CuN}_4$	$\text{Cu}(py)_4^{2+}$	$\text{Pt}(py)_4(\text{NO}_3)_2$	2,236	2,050	192	26			
$\text{CuN}_4$	$\text{Cu}(phtc)$	$\text{H}_2(phtc)$	2,179	2,050	202	19			
$\text{CuN}_4$	$\text{Cu}(porph)$ <sup>b)</sup>		2,169	2,062	188	39			
<i>acac</i> <sup>-</sup> Acetylacetonat		<i>py</i>	Pyridin	<i>porph</i> Ätioporphyrin II					
<i>sal</i> <sup>-</sup> Salicylaldehydat		<i>phtc</i>	Phtalocyanin						
<sup>a)</sup> $g_x$ 2,050, $g_y$ 2,045.									
<sup>b)</sup> Viskose Lösung bei 77 K.									

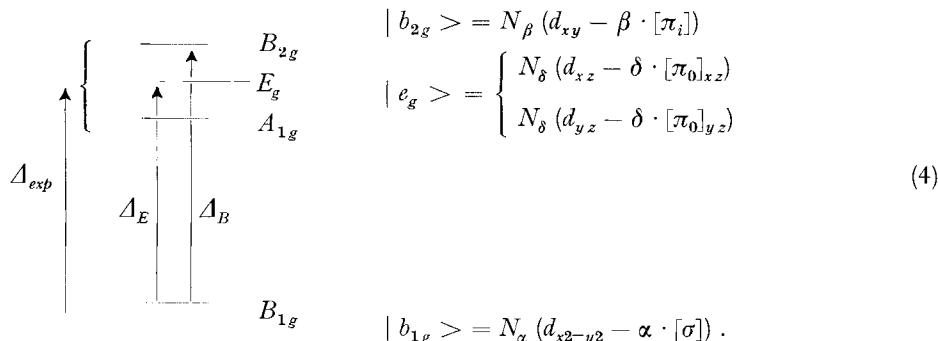
Im Hinblick auf die Beurteilung von Bindungsparametern interessieren zu Vergleichszwecken Daten über eine Auswahl von anderen Liganden, welche auch Chromophore  $\text{CuN}_4$  oder  $\text{CuO}_2\text{N}_2$  und  $\text{CuO}_4$  enthalten (Tab. 4).

Es fällt unmittelbar auf, dass  $g_{||}$  und  $A_{||}$  für unsere Komplexe mit zweizähnigen und makrocyclischen Liganden in den Bereich derjenigen für  $\text{Cu}(phtc)$  und  $\text{Cu}(porph)$

<sup>3)</sup> Wir danken Herrn J. AMMETER, Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH, bestens für die Durchführung der Messungen mit dem *K*-Band-Gerät.

fallen, deren  $d$ - $d$ -Banden im Sichtbaren (von Ligandbanden überdeckt) wohl auch im Gebiet um 20 kK liegen.

**3. MO-Modell, optische Daten und Delokalisierungspараметer.** – Das eingangs dieser Arbeit erwähnte Modell ist wiederholt erläutert worden [2] [3] [4], und wir legen mit Hilfe des Termschemas (4) sowie einiger Beziehungen (5) (6) (7) nur die verwendeten Zeichen fest. Angesichts der zutreffenden Form des Operators (1) ist die Achsenwahl  $z$  ( $\perp$  zur Ebene CuN<sub>4</sub>) und  $x, y$  (Cu-N) gegeben.



Die LCAO's zur Rechten in (4) enthalten Ligandfunktionsteile nur in Kurzschrift, wobei  $[\pi_0]$ ,  $[\pi_i]$ ,  $[\sigma]$  Linearkombinationen angeben, die zur Beschreibung von «out of plane» und «in plane»  $\pi$ -Bindungen bzw.  $\sigma$ -Bindungen in der CuN<sub>4</sub> Ebene dienen. Die Ligandatome N werden somit in allgemeiner Weise mit Hilfe von drei Orbitalen repräsentiert. Für unsere Komplexe übertrifft dies die Erfordernisse, soweit sie einfachen üblichen Modellen für die Liganden entsprechen. Man würde nämlich in den Funktionen  $[\sigma]$  und  $[\pi]$  die folgenden ligandzentrierten Orbitale linear kombinieren (Tab. 5):

Tabelle 5. Ligandorbitale, welche in die Linearkombinationen  $[\sigma]$ ,  $[\pi_i]$  und  $[\pi_0]$  einbezogen werden, und erwartete Werte der Delokalisierungskoeffizienten  $N_{\alpha,\beta,\delta}$  in (4)

Ligand	$[\sigma]$	$[\pi_i]$	$[\pi_0]$	$N_\alpha^2$	$N_\beta^2$	$N_\delta^2$
$\text{NH}_3$	a)	–	–	< 1	1	1
en		–	–	< 1	1	< 1
taud	a) b)	–	$p_z$	< 1	1	< 1
hmcyclam		–	$p_z$	< 1	1	< 1
hmcyclem	b)	–	$p_z$	< 1	1	< 1
big		–	$p_z$	< 1	1	< 1
tca <sup>-</sup> , tfa <sup>-</sup>	b)	–	$p_z$	< 1	1	< 1

a), b):  $n(2 p_q) + (1 - n^2)^{1/2}(2s)$ , q: Cartesische Koordinate in N-Cu-Richtung. In roher Näherung ein  $sp^3$ -bzw.  $sp^2$ -Hybridorbital. Wahrscheinlich sollte der s-Charakter der adäquaten Hybridfunktionen geringer sein, als es der  $sp^3$ -bzw.  $sp^2$ -Hybridisierung entsprechen würde [17].

Das Modell berücksichtigt die Delokalisierungsmöglichkeiten entsprechend der Tabelle 5, und man würde auf Grund der Struktur unserer Liganden durchwegs  $N_\alpha^2 < 1$  und  $N_\beta^2 = 1$ , für die erste Gruppe von Liganden  $N_\delta^2 = 1$ , für die zweite  $N_\delta^2 \leq 1$

erwarten. Solche Koeffizienten sind bislang über folgende Beziehungen (5) (6) (7) aus den experimentellen Daten berechnet worden [2] [3] [4]:

$$g_{\parallel} - 2,0023 = - \frac{8 \cdot N_{\alpha}^2 \cdot N_{\beta}^2 \cdot \lambda_0}{\Delta_B} \left( 1 - \alpha \cdot S - \frac{1}{2} \alpha \cdot \beta \cdot f \right) \quad (5)$$

$$g_{\perp} - 2,0023 = - \frac{2 \cdot N_{\alpha}^2 \cdot N_{\delta}^2 \cdot \lambda_0}{\Delta_E} \left( 1 - \alpha \cdot S - \frac{1}{\sqrt{2}} \alpha \cdot \delta \cdot f \right) \quad (6)$$

$$| A_{\parallel} - A_{\perp} | = P \cdot N_{\alpha}^2 \left[ \frac{6}{7} + \lambda_0 \left( \frac{8 \cdot N_{\beta}^2}{\Delta_B} - \frac{5 \cdot N_{\delta}^2}{7 \Delta_E} \right) \right]. \quad (7)$$

$$S = \langle d_{x^2-y^2}/[\sigma] \rangle; \quad f = n - (1-n^2)^{1/2} R_0 \cdot \langle 2 p_q/\partial|\partial q/2 s \rangle,$$

$$P = 2 \gamma_{Cu} \cdot \beta \cdot \beta_{Cu} \langle r^{-3} \rangle_{3d}; \quad R_0 = \text{Abstand Cu-N}$$

$$\lambda_0 = -829 \text{ cm}^{-1}$$

$q$  = Cartesische Koordinate im lokalen Koordinatensystem von  $N$ .

Die Beziehungen (5) (6) (7) genügen nur zur Ermittlung von  $N_{\alpha}, \beta, \delta$ , wenn Werte für  $S$ ,  $f$  und  $P$  abgeschätzt werden können und  $\Delta_B$ ,  $\Delta_E$  aus optischen Daten bekannt sind. Entsprechend anderweitig verwendeten Werten benützen wir  $P = 0,036 \text{ cm}^{-1}$  [21],  $f \approx 0,3$  [2], und für  $S$  durchwegs 0,1 bzw. 0,2 [2] [17]. Tatsächlich lässt sich leicht kontrollieren, dass die Variation von  $S$  und  $f$  innerhalb eines breiten Bereiches die weiter unten diskutierten Charakteristika der Aussagen von Tabelle 6 nicht ändert. In Tabelle 6 sind auch Daten über Absorptionsbanden im Sichtbaren eingetragen, die aber nur für  $\text{Pt}^{II}$ -Verbindungen als Wirt an Pulvern aufgenommen werden konnten. In den anderen Fällen hat man die Reflexionsspektren der reinen  $\text{Cu}^{II}$ -Verbindungen benutzt, für  $\text{Cu}(tfa)_2$  und  $\text{Cu}(tca)_2$  die Lösungsspektren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Zur Ermittlung der Parameter  $N_{\alpha}^2$ ,  $N_{\beta}^2$  und  $N_{\delta}^2$  wurde näherungsweise  $\Delta_E \approx \Delta_B \approx \Delta_{exp}$  gesetzt, d.h. es wurde angenommen, alle Übergänge  $B_{2g} \rightarrow A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $E_g$  liegen im Bereich der nicht aufgelösten beobachteten Banden. Diese mehrfach diskutierte Annahme ist für unsere  $\text{CuN}_4$ -Chromophore nicht zu widerlegen. Nach einer Analyse polarisier-

Tabelle 6. Nach den Beziehungen (5) (6) (7) erhaltene Delokalisierungskoeffizienten; Bedeutung siehe (4), Wirtsmatrizen siehe Tab. 1

$\Delta_{exp}$ : experimentell bestimmtes Bandenmaximum;  $\sigma, \pi$ : Typus der Delokalisierung;  $S$ : Überlappungsintegral

Komplex	exp. kK	$N_{\alpha}^2$ ( $\sigma$ )	$N_{\beta}^2$		$N_{\delta}^2$	
			$S = 0,1$	$S = 0,2$	$S = 0,1$	$S = 0,2$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	20,7	0,78	0,80	0,88	0,94	0,69
$\text{Cu}(en)_2^{2+}$	19,2	0,78	0,81	0,78	0,84	0,71
$\text{Cu}(taud)^{2+}$	19,4	0,79	0,82	0,78	0,83	0,73
$\text{Cu}(hmcyclam)^{2+}$	19,5	0,74	0,77	0,77	0,82	0,73
$\text{Cu}(hmcyclam)^{2+}$	21,3	0,79	0,81	0,77	0,80	0,79
$\text{Cu}(big)_2^{2+}$	19,7	0,84	0,88	0,72	0,74	0,75
$\text{Cu}(tfa)_2$	20,2	0,79	0,82	0,75	0,79	0,76
$\text{Cu}(tca)_2$	19,6	0,79	0,82	0,75	0,79	0,74

ter Kristallspektren beträgt der Abstand  $|E_g - B_{1g}|$  etwa 2,4 kK für  $\text{Cu}(\text{big})_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  [22].

**4. Diskussion.** – Wenn die allgemeinen Beziehungen (5) (6) (7) benutzt werden, so ergeben sich die Parameter  $N_\alpha^2$ ,  $N_\beta^2$  und  $N_\delta^2$ , welche in der Tabelle 6 angeführt sind. Da für alle Liganden ausser  $\text{NH}_3$  keine quantenchemischen Daten vorliegen, sind für das Überlappungsintegral  $S$  die Werte 0,1 und 0,2 benutzt worden. AMMETER [17] hat für Liganden vom Pyridintyp mit Hilfe von HARTREE-FOCK-Orbitalen des  $\text{Cu}^{2+}$  und von N(Pyridin) Werte von  $S$  für Kupferpicolinat im Bereich von 0,2 berechnet. Die früheren Abschätzungen von MAKI & McGARVEY [2] für  $\text{Cu}(\text{sal})_2$  führten zum tieferen Wert  $\sim 0,1$ . Die bemerkenswerteste Aussage der Tabelle 6 betrifft jedoch nicht die einzelnen Wertetripel und Unterschiede von Komplex zu Komplex, sondern die durchwegs gültige Relation (8). Ausserdem liegt der Wert von  $N_\beta^2$  in den meisten Fällen

$$N_\delta^2 \leqq N_\alpha^2 \quad (8)$$

recht nahe demjenigen von  $N_\alpha^2$ , der seinerseits den deutlichen  $\sigma$ -Effekt ausdrückt, wie er sich auch in der Ligandhyperfeinstruktur zeigt. Diese Befunde gelten im besonderen für die gesamte Gruppe der  $\sigma$ -bindenden Liganden, für welche man  $N_\beta^2 \approx N_\delta^2 \approx 1$  erwartet hätte. Es ist möglich und wahrscheinlich, dass die  $\pi$ -antibindenden Effekte auf die 3d-Schale des  $\text{Cu}^{II}$  bei der zweiten Gruppe von Liganden nur unwesentlich sind. Dies gilt ja ganz besonders für die früher untersuchten Pyridinliganden [1], wie u.a. auch aus Absorptionsspektren ihrer Komplexe mit  $\text{Cr}^{III}$ ,  $\text{Fe}^{II}$  und  $\text{Ni}^{II}$  hervorgeht [23]. Liegen jedoch keine wesentlichen  $\pi$ -antibindenden Effekte vor, so drückt sich in der Relation (8) und im signifikant von 1 abweichenden Wert von  $N_\beta^2$  ein grundsätzlicher Mangel des LCAO-Modells aus. Dieser verhindert im besonderen, dass die Koeffizienten  $N_\beta^2$  und  $N_\delta^2$  wenigstens noch qualitativ – bzw. in ihrem Gang über eine Reihe von Komplexen hinweg – tatsächlich einen Effekt ausdrücken, zu dessen Erfassung sie eingesetzt worden sind.

Die in Tabelle 4 enthaltenen Daten bieten in bezug auf die relativen Werte der daraus abgeleiteten Parameter ein ähnliches Bild. Die Relation (8) ist durchwegs erfüllt, sofern nicht unrealistische Zuordnungen für optische Übergänge gemacht werden. Tabelle 7 orientiert über die Zahlenwerte.

Es ist interessant, für die  $\sigma$ -bindenden Liganden die Beziehungen (5) (6) (7) unter der vernünftigen Annahme  $N_\beta^2 = N_\delta^2 = 1$  zu benutzen. Es lässt sich dann leicht zeigen, dass die derart erhaltenen Beziehungen mit den experimentellen Daten nicht verträglich sind. Dies kann formal in verschiedener Weise ausgedrückt werden:

Tabelle 7. Delokalisierungskoeffizienten nach (5) (6) (7) und Zuordnung von Termabständen für die in Tab. 4 angegebenen Komplexe nach der angegebenen Literatur  
Die kursiv gedruckten Werte gelten für die Zuordnung  $\Delta_E \sim \Delta_B$

Komplex	Termabstände (kK) $\Delta_E$	Termabstände (kK) $\Delta_B$	$N_\alpha^2$	$N_\beta^2$	$N_\delta^2$	Lit.
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	25,0	15,0	0,81	0,85	1	[2]
		16	0,77	0,91	0,76	
$\text{Cu}(\text{sal})_2$	25,0	16,3	0,83	0,72	0,91	[2]
		17	0,77	0,74	0,67	
$\text{Cu}(\text{py})_4^{2+}$		18,7	0,82	0,88	0,76	[1]
$\text{Cu}(\text{phc})$	14,5	17,0	0,79	0,65	0,63	[19]

(i) Behält man die Annahme  $\Delta_E \approx \Delta_B$  bei, so gilt nach (5) und (6) unter Berücksichtigung von  $N_\beta^2 = N_\delta^2 = 1$ , somit  $\beta = \delta = 0$ :

$$\frac{\Delta g_{\parallel}}{4 \Delta g_{\perp}} = 1 . \quad (9)$$

Dies trifft jedoch nicht zu, wie Tabelle 8 zeigt. Dann genügen (5) (6) (7) für fixierte Werte von  $P$  und  $S$ , sowie  $\lambda_0 = -829 \text{ cm}^{-1}$  nicht einem Wert von  $N_\alpha^2$ . Man kann natürlich aus den drei Größen zur Linken in (5') (6') (7') drei Parameter  $N_\alpha^2$ ,  $\lambda_{\parallel}$  und  $\lambda_{\perp}$  gewinnen.

$$\Delta g_{\parallel} = - \frac{8 N_\alpha^2 \cdot \lambda_{\parallel}}{\Delta_B} (1 - \alpha S) , \quad (5')$$

$$\Delta g_{\perp} = - \frac{2 N_\alpha^2 \cdot \lambda_{\perp}}{\Delta_E} (1 - \alpha S) , \quad (6')$$

$$|\Delta_{\parallel} - \Delta_{\perp}| = P \cdot N_\alpha^2 \left( \frac{6}{7} + \lambda_{\parallel} \frac{8}{\Delta_B} - \lambda_{\perp} \frac{5}{7 \Delta_E} \right) \quad (7')$$

Solche Parameter sind in Tabelle 8 angeführt. Die Beträge von  $\lambda_{\parallel}$  und  $\lambda_{\perp}$  sind ganz wesentlich kleiner als  $830 \text{ cm}^{-1}$ .

Tabelle 8. Mit den Beziehungen (5') (6') (7') verträgliche Parameter  $N_\alpha^2$ ,  $\lambda_{\parallel}$  und  $\lambda_{\perp}$  für  $\sigma$ -bindende Liganden.  $P = 0,036 \text{ cm}^{-1}$

Komplex	Matrix	$\Delta g_{\parallel}/4 \Delta g_{\perp}$	$S$	$N_\alpha^2$	$-\lambda_{\parallel}$ $\text{cm}^{-1}$	$-\lambda_{\perp}$ $\text{cm}^{-1}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$\text{Pt}^{\text{II}}$	1,37	0,1	0,77	710	520
			0,2	0,79	760	560
$\text{Cu}(en)_2^{2+}$	$\text{Pt}^{\text{II}}$	1,15	0,1	0,78	620	540
			0,2	0,79	650	570
$\text{Cu}(taud)^{2+}$	$\text{Ni}^{\text{II}}$	1,1	0,1	0,78	620	560
			0,2	0,80	670	610
$\text{Cu}(hmcyclam)^{2+}$	$\text{Ni}^{\text{II}}$	1,1	0,1	0,75	580	530
			0,2	0,75	650	590

(ii) Lässt man in (5') (6') (7') nur einen Parameter  $\lambda' = \lambda_{\parallel} = \lambda_{\perp}$  zu, so muss bei festgehaltenem  $P$  und  $S$  die Annahme  $\Delta_E \approx \Delta_B$  fallen gelassen werden. Man hat dann an Stelle von (9) die Beziehung (9') und nach Tab. 8 stets  $\Delta_E > \Delta_B$ .

$$\frac{\Delta g_{\parallel}}{4 \Delta g_{\perp}} = \frac{\Delta_E}{\Delta_B} \quad (9')$$

Setzt man  $1/2 (\Delta_E + \Delta_B) \approx \Delta_{\text{exp}}$ , so verlangen die Beziehungen (5') (6') (7') einen Parameter  $\lambda'$ , der im Betrag wesentlich kleiner als  $\lambda_0$  ist, nämlich

$$\lambda' \approx 0,75 \lambda_0 . \quad (10)$$

(iii) Wählt man  $\Delta_E/\Delta_B$  entsprechend (ii) und behält den Parameter  $\lambda_0$  bei, so darf nun  $P$  nicht mehr fixiert werden. Als Zahlenwerte ergeben sich durchwegs  $N_\alpha^2 \leq 0,6$  nebst  $P' \approx 0,055 \text{ cm}^{-1}$ . Die Werte  $N_\alpha^2 \leq 0,6$  weichen ganz wesentlich von jenen ab, welche aus der Ligand-HFS abgeschätzt werden können.  $P' > P$  (freies Ion  $\text{Cu}^{2+}$ )

steht aber im Gegensatz zum verwendeten  $\lambda_0$ , denn wie AMMETER bemerkte [17], ist die Proportionalität zwischen  $P$  und  $\xi_{3d}$  ( $\lambda_0 = -\xi_{3d}$ ) gut erfüllt.

Ein grundlegender Mangel des einfachen LCAO-MO-Modells wird in den Varianten (i) bis (iii) auf rein formalem Weg ausgedrückt. Als Hinweis auf mögliche physikalische Hintergründe scheidet (iii) aus, weil sie einer Kontraktion der repräsentativen  $d$ -Funktionen in den antibindenden LCAO-MO's des Komplexes gegenüber dem freien Ion entspricht. Eine Kontraktion der  $3d$ -Schale tritt ein beim Übergang von  $^{63}\text{Cu}^{2+}$  ( $P = 0,0388$ ) zu  $^{63}\text{Cu}^{3+}$  ( $P = 0,0424$ ), wie die von McGARVEY aus HARTREE-FOCK-Funktionen ermittelten Zahlenwerte zeigen [21]. Es ist ganz unwahrscheinlich, dass  $3d$ -Funktionen von  $\text{Cu}^{z+}$ ,  $z > 2$ , in die LCAO's des Modells eingesetzt werden sollten. Man würde eher eine Abnahme der effektiven Ladung von  $\text{Cu}^{11}$  gegenüber  $\text{Cu}^{2+}(g)$  erwarten, wie dies allgemein für Übergangsmetallzentren in Komplexen der Fall ist [24]. Auffallenderweise liegt der Wert des Anpassungsparameters  $\lambda'$  nach (ii) weit unterhalb des  $\lambda_0$ -Parameters von  $\text{Cu}^+$ ,  $3d\ 4s$ , dessen Wert  $-828\ \text{cm}^{-1}$  beträgt [25], also praktisch mit jenem von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $3d$  übereinstimmt. Dies ist ein Argument für die im Modell berücksichtigte Annahme [2] [3], die Spin-Bahn-Kopplung könne auf den Bereich verschwindender Ligandfunktionswerte, d. h. Kernnähe, beschränkt werden. Wird dieses Prinzip aufrecht erhalten, so wäre der Befund  $\lambda' \approx 0,75\ \lambda_0$  als Hinweis zu nehmen, die  $d$ -Funktionen in den antibindenden Orbitalen  $| b_{1g} \rangle$ ,  $| b_{2g} \rangle$ ,  $| e_g \rangle$  seien gegenüber  $3d$ -Funktionen von  $\text{Cu}^{2+}$  zu modifizieren. Eine solche Modifikation müsste jedoch Ausdruck der Wechselwirkung von  $\text{Cu}^{11}$  mit den Ligandatomen sein und wäre grundsätzlich für die einzelnen MO's verschieden, d. h. die Variante (i) würde damit den sinnvollsten Hinweis auf den Mangel des einfachen Modells enthalten. In einer bemerkenswerten Studie am Picolinkomplex  $\text{Cu}(\text{pic})_2$  in verschiedenen Wirtsverbindungen ist AMMETER [17] zum Schluss gekommen,  $\langle r^{-3} \rangle_{3d}$  der repräsentativen  $d$ -Funktion in den obersten antibindenden MO's des Komplexes sei gegenüber den Werten für das freie Ion wesentlich reduziert. Dies wäre im Einklang mit  $\lambda''$ ,  $\lambda' < \lambda_0$  in (i), wenn die erwähnte Proportionalitätsrelation  $|\lambda| \sim \langle r^{-3} \rangle_d$  berücksichtigt wird, welche im Bereich der ersten Übergangsreihe in hinreichender Näherung erfüllt ist. Die wesentlichste Schlussfolgerung aus dieser Studie ist sicher nicht beeinträchtigt durch das Fehlen genauer Kristallstrukturdaten und Berechnungen der Elektronenstruktur der Liganden: das einfache LCAO-Modell täuscht in quadratisch-planaren  $\text{Cu}^{11}$ -Komplexen Delokalisierungseffekte vor, welche auf der Benützung der  $d$ -Funktionen des freien  $\text{Cu}^{2+}$  beruhen.

**6. Experimentelles.** – 6.1. *ESR-Messungen.* Alle Messungen wurden mit einem VARIAN X-Band Spektrometer V4502-06 aufgenommen, das mit einem VARIAN 9 Zoll Magneten V3400 ausgerüstet war. Eine zylindrische drehbare «Cavity» vom Typ VARIAN V4533 wurde für sämtliche Einkristalle benutzt. Die Eichungen wurden mit einem VARIAN NMR.-Fluxmeter in Verbindung mit einem HEWLETT und PACKARD Frequenzzählern vorgenommen, die Regulierung des Magnetfeldes mit Hilfe des VARIAN-Feldkontrollgerätes («Fieldial»). Die relative Abweichung im Feldbereich von einem Kilogauss betrug maximal  $5\%$ . Apparativ bedingte Fehler wirkten sich auf die Bestimmung des  $g$ -Wertes in einer Unsicherheit von  $0,5\%$  aus. Als Eichsubstanz für die Bestimmung der  $g$ -Werte hat man Diphenylpikrylhydracyl benutzt,  $g = 2,0036$  [26]. Die Orientierung der Kristalle wurde auf einem optischen Zweikreisgoniometer vorgenommen. Zur Ermittlung der Hauptwerte des  $g$ - und  $A$ -Tensors nach der Methode von BENNETT *et al.* [27] wurden pro Kristall zunächst für drei Richtungen der Achse des Drehtisches zur Magnettfeldrichtung je ca. 50 Spektren für sukzessive Drehung in Intervallen aufgenommen. Zur Kontrolle wurde stets ein zweiter Kristall derselben Art in zwei vorgeählten Drehrichtungen ausgemessen.

6.2. *Optische Spektren* der pulverisierten, mit Cu<sup>II</sup> dotierten Pt-Verbindungen und der reinen Cu<sup>II</sup>-Verbindungen, sowie der Komplexe in Lösung wurden mit einem Zweistrahlspektrophotometer CARY 14 in Reflexion bzw. Transmission aufgenommen.

6.3. *Herstellung von Verbindungen und dotierten Einhristallen.* –  $Pt(NH_3)_4Ts_2$ : Aus  $Pt(NH_3)_4Cl_2$  durch Zugabe der exakten Menge von AgTs und Einengen der abfiltrierten Lösung. Das mässig lösliche Komplexsalz (ca. 400 mg in 100 ml Wasser bei Zimmertemp.) kristallisiert in farblosen feinen Plättchen. Elektrogravimetrische Bestimmung: Pt ber. 32,2% gef. 31,8%. – 50 ml einer gesättigten Lösung von  $Pt(NH_3)_4Ts_2$  in wässriger Ammoniak (konz.  $NH_3/H_2O$  1:1), dem pro Mol Pt ein Mol  $Cu(NH_3)_4Ts_2$  zugesetzt worden war, wurden in einer hydrophobisierten Kristallisierschale während Wochen im Exsikkator über festem NaOH aufbewahrt. Die schwach rosa gefärbten Kristalle bilden trikline Nadeln. Die für die ESR.-Untersuchung ausgesuchten hatten eine Länge von ca. 5 mm, Kupfergehalt zwischen 0,1 und 1 Mol-%.

$Pt(en)_2Ts_2$ : Das analog dem Amminkomplex hergestellte Komplexsalz ist besser löslich (ca. 2,2 g in 100 ml Wasser bei Zimmertemp.) und kristallisiert in Quadern als Dihydrat. Pt ber. 28,1% gef. 27,7%. Dotierte Kristalle erhielt man aus der gesättigten Lösung der Pt<sup>II</sup>-Verbindung in Gegenwart von 0,2 Mol  $Cu(en)_2Ts_2$  pro Mol Pt<sup>II</sup> durch Eindunsten im Exsikkator über Blaugel. Die rosa gefärbten Einkristalle sind trikline Prismen, Kupfergehalt ca. 1 Mol-%.

$Ni(taud)(ClO_4)_2$ : Darstellung des Liganden nach VAN ALPHEN [28], der Komplexe von Ni<sup>II</sup> und Cu<sup>II</sup> nach BOSNICK [6]. Misch-Einkristalle aus wässriger Lösung, Molverhältnis Ni:Cu = 80:1. Orange gefärbte Plättchen, Kupfergehalt ca. 1 Mol-%.

$Ni(hmcyclen)(ClO_4)_2$ : Nach CURTIS [8] hergestellt; es wurde nur die sog. *cis*-Form [9] isoliert. Der eingebaute Kupferkomplex hingegen wird nur in der *trans*-Form ausgebildet [9]. Dotierte Kristalle aus Wasser bei einem Molverhältnis Ni:Cu = 8:1. Rhombische hellgelbe Plättchen, Kupfergehalt ca. 1 Mol-%.

$Ni(hmcyclam)(ClO_4)_2$ : Nach CURTIS [7] ausgehend von  $Ni(hmcyclen)^{+2}$ , entsprechend der Cu<sup>II</sup>-Verbindung. Dotierte Kristalle aus wässriger Lösung, Molverhältnis Ni:Cu = 40:1, Kupfergehalt ca. 0,1 Mol-%.

$Ni(big)_2Cl_2$ : In leicht abgeändertem Verfahren von RAY [12] wurden Dicyandiamid (1 Mol), Ammoniumchlorid (2,5 Mol) und Hexamminnickelchlorid (0,3 Mol) innig gemischt und während 15 Min. auf 175 bis 200°C erhitzt. Das kalte orange Produkt wurde in Wasser gelöst. Nach Filtration wurde durch Zugabe von Schwefelsäure und Äthanol das farblose Biguanidinsulfat gefällt. Daraus hat man durch Zugabe von Hexamminnickelsulfat in wässriger Lösung Bis-biguanidinnickelsulfat gefällt. Nach Umsetzen mit Bariumchlorid erhielt man Bis-biguanidin-nickelchlorid in 60-proz. Ausbeute. –  $Cu(big)_2Cl_2$  wurde nach analogem Verfahren hergestellt. Zur Kristallisation von dotierten Einkristallen ging man von einer bei 50°C nahezu gesättigten Lösung des Ni<sup>II</sup>-Komplexsalzes aus, Molverhältnis Ni:Cu = 30:1, und erhielt nach langsamem Abkühlen und Impfen trikline Plättchen.

$Ni(tfa)_2$ ,  $Ni(tca)_2$ ,  $Zn(tfa)_2$ ,  $Zn(tca)_2$ : Wie auch die entsprechenden Kupferverbindungen von Tschudin [14] hergestellt. Misch-Einkristalle durch langsames Abkühlen aus gesättigten Methylechloridlösungen (Molverhältnisse Ni:Cu in Klammern):  $Ni(tfa)_2$ ,  $Ni(tca)$  (20:1);  $Zn(tfa)_2$  (2:1);  $Zn(tca)_2$  (4:1).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. SCHNEIDER & A. v. ZELEWSKY, Helv. 48, 1529 (1965).
- [2] A. H. MAKI & B. R. McGARVEY, J. chem. Physics 29, 31, 35 (1958).
- [3] B. R. McGARVEY, Trans. Met. Chemistry 3, 90 (1966), Herausg. R. L. CARLIN, DEKKER, N.Y.
- [4] E. KOENIG, in «Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry», Kap. 7, Herausg. H. A. O. HILL & P. DAY, Interscience 1968.
- [5] H. P. FRITZ & H. J. KELLER, Z. Naturforsch. 20b, 1145 (1965).
- [6] B. BOSNICK, R. D. GILLARD, E. D. MCKENZIE & G. A. WEBB, J. chem. Soc. A 1966, 1331.
- [7] N. F. CURTIS, J. chem. Soc. 1964, 2644.
- [8] N. F. CURTIS, J. chem. Soc. 1960, 4409.
- [9] N. F. CURTIS, Y. M. CURTIS & H. K. J. POWELL, J. chem. Soc. A 1966, 1015.
- [10] N. F. CURTIS & A. BLIGHT, J. chem. Soc. 1962, 3016.

- [11] R. R. RYAN, B. T. KILBOURN & J. D. DUNITZ, Chem. Commun. 1966, 910; M. F. BAILEY & I. E. MAXWELL, *ibid.* 1966, 908.
- [12] P. RAY, Chem. Reviews 61, 313 (1961).
- [13] H. C. BROWN & P. D. SCHUMAN, J. org. Chemistry 28, 1122 (1963).
- [14] H. TSCHUDIN, Diss. Nr. 3920, ETH Zürich 1966.
- [15]  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$ : M. ATOJI, J. W. RICHARDSON & R. E. RUNDLE, J. Amer. chem. Soc. 79, 3017 (1957);  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ : F. MAZZI, Acta crystallogr. 8, 137 (1955);  $\text{Pt}(\text{en})_2\text{Cl}_2$ : J. R. WIESMER & E. C. LINGAFELTER, Inorg. Chemistry 5, 1770 (1966);  $\text{Cu}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2$ : Y. KOMIYAMA & E. C. LINGAFELTER, Acta crystallogr. 17, 1145 (1964);  $\text{Ni}(\text{hmcyclam})\text{Cl}_2$ : B. BOSNICH, R. MASON, P. J. PAULING, G. B. ROBERTSON & M. L. TOBE, Chem. Commun. 1965, 97;  $\text{Ni}(\text{hmcyclam})(\text{ClO}_4)_2$ : siehe [11].
- [16] H. H. GÜNTHER, Cronache di Chimica, 11, 3 (1966); G. RIST, Diss. Nr. 3848, ETH Zürich 1968.
- [17] J. AMMETER, Chimia 22, 471 (1968); *idem*, Diss. Nr. 4338, ETH Zürich 1969.
- [18] D. FORSTER & V. W. WEISS, J. physic. Chemistry 72, 2668 (1968).
- [19] M. ABKOWITZ, I. CHEN & J. H. SHARP, J. chem. Physics 48, 4561 (1968); S. E. HARRISON & J. M. ASSOUR, *ibid.* 40, 365 (1964).
- [20] E. H. ROBERTS & W. S. KOSKI, J. Amer. chem. Soc. 82, 3006 (1960).
- [21] A. ABRAGAM & M. H. L. PRICE, Proc. Roy. Soc. A 205, 135 (1951), benutzt für in [2] [3] [4] tabellierte Werte; neuere Abschätzungen siehe B. M. McGARVEY, J. physic. Chemistry 71, 52 (1967).
- [22] A. CHAKRAVORTY & S. BASU, J. inorg. nucl. Chemistry 17, 55 (1961).
- [23] Diplomarbeiten U. PFENNIGER & K. KLAENTSCHI, ETH Zürich 1966.
- [24] C. K. JØRGENSEN, Helv., Fasc. extraord. ALFRED WERNER 1967a, 131.
- [25] J. S. GRIFFITH, «The Theory of Transition Metal Ions», Appendix 6, Cambridge 1964.
- [26] A. N. HOLDEN, C. KITTEL, F. R. MERVITT & W. A. YAGER, Physic. Rev. 77, 147 (1950).
- [27] J. BERMET, J. F. GIBSON & D. J. E. INGRAM, Proc. Roy. Soc. A 240, 67 (1957).
- [28] J. VAN ALPHEN, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 55, 835 (1936).

## 198. Koordinationszahl und nephelauxetischer Effekt von Komplexen der Lanthaniden

von **G. Geier, U. Karlen und A. v. Zelewsky<sup>1)</sup>**

Laboratorium für anorganische Chemie der ETH, Zürich

Herrn Prof. Dr. W. FEITKNECHT zum 70. Geburtstag gewidmet

(28. VIII. 69)

*Summary.* The Eu<sup>III</sup>EDTA complex exhibits a strong temperature dependence of its absorption band at 395 nm in dilute aqueous solution. Similar but much weaker effects can be observed in solutions of SmEDTA and GdEDTA, whereas EDTA complexes of the other lanthanide ions as well as the aquo ions of the whole series show no significant change of their absorption spectra in the temperature range from 25° to 80°C. This observation is interpreted as a change of the coordination number along the series of the lanthanide EDTA complexes that takes place from Sm to Tb at room temperature. It can be concluded from the nephelauxetic effect that the coordination number decreases with increasing atomic number. The coordination numbers of the aquo ions are the same for all trivalent lanthanide ions in dilute solutions.

Die Bestimmung der Koordinationszahl (KZ) bei den Ionen der Seltenen Erden ist wesentlich schwieriger als bei denen der 3d-, 4d- und 5d-Übergangsreihe. Weder magnetische noch spektroskopische Untersuchungen liefern bei den 4f-Ionen unmit-

<sup>1)</sup> Gegenwärtige Adresse: Institut für anorganische Chemie der Universität, 1700 Fribourg.