

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. FEITKNECHT, Fortschr. chem. Forsch. 2, 670 (1953).
- [2] W. FEITKNECHT & K. MAGET, Helv. 32, 1653 (1949).
- [3] A. MAILHE, Ann. Chim. physique 27, 362 (1902).
- [4] K. MAGET, Diss. Univ. Bern, 1948.
- [5] W. NOWACKI & R. SCHEIDEGGER, Helv. 35, 375 (1952).
- [6] W. FEITKNECHT, A. KUMMER & J. W. FEITKNECHT, Ber. XVI. IUPAC-Kongress, 243, Sedes, Paris 1957.
- [7] J. B. FORSYTH & M. WELLS, Acta crystallogr. 12, 412 (1959).
- [8] H. E. PETCH, Acta crystallogr. 14, 950 (1961).
- [9] A. F. WELLS, Acta crystallogr. 2, 175 (1949).
- [10] H. R. OSWALD, Y. JITAKA, S. LOCCHI & A. LUDI, Helv. 44, 2103 (1961).
- [11] A. F. WELLS, Acta crystallogr. 4, 200 (1951).
- [12] S. GHOSE, Acta crystallogr. 15, 1105 (1962).
- [13] R. L. SASS, R. VIDALE & J. DONOHUE, Acta crystallogr. 10, 567 (1957).
- [14] C. C. ADDISON & D. SUTTON, Progress inorg. Chemistry 8, 195 (1967).

238. Darstellung und spektroskopische Untersuchungen von Kupferkomplexen mit verschiedenen Mikrostrukturen. II

Stereochemie und Elektronentransferspektren von Halogeno-Stickstoffbasen-Kupfer(II)-Komplexen

von W. Ludwig und F. Gasser

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Zürich

(27. IX. 69)

Zusammenfassung. Es werden die Elektronenspektren oberhalb der Ligandenfeldübergänge von CuL_2X_2 -Komplexen unidentater Stickstoffbasen mitgeteilt. Es wird der Zusammenhang zwischen Stereochemie und den Elektronentransferübergängen beschrieben und diskutiert, sowie ein Vorschlag für die Indizierung der Absorptions- und Reflexionsspektren gemacht. Die Untersuchungsergebnisse machen wahrscheinlich, dass neben den ligandinternen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen bei den Pyridinbasen-Komplexen Elektronentransferübergänge vom Typ $\text{X} \rightarrow \text{M}$, aber keine «inversen» Elektronentransferübergänge $\text{M} \rightarrow \pi^*(\text{L})$ auftreten.

1. Einleitung. – In der vorangegangenen Arbeit [1] berichteten wir unter anderem über die Ligandenfeldspektren von CuL_2X_2 -Komplexen, deren Stereochemie durch Substituenten an der Stickstoffbase L sich so beeinflussen lässt, dass planare bis gestauchte tetraedrische Komplextelchen erhalten werden können. Wir untersuchten nun die Elektronenspektren dieser Komplexe im Bereich höherer Übergangsenergie bis zur Grenze des mit gewöhnlichen Mitteln erfassbaren UV.-Bereichs, um den Zusammenhang zwischen Stereochemie und Elektronentransferbanden zu studieren. Von der Möglichkeit die Stereochemie stufenweise verändern zu können sowie von einem Vergleich von Komplexen mit und ohne ligandinternem π -System versprochen wir uns einigen Aufschluss über die Art der in Frage kommenden Übergänge. Zu erwarten waren neben den ligandinternen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen bei den Pyridinbasen-Komplexen vor allem Elektronentransferübergänge vom Typ $\text{X} \rightarrow \text{M}$. Die zu diesen gehörenden angeregten Zustände sollten im wesentlichen durch eine vollbesetzte

Unterschale des Cu (d^{10}) und eine Leerstelle in den vornehmlich zum Halogen-Ligandensystem gehörenden Molekelorbitalen beschrieben werden können. Entsprechende $\sigma(L) \rightarrow M$ -Übergänge waren wegen der grossen optischen Elektronegativität der Stickstoffbasen kaum zu erwarten. Nicht von vornherein auszuschliessen waren dagegen ein inverser Elektronentransfer vom Zentral-Ion zu niedrig liegenden Akzeptororbitalen im Pyridin-Ligandensystem und allenfalls $\pi(L) \rightarrow M$ -Übergänge.

Die Einteilung der verschiedenen Komplexe nach ihrer Stereometrie wird im folgenden auf Grund der Ligandenfeldspektren gemäss [1] vorgenommen.

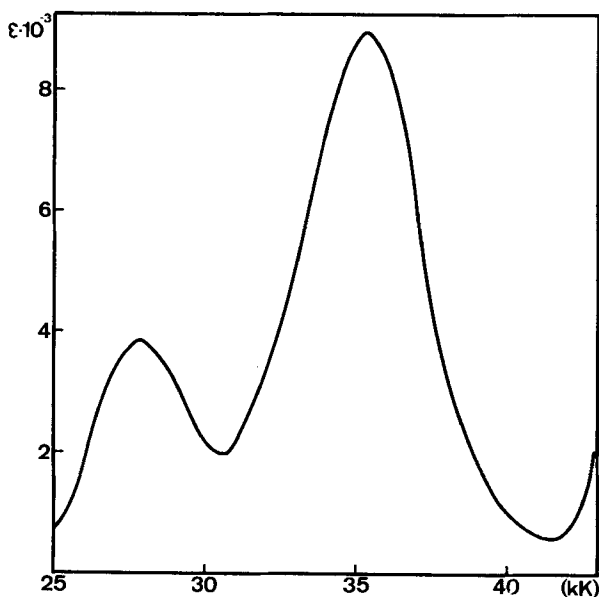


Fig. 1. Extinktionskurve von $\text{Cu}(\alpha, \alpha'-(\text{CH}_3)_2\text{-Piperidin})_2\text{Cl}_2$

2. Resultate. – *A. Planare Chloridkomplexe.* Von den planaren Komplexen hat $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Dimethylpiperidin})_2\text{Cl}_2$ das einfachste UV.-Spektrum. Es besteht lediglich aus zwei recht symmetrischen Absorptionsbanden mittlerer bis hoher Intensität, die keine weitere schwächere Bande ausser den Ligandenfeldbanden im Sichtbaren erkennen lassen (Fig. 1). Das gesamte Elektronen-Spektrum der Methylenchloridlösung unterscheidet sich nicht nennenswert vom Festkörperspektrum, da offensichtlich die Stereometrie und die z -Störung unter beiden Bedingungen gleich sind¹⁾. Die Absorptions- und Reflexionskurven der planaren D_{2h} -Komplexe mit Pyridinbasen-Liganden, die durch α -Substituenten vor einer stärkeren z -Störung geschützt sind, haben untereinander aus demselben Grund ebenfalls etwa gleiche Bandenlagen. Im Unterschied zum Dimethylpiperidinkomplex treten jedoch weitere Banden auf. Die intensivsten liegen bei höherer Wellenzahl als bei diesem und sind jeweils leicht mit den Banden des entsprechenden freien Pyridinderivats zu vergleichen, da die Komplexbildung nur eine geringe Modifikation bewirkt. Selbst die Schwingungsstruktur wird nur

¹⁾ Siehe [1].

Tabelle 1. *Spektrophotometrische Daten der Komplexe in Methylenchloridlösung^{a)}*

Komplex	Lage der ET-Banden [cm ⁻¹] ^{b)}			$\pi \rightarrow \pi^*$ in der Pyridinbase ^{c)}		
Pyridin				38'150 Sch	38'900	39'700 Sch
Cu(Pyridin) ₂ Cl ₂	29'000 Sch (600)		34'450 Sch (1700)	38'000 Sch	38'900	39'350 Sch
β -Picolin				37'200 Sch	38'150	38'900 Sch
Cu(β -Picolin) ₂ Cl ₂	28'200 Sch (1760)		34'950 Sch (4850)	37'200 Sch	37'900	38'600 Sch
γ -Picolin				38'300 Sch	39'200	39'850 Sch
Cu(γ -Picolin) ₂ Cl ₂	28'400 Sch (1850)		34'950 Sch (5000)	38'300 Sch	39'200	39'850 Sch
β, γ -Lutidin				37'600 Sch	38'450	39'050 Sch
Cu(β, γ -Lutidin) ₂ Cl ₂	28'750 Sch (1950)		34'950 Sch (5000)	37'600 Sch	38'300	
Cu(Pyridin) ₂ Br ₂	23'350 Sch (2200)	29'800 Sch (4400)	32'400 (5350)	37'900 Sch	38'750	39'550 Sch
Cu(β -Picolin) ₂ Br ₂	25'000 (1950)	29'400 (3600)	32'500 (4950)	37'050 Sch	37'900	38'600 Sch
Cu(γ -Picolin) ₂ Br ₂	25'300 (2500)	29'500 (3600)	32'800 (4000)	38'150 Sch	39'050	
Cu(β, γ -Lutidin) ₂ Br ₂	25'000 (1850)	29'750 (3800)	32'800 (4750)	37'450	38'300	
β, β' -Lutidin				36'350	37'500	37'900
Cu(β, β' -Lutidin) ₂ Br ₂	25'000 (1970)	29'750 (3400)	32'800 (3800)	36'350	37'200	
Cu(β, γ -Lutidin) ₄ Cl ₂ (in 0,1 M β, γ -Lutidin)	26'300 Sch	29'350	33'300 Sch			
Cu(β, γ -Lutidin) ₄ Br ₂ (in 0,1 M β, γ -Lutidin)		29'000 Sch	35'350 Sch			
α -Picolin				37'300	38'050	38'900
Cu(α -Picolin) ₂ Cl ₂	28'850 Sch (2000)	31'650 Sch (3400)	34'500 (5150)	37'300 Sch	38'000	38'550 Sch
α, β -Lutidin				36'900	37'600	38'200
Cu(α, β -Lutidin) ₂ Cl ₂	29'000 Sch (2100)	31'450 Sch (3400)	34'700 Sch (5300)	36'900 Sch	37'600	38'200 Sch
Cu(α -Picolin) ₂ Br ₂	26'200 Sch (3900)	28'900 Sch (4800)	30'900 (4800)	37'200 Sch	38'000	38'750 Sch
α -C ₅ H ₅ -Pyridin				38'300	39'200	39'850
Cu(α -C ₅ H ₅ -Pyridin) ₂ Br ₂	26'000 Sch (3700)	28'650 (4600)	30'400 Sch (4400)	37'050 Sch	38'000	38'750 Sch
Cu(α, β -Lutidin) ₂ Br ₂	26'050 Sch (3800)	28'750 (4600)	30'750 Sch (4500)	36'500	37'600	38'150
α, γ -Lutidin				37'600	38'600	39'200
Cu(α, γ -Lutidin) ₂ Br ₂	26'000 Sch (3600)	28'600 (3950)	31'050 Sch (3250)	37'600	38'500	39'200
α, β' -Lutidin				36'350	37'200	37'900
Cu(α, β' -Lutidin) ₂ Br ₂	26'200 Sch (4200)	28'800 (4750)	30'600 (4700)	36'100 Sch	37'200	37'900 Sch
α, α' -Lutidin				36'650	37'600	38'300
Cu(α, α' -Lutidin) ₂ Cl ₂	23'550 Sch	28'250 (2000)	31'650 (4400)	36'650 Sch	37'600	38'050
sym.Collidin				37'450	37'900	38'450
Cu(sym.Collidin) ₂ Cl ₂	~ 24'000 Sch	28'850 Sch (2200)	32'050 (4500)	37'200	38'050	
Cu(α, α' -(CH ₃) ₂ - Piperidin) ₂ Cl ₂		28'100 (3700)	35'400 (8900)			
Cu(α, α' -Lutidin) ₂ Br ₂		26'300 Sch (5500)	28'350 (7020)	36'500 Sch	37'450	38'000
Cu(sym.Collidin) ₂ Br ₂		26'350 Sch	28'250 31'450	37'200	37'900	

a) Die Daten der Ligandfeldspektren sind in [1] angegeben.

b) Molare Extinktionskoeffizienten in Klammern, Sch = Schulter.

c) Spalte 3 enthält die korrespondierenden Daten für freie und komplexgebundene Pyridinbase.

wenig verändert. Man vergleiche die Daten in Tabelle 1, wo einige $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge mit einem Teil ihrer Schwingungsstruktur aufgeführt sind. Glücklicherweise werden die übrigen Banden des Komplexspektrums durch die ligandinternen Übergänge nicht zu stark gestört. Die Elektronentransferbanden des nahen UV. scheinen alle bei kleineren Wellenzahlen zu liegen. Sie sind genügend intensiv, so dass sie weder vollständig verdeckt werden, noch mit Schultern der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden verwechselt werden können.

Es unterscheiden sich aber auch die *Elektronentransfer*-Spektren der planaren Pyridinbasenkomplexe von denjenigen des $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Dimethylpiperidin})_2\text{Cl}_2$. Sie enthalten

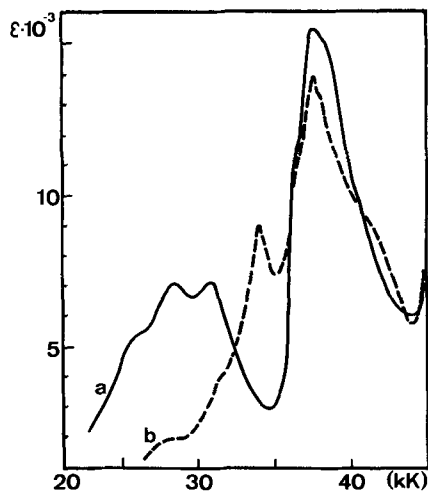


Fig. 2. Extinktionskurven
a) $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$, b) $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$

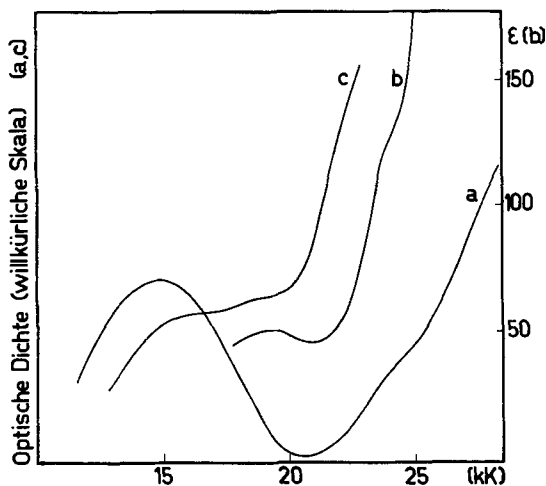


Fig. 3. Teilspektren
a) $\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$, b) $\text{Cu}(\text{sym. Collidin})_2\text{Cl}_2$, c) $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Br}_2$. a) und c) Reflexionskurven, b) Absorptionskurve

drei statt nur zwei Banden mittlerer Intensität im entsprechenden Spektralbereich und ausserdem noch eine weitere schwache Bande in der Nähe der kurzwelligen Grenze des Sichtbaren. Deren Intensität ist noch erheblich niedriger als die der Ligandenfeldbanden der Komplexe mit Symmetriezentrum. In Fig. 2 ist als typisches Beispiel die Absorptionskurve, in Fig. 6 die Reflexionskurve des $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$ wiedergegeben. Das Teilspektrum des $\text{Cu}(\text{sym. Collidin})_2\text{Cl}_2$ in Fig. 3 lässt die erwähnte schwache Bande bei 24 kK erkennen.

B. Verzerzt planare Chloridkomplexe. Die CuL_2Cl_2 -Komplexe von einfach α -methylierten Pyridinbasen sind in CH_2Cl_2 -Lösung merklich in Richtung auf eine pseudotetraedrische Anordnung verzerrt. Wir haben bereits im Zusammenhang mit der Diskussion der Ligandenfeldspektren in [1] darüber berichtet. Diese Verzerrung

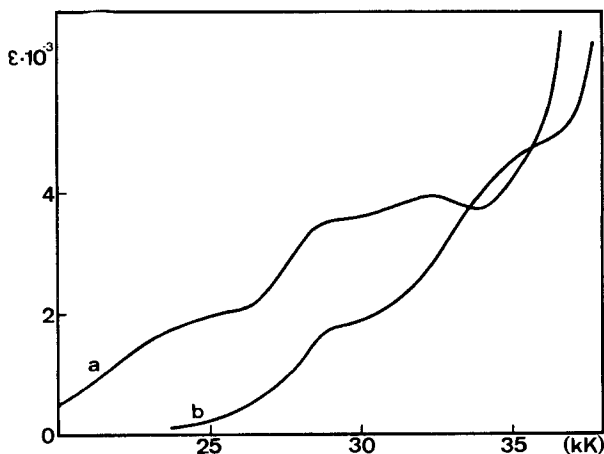


Fig. 4. Extinktionskurven
a) $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Br}_2$, b) $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2$

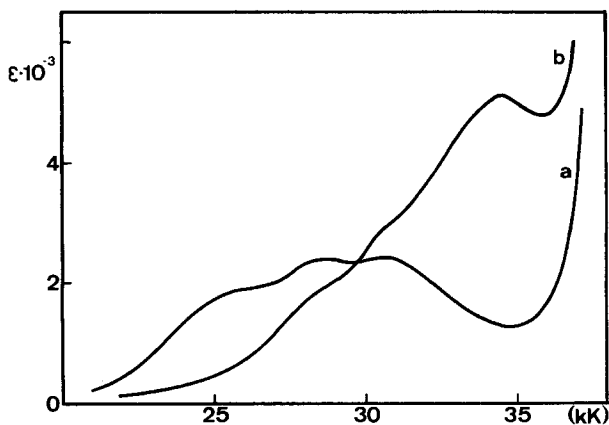


Fig. 5. Extinktionskurven
a) $\text{Cu}(\beta\text{-Picolin})_2\text{Br}_2$, b) $\text{Cu}(\beta\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2$

Tabelle 2. Daten der Festkörperspektren bei diffuser Reflexion

Komplex	Lage der FT-Banden [cm ⁻¹]				$\pi \rightarrow \pi^*$ in der Pyridinbase
Cu(Pyridin) ₂ Cl ₂	24'300 Seh	29'400 Seh	~ 33'000 Seh	34'500	38'750 ^{a)}
Cu(β-Picolin) ₂ Cl ₂	23'500 Seh	29'100 Seh	~ 33'000 Seh	34'500	37'600
Cu(γ-Picolin) ₂ Cl ₂	23'500 Seh	29'400 Seh	~ 33'000 Seh	34'350	39'250
Cu(β, γ-Lutidin) ₂ Cl ₂	23'550 Seh	28'600	~ 33'000 Seh	34'000	38'450
Cu(β-Cl-Pyridin) ₂ Cl ₂	23'800 Seh	28'900 Seh		34'500	36'900
Cu(β-Br-Pyridin) ₂ Cl ₂	23'800 Seh	28'900 Seh	~ 31'800 Seh	34'800 Seh	35'950
Cu(Pyridin) ₂ Br ₂		25'300 Seh	28'400	30'300 Seh	38'200
Cu(β-Picolin) ₂ Br ₂		25'350 Seh	28'300	30'600 Seh	37'600
Cu(γ-Picolin) ₂ Br ₂		25'350 Seh	28'400	31'050 Seh	38'450
Cu(β, γ-Lutidin) ₂ Br ₂		25'200 Seh	28'250	30'850 Seh	37'750
Cu(β, β'-Lutidin) ₂ Br ₂		25'000 Seh	28'600	30'750 Seh	37'000
Cu(β-Cl-Pyridin) ₂ Br ₂		24'300 Seh	28'100	30'500 Seh	36'350
Cu(β-Br-Pyridin) ₂ Br ₂		24'400 Seh	28'200	30'300 Seh	36'500
Cu(β, β'-Cl ₂ -Pyridin) ₂ Br ₂		23'450	27'800	29'750 Seh	35'350
Cu(α-Picolin) ₂ Cl ₂		28'750 Seh	31'550 Seh	34'000	38'000
Cu(α, β-Lutidin) ₂ Cl ₂		29'400 Seh	32'250 Seh	34'000	37'450
Cu(α-Cl-Pyridin) ₂ Cl ₂		~ 27'600 Seh	31'500 Seh	33'300	37'450
Cu(α-Br-Pyridin) ₂ Cl ₂		~ 28'000 Seh	31'250 Seh	33'100	37'450
Cu(α-Picolin) ₂ Br ₂	~ 19'400 Seh	25'350 Seh	28'200	30'700	37'900
Cu(α-C ₂ H ₅ -Pyridin) ₂ Br ₂	~ 19'600 Seh	26'000 Seh	28'400	30'700	38'450
Cu(α, β-Lutidin) ₂ Br ₂	~ 19'600 Seh	26'350	28'200	30'750	37'200
Cu(α, γ-Lutidin) ₂ Br ₂	~ 17'550 Seh	25'500	28'000	31'650	38'000
Cu(α, β'-Lutidin) ₂ Br ₂	~ 19'600 Seh	26'350	28'200	30'600	38'000
Cu(Chinolin) ₂ Br ₂		23'900	29'000 Seh		
Cu(α-Cl-Pyridin) ₂ Br ₂		24'400 Seh	27'900	30'000	36'650
Cu(α-Br-Pyridin) ₂ Br ₂		24'300	27'400	29'500	36'250
Cu(α, α'-Lutidin) ₂ Cl ₂		28'400 Seh	31'250 Seh	34'250	37'200
Cu(sym.Collidin) ₂ Cl ₂		28'550 Seh	30'950 Seh	33'550	37'750
Cu(α, α'-(CH ₃) ₂ -Piperidin) ₂ Cl ₂		27'650		35'100	
Cu(α, α'-Lutidin) ₂ Br ₂		24'000	27'800 Seh	31'250	37'050
Cu(sym.Collidin) ₂ Br ₂		25'350	27'650	31'050	37'600
Cu(α-Methoxyppyridin) ₂ Cl ₂			33'300		36'250
Cu(α-Methoxyppyridin) ₂ Br ₂		24'400	28'750	34'500 Seh	35'850
Cu(α-Picolinsureäthyl- ester) ₂ Cl ₂		29'250 Seh	33'800	35'850	36'900
Cu(α-Picolinsureäthyl- ester) ₂ Br ₂		26'200 Seh	29'400		36'750

a) Bei den Reflexionsspektren ist lediglich die Lage der Hauptbande der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge angegeben.

wirkt sich auf die drei intensiveren Elektronentransferbanden aber höchstens in einer kleinen UV.-Verschiebung aus. Die schwache Bande, die sich bei den planaren Komplexen bei 24 kK erkennen lässt, verschwindet jedoch.

Im Festkörper ist die Verzerrung der Komplexe geringer¹⁾ und die 24-kK-Bande tritt dementsprechend im Reflexionsspektrum wieder auf. Der Einfluss einer schwä-

cheren Verzerrung ist auf die ET-Banden offenbar im ganzen viel geringer als auf das Ligandenfeldspektrum. Fig. 4 und 6 enthalten als Beispiel die Absorptions- bzw. Reflexionskurve des α -Picolinkomplexes.

C. Gestauchte tetraedrische Komplexe. Die am stärksten von der planaren Anordnung abweichenden Komplexe (ohne α -Substituenten) zeigen auch im Elektronentransferspektrum eine deutliche Änderung. Ausser der schwachen 24-kK-Bande fehlt hier auch die mittlere der drei intensiveren ET-Banden. Es sind daher nur noch zwei Übergänge zu identifizieren, die ganz ähnliche Übergangsenergien besitzen wie zwei Banden der streng planaren Komplexe. Die Komplexe ohne α -Substituenten sind nur in Lösung (CH_2Cl_2) «gestauchtet tetraedrisch». Als Beispiel ist das Lösungsspektrum des $\text{Cu}(\beta\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2$ in Fig. 5 aufgenommen.

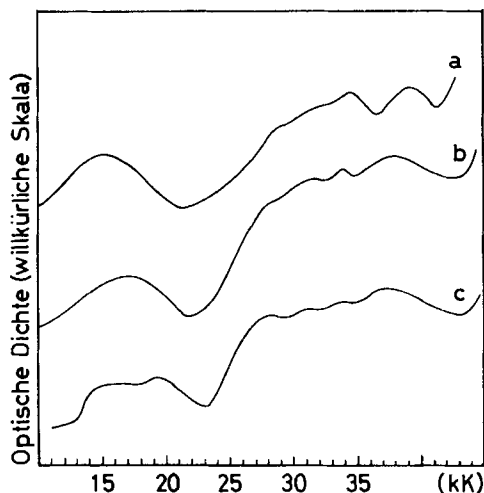


Fig. 6. Reflexionskurven
a) $\text{Cu}(\gamma\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2$, b) $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Cl}_2$, c) $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Lutidin})_2\text{Cl}_2$

D. D_{2h} -Komplexe mit z -Störung. Die Komplexe ohne α -Substituenten und einige von einfach α -substituierten Pyridinbasen sind im Festkörper planar oder nur schwach verzerrt planar, zeigen aber eine deutliche z -Störung des Zentral-Ions, die durch Brückenkomplexbildung ähnlich wie beim $\text{Cu}(\text{Pyridin})_2\text{Cl}_2$ erklärt werden kann¹⁾. Wenn man von der mehr oder weniger guten Auflösung im Bereich zwischen den beiden Hauptbanden, die in allen Spektren auftreten, absieht, sind ihre Reflexionspektren im UV. denjenigen der planaren Komplexe mit nur 4 Liganden ähnlich. Man vergleiche die Reflexionskurven in Fig. 6. Hervorzuheben ist besonders, dass der verbotene Übergang bei 24 kK auch auftritt. Er ist offenbar charakteristisch für die planare Anordnung der Einheiten CuL_2Cl_2 aber im Unterschied zur 3. Ligandenfeldbande weitgehend unabhängig von einer z -Störung. Die zweite der intensiveren Elektronentransferbanden scheint dagegen auf z -Störungen empfindlicher zu reagieren.

E. CuL_2Br_2 -Komplexe. Die Elektronentransferspektren der Bromokomplexe sind allgemein weniger abhängig von sterischen Verschiedenheiten. Sie haben alle drei mehr oder weniger intensive Banden bei ähnlichen Wellenzahlen. Die zweite dieser

Banden ist relativ deutlich intensiver als bei den Chlorokomplexen. Ihre Intensität scheint sie jedoch auf Kosten der dritten zu gewinnen. Am empfindlichsten auf sterische Änderungen $C_{2v} \rightarrow D_{2h}$ ist das Verhältnis der molaren Extinktionskoeffizienten. ϵ_{II} wächst gegenüber ϵ_{III} bei Annäherung an die planare Anordnung, so dass schliesslich ϵ_{II} grösser als ϵ_{III} wird. Man vergleiche die Daten in Tab. 1. Die (wenig) verzerrt planaren Komplexe (eine α -Methylgruppe in der Pyridinbase) haben noch eine schwache Bande bei ~ 20 kK. Es handelt sich hierbei sicher um einen Übergang der auch der 24-kK-Bande bei den Chlorokomplexen zugrunde liegt, die charakteristisch für die planare Anordnung ist. Demgemäss fehlt eine solche Bande auch bei den Komplexen mit ausgeprägter C_{2v} -Symmetrie, und sie ist andererseits in den Festkörper-Spektren aller planaren Bromokomplexe vorhanden. Man beachte jedoch,

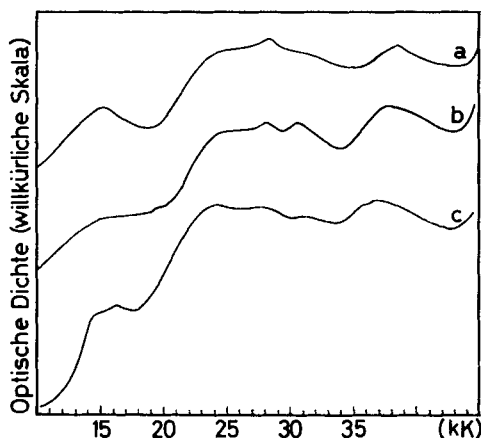


Fig. 7. Reflexionskurven

a) $\text{Cu}(\gamma\text{-Picolin})_2\text{Br}_2$, b) $\text{Cu}(\alpha\text{-Picolin})_2\text{Br}_2$, c) $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Lutidin})_2\text{Br}_2$

dass sie genau an der Stelle auftritt, an welcher der höchste Ligandenfeldübergang zu erwarten ist. Ihre relativ hohe Intensität bei den streng planaren Komplexen spricht dafür, dass ihr hier tatsächlich neben dem Elektronentransfer- auch der 3. « $d-d$ »-Übergang zugrunde liegt. Bei den schwach verzerrt planaren Komplexen ist dieser jedoch stark rotverschoben, so dass der Elektronentransferübergang separat auftritt.

3. Diskussion. – Von allen untersuchten Komplexen hat $\text{Cu}(\alpha, \alpha'\text{-Dimethylpiperidin})_2\text{Cl}_2$ das übersichtlichste UV.-Spektrum, denn bis zur Absorptionskante des als Lösungsmittel verwendeten CH_2Cl_2 treten nur zwei symmetrische Banden ohne Schultern auf. Dieser Komplex lieferte uns daher das Grundspektrum zur Interpretation der übrigen Elektronenspektren. Die Intensitäten dieser Banden ($\epsilon_{\max} = 3700$ bzw. 8900) lassen kaum einen Zweifel zu, dass es sich um vollständig erlaubte Übergänge handelt. Wegen Fehlens eines π -Systems in L und niedrig liegender Akzeptororbitale im ganzen Ligandensystem kommen ligandinterne Übergänge und inverse Elektronentransfer-Übergänge als Möglichkeiten nicht in Betracht. Ebenso wenig sind RYDBERG-Übergänge des Zentral-Ions und Elektronentransfers vom Typ $\sigma(\text{L}) \rightarrow \text{Cu}$ im erfassten Spektralbereich möglich. Es muss daher ein reines Elektronentransfer-

spektrum vorliegen, dem Einelektronen-Übergänge von MO's des Halogenid-Ligandensystems nach dem einzigen d -Akzeptororbital des Cu^{II} zuzuordnen sind.

Orbitalkombinationen, die zur Hauptsache Halogenidorbitale sind, gibt es 3, nämlich diejenigen, die Basisfunktionen für die irreduziblen Repräsentationen b_{1u} , b_{2u} und b_{3u} in D_{2h} sind. Verwendet man das orthogonale Koordinatensystem so, dass die Halogenid-Liganden des planaren Komplexes auf die x -Achse, die N-Ligandatome auf die y -Achse zu liegen kommen, dann ist die zu z parallele π -Kombination $b_{1u}(\pi_v)$, die zu x parallele π -Kombination $b_{3u}(\pi_v)$, während b_{2u} die einzige σ -Kombination ungerader Parität ist, die die oben erwähnte Anforderung erfüllt²⁾.

Da in D_{2h} b_{1u} und b_{3u} prinzipiell verschiedene Energien haben können, sind maximal 3 Elektronentransferbanden möglich, sofern der Übergang von σ noch im zugänglichen UV-Bereich auftritt. ${}^2A_g \rightarrow {}^2B_{1u}$, ${}^2B_{2u}$, ${}^2B_{3u}$ sind Symmetrielerlaubt. Die Bandendifferenz von mehr als 7 kK wie auch die hohe Intensität der Bande bei höherer Wellenzahl macht jedoch die Zuordnung der letzteren zu $b_{2u}(\sigma^b) \rightarrow a_g(\text{Cu})$ am wahrscheinlichsten. Das Auftreten von nur zwei Elektronentransferbanden ist daher wohl so zu deuten, dass die beiden Übergänge von den π -MO's zusammenfallen. Das scheint plausibel, wenn man bedenkt, dass eine Interpretation der Redoxübergänge ausgehend von der linearen Molekel Cl-Cu-Cl möglich sein sollte. Dort sind im Rahmen der nicht-relativistischen Theorie lediglich zwei Banden zu erwarten, da die beiden π -MO's in $D_{\infty h}$ entartet sind. Die schliesslich zu berücksichtigende «Störung» durch die nur σ -bindenden Piperidinliganden ist aber kein notwendiger Anlass zu einer Aufspaltung, sondern könnte sich im wesentlichen nur in einer Verschiebung gegenüber σ auswirken. Relativistische Effekte sind andererseits bei Chlorokomplexen wegen des kleinen LANDÉ-Parameters unerheblich, wie auch experimentell von Untersuchungen an zahlreichen 0_h -Halogenokomplexen her bekannt ist [2]. Es sei schliesslich noch darauf hingewiesen, dass auch beim planaren D_{4h} -Komplex PdCl_4^{2-} nur zwei ET-Banden auftreten, nämlich bei 35,8 und 44,9 kK [3]. Hier ist der Übergang von der zu z parallelen π_v -Kombination (b_{1u} in D_{2h} ist eine Komponente davon) orbitalverboten. Beim $\text{Pd}(\alpha, \alpha'-Dimethylpiperidin) $_2\text{Cl}_2$ -Komplex, den wir zu Vergleichszwecken herstellten, gibt es aber ebenfalls nur zwei ET-Banden bei 38,9 und 44,6 kK. Da die wahrscheinlichste Indizierung der beiden Banden des PdCl_4^{2-} $\pi(\text{Cl}) \rightarrow \text{Pd}$ und $\sigma(\text{Cl}) \rightarrow \text{Pd}$ ist [4], lässt sich auch auf diesem Wege die oben erwähnte Interpretation der ET-Banden des Kupferkomplexes ableiten. Bemerkenswert ist auch, dass die σ/π -Abstände bei den α, α' -Dimethylpiperidinkomplexen des Pd^{II} und Cu^{II} ähnlich sind und kleiner als beim PdCl_4^{2-} .$

Bei den planaren Chlorokomplexen der Pyridinbasen lassen sich ähnliche Überlegungen anstellen, doch ist die Modifikation des Spektrums durch das π -System in den organischen Liganden zu berücksichtigen. Ausser den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen in den Liganden L, die wegen ihrer Ähnlichkeit mit denjenigen in den freien Pyridinbasen keiner weiteren Diskussion bedürfen, sind natürlich auch hier Elektronentransferübergänge von Orbitalen, die vorwiegend dem Halogensystem angehören, nach dem freien Platz im Cu^{II} zu erwarten. Die Spektren lassen zunächst erkennen, dass der Einfluss der π -Orbitale an den N-Ligandatomen nicht allzu tiefgreifend ist und diese

²⁾ Siehe Linearkombinationen in Tabelle 3. Da Piperidin nur σ -bindend ist, hat man dort $\pi(\text{L}_1)$ und $\pi(\text{L}_2)$ zu streichen.

Übergänge daher etwa im gleichen Spektralbereich liegen wie beim Piperidinkomplex. Um zu prüfen, ob alle Banden in diesem Bereich dem Typ $Cl \rightarrow Cu$ angehören, untersuchten wir einige Komplexe von Pyridinbasen ohne Halogenidliganden. Dabei stellten wir fest, dass insbesondere die Komplexe der Reihen $CuI_4(ClO_4)_2$ und $CuL_4(BF_4)_2$ im ganzen erfassbaren UV.-Bereich ausser den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen keinerlei weitere Absorptionsbanden besitzen³⁾. Offenbar sind also auch bei den

Tabelle 3. *Einelektronen-MO's der D_{2h} -Komplexe*

1 a_g	$a_1 \{[\sigma(L_1)] + [\sigma(L_2)]\} + b_1 \{[\sigma(X_1)] + [\sigma(X_2)]\}$ + $c_1 [s(M)] - d_1 [z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2 (M)]$
1 b_{2u}	$a_2 [\sigma(L_1)] - a_2 [\sigma(L_2)] + b_2 [py (M)]$ + $c_2 [y (X_1)] + c_2 [y (X_2)]$
1 b_{3u}	$a_3 [\sigma(X_1)] - a_3 [\sigma(X_2)] + b_3 [px (M)]$ + $c_3 [x (L_1)] + c_3 [x (L_2)]$
2 a_g	$a_4 \{[\sigma(X_1)] + [\sigma(X_2)]\} - b_4 \{[\sigma(L_1)] + [\sigma(L_2)]\}$ + $c_4 [x^2 - y^2 (M)]$
2 b_{3u}	$a_6 \{[x (L_1)] + [x (L_2)]\} + b_6 [px (M)]$ - $c_6 [\sigma(X_1)] + c_6 [\sigma(X_2)]$
1 b_{1g}	$a_8 \{[x (L_1)] - [x (L_2)]\} + b_8 \{[y (X_1)] - [y (X_2)]\}$ + $c_8 [xy (M)]$
1 b_{1u}	$a_5 \{[z (X_1)] + [z (X_2)]\} + b_5 [pz (M)]$
2 b_{2u}	$a_7 \{[y (X_1)] + [y (X_2)]\} + b_7 [py (M)]$ - $c_7 [\sigma(L_1)] + c_7 [\sigma(L_2)]$
1 b_{2g}	$a_9 \{[z (X_1)] - [z (X_2)]\} + b_9 [xz (M)]$
2 b_{1g}	$a_{10} [y (X_1)] - a_{10} [y (X_2)] - b_{10} [x (L_1)] + b_{10} [x (L_2)]$
3 a_g	$a_{11} [z^2 - \frac{1}{2}x^2 - \frac{1}{2}y^2 (M)] + b_{11} \{[\sigma(L_1)] + [\sigma(L_2)]\}$ + $c_{11} \{[\sigma(X_1)] + [\sigma(X_2)]\} + d_{11} [s (M)]$
2 b_{3g}	$[yz (M)]$
2 b_{2g}	$a_{12} [xz (M)] - b_{12} [z (X_1)] + b_{12} [z (X_2)]$
3 b_{1g}	$a_{13} [xy (M)] - b_{13} [x (L_1)] + b_{13} [x (L_2)]$ - $c_{13} [y (X_1)] + c_{13} [y (X_2)]$
4 a_g	$a_{14} [x^2 - y^2 (M)] + b_{14} \{[\sigma(L_1)] + [\sigma(L_2)]\}$ - $c_{14} \{[\sigma(X_1)] + [\sigma(X_2)]\}$

³⁾ Über diese und ähnliche Kupferkomplexe werden wir später ausführlicher berichten.

Pyridinkomplexen CuL_2Cl_2 Übergänge anderer Art, vor allem inverse Elektronentransfers, auszuschliessen.

In Tabelle 3 sind die wichtigsten Linearkombinationen zur Interpretation der Pyridinkomplexe zusammengestellt. Es wurde vorausgesetzt, dass die Pyridinliganden senkrecht auf der Komplexebene xy stehen und an den N-Ligandatomen nur je ein π_h -Orbital existiert. Eine Beteiligung von L-internen π^* -Orbitalen an den besetzten MO's ist nicht berücksichtigt. Die energetische Reihenfolge entspricht im allgemeinen der zu erwartenden.

Da die 3 intensiveren Banden sicher LAPORT-erlaubt sind und das Akzeptororbital ($4 a_g$) gerade Parität besitzt, kommen lediglich Übergänge $u \rightarrow g$ in Betracht. Wie man aus Tabelle 3 ersehen kann, gehören von den Kombinationen mit ungerader Parität nur $1 b_{3u}$, $1 b_{1u}$ und $2 b_{2u}$, für die jeweils $a > c$, bevorzugt dem Halogensystem an. $1 b_{2u}$ ist dagegen im wesentlichen ein MO des Pyridinligandensystems mit bevorzugt σ -Charakter. $1 b_{2u} \rightarrow 4 a_g$ ist daher (grosse optische Elektronegativität der Stickstoffbasen) nicht im erfassten Bereich zu erwarten. Nicht mit gleicher Sicherheit ist von vornherein $2 b_{3u} \rightarrow 4 a_g$ auszuschliessen. Wir glauben jedoch vor allem wegen des bereits erwähnten Fehlens jeglicher Elektronentransferbanden bei den $\text{CuL}_4(\text{ClO}_4)_2$ - und $\text{CuL}_4(\text{BF}_4)_2$ -Komplexen, dass $\pi(\text{L}) \rightarrow \text{Cu}$ -Übergänge nicht auftreten. Ein weiterer Grund für diese Annahme ist, dass uns eine Zuordnung einer Bande zu $2 b_{3u} \rightarrow a_g$ auch bei den noch zu besprechenden Bromid-Komplexen kaum möglich erscheint. Eine starke Beteiligung von σ -Halogen (grosses C_6) könnte diesen Übergang wahrscheinlicher machen. Es käme dann lediglich die mittlere der 3 intensiveren Banden für eine solche Zuordnung in Betracht. Wahrscheinlicher scheint uns jedoch die Indizierung $1 b_{3u}$, $1 b_{1u}$, $2 b_{2u} \rightarrow 4 a_g$ mit den angeregten Zuständen in der Reihenfolge zunehmender Energie ${}^2B_{3u}$, ${}^2B_{1u}$ und ${}^2B_{2u}$. $1 b_{3u}$ ist als bevorzugt σ -bindendes Orbital am stabilsten. $1 b_{1u}$ stabiler als $2 b_{2u}$ ergibt sich vor allem daraus, dass $b_5 > b_7$ (p_z im Gegensatz zu p_y nur π -bindend bzw. π -antibindend) und nur $2 b_{2u}$ eine – wenn auch möglicherweise nur geringe – Beimischung von $\sigma(\text{L})$ enthält. $1 b_{1u} \rightarrow 4 a_g$ ist eine Komponente vom Symmetrie-verbotenen Übergang $a_{2u} \rightarrow b_{1g}$ in D_{4h} , die aber bei der effektiven Symmetrie D_{2h} erlaubt ist. Ihre Intensität nimmt bei Verzerrung des Komplexes aus der Ebene ab und ist bei den Komplexen mit ausgeprägter C_{2v} -Symmetrie nicht mehr im Spektrum erkennbar. Es bleiben dann nur noch die beiden Übergänge von π/σ - und σ/π -Halogen, die schliesslich als Komponenten von $2 t_2$ (π/σ) und $1 t_2$ (σ/π) in T_d interpretiert werden können.

Bei dem gestaucht tetraedrischen Komplex CuCl_4^{2-} wird ein Übergang von σ/π von JØRGENSEN erst bei höherer Energie erwartet [2]. Wahrscheinlich ist jedoch der Cl-Cu-Cl-Winkel auch bei den am stärksten von der planaren Anordnung abweichenden Pyridinkomplexen noch weit vom Tetraederwinkel entfernt, so dass die in Frage kommenden Donatororbitale noch nicht sehr verschieden von $2 b_{2u}$ und $1 b_{3u}$ in D_{2h} sind. Die Ähnlichkeit der UV.-Spektren der D_{2h} - und C_{2v} -Komplexe spricht jedenfalls dafür, dass der Molekelteil Cl-Cu-Cl sich nicht allzu stark ändert. Wir erwarten von einer Untersuchung der Infrarot-Spektren, die wir gerade in Angriff genommen haben, noch einigen Aufschluss darüber.

Die schwache Bande in der Gegend von 24 kK, die nur bei den planaren und fast planaren Komplexen – bzw. Baugruppen CuL_2X_2 im Festkörper – auftritt und unempfindlich gegenüber einer z -Störung ist, stammt zweifellos von einem $g \rightarrow g$ -Über-

gang. Ihr Abstand von der entsprechenden Bande bei den analogen Bromidkomplexen beträgt ziemlich genau 6 kK und ist deshalb gleich der Elektronegativitätsdifferenz von Chlor und Brom. Diese Tatsache und die niedrige Anregungsenergie macht ihre Zuordnung zu $2b_{1g} \rightarrow 4a_g$ am wahrscheinlichsten. $2b_{1g}$ ist eine praktisch nicht-bindende π_h -Kombination und dürfte das höchste besetzte Ligand-MO sein. Diese Kombination wird beim Piperidinkomplex identisch mit $1b_{1g}$, das prinzipiell bindend ist und stabiler sein sollte. Es ist daher auch aus diesem Grund nicht erstaunlich, dass dieser Komplex keine verbotene Elektronentransferbande ${}^2B_{2u}$ hat.

Die Elektronentransferspektren der Bromidkomplexe lassen sich im wesentlichen auf analoge Weise interpretieren. Es treten wie bei den Chloridkomplexen maximal 1 verbotene und 3 erlaubte Elektronentransferbanden auf. Die erste ist nur bei den schwach verzerrten Komplexen separat zu beobachten, da die streng planaren an derselben Stelle einen Ligandenfeldübergang haben, der deutlich intensiver ist. Die C_{2v} -Komplexe haben diese Bande nicht, die offenbar analog wie diejenige der Chloridkomplexe charakteristisch für die planare Anordnung der CuL_2X_2 -Einheit ist. Ein Unterschied im übrigen Spektrum besteht darin, dass in allen Fällen 3 Banden mittlerer Intensität auftreten. Zum Teil mag das darauf zurückzuführen sein, dass der Br-Cu-Br-Winkel weniger als der Cl-Cu-Cl-Winkel in Abhängigkeit von den Liganden L variiert. Die höhere Intensität, vor allem der 2. erlaubten Bande, muss jedoch auf die wesentlich stärkeren relativistischen Effekte zurückgeführt werden. Diese können bei der effektiven Symmetrie D_{2h} zu keiner weiteren Aufspaltung führen, wenn die nicht-relativistischen Zustände ${}^2B_{2u}$, ${}^2B_{1u}$ und ${}^2B_{3u}$ bereits verschiedene Energien haben. Während aber ${}^2B_{1u}$ ohne Spin-Bahn-Kopplung ein reiner π -Zustand ist, hat der zugehörige relativistische Zustand ${}^2\Gamma_5^4$ einen erheblichen σ -Anteil. Die Spin-Bahn-Kopplung ermöglicht eine Mischung von σ -Halogen mit π -Halogen, während ohne sie eine σ/π -Mischung (siehe Tabelle 3) lediglich zwischen Halogen- und L-Zuständen möglich ist, nicht aber zwischen Halogenorbitalen untereinander. Betrachtet man den Molekelteil Br-Cu-Br allein, so wären selbst bei einer effektiven Symmetrie $D_{\infty h}$ unter dem Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung drei Elektronentransferübergänge verschiedener Energie zu erwarten gemäss dem Spinorbital $\omega = 3/2$, das ein reines π -Orbital ist, und zwei Spinorbitalen $\omega = 1/2$ mit gemischtem σ - und π -Charakter [2] [5]. Es ist deshalb verständlich, dass von den Bromidkomplexen auch diejenigen mit ausgesprochener C_{2v} -Symmetrie drei erlaubte Elektronentransferbanden haben.

4. Experimentelles. — *A. Präparate.* Die Darstellung und das chemische Verhalten der Komplexe wurden bereits in [1] beschrieben; für weitere Details s. [6].

B. Spektrophotometrische Messungen. Zur Aufnahme der Absorptionskurven verwendeten wir Lösungsmittel spektroskopischer Reinheit (Fisher oder Merck). Da die Komplexe mehr oder weniger wasserempfindlich sind, musste unter Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Die Messungen erfolgten in Quarzküvetten von 5, 1 und 0,1 cm Schichtdicke mit dem registrierenden Spektrophotometer BECKMAN DK-2A. Der erfassbare Bereich war im UV. begrenzt durch die Durchlässigkeitsgrenze von Methylchlorid bei ca. 220 nm.

Zur Aufzeichnung der Reflexionskurven wurde dasselbe BECKMAN-Gerät mit dem kommerziellen Reflexionszusatz verwendet. Als Probenhalter stellten wir vernickelte Messingblöcke mit einer Bohrung von 1 mm Tiefe und 2 cm Durchmesser her, in die die feinzerriebenen Substanzen

4) Die 3 relativistischen Zustände sind gemäss der Doppelgruppe D_{2h}' alle mit ${}^2\Gamma_5$ zu klassifizieren.

mit Bariumsulfat verdünnt eingefüllt wurden. Wegen der vertikalen Lage der Probe und zum Schutz vor Feuchtigkeit musste das eingedrückte Pulver mit einem Quarzglasplättchen von 0,5 mm Dicke abgedeckt werden. Als Weißstandard diente ein ebenso mit Bariumsulfat gefüllter gleicher Messingblock.

LITERATURVERZEICHNIS

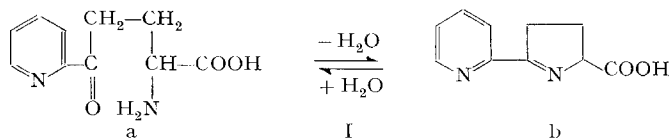
- [1] W. LUDWIG & F. GASSER, *Helv.* 52, 107 (1969).
- [2] C. K. JØRGENSEN, «Electron Transfer Spectra», Kapitel in der Reihe «Technique of Inorganic Chemistry», Band «Chemical Applications of Spectroscopy», herausgegeben von B. G. WYBOURNE, Interscience Publishers (John Wiley), New York 1968.
- [3] H. B. GRAY & C. J. BALLHAUSEN, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 260 (1963); H. B. GRAY, «Electronic Structures of Square Planar Metal Complexes» in «Transition Metal Chemistry», herausgegeben von R. L. CARLIN, Marcel Dekker, Inc., New York 1965.
- [4] C. K. JØRGENSEN, «Halogen and the Noble Gas Complexes», Kapitel in «Halogen Chemistry», herausgegeben von V. GUTMANN, Band 1, Academic Press, London und New York 1967.
- [5] C. K. JØRGENSEN, «Orbitals in Atoms and Molecules», Academic Press, London und New York 1962; «Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes», Pergamon Press, Oxford, London, New York, Paris 1962.
- [6] Diss. F. GASSER, Phil. Fakultät II der Universität Zürich (1969).

239. Sur le rôle métabolique de la proferrosamine A produite par *Pseudomonas roseus fluorescens* J. C. MARCHAL 1937¹⁾

par **M. Pouteau-Thouvenot, M. Choussy²⁾, M. Barbier**
Institut de Chimie des Substances Naturelles, CNRS, F-91 Gif-sur-Yvette
et **M. Viscontini³⁾**
Institut de Chimie Organique de l'Université, Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich
(22 VII 69)

Résumé. La biosynthèse de la proferrosamine A produite par *Pseudomonas roseus fluorescens* est inhibée par le tryptophane et cette inhibition est levée par l'acide shikimique. A la suite de l'ensemble des résultats acquis, des hypothèses concernant le rôle métabolique de la proferrosamine A sont formulées et discutées.

Le milieu de culture de *Pseudomonas roseus fluorescens* possède une coloration rouge intense due à la formation d'un complexe, la ferrosamine [2], prenant naissance à partir de Fe²⁺ et d'un acide aminé, la proferrosamine A, pour lequel la structure chimique I (a et b) a été proposée [3] [4].



¹⁾ Anciennement décrit comme *Bacillus roseus fluorescens*, ce microorganisme a été identifié comme étant un *Pseudomonas* et doit être désigné comme tel (communication privée du Professeur MARCHAL, Université de Nancy, France).

²⁾ Extrait de la thèse de doctorat de 3^e cycle de Mlle M. CHOUSSY, Paris 1969.

³⁾ Produits naturels chez les microorganismes, 4^e communication [1].