EPR-Spektren des Bis(*N*-tert.-butylsalicylaldiminato)-kupfer(II)

H. P. FRITZ, B. M. GOLLA und H. J. KELLER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. 23 b, 876—877 [1968]; eingeg. am 14. Dezember 1967)

EPR-Messungen an orientierten, mit dem diamagnetischen Zink(II)-Komplex magnetisch verdünnten Einkristallen von Bis(*N*-*iso*-propyl-salicylaldiminato)-kupfer(II) weisen deutlich auf die erwartete Zunahme des Bahnmomentbeitrages zum gesamten magnetischen Moment beim Übergang von der planaren in Richtung auf tetraedrische Koordination des Kupfer(II)-Ions hin¹⁻³. Diese Zunahme kann an Hand der Verringerung der Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit verfolgt werden, die sich in erheblichen Linienverbreiterungen äußert. Durch diese enorme Verbreiterung aber wird unserer Ansicht nach die ⁶³Cu- und ⁶⁵Cu-Hyperfeinstruktur in den nahezu tetraedrischen Kupfer(II)-Komplexen überhaupt nicht^{4,5}, oder nur bei sehr tiefen Temperaturen beobachtbar⁶, während bei „regulär“ tetraedrischen Komplexen dieses Typs EPR-Spektren an sich erst merklich unterhalb 4°K auftreten sollten.

Um die Abhängigkeit der Linienbreiten und demnach der Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeiten von der Symmetrie des jeweiligen Ligandenfeldes am zentralen Cu²⁺ quantitativ zu erfassen, haben wir eine weitere *N*-substituierte Verbindung dieses Typs, das Bis(*N*-tert.-butylsalicylaldiminato)-kupfer(II), dargestellt und als wiederum magnetisch verdünnten Einkristall EPR-spektroskopisch untersucht.

In Abb. 1 a ist ein typisches EPR-Spektrum dieses Komplexes in der Richtung $H_0 \parallel c$ dargestellt, in der beide Moleküle der Elementarzelle im Gitter magnetisch äquivalent sind. Wegen des erhöhten Platzbedarfs der tert.-Butylgruppen war eine weitergehende Verdrängung der Komplexliganden aus einer planaren Anordnung anzunehmen⁷. Daraus würden aber ein in Richtung auf die tetraedrische Konfiguration verzerrtes Ligandenfeld und demnach bei gleicher Temperatur auch wesentlich größere Linienbreiten in den EPR-Spektren der tert.-Butyl-Verbindung folgen. Ein Vergleich mit einem entsprechenden Spektrum des *iso*-Propyl-Komplexes (Abb. 1b) zeigt aber, daß genau das Gegenteil eingetreten ist. Während im Spektrum Abb. 1 a neben der ¹⁴N-Hyperfeinstruktur auch noch die von den benachbarten =CH-Protonen verursachten Aufspaltungen deutlich zu erkennen sind (Linienbreiten ~1,6 Gauß), zeigt das analoge Spektrum des „*iso*-Propyl-Komple-

Abb. 1. EPR-Spektren von a) Bis(*N*-tert.-butylsalicylaldiminato)Cu(II) und b) Bis(*N*-*iso*-propylsalicylaldiminato)Cu(II) in Richtung $H_0 \parallel c$ eingebaut in die jeweiligen Zn(II)-Komplexe bei 77°K.

¹ H. J. KELLER, Habilitationsschrift, T. H. München 1967.

² H. P. FRITZ, B. M. GOLLA u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. 21 b, 97 [1966].

³ H. P. FRITZ, B. M. GOLLA u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. 21 b, 1015 [1966].

⁴ C. A. BATES, W. S. MOORE, K. J. STANDLY u. K. W. H. STEVENS, Proc. Phys. Soc. 79, 73 [1962].

⁵ C. A. BATES, Proc. Phys. Soc. 83, 465 [1964].

⁶ M. SHARNOFF, J. chem. Physics 42, 3383 [1965]; 41, 2203 [1964].

⁷ T. P. CHEESEMAN, D. HALL u. T. N. WATERS, Nature [London] 205, 494 [1965].

xes“ (Abb. 1 b) nur noch geringe Andeutungen einer ^{14}N -Hyperfeinstruktur, während die Aufspaltungen durch die Protonen nicht mehr aufgelöst werden können (Linienbreite ~ 40 Gauß).

Die beobachteten EPR-Parameter (Tab. 1) sind für beide Verbindungen recht ähnlich, daher ist eine weitgehende Strukturänderung auszuschließen. Die gemessenen

	g_x	g_y	g_z	A_x	A_y	A_z
A	2.014	2.095	2.287	15 G	30 G	117 G
B	2.029	2.081	2.289	12 G	20 G	117 G

Tab. 1. EPR-Parameter der Komplexe. Bis(*N*-*iso*-propylsalicylaldehydaldiminato)-kupfer(II) (A) und Bis(*N*-*tert*-butylsalicylaldehydaldiminato)-kupfer(II) (B), jeweils in den diamagnetischen Zink(II)-Komplexe verdünnt.

senen Linienbreiten scheinen also zunächst der oben diskutierten Annahme zu widersprechen. Während der Durchführung dieser Untersuchungen wurden dann Röntgenstruktur-Daten dieser Komplexe bekannt, die überraschenderweise eine gegenüber der *iso*-Propyl-Verbindung⁸ wesentlich geringere gegenseitige Verdrehung der Ebenen beider Salicyl-Liganden im analogen *N*-*tert*-butyl-Komplex aufzeigen⁹.

Da in diesen Komplexen die Elektronenspin-Gitter-Relaxationszeit und damit die Linienbreite der EPR- bzw. KMR-Spektren nur durch die Wechselwirkung

zwischen Bahnmoment und dem Gitter bestimmt wird — andere Ursachen wie z. B. Nullfeldaufspaltungen oder g -Faktoranisotropie sind bekanntlich für diesen Komplextyp auszuschließen —, kann die Linienbreite als direktes Maß für den Bahnmomentbeitrag zum gesamten Moment und demnach indirekt zur Bestimmung der Symmetrie des Ligandenfeldes herangezogen werden. Bei planarer Anordnung der Liganden werden geringe Linienbreiten beobachtet, während für tetraedrische Kupfer(II)-Komplexe, die demnach in einem $^2\text{T}_2$ -Grundzustand vorliegen, nur außerhalb des zugänglichen Temperaturbereichs EPR-Absorptionen mit genügend kleiner Linienbreite gemessen werden dürften. Diese Beobachtung wird dann besonders wertvoll, wenn durch den Einbau einer Kupfer(II)-Verbindung in ein Gastgitter, die Linienbreite verändert wird. Daraus kann dann ein Schluß auf die vorliegende Symmetrie des Ligandenfeldes möglich sein. Sicher beruht entgegen anderen verschiedentlich geäußerten Ansichten die Nichtbeobachtbarkeit der ^{63}Cu - und ^{65}Cu -Hyperfeinstrukturen in tetraedrischen Cu(II)-Komplexen auf diesen Einflüssen des magnetischen Bahnmomentes, die vor allem durch die Temperaturabhängigkeit der EPR-Spektren deutlich werden. Übereinstimmend mit obiger Auffassung beobachtet man im Fall des im analogen Zinkkomplex magnetisch verdünnten, ungefähr trigonal koordinierten¹⁰ Bis(*N*-methylsalicylaldehydaldiminato)-kupfer(II) schon bei Raumtemperatur Cu-Hfs¹¹.

⁸ P. L. ORIOLI u. L. SACCONI, J. Amer. chem. Soc. **88**, 277 [1966].

⁹ T. P. CHEESEMAN, D. HALL u. T. N. WATERS, J. chem. Soc. [London] **1966** A, 685.

¹⁰ L. SACCONI, M. CIAMPOLINI u. G. P. SPERONI, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3102 [1965].

¹¹ Unveröffentlichte Ergebnisse.