



## DER LICHTABSORPTIONSMECHANISMUS DER $a, a'$ -DIPYRIDYL UND O-PHENANTHROLIN KOMPLEXE

(Vorläufige Mitteilung)

Von J. CSÁSZÁR, E. HORVÁTH und L. LEHOTAI

Institut für Allgemeine und Physikalische Chemie der Universität Szeged

(Eingegangen am 5. Juni 1956)

Es wurden die Absorptionsspektren der Komplexe der Cr(III)-, Mn(II)-, Fe(II)-, Co(II)-, Ni(II)-, Cu(II)- und Zn(II)-Ionen mit  $a, a'$ -Dipyridyl und o-Phenanthrolin im Spektralgebiet von 2000—210 bzw. 400—210  $m\mu$  ausgemessen. Es wurde festgestellt, dass:

1. die für elektrovalente bzw. kovalente Komplexe entwickelte Theorie der Termaufspaltung auch bei diesen Chelat-Komplexen gültig ist;

2. der im kristallinen Zustand diamagnetische Ni(II)-Dikomplex in Lösungen paramagnetisch wird;

3. die Banden  $d$  sich mit kurzwelligeren Banden  $b$  des Zentralions sich verschmelzen, und die letzteren im allgemeinen verwischt, als Inflexion erscheinen.

### 1. Einleitung

In einer früheren Arbeit hat KISS [1] eine Theorie der Lichtabsorption der elektrovalenter und kovalenter Art gebundenen Chelat-Komplexe entwickelt. Beim Beachten der Grundgedanken dieser Theorie wird der Mechanismus der Lichtabsorption der o-Phenanthrolin und  $a, a'$ -Dipyridyl-Komplexe eingehender besprochen.

### 2. Strukturfragen der Komplexe

Von den bidentaten o-Phenanthrolin und  $a, a'$ -Dipyridyl-Liganden werden durch die zwei- bzw. dreiwertigen Metallionen zwei bzw. drei Moleküle gebunden. Bei elektrovalenter Bindung ist die erwartete höchste Symmetrie der Komplexe wegen der planar tetragonalen bzw. oktaedrischen Anordnung der Liganden  $D_4$  bzw.  $O_h$  [1]. Das Vorliegen der tetraedrischen Anordnung ( $T_d$ ) beim Binden von zwei Liganden ist weniger wahrscheinlich.

Nach den experimentellen Daten [1] binden die planar tetragonalen Komplexe in trans-Stellung zwei Lösungsmittelmoleküle. In diesem Falle wird die maximale Symmetrie der Komplexe  $D_{4h}$  anstatt  $D_4$  [2]. Wenn aber die Liganden trotz der Ion-Dipol Wechselwirkung in verschiedenem Abstand gebunden werden [2], so wird die Symmetrie niedriger d. h.  $C_{3v}$  bzw.  $C_{2v}$  anstatt  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$ . Diese Frage kann durch die Termaufspaltungen der untersuchten Komplexe beantwortet werden.

Im Falle von kovalenter Bindung erwarten wir wegen des Ausgleichs der Bindungsunterschiede die höchste Symmetrie der Komplexe d. h.  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$  [2].

Die optische Aktivität der Komplexe mit drei gebundenen Liganden wurde von mehreren Verfassern untersucht [3], [4].

### 3. Der Mechanismus der Lichtabsorption

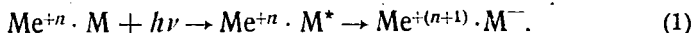
Nach früheren Arbeiten [1], [2] werden in den Absorptionsspektren der Chelat-Komplexe mit elektrovalenter bzw. kovalenter Bindung dieselben Absorptionsbanden, wie bei elektrovalenten bzw. kovalenten Komplexen eine Rolle spielen.

Besonders interessant sind für uns die Banden  $b$ , deren Lage, bzw. Erscheinungsformen nur durch Perturbationsrechnungen festgestellt werden können. Da auf Grund der Versuchsdaten KISS [2] festgestellt hat, dass durch die Chelat-Bindung die Art der Term-aufspaltung nicht beeinflusst wird, so können wir die für nicht Chelat-Komplexe gültige Theorie auch hier ohne weiteres anwenden.

Für die Anzahl der Banden  $c$  stehen uns keine genauen Daten zur Verfügung. Die Frage wurde neulich von JÖRGENSEN [5] und SCHLÄFER [6] studiert.

Die aromatischen Liganden können in ihren Chelat-Komplexen ihre Eigenabsorption behalten (Banden  $e$ ). Es ist aber zu erwarten, dass gewisse Anregungsvorgänge der Liganden durch Elektronübersprung befolgt werden (Banden  $d$ ); diese Banden liegen in dem langwelligeren Spektralgebiet, als die Banden  $e$  der nicht gebundenen Liganden [2]. Es ist am richtigsten, wenn wir diese Frage auf Grund der Theorie von MULLIKEN [7] behandeln, nach welcher schon die Wechselwirkung (Ion-Ligand) die Anregungsenergie des Ligands erniedrigen wird. So wird dieser Molekülteil in dem langwelligeren Gebiet absorbieren, als der Ligand im freien Zustand. Entstehen die Banden  $d$  wegen sterischen Ursache nicht, so erhalten wir die freien Banden  $e$ . Die Erscheinungen der Banden  $d$  bzw.  $e$  werden durch die Übergangswahrscheinlichkeit dieser Banden beeinflusst. Bei einem grossen aromatischen Radikal (z. B. *o*-Phenanthrolin und  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl) aus sterischen Gründen können aber nicht alle Anregungen der Liganden zum Auftreten der Banden  $d$  führen [2].

Hat der Ligand eine starke Elektronaffinität, so kann die Anregung der kurzwelligeren Banden  $b$  des Zentralions zum Elektronenübersprung führen:



SCHLÄFER [8] beschäftigt sich mit der Natur der Elektronübersprungsbanden und mit dem Berechnen ihrer Lage, seine Daten können wir aber nicht verwerten.

### 4. Diskussion der Versuchsdaten

Das  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl (Fig. 1. K. 6) bzw. das *o*-Phenanthrolin (Fig. 1. K. 5) haben nach unseren Aufnahmen zwei charakteristische Absorptionsbanden bei 280 und 223 bzw. 265 und 226  $m\mu$ , in guter Übereinstimmung mit den

Literaturdaten [9]. Der Absorptionsmechanismus dieser Verbindungen werden hier nicht diskutiert, die Versuchsdaten sind auch ohnedies verständlich.

#### a) Kovalente Chelat-Komplexe

Das freie Fe(II)-Ion hat vier ungepaarte d-Elektronen ( $d^6$ ). Seine Komplexe sind diamagnetisch [10], [11], so muss man annehmen, dass die sechs Elektronen des Zentralions auf drei Unterniveaus paarweise zusammengedrängt sind und dass mit einer Hybridisation  $3d^24s4p^3$  eine kovalente Bindung entsteht [12], [13]. Es gibt also kein ungepaartes Elektron, die Banden *b* fallen aus und in den Absorptionsspektren sind nur die Banden *d* und *e* zu finden.

Bei dem o-Phenanthrolin-Komplex erscheint die hohe Elektronenübergangsbande *d* bei  $520 \text{ m}\mu$  mit einer starken Inflexion an der kurzwelligen Seite, welche das Einschmelzen einer anderen Bande *d* zeigt. Da bei dem  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Komplex der Energie-Unterschied zwischen den zwei Elektronenübergangsprozessen viel grösser ist, so erscheinen die zwei Banden *d* voneinander getrennt. Zur Erklärung der Entstehung dieser Banden *d* sind noch weitere Untersuchungen nötig, ob es möglich ist, dass sich die Anregung nach der Formel 1 vorgeht. Die Banden *e* sind in jedem Falle leicht erkennbar, was zeigt, dass der Unterschied zwischen der Anregungsenergie von Banden *e* bzw. derselben von Banden *d* so gross ist, dass diese Banden voneinander scharf getrennt erscheinen können.

Das Cr(III)-Ion hat drei ungepaarte d-Elektronen. Da nach den Literaturdaten [14] der Komplex dem freien Cr(III)-Ion gleich paramagnetisch ist, so können wir auch hier mit dem, bei dem Gasion gebrauchten  ${}^4F$  Grundterm arbeiten, welcher in einem Potentialfeld mit  $O_h$ -Symmetrie zwei Banden *b* aufweist. Gleich der Absorptionskurve des  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  Ions enthält das Spektrum des  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- bzw. o-Phenanthrolin-Komplexes zwei Banden *b*. Die erste Bande steht im allgemeinen fest, die zweite aber erscheint in beiden Komplexen in einer starken Inflexion, aus welcher die Bande *b* durch eine Kurvenanalyse [16] leicht zu erhalten ist. Die charakteristischen Banden der gebundenen Liganden erscheinen bei dem  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl-Komplex bei unveränderten Wellenlängen, bei dem o-Phenanthrolin-Komplex sind sie ein wenig nach den langen Wellen verschoben (Tab. 1.). Bei Cr(III)-Komplexen ist die Bindungsart nicht feststellbar [2].

#### b) Elektrovalente Chelat-Komplexe

Bei dem Cu(II)-Ion ( $3d^9$ ) wegen der Aufspaltung des  ${}^2D$  Grundterms erhalten wir bei einer Symmetrie  $O_h$  bzw.  $D_{4h}$ , ein bzw. drei Banden *b*. In der Absorptionskurve des Ionhydrats gibt es nur eine breite Bande, so muss man hier die  $O_h$ -Symmetrie annehmen [1]. Bei den  $\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl- bzw. o-Phenanthrolin-Komplexen sind gleicherweise drei Banden *b* zu finden, bei 1950, 972 und 741 bzw. 1610 und 740  $\text{m}\mu$ , was die Symmetrie  $D_{4h}$  beweist, weil bei der sonst erwarteten  $C_{3v}$  nur zwei Banden *b* aufträten. Durch die Kurvenanalyse kann die breite Bande bei  $740 \text{ m}\mu$  in zwei Banden getrennt werden. Wegen der neun Elektronen des Cu(II)-Ions kann nur ein Komplex von elektrovalenter Bindung entstehen [2]. Die Banden *e* erscheinen auch hier.

Tabelle 1

Komplex	Banden <i>b</i>			Banden <i>d</i>		Banden <i>e</i>	
$\alpha, \alpha'$ -Dipyridyl	—	—	—	—	—	280 (4,12)	233 (4,04)
o-Phenanthrolin	—	—	—	—	—	263 (4,46)	228 (4,64)
(FeDip <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	525 (3,99)	350 (3,91)	300 (4,82)	244 (4,55)
(FePhen <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	—	—	—	520* (4,02)	—	264 (4,79)	227 (4,78)
Cu(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	—	790 (1,12)	—	—	—	—	—
(CuDip <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1650 (2,94)	970 (2,77)	740 (2,91)	—	—	290 (4,66)	237 (4,71)
(CuPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1600 (2,56)	740* (2,27)	—	—	—	273 (4,72)	225 (4,73)
Ni(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	1150 (0,24)	730 (0,30)	655 (0,28)	396 (0,66)	—	—	—
(NiDip <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1720 (2,67)	840 (1,33)	530 (1,54)	~400 (2,25)	—	295 (4,76)	245 (4,68)
(NiPhen <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·5H <sub>2</sub> O	1750 (1,65)	950 (0,62)	580 (0,58)	~385 (1,10)	—	271 (4,74)	229 (4,74)
(NiPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1620 (2,74)	850 (1,18)	540 (1,46)	~415 (1,60)	—	268 (4,94)	228 (4,93)
Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	—	—	586 (0,82)	414 (0,88)	—	—	—
(CrDip <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	—	535 (1,94)	~417 (2,30)	—	286 (4,08)	235 (4,65)
(CrPhen <sub>3</sub> )Cl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	—	—	610 (2,17)	~430 (2,62)	—	276 (4,60)	226 (4,68)
Co(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>2+</sup>	—	—	510 (0,72)	~460 (0,20)	—	—	—
(CoDip <sub>3</sub> )Cl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1730 (2,89)	1000 (1,36)	485* (1,96)	—	—	294 (4,64)	241 (4,62)
(CoPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	1600 (2,26)	1010 (1,41)	~460 (1,88)	—	—	268 (4,84)	228 (4,93)
(MnDip <sub>2</sub> )Cl <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	283 (4,60)	235 (4,50)
(MnPhen <sub>2</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1650 (2,19)	—	510 (1,22)	—	—	267 (4,68)	228 (4,79)
(ZnDip <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·7H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	283 (4,48)	235 (4,37)
(ZnPhen <sub>3</sub> )(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	—	—	—	—	—	270 (4,84)	228 (4,96)

\* zusammengesetzte Bande

[ ] verschmolzene Bande

Das Ni(II)-Ion hat zwei ungepaarte d-Elektronen. Da bei dem Ionhydrat (Fig. 1, K. 1) wir drei Banden *b* erhalten, so sollen wir die D<sub>4h</sub> Symmetrie annehmen, was auch durch Gitterstrukturuntersuchungen [22] bewiesen ist. Nach Literaturdaten [15] ist der Dikomplex diamagnetisch.

Die Absorptionskurve der Komplexe (Fig. 1, K. 2), die den Absorptionsspektren von elektrovalenten Komplexen des Ni(II)-Ions sehr ähnlich ist, widerspricht doch diesen, für einen festen, Zustand gültigen Versuchsdaten. Das zeigt, dass das Kraftfeld des Lösungsmittels die Elektronenverteilung des Komplexes in einer, die Term-aufspaltung erlaubenden Weise beeinflusst.

Gleich dem Dikomplex enthält die Kurve des Trikomplexes (Fig. 1, K. 3, 4) auch vier Banden *b*, wegen der Aufspaltung des  ${}^3F$  Grundterms in einem Potentialfeld mit  $C_{3v}$  Symmetrie. Mit kleiner Verschiebung sind auch die Banden *e* aufzufinden.

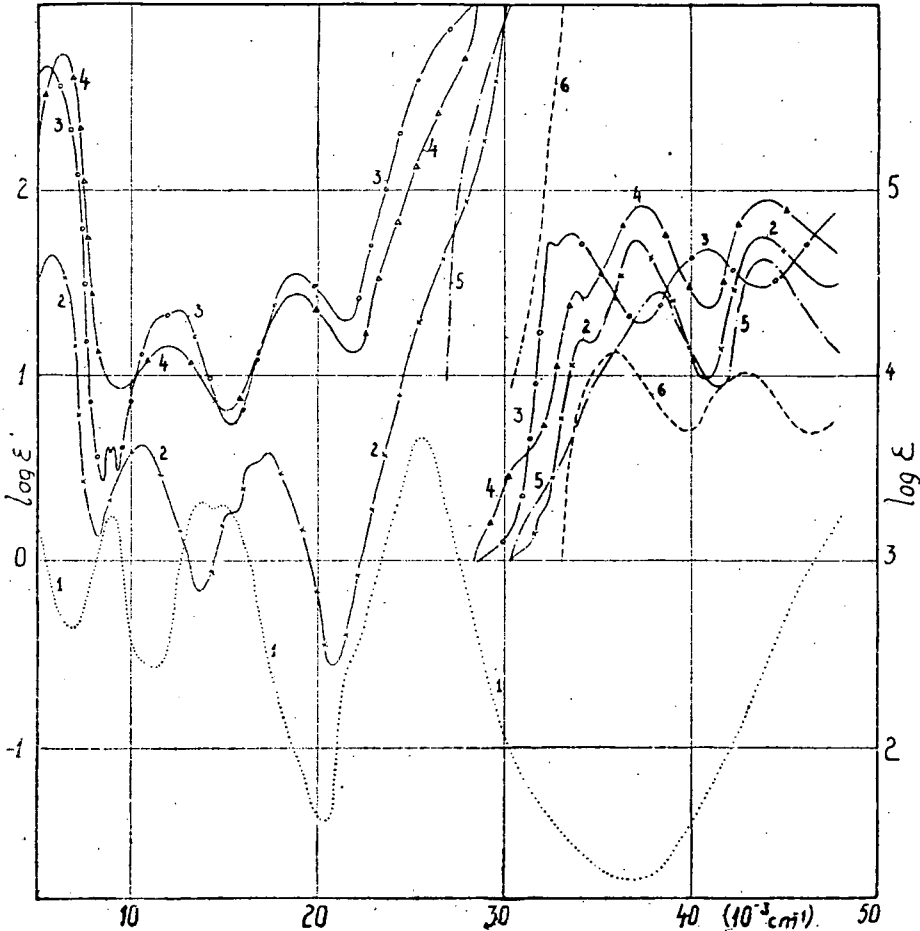


Fig. 1 Kurve 1:  $Ni(H_2O)_6^{2+} + 6 M HClO_4$ . Kurve 2:  $(NiPhen_2)Cl_2 \cdot 5H_2O$ . Kurve 3:  $(NiDip_3)(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Kurve 4:  $(NiPhen_3)(ClO_4)_2 \cdot 10H_2O$ . Kurve 5: *o*-Phenanthrolin. Kurve 6: *α,α'*-Dipyridyl

Bei Extinktionskurven von Ni(II)- bzw. Cr(III)-Komplexen findet man die langwelligeren Banden *b* des Zentralions mehr oder weniger verschmolzen und mit höheren Extinktionswerten, wegen der Anregung der Banden *d*, die nach der Anregung der Banden *b* erfolgt.

Das Co(II)-Ion hat auch drei ungepaarte *d*-Elektronen. Nach magnetischen Messungen ist der Komplex  $[CoDip_3](ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$  mit 4,85 BM paramagnetisch [12]; die drei ungepaarten *d*-Elektronen sind also auch in dem

Komplex vorhanden. In den Kurven von beiden Komplexen finden wir vier Termaufspaltungsbanden *b*, mit einem ausgeprägten Maximum bzw. Inflexion. In gelöstem Zustand ist also die Symmetrie des Potentialfeldes  $C_{3v}$ .

In diesem Falle ist nämlich der Grundterm  ${}^4F$ , und bei seiner Aufspaltung entstehen vier Banden *b*. Die charakteristischen Banden der gebundenen Liganden können auch hier leicht gefunden werden.

Das Mn (II)-Ion hat fünf ungepaarte d-Elektronen. Nach gruppentheoretischen Rechnungen wird sich der Grundterm  ${}^6S$  bei elektrovalenten Komplexen bei keiner Symmetrie aufspalten. So erhalten wir in der Absorptionskurve des Komplexes keine Banden *b*, es sind nur die Banden *c*, *d* und *e* vorhanden. Nach magnetischen Messungen [12] ist der Komplex  $[MnDip_3]Cl_3 \cdot 6H_2O$  diamagnetisch.

Nach SCHLÄFER [6] hat das Mn (II)-Salz ein typisches Interkombinationspektrum. Der flache, aufsteigende Ast enthält die Banden *d*; die Banden *e* sind auch gut zu erkennen.

Das Zn (II)-Ion hat eine aufgefüllte äussere Elektronenschale, so sind seine Komplexe farblos. Es gibt keine ungepaarte d-Elektronen, und so sind in den Spektren nur die Banden *d* und *c* vorhanden. Die Eigenabsorptionsbanden der gebundenen Liganden sind ein wenig nach den langen Wellen verschoben.

### 5. Kritische Anmerkungen

Man kann also feststellen, dass die Theorie der Termaufspaltung für diese Gruppe von Chelat-Komplexen gültig ist. Es gibt aber noch einige Fragen, bei welchen noch weitere Untersuchungen nötig sind.

1. Man muss erklären die Wahrscheinlichkeit, Mechanismus bzw. die Erscheinungsformen der Elektronübersprungsbanden *d*. Z. B. bei Fe (II)- bzw. Ni (II)-Komplexen gibt es eine Schwierigkeit bei der Erklärung der Banden *d* mit ganz gleicher Höhe, oder bei dem Verschmolzen der vierten Bande *b* des Ni (II)-Ions.

2. Nach den bisherigen experimentellen und Rechnungsdaten ist sehr schwer zu erklären, warum die Banden *b* bei Komplexen, im Gegensatz zu den Banden der Ionhydraten, bis zu einem Wert von  $\log \epsilon = 2,0 - 2,8$  erhöht werden.

3. Zur Erklärung der hohen Bande bzw. des aufsteigenden Astes bei 2000  $m\mu$  sind noch weitere Untersuchungen nötig.

### 6. Versuchsmethode

Die Komplexe wurden nach Literaturangaben [17—20] aus Merck p. a. Chemikalien hergestellt und durch mehrere Umkristallisation gereinigt. Die Zusammensetzung der Verbindungen haben wir durch Metall- und N-Analyse kontrolliert.

Die Absorptionsspektren wurden mit Beckman DU Spektrophotometer, bei Zimmertemperatur, mit Küvetten von 1,0, 0,1 und 0,01 cm ausgemessen. Die Konzentration der Lösungen war zwischen 0,1—0,005 M. Als Lösungsmittel und Vergleichsmaterial benützten wir 96%-ige Ethanol. Betreffs der Messmethode verweisen wir auf die Literatursdaten [21]).

\* \* \*

Wir sagen Prof. Á. KISS für die beständige, gefällige Unterstützung unserer Arbeit vielen Dank.

## Literatur

- [1] Kiss, Á.: Magyar Tud. Akad. Kém. Tud. Osztályközl., **6**, 37, 77 (1955); Z. anorg. allg. Chem., **282**, 141 (1955); Sonderdruck Tagungsber. Chem. Ges. D. D. R., Hauptjahrestagung 1954.
- [2] Kiss, Á.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. (im Erscheinen).
- [3] Werner, A.: Ber., **45**, 433 (1912).
- [4] Morgan, G. T., J. M. Burstall: J. Chem. Soc., 2213 (1931).
- [5] Jörgensen, K.: Dan. Mat. Fys. Medd., **29**, 3 (1955).
- [6] Schläfer, H. L.: Z. phys. Chem. N. F., **4**, 116 (1955).
- [7] Mulliken, R. S.: J. Am. Chem. Soc., **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952); J. Chem. Phys., **56**, 801 (1952).
- [8] Schläfer, H. L.: Z. phys. Chem. N. F., **3**, 222, 263 (1955).
- [9] Sone, K., P. Krumholz, H. Stammreich: J. Am. Chem. Soc., **77**, 777 (1955).
- [10] Burstall, F. M.: J. Chem. Soc., 172 (1938).
- [11] Cambi, L., L. Cagnesso: Gazz. Chim. Ital., **63**, 767 (1933).
- [12] Burstall, F. M., R. S. Nyholm: J. Chem. Soc., 3570 (1952).
- [13] Davies, N. R., F. P. Dwyer: Trans. Far. Soc., **49**, 180 (1953).
- [14] Beccari, E.: Bull. Soc. Ital. Biol. Sper., **16**, 214 (1941).
- [15] Martell, A. E., M. Calvin: Chem. of the Metal Chelat Comp. (New-York) 1952.
- [16] Kiss, Á., C. Sándorffy: Acta Chem. Phys. Univ. Szeged, **2**, 31 (1948).
- [17] Blau, F.: Monatsh. Chem. **19**, 647 (1898).
- [18] Jaeger, F. M., A. J. Dijk: Z. anorg. allg. Chem., **227**, 273 (1936).
- [19] Pfeiffer, P. und Mitarbeiter: Z. anorg. allg. Chem., **215**, 273 (1933); **260**, 84 (1949); **263**, 31 (1950); Ber. **66B**, 415 (1933); **67**, 2667 (1931).
- [20] Block, R. B., J. C. Bailar: J. Am. Chem. Soc., **73**, 4722 (1951).
- [21] Gibson, K. S., M. M. Balcon: Research Paper RP 1798, **38**, 601 (1947).
- [22] Mukherjee, P. L.: Z. Krist., **91**, 504 (1935).