



Doctoral Thesis

Continuous wave and pulse EPR investigations of novel copper(II) and cobalt(II) containing complexes

Author(s):

Calle y Richter, Carlos José

Publication Date:

2006

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-005287670> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH No. 16883

**Continuous Wave and Pulse EPR Investigations
of Novel Copper(II) and Cobalt(II)
containing Complexes**

Dissertation

submitted to the

**Swiss Federal Institute of Technology (ETH)
Zurich**

for the degree of
Doctor of Natural Sciences

presented by

Carlos José Calle y Richter

Dipl. Chem. ETH
Born May 12, 1976
Citizen of Germany

supervised by

Prof. Dr. Arthur Schweiger (deceased on January 4, 2006)

accepted on the recommendation of
Prof. Dr. Beat H. Meier, examiner
Prof. Dr. Markus Reiher, co-examiner
Prof. Dr. Sabine Van Doorslaer, co-examiner

2006

Summary

The present thesis comprises the study of novel inorganic and organo-metallic compounds by the application of solid-state electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy techniques like hyperfine sublevel correlation spectroscopy (HYSCORE) or electron nuclear double resonance (ENDOR).

The application of these methods in order to gain insight into paramagnetic molecular systems and to answer specific questions of interest is the central component of this work.

Two transition metal containing systems comprising the artificial N-confused porphyrin ligand NCTPP have been studied in detail: 2-Aza-5,10,15,20-tetraphenyl-21-carbaporphyrinatocopper(II) CuNCTPP and CoNCTPP(py), 2-Aza-5,10,15,20-tetraphenyl-21-carbaporphyrinatocobalt(II) with an additional axial pyridine base. By applying continuous wave (cw) and pulse EPR methods the interactions of the unpaired electrons with the involved metal and directly coordinating ligand nuclei could be studied. Labelling the ligand macrocycle with ^{13}C allowed for an investigation of the interaction between the central metal nuclei and the inner carbon atoms belonging to the confused pyrrolic species. The signs of these interactions were determined by triple resonance spectroscopy. Thus, the character of the metal-carbon bonds could be determined. In the case of the copper complex it can be assigned to a strong σ -bond, whereas for the cobalt complex the observed hyperfine coupling is mainly caused by π -interactions. Furthermore, a detailed analysis of the spin population distribution over the complex was performed for CuNCTPP. Upon comparing the obtained results with the regular complex tetraphenylporphyrincopper(II), CuTPP, it is evident that these two isomers are quite different from an electronic perspective.

For a second novel copper(II) containing complex of a triazamacrocyclic ligand system, the application of solid-state EPR spectroscopy enabled the direct observation of an agostic interaction. HYSCORE spectroscopy of a reaction intermediate isolated at low temperature allowed for an accurate estimation of the distance be-

tween the central copper ion and the proton of interest, thus leading to the assignment of an agostic interaction.

Additionally, the EPR experiments have been accompanied by density functional theory (DFT) calculations focussing on specific characteristic interactions carried out using the Amsterdam Density Functional (ADF) package.

From the methodological point of view, this thesis revealed a disturbing suppression effect in three-pulse electron spin echo envelope modulation (ESEEM) and HYSCORE spectra of systems with more than one nucleus coupled to the electron spin. Due to this effect, the peaks at the basic ESEEM frequencies are reduced in intensity, up to the point of complete cancellation. This finding shows that care has to be exercised when analyzing ESEEM spectra of such systems. This observation triggered the currently ongoing study of pulse sequences not suffering from this effect.

Zusammenfassung

In dieser Dissertation wird die Untersuchung neuartiger anorganischer und metallorganischer Substanzen mittels Festkörperelektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) beschrieben. Zentraler Gegenstand dieser Arbeit ist die Anwendung der Hyperfeinsublevelkorrelationsspektroskopie (HYSCORE) und der Elektronkerndoppelresonanzspektroskopie (ENDOR) zur Charakterisierung paramagnetischer Moleküle.

Zwei Übergangsmetallkomplexe werden in der vorliegenden Arbeit ausführlich vorgestellt: CuNCTPP und CoNCTPP(py). Beide Komplexe leiten sich vom N-invertierten Porpyhrin ab, einem Porphyrinisomer, das einen Pyrrolring enthält, der an den α, β' -Stellen mit dem Makrozyklus verankert ist. Der Kobaltkomplex CoNCTPP(py) enthält einen zusätzlichen axialen Pyridinliganden. Eine Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektron und den jeweiligen Metallzentren bzw. den koordinierenden Ligandenkernen erfolgte mittels Methoden der Dauerstrich- (cw) und der gepulsten ESR-Spektroskopie. Des Weiteren wurde der Makrozyklus mit ^{13}C markiert, wodurch das Kohlenstoffatom auf dem invertierten Pyrrol in die Untersuchung miteinbezogen werden konnte. Die Vorzeichen der so beobachteten Wechselwirkungen konnten mittels Trippelresonanzspektroskopie bestimmt werden. Dadurch konnte der Charakter der jeweiligen Metall-Kohlenstoffwechselwirkungen ermittelt werden. Sind diese im Fall des Kobaltkomplexes hauptsächlich auf π -Wechselwirkungen zurückzuführen, lässt sich für den Kupferkomplex eine starke σ -Bindung ermitteln. Für diesen Komplex wurde ausserdem eine detaillierte Analyse der Verteilung der Spinpopulationen durchgeführt, woraufhin diese mit den Ergebnissen für CuTPP – dem regulären Komplex – verglichen wurde: Vom elektronischen Standpunkt aus verhalten sich beide Isomere sehr unterschiedlich.

Für einen weiteren kupfer(II)haltigen Komplex eines Triazamakrozyklusses konnte durch die Anwendung von Methoden der Festkörper-ESR-Spektroskopie eine agostische Wechselwirkung direkt beobachtet werden. Hierzu war die Isolierung eines Zwischenproduktes notwendig, die bei tiefen Temperaturen erzielt werden konnte. Schliesslich ermöglichte die Simulation der experimentellen HYSCORE-Spektren

eine Abstandsbestimmung zwischen dem zentralen Kupferatom und dem fraglichen Proton, wodurch die Zuordnung einer agostischen Wechselwirkung ermöglicht wurde.

Die ESR-Experimente wurden durch begleitende Dichtefunktionaltheorierechnungen unterstützt. Hierbei wurde vermehrt Augenmerk auf diejenigen Wechselwirkungen gelegt, die von zentralem Interesse bei den jeweiligen Experimenten waren.

Schliesslich wurde während der Arbeit an dieser Dissertation ein äusserst störender Unterdrückungseffekt entdeckt. Dieser äussert sich in Dreipulselektronenspin-echoenveloppenmodulations- und HYSORE-Experimenten bei mehrkernigen Systemen. Durch diesen Effekt besteht die Gefahr, dass einige Signale vollständig unterdrückt werden. Somit müssen Spektren, die mit o.g. Methoden gemessen wurden besonders sorgfältig analysiert werden, um Fehlzuordnungen zu vermeiden. Methodologische Untersuchungen zur Reduzierung des genannten Unterdrückungseffekts werden zurzeit durchgeführt.