

204. ^{63}Cu -NMR.-Untersuchungen von Kupfer(I)-Tetrapyridin- und Kupfer(I)-Tetraacetonitrilsolvaten

von Ueli Ochsenbein und Carl W. Schläpfer

Institut für anorganische und analytische Chemie der Universität Fribourg, CH-1700 Fribourg

(24.IX.80)

^{63}Cu -NMR. Studies of Copper(I)tetrapyridine and Copper(I)tetraacetonitrile Solvates

Summary

^{63}Cu -NMR.-Spectra of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- , PF_6^-) and $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^-) in solution are reported at different temperatures and concentrations. The influence of temperature on the linewidth and chemical shift indicates an equilibrium of $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ and $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^+$ with another complex of lower symmetry. The preferential solvation of Cu(I) by pyridin in a mixture acetonitrile/pyridine is clearly shown.

1. Einleitung. - In der Literatur findet man nur wenige Arbeiten über NMR.-spektroskopische Arbeiten an den Kupfer-Isotopen ^{63}Cu und ^{65}Cu . Dies mag zwei Gründe haben: i) beide Isotope haben ein grosses elektrisches Quadrupolmoment ($^{63}\text{Cu} = -0,211$, $^{65}\text{Cu} = -0,195$ barn [1]); nur Komplexe mit kubischer Symmetrie zeigen daher schmale Signale (ca. 1 kHz); ii) Diese Messmethode ist auf die diamagnetischen Cu(I) (d^{10})-Komplexe beschränkt.

Die ^{63}Cu -NMR.-spektrometrischen Untersuchungen beschränkten sich daher auf Halogeno- und Cyanokomplexe [2-4]. Neulich veröffentlichten Lutz *et al.* [5-7] Berichte über die ^{63}Cu -NMR.-Spektren von tetraedrischen Komplexen mit Acetonitril, Pyridin, Phosphinen und Phosphiten als Liganden. Als Referenz für die chemische Verschiebung der ^{63}Cu -Signale schlagen diese Autoren eine 0,1 molale Lösung von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ in Acetonitril vor.

In der vorliegenden Mitteilung werden die Linienbreiten der ^{63}Cu -Signale von $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{ClO}_4$ in Pyridin und $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{X}$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-$, BF_4^- und PF_6^-) in Acetonitril in Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration sowie die bevorzugte Solvation des Cu^+ -Ions im Mischsystem Acetonitril/Pyridin diskutiert.

2. Experimentelles. - Die ^{63}Cu -NMR.-Spektren wurden auf dem Varian XL-100-12-Spektrometer des Institutes für organische Chemie der Universität Fribourg, ausgerüstet mit einer Puls-Fourier-Transformeinheit, einem Gyrocode-Zusatz, einer 10-mm-Probe und einem 620L-16K-Computer, gemessen. Die Feld-Frequenz-Stabilität wurde mit dem externen ^{19}F -Lock erreicht. Es wurden 90°-Pulse akkumuliert, da die Acquisitionszeit länger als drei T_1 ist. Die Substanzen wurden nach den

Nr.	Zeit (s)	Amplitude
1	5.00E-6	-66.749
2	1.00E-5	-64.912
3	2.00E-5	-62.758
4	5.00E-5	-55.069
5	1.00E-4	-43.477
6	2.00E-4	-21.845
7	5.00E-4	25.576
8	0.001	68.319
9	0.002	97.167
10	0.010	105.197
11	0.010	105.043

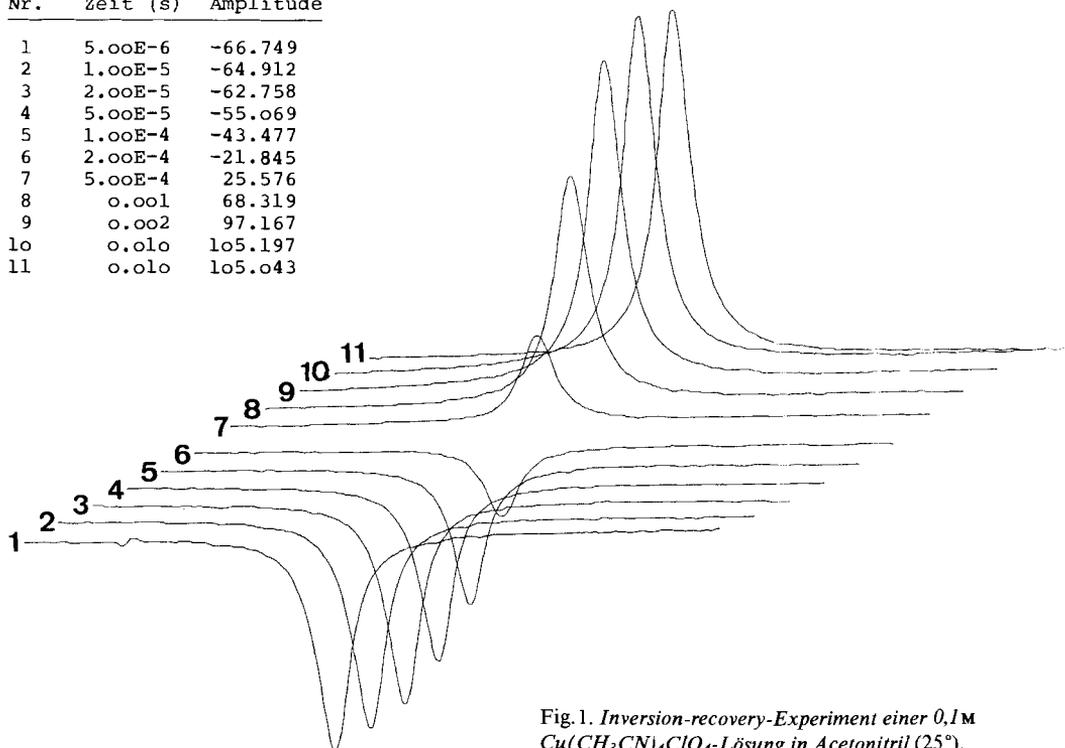


Fig. 1. Inversion-recovery-Experiment einer 0,1 M $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ -Lösung in Acetonitril (25°).

üblichen Methoden hergestellt ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{X}$, ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4, \text{PF}_6$) [8], $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{X}$, ($\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$) [9].

Die Elementaranalysen wurden von F. Nydegger am Institut für organische Chemie der Universität Fribourg ausgeführt.

Das inversion-recovery-Experiment wurde auf einem Varian XL-200-Spektrometer bei der Varian AG, CH-6300 Zug, gemessen.

3. Resultate und Diskussion. - 1. *Allgemeines.* Die ^{63}Cu -NMR.-Signale zeigen ideale Lorentzform. In einem inversion-recovery-Experiment einer 0,1 M $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ -Lösung in Acetonitril bei 25° und 65° (Fig. 1) wurde gezeigt, dass innerhalb des statistischen Fehlers die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 gleich der aus der Linienbreite bestimmten Spin-Spin-Relaxationszeit T_2 ist. Die «narrowing condition» ist daher erfüllt.

$$T_1 (\text{invers. rec.}) = 0,644 \pm 0,02 \text{ ms}$$

$$T_2 (\text{Linienbreite}) = 0,61 \pm 0,03 \text{ ms}$$

(Messungen bei 25°).

2. *Temperaturabhängigkeit des ^{63}Cu -Signales:* Aus Fig. 2 ist ersichtlich, dass die Temperaturabhängigkeit der ^{63}Cu -Linienbreite im untersuchten Intervall von -30° bis ca. 70° nicht nur durch quadrupolare Relaxation bestimmt wird. Quadrupolares Verhalten bedingt nach Gleichung (1) eine Abnahme der Linienbreite mit steigender Temperatur.

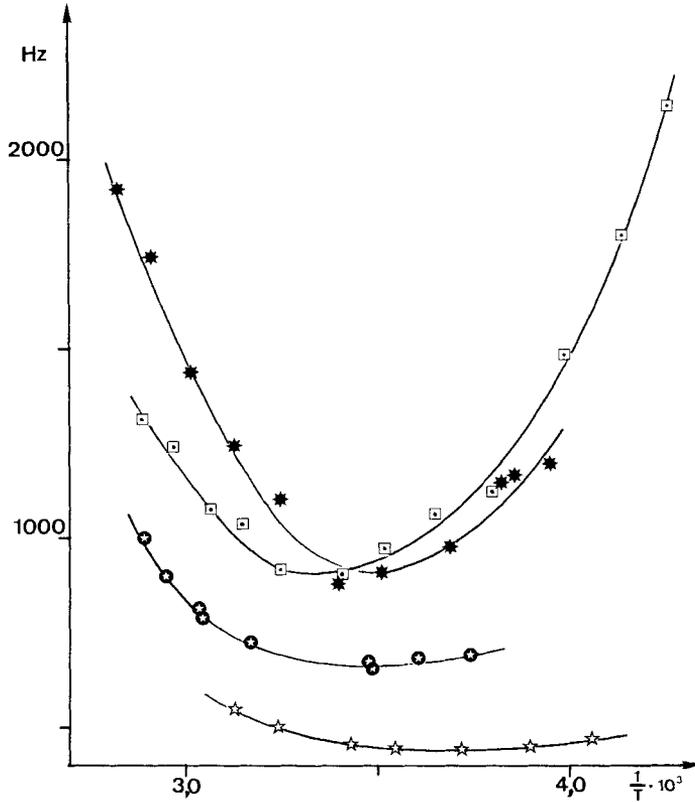


Fig. 2. Temperaturabhängigkeit der ^{63}Cu -Linienbreite von Cu-Komplexsalzen in verschiedenen Lösungsmitteln ($\square = 0,15\text{M Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{BF}_4$ in Pyridin; $*$ = $0,1\text{M Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{ClO}_4$ in Pyridin; $\bullet = 0,1\text{M Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ in Acetonitril; $\star = 0,1\text{M Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ in Acetonitril).

$$\Delta\nu^{1/2} = \frac{2\pi}{5} (\text{QCC})^2 \tau_c \quad (1)$$

$$\tau_c = \frac{4\pi\eta a^3}{3kT} \quad \eta = c \cdot eE/RT$$

$\Delta\nu^{1/2}$ = Linienbreite

QCC = Kernquadrupolkopplungskonstante

τ_c = Korrelationszeit

η = Viskosität

E = Energie zur Überwindung der intermolekularen Kräfte des Lösungsmittels

Die Messungen zeigen jedoch eindeutig, dass die Linienbreiten oberhalb *ca.* 20° wieder ansteigen. Dieser Effekt kann mit zunehmender Konzentration eines Teilchens niedriger Symmetrie gedeutet werden, welches mit $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$, bzw. $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^+$, in schnellem Austausch steht. Ein solches Teilchen müsste dreifach, evtl. zweifach koordiniert sein, da Koordinationszahlen grösser als vier für Cu(I) nicht bekannt sind [10]. Die Beobachtung, dass sich die chemische Verschiebung des ^{63}Cu -Signals über den untersuchten Temperaturbereich ändert (Fig. 3), ist auch mit einem schnellen Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen

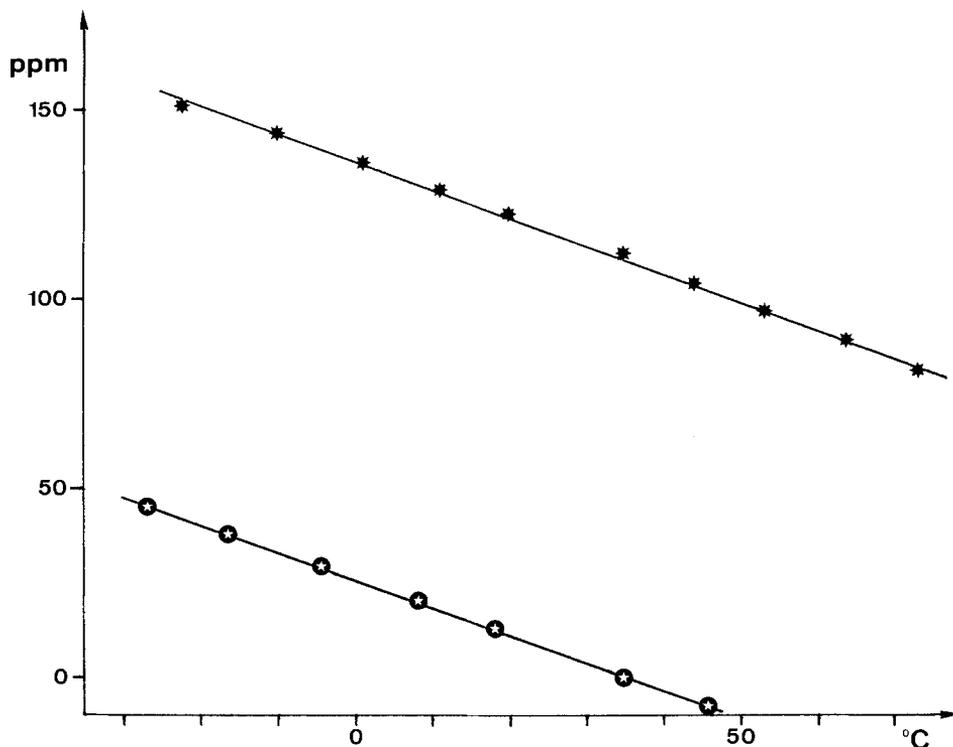


Fig.3. Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung von 0,15M $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{BF}_4$ -Lösung in Pyridin (*) und einer 0,1M $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ -Lösung in Acetonitril (●). Die chemische Verschiebung der 0,1M $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ -Lösung bei 35° wurde gleich Null gesetzt.

Kupferkomplexen vereinbar. Diese Verschiebung beträgt ca. 60 ppm zwischen -30° und 50° . Es scheint daher fraglich, ob es sinnvoll ist, eine Lösung von $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ als Referenzsubstanz zu verwenden. Die chemische Verschiebung von $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^+$ bei 35° von 110 ppm bezüglich des Standards $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ bei 35° ist in guter Übereinstimmung mit dem von Lutz *et al.* veröffentlichten Wert [6].

3. Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite des ^{63}Cu -Signals. Figur 4 zeigt die ^{63}Cu -Linienbreite in Abhängigkeit von der CuL_4X -Konzentration. Extrapolation auf unendliche Verdünnung ergibt die Linienbreite des $\text{Cu}(\text{AN})_4^+$, bzw. des $\text{Cu}(\text{Py})_4^+$ -Solvates, die unabhängig von Ionenpaarbildung ist; sie ist ein Mass für den am Kupferkern auftretenden Feldgradienten, der nur von den umgebenden Lösungsmittelmolekeln herrührt. Die Tatsache, dass die Linienbreite bei unendlicher Verdünnung vom $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^+$ -Ion um ca. 340 Hz grösser ist als diejenige vom $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ -Solvat, kann mit Symmetrie-Argumenten erklärt werden. Während die Ligandsymmetrie von Acetonitril mit derjenigen des $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ -Solvates (T_d) vereinbar ist, tritt bei der Koordinaten von Pyridin, das nur eine zweizählige Achse aufweist, eine Symmetrierniedrigung nach S_4 ein. Molekelmodelle zeigen, dass die freie Drehbarkeit der Cu-N-Bindung aus sterischen Gründen behindert sein könnte, und somit eine rasche Ausmittlung der Asymmetrien erschwert wird.

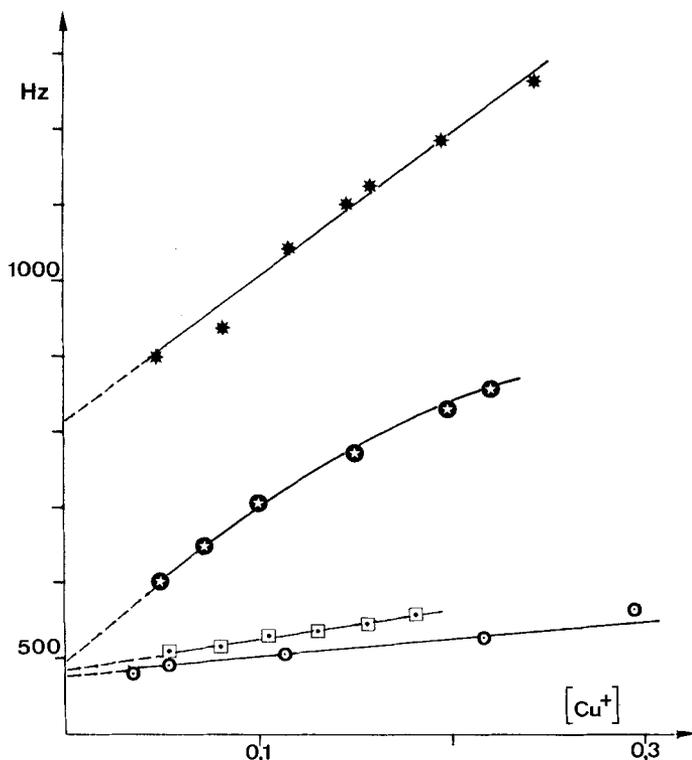


Fig. 4. Konzentrationsabhängigkeit der Linienbreite des ^{63}Cu -Signals (* = $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4\text{ClO}_4$ in Pyridin; ● = $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6$ in Acetonitril; □ = $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4$ in Acetonitril; ○ = $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$ in Acetonitril).

Ionenpaarassoziationskonstanten sind nur für die untersuchten Salze in Acetonitril bekannt (konduktometrische Messungen) [11]: $K_A(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{PF}_6) = 15$, $K_A(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4) = 9$, $K_A(\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{ClO}_4) = 0$. Das Hexafluorophosphatanion bildet die stärksten Assoziate in Acetonitril; dies kommt auch in *Figur 4* zum Ausdruck: die Linienbreite zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Komplexkonzentration. Erstaunlich ist, dass BF_4^- - und ClO_4^- -Ion eine ähnliche Konzentrationsabhängigkeit aufweisen. Vermutlich wird das BF_4^- -Ion von Acetonitril stärker solvatisiert als das ClO_4^- -Ion, wodurch sein Einfluss auf den Feldgradienten am Kupferkern klein wird.

4. Abhängigkeit der Linienbreite und der chemischen Verschiebung des ^{63}Cu -Signals im Mischsystem Acetonitril/Pyridin. *Figur 5* zeigt die Abhängigkeit der Linienbreite und der chemischen Verschiebung des ^{63}Cu -Signals von der Lösungsmittel-Zusammensetzung. Zugabe von Pyridin zu einer $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ -Lösung beeinflusst dabei sowohl die Linienbreite als auch die chemische Verschiebung stark. Umgekehrt erfahren diese NMR.-Parameter bei Zugabe von Acetonitril zu einer Lösung von $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^+$ in Pyridin keine grosse Änderung. Daraus geht hervor, dass $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4^+$ in Acetonitril unter Pyridin-Zugabe zu $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3$

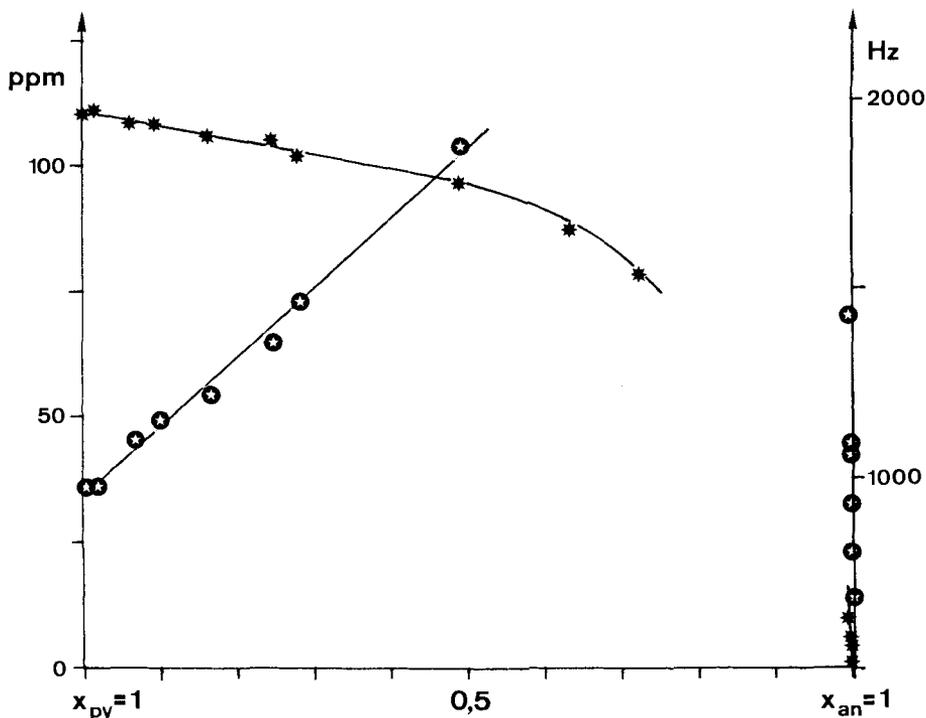


Fig. 5. Abhängigkeit der Linienbreite und der chemischen Verschiebung des ^{63}Cu -Signals im Mischsystem Acetonitril/Pyridin (* = chemische Verschiebung (ppm, Ref. 0,1M $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4/\text{Acetonitril}$, 35°) in Funktion des Molenbruchs x_{py} (py = Pyridin), bzw. x_{an} (an = Acetonitril); ○ = Linienbreite (Hz) in Funktion des Molenbruchs x_{py} , bzw. x_{an}).

$(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ reagiert. Für diese Komplexbildungskonstante wurde potentiometrisch ein Wert von 45 ± 8 bestimmt [12]. Die Linienbreite des $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_3(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+$ -Solvates lässt sich mit Hilfe dieses Wertes zu 2200 ± 300 Hz abschätzen. Der Komplex $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4^+$ dagegen bleibt auch bei Zugabe von grösseren Mengen Acetonitril erhalten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Felix W. Wehrli, 'Annual Reports on NMR.-Spectroscopy', 9 (1979).
- [2] H. M. McConnell & H. E. Weaver, J. Chem. Phys. 25, 307 (1956).
- [3] T. Yakamoto, H. Haraguchi & S. Fujiwara, J. Phys. Chem. 74, 4369 (1970).
- [4] P. D. Ellis, H. C. Walsh & C. S. Peters, J. Mag. Res. 11, 426 (1973).
- [5] O. Lutz, H. Oehler & P. Kroneck, Z. Physik A288, 17 (1978).
- [6] O. Lutz, H. Oehler & P. Kroneck, Z. Naturforsch. 339, 1021 (1978).
- [7] P. Kroneck, O. Lutz, A. Nolle & H. Oehler, Z. Naturforsch. 35a, 221 (1980).
- [8] B. J. Hathaway, D. G. Holah & J. D. Postlethwaite, J. Chem. Soc. 1961, 3215.
- [9] Kuang-Ling Chen & Reynold T. Iwamoto, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4, 499 (1968).
- [10] F. H. Jardine, 'Adv. Inorganic Chemistry and Radiochemistry', 17, 115 (1975).
- [11] B. Kratochvil & H. L. Yeager, Fortschr. Chem. Forsch. 27 (1972).
- [12] C. W. Schlöpfer, unveröffentlichtes Resultat.