

Einflüsse der Lösungsmittel auf das ESR-Spektrum von Kupfer-acetylacetonat

Von

Ewa Białkowska*, Karolina Leibler* und Marek K. Kalinowski**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 19. Oktober 1975)

Solvent Effects on the ESR Spectrum of Copper Acetylacetonate

Effect of 11 inert solvents (carbon tetrachloride, nitrobenzene, acetonitrile, sulpholane, propylene carbonate, acetone, ethyl acetate, tetrahydrofuran, dimethylformamide, dimethylsulfoxide and hexamethylphosphoramide) on the ESR spectrum of copper acetylacetonate have been studied at the temperature about 298 K. There was stated that hyperfine splitting linearly decreases with the increasing of Gutmann's donor number of solvent. This phenomenon was discussed in terms of solvent—solute interaction.

Einleitung

Das Problem der Lösungsmiteleinflüsse auf die ESR-Spektren organometallischer Komplexe wurde von zahlreichen Forschern ausführlich untersucht. Die bis 1971 erhaltenen Daten sind in der Monographie von Altshuler und Kozyrev¹ zusammengefaßt. Die vorliegende Veröffentlichung steht im Zusammenhang mit vorläufigen Untersuchungen der Wirkungen von Lösungsmiteleigenschaften auf das ESR-Spektrum von Kupfer(II)-acetylacetonat, $\text{Cu}(\text{Acac})_2$.

Die Resonanzspektren von $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ in Dioxan, in Pyridin und in Gemischen aus Dioxan und Toluol, Chloroform und Toluol und Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff wurden von McGarvey² ausführlich studiert. Unter diesen experimentellen Bedingungen besteht die ESR-Kurve aus vier deutlich getrennten Absorptionslinien (die Kupferatome ⁶³Cu und ⁶⁵Cu sind durch Kernspins I von $3/2$ charakterisiert), die verschiedene Intensitäten und verschiedene Breiten aufweisen, da die

* Institute of Physics, Polish Academy of Science, Warsaw, Poland.

** Institute of Fundamental Problems of Chemistry, University of Warsaw, Poland.

resultierende Kurve eine ganz asymmetrische Form besitzt. *McGarvey* zeigte, daß Pyridin und Dioxan großen Einfluß auf die Resonanz besitzen, während Chloroform nur sehr wenig Einfluß hat. Der größere Einfluß von Pyridin und Dioxan wurde als Ergebnis der gegenseitigen Einwirkung von Lösungsmittel und gelöstem Stoff, unter Bildung schwacher Komplexe, gedeutet, wobei in diesen Komplexen das Stickstoff- bzw. Sauerstoffatom des Lösungsmittelmoleküls an das Kupfer-Ion gebunden sei.

Die Temperaturabhängigkeit des ESR-Spektrums von $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ in zwei unpolaren Lösungsmitteln (Mesitylen und o-Terphenyl) wurde von *Falle* und *Luckhurst*³ beschrieben.

Die vorliegende Mitteilung erfolgt vor allem in der Absicht, die Wirkungen der Lösungsmittleigenschaften auf die hyperfeine Aufspaltung des ESR-Spektrums von $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ zu beschreiben.

Experimenteller Teil

$\text{Cu}(\text{Acac})_2$ wurde in dankenswerter Weise von Herrn Dr. *A. Krówczyński* synthetisiert und durch Umkristallisieren aus CHCl_3 gereinigt.

Die entsprechenden ESR-Spektren wurden in Lösung, unter Verwendung eines Bruker X-Band-Spektrometers, aufgenommen. Dieses wies eine Sensitivität von 5×10^{10} Spins/Gauss und eine Auflösung von 3×10^{-6} auf. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von etwa 298 K durchgeführt.

Die Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung nach den von *Mann*⁴ beschriebenen Standardverfahren getrocknet und gereinigt.

Ergebnisse und Diskussion

Der kovalente Komplex $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ ist in vielen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, weshalb diese Verbindung für unsere Untersuchungen ausgewählt wurde. Wir untersuchten die ESR-Spektren dieses Komplexes in 11 inerten Substanzen mit unterschiedlichen ionisierenden und anderen physikochemischen Eigenschaften (siehe die Tabelle). Vorversuche an Lösungen mit Konzentrationen des $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ zwischen $1 \times 10^{-4}M$ und $3 \times 10^{-2}M$ zeigten keine auf die Konzentration des gelösten Stoffes zurückzuführende Wirkung, weshalb alle in dieser Mitteilung beschriebenen Messungen an $2,4 \times 10^{-3}M$ -Lösungen durchgeführt wurden.

Es wurde gefunden, daß die Form des ESR-Spektrums von $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ von den Eigenschaften des verwendeten Lösungsmittels abhängt. Einige typische Kurven sind in Abb. 1 wiedergegeben; diese wurden in Aceton (Kurve A), Nitrobenzol (Kurve B) und Sulfolan (Kurve C) aufgenommen. Hier ist hinzuzufügen, daß in allen untersuchten Fällen, mit Ausnahme von Sulfolan, Dimethylsulfoxid und

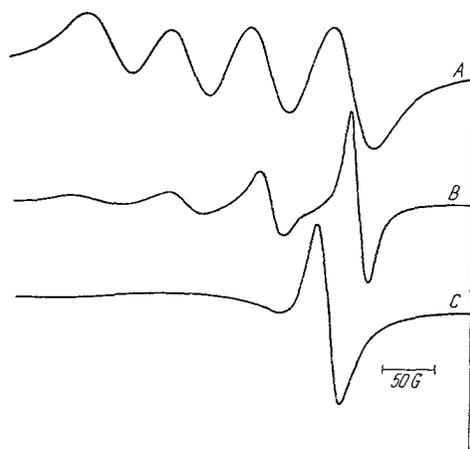


Abb. 1. ESR-Spektren von $2,4 \times 10^{-3} M$ -Cu(Acac)₂ in verschiedenen Lösungsmitteln: A = Aceton, B = Nitrobenzol, C = Sulfolan (Temperatur: 298 K)

Tabelle 1. Werte der hyperfeinen Aufspaltung der ESR-Spektren von Kupfer(II)-acetylacetonat in verschiedenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	$A \pm 0,5$ Gauss
CCl ₄	79,7
Nitrobenzol	78,7
Acetonitril	74,0
Sulfolan	75,6
Propylencarbonat	75,2
Aceton	75,1
Äthylacetat	76,7
Tetrahydrofuran	71,2
Dimethylformamid	66,8
Dimethylsulfoxid	64,8
Hexamethylphosphorsäuretriamid	56,5

Hexamethylphosphorsäuretriamid, vier gut aufgespaltene Linien beobachtet wurden. Alle Spektren wiesen eine asymmetrische Form auf, ähnlich der in der Arbeit von *McGarvey*² beschriebenen. Entsprechende hyperfeine Aufspaltungen sind in Tab. 1 aufgeführt; siehe ferner Abb. 1.

Wir haben festgestellt, daß die hyperfeine Aufspaltung mit der Donorzahl *DN* von *Gutmann*^{5, 6} für das verwendete Lösungsmittel in Beziehung gebracht werden kann. Trägt man in einem Koordinatensystem die hyperfeine Aufspaltung gegen *DN* auf, so erhält man eine Gerade, wie in Abb. 2 gezeigt.

Die Formel für die lineare Regression ist:

$$A = (85,71 \pm 2,09) - (0,74 \pm 0,10) DN \quad (1)$$

mit dem Korrelationskoeffizienten $r = 0,935$ für 10 experimentell gefundene Punkte (die in CCl_4 gemessene hyperfeine Aufspaltung wurde nicht berücksichtigt, da die Donorzahl dieses Lösungsmittels nicht bekannt ist).

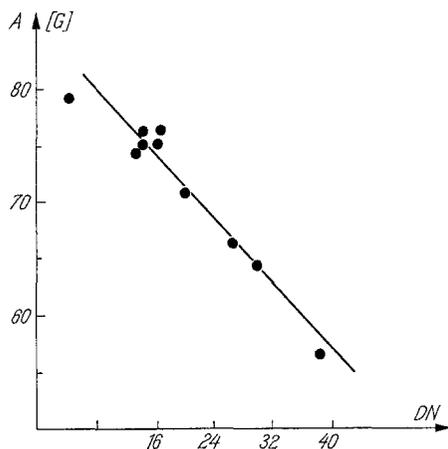
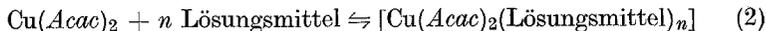
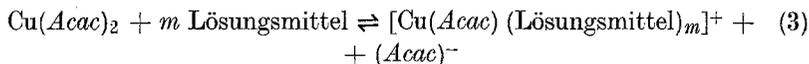


Abb. 2. Graphische Darstellung der hyperfeinen Aufspaltung des ESR-Spektrums von $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ gegen Gutmanns Donorzahl des Lösungsmittels

Der Parameter DN ist die negative Bildungsenthalpie für Addukte zwischen SbCl_5 (als *Lewis*säure) und den Molekülen eines bestimmten Lösungsmittels (als *Lewis*base) in 1,2-Dichloräthan-Lösung. Dann kann man diesen Parameter als Maß der Basizität des Lösungsmittels benutzen; dies wird durch die Arbeiten von *Ehrlich*, *Popov* und *Roach*^{7, 8} gestützt, die die chemische Verschiebung der NMR-Signale von $^{23}\text{Na}^+$ -Kernen in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchten. Bei Berücksichtigung dieser Erklärung und der in Abb. 2 dargestellten Beziehung erscheint die Annahme berechtigt, daß die hyperfeine Aufspaltung der Spektren von $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ mit zunehmender Solvatisierung des Cu^{2+} -Ions in dem Komplexmolekül abnimmt. So sollte die Lösungsmittelwirkung auf das ESR-Spektrum von $\text{Cu}(\text{Acac})_2$ als ein durch nachstehende allgemeine Gleichung ausgedrücktes Gleichgewicht diskutiert werden:



und kann bei Berücksichtigung einer stufenweisen Ionisierung des Komplexes ausgedrückt werden durch:



Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß in einem gegebenen Lösungsmittel und bei gegebener Temperatur mehrere verschiedene Komplexe in Lösung koexistieren. Mit dieser Koexistenz könnte die Asymmetrie der Resonanzkurven (siehe auch *McGarvey*²) in Beziehung stehen; diese Probleme sollen jedoch in späteren Mitteilungen behandelt werden.

Die lineare gegenseitige Abhängigkeit von A und DN (Abb. 2) kann auf der Basis des Spin-Hamiltonian eines gegebenen Komplexes betrachtet werden. In Abwesenheit einer Feinstruktur im ESR-Spektrum kann dieses Hamiltonian in nachstehender Weise beschrieben werden:

$$\chi = g \beta \widehat{H}\widehat{S} + A\widehat{S}\widehat{I}, \quad (4)$$

worin g gegeben ist durch

$$g^2 = \frac{1}{3} g_{\parallel}^2 + \frac{2}{3} g_{\perp}^2 \quad (5)$$

Die in Lösungen beobachtete Aufspaltung ist nur dem isotropen Ausdruck zuzuschreiben. Nach *Abragam* und *Pryce*⁹ ist letzterer dem Quadrat der Wellenfunktion des Elektrons bei dem entsprechenden Kern proportional. Daher zeigt die Veränderung der hyperfeinen Aufspaltung mit der Donorzahl des Lösungsmittels an, daß bei stärkerer Solvation der Wert für die Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons bei dem Cu^{2+} -Kern in dem Komplexmolekül kleiner wird.

Unserer Meinung nach scheint die Annahme gerechtfertigt, daß eine ähnliche Behandlung zum Auffinden linearer Beziehungen zwischen A und DN verschiedener Organometall-Komplexe, hauptsächlich in inerten Lösungsmitteln, angewendet werden kann.

Literatur

- ¹ *S. A. Altshuler, B. M. Kozyrev*, Electron Paramagnetic Resonance of the Compounds of Transition Elements [in Russian], Khimia, Moscow, 1972.
- ² *B. R. McGarvey*, J. Chem. Phys. **60**, 71 (1956).
- ³ *R. H. Falle und G. R. Luckhurst*, Mol. Phys. **10**, 597 (1966).
- ⁴ *C. K. Mann*, in: Electroanalytical Chemistry (*A. J. Bard*, Hrsg.), Vol. 3, S. 57. New York: M. Dekker, 1969.
- ⁵ *V. Gutmann und E. Wychera*, Inorg. Nucl. Chem. Letters **2**, 257 (1966).
- ⁶ *V. Gutmann*, Topics in Current Chem. **27**, 59 (1972).

- ⁷ *R. H. Erlich, E. Roach und A. I. Popov*, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 4489 (1970).
- ⁸ *R. H. Erlich und A. I. Popov*, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 5620 (1971).
- ⁹ *A. Abragam und M. H. L. Pryce*, Proc. Royal Soc. [London] **206**, 164 (1951).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. M. K. Kalinowski
Chemische Fakultät der Universität
ul. Pasteura 1
PL-02-093 Warszawa
Polen