

Reaktionen des Kupfer(II)-chlorids mit Triphenylphosphin Isolierung und Identifizierung einiger Oxidoreduktionsprodukte

D. MAKÁŇOVÁ, G. ONDREJOVIČ und J. GAŽO

*Lehrstuhl für anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule,
880 37 Bratislava*

Eingegangen am 24. Mai 1971

*Gewidmet dem Korrespondierenden Mitglied der Slowakischen
Akademie der Wissenschaften M. Gregor zu seinem 70. Geburtstag*

Durch die Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit Triphenylphosphin in Aceton in den molaren Verhältnissen von 1 : 1 und von 1 : 4 entstehen die Komplexe $\text{CuCl}(\text{TPP})$, $\text{CuCl}(\text{TPP})_2$, $\text{CuCl}(\text{TPP})_3$ sowie die Komplexe $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$, $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{TPPO})_4$, die aus den Reaktionsgemischen isoliert wurden. Der Komplex $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ spaltet sich bei der thermischen Dehydratation bei 100°C in $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ und TPPO. Für die Trennung der Komplexe mit TPPO, die in der Lösung nach der Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit Triphenylphosphin im molaren Verhältnis von 1 : 1 entstehen, wurde die Adsorptionschromatographie auf Aluminiumoxid benutzt.

In der vorliegenden Arbeit werden die Ursachen der Reduktion der Kupfer(II)-verbindungen mittels Triphenylphosphin erläutert und wird über die möglichen Mechanismen der Oxidoreduktionsprozesse im Hinblick auf den Charakter der isolierten Produkte und der bisher bekannten Erkenntnisse über die Oxidoreduktionsprozesse in Kupfer(II)-komplexen diskutiert.

By the reaction of copper(II) chloride with triphenylphosphine present in molar ratios 1 : 1 and 1 : 4 in acetone the complexes $\text{CuCl}(\text{TPP})$, $\text{CuCl}(\text{TPP})_2$, $\text{CuCl}(\text{TPP})_3$ as well as the complexes $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$, $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{TPPO})_4$ are formed. These complexes were isolated from reaction mixtures. The complex $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ decomposes during thermal dehydration at 100°C into $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ and TPPO. Adsorption chromatography on aluminium oxide was used for the separation of the complexes with TPPO which were formed in solution containing copper(II) chloride and triphenylphosphine in molar ratio 1 : 1.

In this paper the causes of the reduction of copper(II) compounds by triphenylphosphine are elucidated and the possible mechanisms of oxidation-reduction processes are discussed with respect to the character of isolated products and the present knowledge on oxidation-reduction processes involving copper(II) complexes.

TPP = Triphenylphosphin.

TPPO = Triphenylphosphinoxid.

Die heterogenen Halogeno-Komplexe des Cu(II) können Oxidoreduktionsveränderungen unterliegen, die von dem Charakter der Liganden und von der Zusammensetzung der Koordinationssphäre des Cu(II) abhängig sind. Zu Oxidoreduktionsvorgängen in diesen Komplexen kommt es vornehmlich dann, falls sie Liganden mit ungesättigten Bindungen enthalten, wie dies z. B. Aceton, Acrylnitril, Thioharnstoff und einige dessen Derivate sind, oder Liganden, deren Donatoratom ein unbesetztes *d*-Orbital aufweist, wie dies z. B. beim Schwefelatom im Thioharnstoff, gegebenenfalls bei einigen dessen Phosphinen [1–6] der Fall ist.

Es ist bekannt, daß Cu(II)-verbindungen durch Einwirkung von Phosphinen und Arsinen zu Cu(I)-verbindungen reduziert werden [7–13].

Wir haben festgestellt, daß Triphenylphosphin mit Cu(II) in Lösung Komplexe bildet, die unbeständig sind und sich relativ rasch zersetzen, wobei wir einen intramolekularen Oxidoreduktionsprozeß annehmen, dessen Ergebnis die Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) ist, und daß irgendeiner der Liganden oxydiert wird [14, 15]. Der Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) geht also die Entstehung von Komplexen des Cu(II) mit Triphenylphosphin in Lösung voraus, die bisher nicht im festen Aggregatzustand hergestellt worden sind*.

Anknüpfend an diese Arbeit haben wir uns mit der Isolierung und Identifizierung einiger Produkte, die das Ergebnis des Oxidoreduktionsvorgangs sind, dem die Komplexe des Cu(II) mit Triphenylphosphin in Aceton ($[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{TPP}] = 1 : 1$) unterliegen sowie auch jener Produkte beschäftigt, die bei der Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit einem Überschuß an TPP ($[\text{Cu}^{\text{II}}] : [\text{TPP}] = 1 : 4$) in Aceton entstehen.

Experimenteller Teil

Chemikalien, analytische Methoden, Geräte

Das verwendete Kupfer(II)-chlorid wurde durch thermische Dehydratation dessen Hydrats in einer Chlorwasserstoffatmosphäre hergestellt. Triphenylphosphin wurde durch Umkristallisation aus Äthanol gereinigt. Aceton p. a. wurde mittels KMnO_4 gereinigt, umdestilliert, schließlich unterm Rückflußkühler und durch Rektifizierung behandelt, und über einem Molekularsieb getrocknet. Äthylalkohol wurde mittels Natrium vorgetrocknet und mit Hilfe von Magnesium zu Ende getrocknet.

Die Schmelztemperaturen der erhaltenen Präparate wurden auf dem Koflerschen Block, die Ultrarotspektren auf den Geräten Perkin–Elmer 225 und 137 gemessen. Diese Spektren wurden in einer Suspension in Paraffinöl gemessen. Die DTA wurde auf einem Derivatographen des Typs OD-102 (MOM, Budapest) durchgeführt.

Kupfer wurde in den Produkten komplexometrisch gegen Murexid [16] nach vorhergegangener Zersetzung der Komplexe durch verdünnte Salpetersäure und Abtrennen der organischen Komponente ermittelt. Chloride wurden potentiometrisch durch Fällung mit Silbernitrat und weiterhin gravimetrisch bestimmt. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden durch Methoden der organischen Elementaranalyse festgestellt.

* Nach Einsendung der Arbeit zur Veröffentlichung kündigte man die Herstellung der Komplexe von Kupfer(II)-hexafluoroacetylacetonat mit einigen tertiären Phosphinen an (R. A. Zelonka und M. C. Baird, *Chem. Commun.* **1971**, 870).

Zur Trennung der Reaktionsprodukte wurde die Adsorptionssäulenchromatographie auf Aluminiumoxid für chromatographische Zwecke nach Brockmann benutzt. Die Reaktionsprodukte in Aceton wurden nach der Trennung auf der Säule in die Eluate mittels getrockneten Äthylalkohols ausgewaschen.

Abtrennung und Identifizierung der Reaktionsprodukte

Um die Produkte des Oxidoreduktionsprozesses der in Aceton entstehenden Komplexe des Cu(II) mit TPP identifizieren zu können, verfahren wir in der Weise, daß wir Kupfer(II)-chlorid mit TPP in hinreichenden Mengen im molaren Verhältnis von 1 : 1 reagieren haben lassen. Dieses Verhältnis entspricht der Zusammensetzung eines der Komplexe des Cu(II) mit TPP, die in Aceton zugegen sein können, wie wir dies in der Arbeit [15] angeführt haben. Für den Vergleich des Oxidoreduktionsvorgangs wurden auch die Produkte der Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit TPP im molaren Verhältnis von 1 : 4 identifiziert, bei dem das zweiwertige Kupfer praktisch völlig reduziert wird. Nachdem die Löslichkeit des Kupfer(II)-chlorids in trockenem Aceton relativ niedrig ist, wurde für die Erhöhung der Löslichkeit Äthylalkohol (10 und 3,3 Vol.%) verwendet. Die Produkte, die nach dem Oxidoreduktionsvorgang entstanden sind, stellen kristallische Stoffe dar, die abfiltriert und identifiziert wurden. Die Kristallisationslösung wurde nach dem Abtrennen dieser Verbindungen auf Aluminiumoxid chromatographisch und durch fraktionierte Kristallisation getrennt.

Produkte der Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit TPP

Molares Verhältnis 1 : 1

In 50 ml getrocknetem Äthylalkohol wurden 0,0456 Mol (6,23 g) Kupfer(II)-chlorid aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 400 ml Aceton hinzugefügt. In diese erhaltene Lösung wurden unter ständigem Rühren 0,0456 Mol (11,92 g) TPP, gelöst in 100 ml Aceton, eingebracht. Im Verlaufe von 5 Minuten kristallisierten aus dieser Lösung hellbraune Kristalle aus. Das erhaltene Präparat wurde aus Chloroform rekristallisiert und im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur getrocknet.

Für CuCl(TPP) (361,26) berechnet: 17,59% Cu, 9,81% Cl, 59,84% C, 4,19% H; gefunden: 17,53% Cu, 9,68% Cl, 60,31% C, 4,41% H.

Die Schmelztemperatur beträgt 194–203°C.

Jene Stoffe, die sich in der nach dem Abtrennen der Komplexverbindung CuCl(TPP) erhaltenen Kristallisationslösung befinden, wurden chromatographisch getrennt. Die erhaltenen Eluate wurden im Vakuumexsikkator bei Laboratoriumstemperatur bis zur öllartigen Konsistenz eingedickt. Durch Kristallisation der Abdampfrückstände wurden nachstehend angeführte Präparate erhalten.

Eluat I

Aus dem ersten Eluat kristallisierten nach dem Einengen bis zur sirupartigen Konsistenz farblose, transparente Kristalle aus, die abgetrennt, mit Aceton durchgewaschen und im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur getrocknet wurden. Die Ausbeute beträgt 0,5 g.

Für TPPO (278,27) berechnet: 77,69% C, 5,43% H; gefunden: 77,46% C, 5,57% H.

Die Schmelztemperatur beträgt 156°C.

Eluat II

Nach dem Eindicken dieses Eluats bis zur sirupartigen Konsistenz kristallisierten gelbe Kriställchen im Gemisch mit einer braunschwarzen, viskosen Masse aus. Diese Kriställchen wurden abgetrennt, mit Aceton durchgewaschen und im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0,25 g.

Für $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ (690,98) berechnet: 9,20% Cu, 10,26% Cl, 62,57% C, 4,38% H; gefunden: 9,07% Cu, 10,59% Cl, 61,62% C, 4,49% H.

Die Schmelztemperatur beträgt 173–174°C.

Die braunschwarze, viskose Masse wurde nach dem Abtrennen des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ in Aceton auf ein Volumen von 50 ml gelöst und im Vakuum eingeengt. Im Verlaufe von 48 Stdn. kristallisierten aus der Lösung blaue Kristalle aus, die abgetrennt, mit Aceton durchgewaschen und im Vakuum getrocknet wurden. Die Ausbeute beträgt 0,3 g.

Für $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1283,53) berechnet: 4,95% Cu, 5,52% Cl, 67,37% C, 5,02% H; gefunden: 4,76% Cu, 5,60% Cl, 67,89% C, 5,06% H.

Diese Kristalle sind löslich in Aceton, Chloroform und in Benzol, sie sind dagegen unlöslich in Wasser, Äthylalkohol, Methylalkohol, Äther und in Kohlenstofftetrachlorid.

Eluat III

Nach dem Eindicken der Fraktion im Vakuum bis zur sirupartigen Konsistenz kristallisierten aus der Lösung im Verlaufe von 3 Tagen orange-rote Kristalle aus. Diese wurden nach dem Abtrennen mit Aceton durchgewaschen und aus Aceton rekristallisiert, worauf sie im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur getrocknet wurden. Die Ausbeute beträgt 1,1 g.

Für $\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{TPPO})_4$ (1595,94) berechnet: 15,92% Cu, 13,33% Cl, 54,17% C, 3,80% H; gefunden: 15,77% Cu, 13,09% Cl, 54,62% C, 4,26% H.

Die Schmelztemperatur beträgt 264–269°C.

Produkte der Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit TPP

Molares Verhältnis 1 4

In 25 ml getrocknetem Äthylalkohol wurden 0,0275 Mol (3,89 g) CuCl_2 aufgelöst. Zu dieser Lösung wurden 500 ml Aceton zugegeben. In diese derart erhaltene Lösung wurde unter ständigem Rühren eine Lösung von Triphenylphosphin, zubereitet durch Auflösen von 0,114 Mol (29,45 g) TPP in 250 ml Aceton, hinzugefügt. Nach dem Zugeben des Gesamtvolumens der Lösung wurde die resultierende Lösung farblos und es kristallisierte aus ihr im Verlaufe von 5 Minuten ein weißer, kristallischer Stoff aus, der durch Filtrieren abgetrennt wurde. Nach der Abtrennung und dem Durchwaschen mit Aceton wurde das Präparat aus Chloroform rekristallisiert und im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur getrocknet. Die Ausbeute beträgt 26 g.

Für $\text{CuCl}(\text{TPP})_3$ (885,80) berechnet: 7,17% Cu, 4,02% Cl, 73,21% C, 5,12% H; gefunden: 7,18% Cu, 4,02% Cl, 73,12% C, 5,21% H.

Die Schmelztemperatur beträgt 204°C.

Die nach der Abtrennung des $\text{CuCl}(\text{TPP})_3$ erhaltene Kristallisationslösung wurde im Vakuum bei Laboratoriumstemperatur bis zur sirupartigen Konsistenz eingedickt. Im Verlaufe von 48 Stdn. kristallisierte daraus ein weißer, kristallischer Stoff. Die Ausbeute beträgt 0,6 g.

Für $\text{CuCl}(\text{TPP})_2$ (639,53) berechnet: 9,94% Cu, 5,54% Cl, 67,60% C, 4,73% H; gefunden: 10,05% Cu, 5,57% Cl, 67,61% C, 4,82% H.

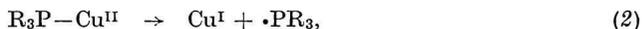
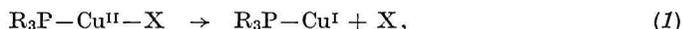
Die Schmelztemperatur beträgt 166–168°C.

Diskussion

Es ist eine ganze Reihe von Komplexverbindungen des Cu(I) mit Triphenylphosphin als Liganden bekannt, die man im allgemeinen durch Reduktion von Kupfer(II)-verbindungen mit Triphenylphosphin herstellen kann. Obgleich diese Produkte der Reduktion gut durchstudiert und beschrieben sind, finden sich in der Literatur über Produkte der Oxydation praktisch keine Angaben vor. Es geht dies offenbar daraus hervor, daß die große Mehrheit der Arbeiten auf die Herstellung von Komplexen des Cu(I) mit Phosphinen ausgerichtet ist. Es mangelt auch an einer in sich abgeschlosseneren Vorstellung über die Ursachen des Verlaufs des Redoxprozesses bei der Reaktion von Kupfer(II)-verbindungen mit Triphenylphosphin und mit Phosphinen überhaupt.

Unsere bisherigen durch das Studium der Reaktionen von Kupfer(II)-verbindungen mit Triphenylphosphin erhaltenen experimentellen Angaben machen sichtbar, daß der Reduktion des Cu(II) zu Cu(I) die Entstehung eines Komplexes des Cu(II) mit Triphenylphosphin vorausgeht, der sich zersetzt, wobei sich Cu(II) zu Cu(I) reduziert und irgendeiner der Liganden oxydiert wird.

In der Arbeit [15] haben wir Erwägungen angestellt über die Oxydation der Liganden X^- ($\text{X} = \text{Halogen}$) und TPP, die an das Zentralatom Cu(II) in dem vorübergehend entstandenen Komplex gebunden sind, gemäß der Gleichungen

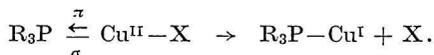


durch die zwei der möglichen Verläufe des Redoxprozesses zum Ausdruck gebracht werden. Nachdem durch Triphenylphosphin in Äthylalkohol auch solche Kupfer(II)-verbindungen reduziert werden, wie dies Kupfer(II)-perchlorat und Kupfer(II)-nitrat [8] darstellen, deren ClO_4^- - und NO_3^- -Gruppen relativ schwer zu Radikalen oxydierbar sind, könnte man die Gleichung (2) auf sämtliche Reaktionen applizieren, bei denen Kupfer(II)-verbindungen mittels Triphenylphosphins reduziert werden. Ein derartiger Reaktionsverlauf steht in Übereinstimmung mit den starken σ -Donatoreigenschaften des Triphenylphosphins.

Der Anteil der Reaktion (1) an der Gesamtreduktionswirkung des Triphenylphosphins bei den Reaktionen mit Kupfer(II)-verbindungen hängt von der Zusammensetzung der Koordinationssphäre und von den Eigenschaften jener Liganden ab, die neben dem Triphenylphosphin an das Cu(II)-atom gebunden sind.

Falls sich im Komplex eine leicht polarisierbare Bindung vorfindet, wie dies z. B. die Bindung $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$ ist ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), kommt es infolge des gegenseitigen Einflusses der Liganden, die an das Cu(II) gebunden sind, zu deren homopolaren Spaltung unter Entstehung des Radikals X. Ein derartiger Reaktionsverlauf wurde durch die Feststellung elementaren Chlors bei der Reaktion des Triphenylphosphins mit Chlorokupfer(II)-komplexen in Acrylnitril [15] experimentell nachgewiesen, und dies wird auch durch die Entstehung von $(\text{CH}_3)_2\text{NH}-\text{PF}_2\text{Cl}_2$ bei der Reaktion von CuCl_2 mit $(\text{CH}_3)_2\text{NHPF}_2$ [12] sowie auch durch einige, in der Arbeit [17] angeführten Angaben bestätigt. Durch Kombination von Liganden mit geeigneten Eigenschaften kommen die π -Acceptoreigenschaften des Triphenylphosphins zur Geltung, das bekanntlich die Tendenz aufweist,

dative π -Bindungen zu bilden. Die Folge der Bildung einer dativen π -Bindung („ π -back donation“) des Phosphoratoms mit Cu(II) ist eine Erniedrigung der Polarität der Bindung $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{X}$, die im Grenzfall homopolar gespalten wird:



Beide Prozesse, ausgedrückt durch die Gleichungen (1) und (2) setzen mithin die Entstehung von Radikalen voraus. Über die vorübergehende Entstehung des Phosphinium-Radikals (Gleichung 2) stellt man auch bei der Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Entstehung von Phosphoniumverbindungen durch die Reaktion des Triphenylphosphins mit Diazoniumverbindungen Erwägungen an [18].

Der Charakter der von uns isolierten und identifizierten Stoffe durch die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid mit Triphenylphosphin in den molaren Verhältnissen von 1 : 1 und von 1 : 4 in Aceton sowie die bisher bekannten Erkenntnisse auf diesem Gebiet in der Literatur weisen darauf hin, daß es bei der angeführten Reaktion zur Entstehung von Radikalen kommt.

Der Frage der Entstehung von TPPO, allenfalls der Komplexe des Cu(II) mit TPPO beim Vergleich der Reaktionen des Kupfer(II)-chlorids mit TPP in den molaren Verhältnissen von 1 : 1 und von 1 : 4 gebührt ein größeres Augenmerk. Nachdem in beiden Fällen unter Luftzutritt gearbeitet wurde, könnte erwartet werden, daß TPPO in der Lösung durch Oxydation des nichtreagierten TPP entsteht. Dem steht jedoch gegenüber, daß durch ein Durchperlen von Luft durch eine Lösung von TPP in Benzol mit einem verhältnismäßig starken Strom während eines dreistündigen Siedens eine nur geringe Menge TPP zu TPPO oxydiert wird [19]. Bei der chromatographischen Trennung kommt es des öfteren vor, daß die Stoffe nach der Adsorption auf dem Adsorbenten oxydiert werden. In der Lösung nach der Reaktion des CuCl_2 mit TPP im molaren Verhältnis von 1 : 1 wurde jedoch TPPO auch in jenem Falle isoliert und identifiziert, wenn eine chromatographische Trennung unterblieben ist und für die Isolierung der Produkte der Oxydation die Kristallisation benutzt wurde, wie dies bei der Reaktion des CuCl_2 mit TPP im molaren Verhältnis von 1 : 4 geschehen ist.

Es ist bekannt, daß sich TPP zu TPPO verhältnismäßig rascher in Gegenwart von Wasser in einem wasserfreien Lösungsmittel oxydiert. Von diesem Standpunkt aus gesehen waren die Bedingungen in beiden Fällen die gleichen, sowohl bei der Reaktion des CuCl_2 mit TPP im molaren Verhältnis von 1 : 1 als auch in jenem von 1 : 4.

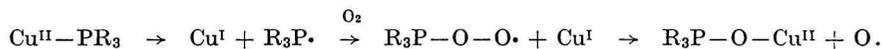
Bei der Reaktion des CuCl_2 mit TPP im molaren Verhältnis von 1 : 4, wo ein größerer Überschuss an TPP vorhanden ist als bei der Reaktion mit einem molaren Verhältnis von 1 : 1, wurde TPPO nicht in der erwarteten Menge isoliert. Dies stellt unter Beweis, daß hier keine Bedingungen für die Entstehung von TPPO durch eine Reaktion des Phosphiniumradikals mit O_2 vorhanden sind.

In einer Lösung, in der das Cu(II) mit dem nichtreagierten und nichtgebundenen TPP im Gleichgewicht befindlich ist (im Komplex $\text{CuCl}(\text{TPP})$), kann man die Existenz von Bindungen der Art $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{PR}_3$ erwarten, u. zw. einer Bindung, die, wie man aus unseren experimentellen Ergebnissen zu schließen vermag, sehr „empfindlich“ gegen Sauerstoff sein wird.

Aus dem angeführten geht hervor, daß ein wichtiger Faktor für die Entstehung von TPPO und von Komplexen des Cu(II) mit TPPO das Vorhandensein von Cu(II) in Lösung ist, wodurch die Möglichkeit der Entstehung des Phosphiniumradikals geboten ist.

Wie zugegeben werden muß, ist man nicht in der Lage, den Mechanismus der Oxydation

des an Cu(II) gebundenen TPP lediglich ausgehend von den bisherigem Ergebnissen verlässlicher verständlich machen zu können. Allerdings kann man aus den oben angeführten Erwägungen sowie auch daraus, daß für die Oxydation der alleinigen Phosphine mittels Sauerstoffs ein Radikalmechanismus zur Diskussion gestellt wurde [19], annehmen, daß es auch im Falle der Oxydation des an Cu(II) gebundenen TPP zu einem Radikalprozeß kommt. Diesen Prozeß könnte man durch die Vorstellung über die Entstehung des Phosphiniumradikals, das mit Sauerstoff unter gleichzeitiger Oxydation des Cu(I) zu Cu(II) reagiert, erläutern, u. zw. gemäß folgendem Schema



Die Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit TPP in Aceton in den molaren Verhältnissen von 1 : 1 und von 1 : 4 kann man für die Herstellung mehrerer Komplexe des Kupfer(II)-chlorids mit TPP und des Kupfer(II)-chlorids mit TPPO durch eine einzige Präparation nutzbar machen.

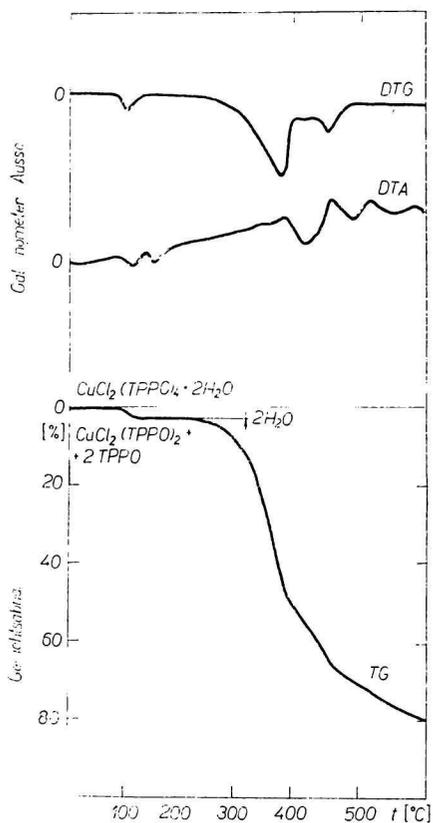


Abb. 1. Thermogramm des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

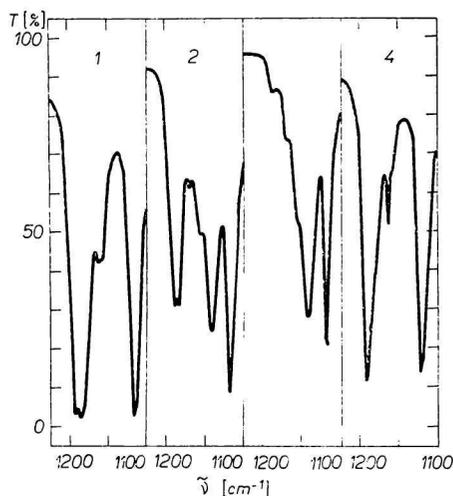


Abb. 2. Ultrarotspektren.
1. $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 2. Gemisch, entstanden nach der Dehydratation des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; 3. $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$; 4. TPPO.

Die Komplexe $\text{CuCl}(\text{TPP})$, $\text{CuCl}(\text{TPP})_2$ und $\text{CuCl}(\text{TPP})_3$ sind aus der Literatur bekannt. In der Mehrheit der Fälle wurden sie durch Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit TPP [20–24] hergestellt. In der Arbeit [25] wird die Herstellung von $\text{CuCl}(\text{TPP})_3$ angeführt, wobei vom Dihydrat des Kupfer(II)-chlorids ausgegangen wird, das mit TPP in Äthanol unterm Rückfluß behandelt wird. Der angeführte Komplex kann in guter Ausbeute durch ein noch einfacheres Verfahren erhalten werden, das in dieser Arbeit beschrieben wird. Das $\text{CuCl}(\text{TPP})_2$, das sich aus der Lösung nach dem Abfiltrieren des $\text{CuCl}(\text{TPP})_3$ isolieren läßt, wurde nach unseren Ermittlungen bisher nicht durch Reduktion des Kupfer(II)-chlorids mit Triphenylphosphin hergestellt. Durch die Reaktion des Kupfer(II)-chlorids mit TPP im molaren Verhältnis von 1 : 1 und durch die chromatographische Trennung des Gemischs der entstandenen Komplexe auf Aluminiumoxid vermag man erfolgreich im Rahmen einer einzigen Präparation die Komplexe $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$, $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}_4\text{OCl}_3(\text{TPPO})_4$ zu isolieren.

Goodgame und *Co'ton* stellten den Komplex $\text{Cu}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2$ durch die Reaktion des Dihydrats des Kupfer(II)-chlorids mit TPPO in absolutem Äthanol [26] her. Durch Stehenlassen im Exsikkator geht diese Verbindung wahrscheinlich in das Hydrat über. (das die Autoren keinem näheren Studium unterzogen haben. Der Komplex $[\text{Cu}(\text{TPPO})_2\text{Cl}_2]$ ist offenbar identisch mit dem Komplex $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$, der von uns hergestellt wurde. Die Bande der Valenzschwingungen der P–O-Bindung liegt in diesem Komplex bei 1142 cm^{-1} , in Übereinstimmung mit der von den Autoren gefundenen Wellenzahl.

Neben dem bekannten Komplex $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ wurde aus dem gleichen Eluat eine neue Verbindung $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isoliert.

Wie aus der Kurve der thermischen Zersetzung (Abb. 1) hervorgeht, beginnt bei 85°C aus dieser Verbindung Wasser freizuwerden. Durch eine völlige Dehydratation des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, wie aus der Kurve TG ersichtlich, kommt es zu einer 2,8%igen Gewichtsabnahme, die mit dem berechneten Wert übereinstimmt. Das Minimum bei der Temperatur von 114°C auf der Kurve DTA entspricht der endothermen Dehydratation, das Minimum bei der Temperatur von 155°C entspricht dem Wärmeverbrauch für das Schmelzen des durch die Zersetzung des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zu $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ und TPPO entstehenden TPPO (Schmelztemperatur des TPPO 156°C [27]). Durch eine weitere Temperaturerhöhung dampft das TPPO ab, was durch eine ausgeprägte Gewichtsabnahme (46%) zum Ausdruck gelangt, welche annähernd der Abdampfung von 2 Mol TPPO entspricht, die durch die Zersetzung des Komplexes des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ freiwerden.

Im Ultrarotspektrum des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ befindet sich im Intervall von $3400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ eine breite Bande, die man der Absorption des Wassers zuschreiben kann. Das Dublett bei 1186 und 1193 cm^{-1} (Abb. 2) stellt offenkundig die gesplattene Bande dar, die der Valenzschwingung der Bindung P–O zugehört. Durch Koordination des TPPO kommt es in der Regel zu einer Erniedrigung der Wellenzahl der Valenzschwingungen der P–O-Bindung [26]. Ein derartiger Effekt kommt im Falle des Hydrats $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ im wesentlichen nicht zum Ausdruck, analog wie im Komplex $\text{Cu}_4\text{OCl}_3(\text{TPPO})_4$ mit bekannter Struktur [28], der eine Bande der Valenzschwingungen der Bindung P–O bei 1193 cm^{-1} gibt, in guter Übereinstimmung mit dem Wert 1194 cm^{-1} , der in der Arbeit [29] angeführt wird.

In Abb. 2 werden auch die Ultrarotspektren eines durch thermische Zersetzung des Hydrats bei einer Temperatur von 100°C im Vakuum erhaltenen Gemischs, und zum Vergleich das Spektrum des $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ und des reinen TPPO im Umfang von $1100\text{--}1225\text{ cm}^{-1}$ angeführt. Aus der Lage der Banden, die den Valenzschwingungen der P–O-Bindung zugehörig sind, wird ersichtlich, daß durch die Dehydratation des

$\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ein Gemisch von $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ und TPPO entsteht, dessen Spektrum eine unverkennbare Kombination der Spektren des reinen $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ und des TPPO im angeführten Umfang darstellt, mit Banden der P—O-Bindung für das koordinierte TPPO im $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ mit der Wellenzahl bei 1142 cm^{-1} und für das reine TPPO bei 1191 cm^{-1} . Die Angaben auf den Abb. 1 und 2 erbringen den eindeutigen Erweis dafür, daß sich der Komplex $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei der Dehydratation zugleich in $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ und in TPPO zersetzt.

Es ist beachtenswert, daß im Komplex $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ vier solche umfangreichen Liganden gebunden sind, wie dies das TPPO ist. Ein Versuch der Herstellung einer wasserfreien Verbindung durch thermische Dehydratation verlief ohne Erfolg, da es zu gleicher Zeit zur Zersetzung des Komplexes zu $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_2$ und TPPO kam. Zu diesem Zerfall kommt es offensichtlich aus sterischen Ursachen. Es kann dies auch daraus abgeleitet werden, daß der Komplex $\text{CuCl}_2\{(\text{HOCH}_2)_3\text{PO}\}_4$ [26] hergestellt wurde, dessen Liganden nicht derartig umfangreich sind wie dies beim TPPO der Fall ist. Aufmerksamkeit verdient die Funktion der beiden Wassermoleküle, durch welche die Stabilität der Koordinationssphäre des Komplexes $\text{CuCl}_2(\text{TPPO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bedingt wird. Diese Frage wird einen Bestandteil unserer weiteren Arbeit auf diesem Gebiet sein.

Bei der Erarbeitung der experimentellen Ergebnisse über die Reaktion des Triphenylphosphins mit den Chlorkupfer(II)-Komplexen in Acrylnitril sei die Mitarbeit des Hörers D. Valigura der Chemischtechnologischen Fakultät der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava anerkennend erwähnt.

Literatur

1. Kochi J. K., *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 5274 (1955).
2. Gažo J., Serátorová K., Kováčová J., Serátor M., *Chem. Zvesti* **14**, 497 (1960).
3. Ondrejovič G., Čislovova J. N., Gažo J., *Chem. Zvesti* **20**, 729 (1966).
4. Čislovova J. N., Ondrejovič G., Gažo J., *Z. Chem.* **6**, 429 (1966).
5. Kováčová J., Horváth E., Gažo J., *Chem. Zvesti* **23**, 15 (1969).
6. Horváth E., Kováčová J., Gažo J., *Chem. Zvesti* **23**, 81 (1969).
7. Nyholm R. S., *J. Chem. Soc.* **1951**, 1767.
8. Cotton F. A., Goodgame D. M. L., *J. Chem. Soc.* **1960**, 5267.
9. Issleib K., Wenschuh E., *Z. Anorg. Chem.* **305**, 15 (1960).
10. Issleib K., Wilde G., *Z. Anorg. Chem.* **312**, 287 (1961).
11. Booth G., *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.* **6**, 1 (1964).
12. Kohn K., Parry R. W., *Inorg. Chem.* **7**, 46 (1968).
13. Carty A. J., Efraty A., *Inorg. Chem.* **8**, 543 (1969).
14. Ondrejovič G., Makáňová D., Gažo J., *Proceedings of the II. Symposium on Coordination Chemistry*, S. 179. Bratislava—Smolenice 1969.
15. Ondrejovič G., Makáňová D., Gažo J., *Proceedings of the XIII. International Conference on Coordination Chemistry*, Vol. I, S. 34. Cracow—Zakopane 1970.
16. Přibil R., *Komplexometrie I*, S. 50. Státní nakladatelství technické literatury. (Staatlicher Verlag für technische Literatur.) Prag 1957.
17. Osborn J. A., Jardin F. H., Young J. F., Wilkinson G., *J. Chem. Soc. (A)* **1966**, 1711.
18. Horner L., Hoffmann H., *Chem. Ber.* **91**, 45 (1958).
19. Buckler S. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3093 (1962).
20. Wittig G., Schlosser M., *Tetrahedron* **18**, 1023 (1962).
21. Glockling E., Hooton K. A., *J. Chem. Soc.* **1962**, 2658.
22. Costa G., Pellizer G., Rubessa F., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 961 (1964).

23. Cariati F., Naldini L., *Gazz. Chim. Ital.* **95** (3) 201 (1965).
24. Costa G., Reisenhofer E., Stefani L., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **27**, 2581 (1965).
25. Jardine F. H., Rule L., Vohra A. G., *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 238.
26. Goodgame D. M. L., Cotton F. A., *J. Chem. Soc.* **1961**, 2298.
27. Cox J. R., Westheimer F. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 5441 (1958).
28. Bertrand J. A., *Inorg. Chem.* **6**, 495 (1967).
29. Bertrand J. A., Kelley J. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4746 (1966).

Übersetzt von K. Ullrich