Die Eigenschaften von Chlorokupfer(II)-Komplexen mit Liganden des Typs Ph_3E (E = P, As, Sb) in der Lösung. I. Spektrophotometrisches Studium der Bildung und der Redox-Zersetzung der Komplexe

D. VALIGURA, G. ONDREJOVIČ, D. MAKÁŇOVÁ und J. GAŽO

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Slowakischen Technischen Hochschule, 880 37 Bratislava

Eingegangen am 17. November 1973

Zur Publikation angenommen am 21. März 1974

Die Reaktion von Ph_3P und Ph_3As mit Kupfer(II)-chlorid in Azeton führt zur Bildung von Komplexen mit dem Molarverhältnis von Ph_3P : Cu(II) = = 1 : 1, bzw. Ph_3As : Cu(II) = 3 : 1, die den Redox-Prozessen unterliegen und zersetzt werden. Durch Einwirkung von Ph_3Sb wird $CuCl_2$ sofort reduziert, wobei CuCl und Ph_3SbCl_2 gebildet werden. Die Geschwindigkeit der Reduktion von Cu(II) sinkt, laut spektrophotometrischer Feststellung nach der Ordnung $Ph_3Sb > Ph_3P > Ph_3As$. Die unerwartete Stellung von Ph_3Sb in dieser Reihe wird durch einen anderen Reaktionsmechanismus erklärt, wobei der Einfluß dativer π-Bindungen zwischen Ph_3E (E = P, As, Sb) und Cu(II) auf den Verlauf der Redox-Prozesse, denen die entstandenen Komplexe unterliegen, untersucht wird.

The reaction of Ph_3P and Ph_3As with copper(II) chloride in acetone yields complexes with the molar ratio of Ph_3P : Cu(II) = 1 : 1 and Ph_3As : : Cu(II) = 3 : 1, respectively, that undergo redox processes and decomposition. Ph_3Sb immediately reduces $CuCl_2$ to give CuCl and Ph_3SbCl_2. The rate of the Cu(II) reduction found by means of spectrophotometry decreases in the order $Ph_3Sb > Ph_3P > Ph_3As$. The unexpected position of Ph_3Sb in this order is explained by a different reaction mechanism; the influence of dative π bonds between Ph_3E (E = P, As, Sb) and Cu(II) on the course of the redox processes that the complexes formed undergo, is investigated.

Die Reaktion von Kupfer(II)-chlorid und Kupfer(II)-nitrat mit Triphenylphosphin in Azeton ergibt unbeständige Komplexe, die in der Koordinationssphäre von Cu(II) Triphenylphosphin aufweisen [1]. Dessen Wirkung auf andere Liganden der Koordinationssphäre durch das zentrale Atom ruft Redox-Prozesse hervor, in deren Verlauf Cu(II) zu Cu(I) reduziert wird [2]. Die Tendenz der Liganden des Typs Ph_3E (E = P, As, Sb) mit dem zentralen Atom dative π-Bindungen zu bilden, ist bekannt [3].

Bei Bildung einer Bindung dieser Art zwischen dem Liganden und Cu(II) tritt bei günstigen Bedingungen eine Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) auf, bei gleichzeitiger homolytischer Spaltung einer der Bindungen Cu(II)—Ligand [4]. Dies erzeugt bei Reaktionen mit Ph_3E in Azeton und Akrylonitril Chlorierungseigenschaften von $CuCl_2$, wobei das entsprechende Ph_3ECl_2 gebildet wird [5].

Diese Arbeit untersucht die Bildung von Chlorokupfer(II)-Komplexen mit Ph_3E als Liganden in Azeton sowie den Einfluß des Charakters von Ph_3E auf die Reduktionsgeschwindigkeit dieser Komplexe. Hierbei wird vor allem die unterschiedliche Fähigkeit von Ph_3E mit dem zentralen Atom dative π-Bindungen einzugehen, in Betracht gezogen.

Experimenteller Teil

Chemikalien, analytische Methoden, Apparatur, Bereitung der Meßlösungen

$CuCl_2$ wurde mittels Wärmedehydratation des Hydrates in Chlorwasserstoffatmosphäre bereitet. Das Triphenylphosphin, ein Handelspräparat, wurde aus heißem Äthanol dreimal rekristallisiert, während das Triphenylarsin nach der Methode von *Pope* und *Turner* [6] und das Triphenylstibin nach *Pfeifer* und *Heller* [7] bereitet wurde. Die Schmelztemperaturen und die Analysenergebnisse der Produkte stimmten mit den Literaturangaben [8] überein.

Das Azeton p. a. wurde mit Kaliumpermanganat, mittels Destillation und Rektifikation durch ein Molekülsieb gereinigt und getrocknet.

Die Kupfer- und Chloridkonzentrationen wurden in wäßrigen Lösungen, nach Abdampfen des Azetons, chelatometrisch und argentometrisch mittels potentiometrischer Indikation bestimmt.

Zur Messung der Absorptionsspektren diente der Spektralphotometer Specord UV-VIS (Zeiss, Jena). Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 19 ± 1°C vorgenommen.

Bei den Messungen der Systeme von $CuCl_2$ mit Ph_3E (E = P, As) betrug die Konzentration von Cu(II) 10^{-3} M. Im System $CuCl_2$ mit Ph_3Sb war die Konzentration von Ph_3Sb $5 \cdot 10^{-4}$ M und die Menge der $CuCl_2$-Lösung wurde so gewählt, daß das Molarverhältnis von Cu(II) : Ph_3Sb sich in der Spanne von 1 : 1 bis 6 : 1 änderte.

Ergebnisse und Diskussion

Zum Studium der Bildung der Cu(II)-Komplexe mit Ph_3E und der Geschwindigkeit ihrer Redox-Zersetzung wurde die Absorptionsbande einer $CuCl_2$-Lösung in Azeton bei 475 nm verwendet, die die Ladungsübertragungsbande darstellt [9]. Die Bildung der Komplexe von $CuCl_2$ mit Ph_3E (E = P, As) sowie deren Redox-Zersetzung zeigt sich in der Weise, daß sich die Absorbanz dieser Bande ändert, ohne daß eine Änderung der zum Maximum gehörenden Wellenlänge beobachtet worden wäre.

Abb. 1 zeigt die Abhängigkeit der Absorbanz im System $CuCl_2-Ph_3P-$Azeton (bei 475 nm) von der Ph_3P-Konzentration, wobei als Parameter der einzelnen Kurven die Zeit genommen wurde, die vergangen war, seitdem die Zugabe der Ph_3P-Lösung einsetzte.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, zeigt das Maximum der bis zu zwei Minuten gemessenen Kurven die Bildung eines Komplexes mit dem Molarverhältnis von Cu(II) : : Ph_3P = 1 : 1 an. Weiter ist zu sehen, daß der entstandene Komplex kinetisch beträchtlich unbeständig ist und einem Redox-Prozeß unterliegt.

Die Reaktion von Ph_3As mit $CuCl_2$ ergibt ebenfalls einen Komplex, der, wie aus Abb. 2 ersichtlich ist, eine andere Zusammensetzung aufweist und kinetisch beständiger ist als der Komplex von Cu(II) mit Ph_3P. Das Kurven-Maximum zeigt mit der Zeit eine Verschiebung zu niedrigeren Werten des Molarverhältnisses von Ph_3As und Cu(II). Diese Tatsache hängt damit zusammen, daß sich das Verhältnis zwischen der Geschwindigkeit der Bildung des Komplexes und der seiner Redox-Zersetzung ändert. Die Absorbanzänderung im System $CuCl_2-Ph_3As-$Azeton in zwei verschiedenen Zeitintervallen (Abb. 3)

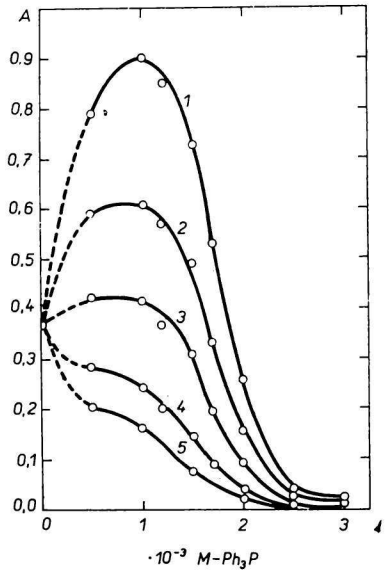

Abb. 1. Die Abhängigkeit der Absorbanz im System $CuCl_2-Ph_3P-$Azeton von der Konzentration von Ph_3P. $[Cu(II)] = 10^{-3}$ M. Messungen: *1.* 0,5; *2.* 1; *3.* 2; *4.* 5; *5.* 10 Min. Küvette 2 cm.

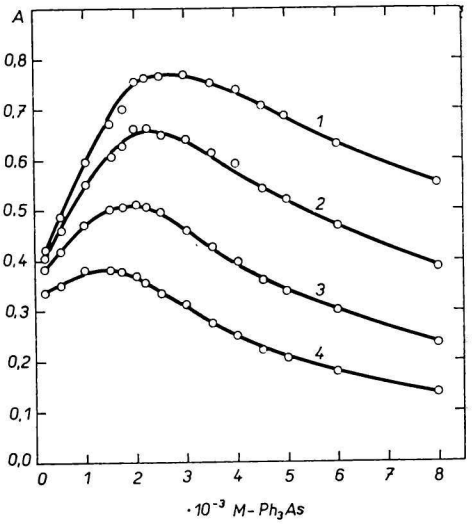

Abb. 2. Die Abhängigkeit der Absorbanz im System $CuCl_2-Ph_3As-$Azeton von der Konzentration von Ph_3As. $[Cu(II)] = 10^{-3}$ M. Messungen: *1.* 0,6; *2.* 1; *3.* 2; *4.* 4 Min. Küvette 2 cm.

weist darauf hin, daß die maximale Absorbanz des Systems in der Zeit null wahrscheinlich beim Molarverhältnis von Cu(II) : Ph_3As = 1 : 3 liegt. Diese Tatsachen zeigen, daß in der Lösung ein Komplex mit dem Molarverhältnis von Cu(II) : Ph_3As = 1 : 3 entsteht.

Die Reaktion von $CuCl_2$ mit Ph_3Sb in Azeton führt zum sofortigen Niederschlag von CuCl. Um die Stöchiometrie dieser Reaktion zu ergründen, wurde das Molarverhältnis von Cu(II) zu Ph_3Sb gesucht, bei dem im System ein Cu(II)-Überschuß erscheint. Zu diesem Zweck wurde die Menge der $CuCl_2$-Lösung bei gleichbleibender Zugabe der Ph_3Sb-Lösung variiert. Nach Abfiltrieren des CuCl, wurde zum Filtrat eine Azetonlösung von LiCl hinzugefügt, um die Menge von Cu(II), die nach der Reaktion zurückblieb, genauer bestimmen zu können. Die so erhaltenen experimentellen Ergebnisse sind durch Kurve *2* auf Abb. 4 graphisch dargestellt. Die lineare Abhängigkeit *1* repräsentiert die Absorbanz der Lösungen, als Funktion der Konzentration von Cu(II); durch die Zugabe der LiCl-Lösung wurde das Molarverhältnis von Cu(II) : Cl^- = 1 : 4 erreicht. Die Linie zeigt die Konzentration des restlichen Cu(II) im System nach der Reaktion mit einer bekannten Menge von Ph_3Sb.

In einem bestimmten Zeitintervall wird das Cu(II) am schnellsten durch das Triphenylstibin — aus der Ligandenreihe Ph_3E (E = P, As, Sb) — reduziert. Die Cu(II)-Reduktion verläuft in diesem Fall nach der Gleichung

$$2CuCl_2 + Ph_3Sb = 2CuCl + Ph_3SbCl_2.$$

Das verhältnismäßig starke Sinken der Geschwindigkeit der Cu(II)-Reduktion beim Übergang von Ph_3P zu Ph_3As und der unerwartet schnelle Reduktionsverlauf mit Ph_3Sb zwingt zur Schlußfolgerung, daß die Reaktion von Triphenylstibin mit Kupfer(II)-Komplexen in Azeton einem anderen Mechanismus folgt, als dies bei den zwei anderen Liganden der Fall ist.

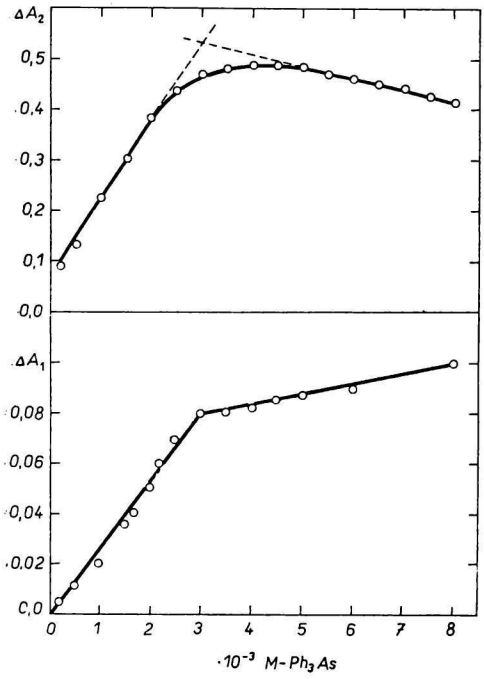

Abb. 3. Die Abhängigkeit der Absorbanzänderung im System $CuCl_2$—Ph_3As—Azeton von der Ph_3As-Konzentration.
$\Delta A_1 = A_{(t=0,6)} - A_{(t=0,8\ \mathrm{Min.})}$.
$\Delta A_2 = A_{(t=0,6)} - A_{(t=4\ \mathrm{Min.})}$.
$[Cu(II)] = 10^{-3}$ M. Küvette 2 cm.

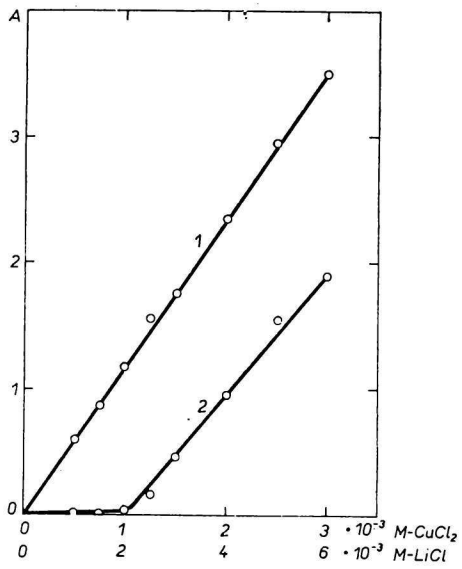

Abb. 4. Die Abhängigkeit der Absorbanz von der Konzentration von $CuCl_2$ und LiCl im System, wobei $[Cu(II)] : [Cl^-] = 1 : 4$.
1. ohne Zugabe einer Ph_3Sb-Lösung;
2. mit Zugabe einer Ph_3Sb-Lösung, so daß $[Ph_3Sb] = 5 \cdot 10^{-4}$ M.
(Die LiCl-Lösung wurde erst nach Abfiltrieren des Niederschlags hinzugefügt.) Die Absorbanzwerte wurden auf ein 0.5 cm Küvette umgerechnet.

Kupfer(II)-Komplexe, die Ph_3P oder Ph_3As enthalten, werden durch einen Redox-Prozeß, wahrscheinlich unter gleichzeitiger homolytischer Spaltung der Bindung Cu(II)—Cl, zersetzt, wobei Cu(I) und das Chlorradikal entstehen [2]. Die Geschwindigkeit, Stöchiometrie und die Produkte der Reaktion von Ph_3Sb mit Kupfer(II)-chlorid in Azeton erlauben die Erwägung, daß bei der Reaktion auch eine andere Bindung als Cu(II)—Cl eine homolytische Spaltung erleiden könnte. So führt eine Reaktion von Cu(II)-Verbindungen mit Thioharnstoff und Tris(dimethylamino)-phosphinsulphid [11]

zur Spaltung der Bindung Cu(II)—Ligand, wobei die entsprechenden Kationradikale des Thioharnstoffes und des Tris(dimethylamino)-phosphinsulphids gebildet werden.

Die erheblichen Unterschiede in der kinetischen Unbeständigkeit von Chlorokupfer(II)-Komplexen mit Liganden des Typs Ph_3E (E = P, As, Sb) hängen im beträchtlichen Maß mit der Fähigkeit der Liganden zusammen, ihr gegenseitiges Anteil an σ- und π-Bindungen bei deren Bildung mit Cu(II) zu ändern [3], ein Umstand, der auch den Charakter der übrigen Liganden in der Koordinationssphäre bedeutend beeinflußt. Allerdings kann die unterschiedliche kinetische Unbeständigkeit auch durch Unterschiede in der Geometrie der Koordinationspolyeder beeinflußt werden, wobei jedoch die Änderungen nicht wesentlich sein dürften, da der Ligand Ph_3E ein Molekül des Lösungsmittels in der Koordinationssphäre substituiert. Offensichtlich bilden die angeführten Tatsachen die Ursache für die Ordnung in der Ligandenreihe $Ph_3Sb > Ph_3P > Ph_3As$, die die experimentell ermittelte Wirkung dieser Linganden auf die Geschwindigkeit der Reduktion von Chlorokupfer(II)-Komplexen in Azeton ausdrückt.

Literatur

1. Ondrejovič, G., Makáňová, D. und Gažo, J., *Proceedings of the IInd Conference on Coordination Chemistry*, S. 179. Bratislava—Smolenice 1969.
2. Makáňová, D., Ondrejovič, G. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* ***27***, 4 (1973).
3. Cotton, F. A. und Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*. 2nd Ed., Wiley, New York, 1966. Tschech. Übersetzung *Anorganická chemie*, S. 717. Academia, Prag 1973.
4. Gažo, J., *Chem. Zvesti* ***19***, 826 (1965).
5. Ondrejovič, G., Makáňová, D., Valigura, D. und Gažo, J., *Z. Chem.* ***13***, 193 (1973).
6. Pope, W. J. und Turner, E. E., *J. Chem. Soc.* ***117***, 1447 (1920).
7. Pfeifer, P. und Heller, I., *Ber.* ***37***, 4621 (1904).
8. Heilbron, I. und Bunbury, H. M., *Dictionary of Organic Compounds*, London 1946. Russ. Übersetzung *Slovar organicheskikh soedinenii*. Izd. inostrannoi literatury, Moskau 1949.
9. Kirpičnikova, N. P. und Nalbandjan, R. M., *Izv. Akad. Nauk USSR* ***1970***, 1991.
10. Kováčová, J., Horváth, E. und Gažo, J., *Chem. Zvesti* ***23***, 15 (1969).
11. Slinkard, E. W. und Meek, D. W., *Chem. Commun.* ***1969***, 361.

Übersetzt von T. Guttmannová