

ÜBER ORGANOMETALLKOMPLEXE VIII. ÜBER TRIPHENYLPHOSPHINOXID-KOMPLEXE VON DIPHENYLBLEIHALOGENIDEN $(C_6H_5)_2PbX_2$ (X = Cl, Br, J)*

H. J. HAUPT UND F. HUBER

Lehrstuhl für Anorganische Chemie der Universität Dortmund (Deutschland)

(Eingegangen den 17. Mai 1971)

SUMMARY

Diphenyllead halides react with triphenylphosphine oxide (TPO) to give the two series of complexes $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot TPO$ (X = Cl, Br, I) and $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot 2TPO$ (X = Br, I); for which trigonal bipyramidal and octahedral structures are discussed. The iodo- and bromo-complexes are subject to dissociation equilibria in cyclohexane solution. From UV-spectroscopic and conductivity measurements it is concluded that in donor solvents like methanol or acetone ligand exchange reactions prevail; in dilute solutions TPO is practically completely replaced by methanol or acetone.

ZUSAMMENFASSUNG

Diphenylbleihalogenide bilden mit Triphenylphosphinoxid (TPO) die beiden Komplexreihen $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot TPO$ (X = Cl, Br, J) und $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot 2TPO$ (X = Br, J), für die trigonal bipyramidale bzw. oktaedrische Strukturen diskutiert werden. In Cyclohexanlösung unterliegen die Jodo- und Bromokomplexe Dissoziationsgleichgewichten. Aus UV-spektroskopischen und Leitfähigkeitsuntersuchungen wird abgeleitet, dass in Lösungsmitteln mit Donorcharakter, z.B. Methanol und Aceton, Ligandenaustauschreaktionen vorherrschen, bei denen in verdünnten Lösungen TPO praktisch vollständig gegen Methanol bzw. Aceton ausgetauscht wird.

EINLEITUNG

Bei unseren Arbeiten über die Akzeptoreigenschaften der Elemente der 4. Hauptgruppe des Periodensystems haben wir erstmals Komplexe des Triphenylphosphinoxids (TPO) mit Blei(IV)-Verbindungen, und zwar mit $PbCl_4$ ¹, $Pb(H_2PO_4)_4$ und $Pb(OCOCH_3)_4$ ² gewinnen können; wir untersuchten daraufhin, ob auch Organobleiverbindungen Komplexe mit $(C_6H_5)_3PO$ zu bilden vermögen.

* VII. Mitteilung siehe Ref. 12.

TABELLE 1

UMSETZUNGEN VON $(C_6H_5)_2PbX_2$ (A) UND TRIPHENYLPHOSPHINOXID (TPO) ZUR DARSTELLUNG DER KOMPLEXE $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot n$ TPO

X	$(C_6H_5)_2PbX_2$	TPO	Mol- verh.	Lösungs- mittel	Reaktionsprodukt	Ausbeute	
	(g)	(g)	A/TPO			(g)	(%)
Cl	2.0	13.0	1/10	Aceton	$(C_6H_5)_2PbCl_2 \cdot TPO$	1.3	(39)
Br	3.0	1.58	1/1	Aceton/Äther	$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot TPO$	2.6	(57)
Br	2.0	8.4	1/8	Aceton	$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot 2TPO$	2.0	(48)
J	3.0	1.6	1/1	Äther	$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$	2.1	(48)
J	2.0	2.7	1/3	Äther	$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot 2TPO$	2.3	(70)

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei Einhaltung bestimmter molarer Verhältnisse (vgl. Tabelle 1) können bei Umsetzungen von Diphenylbleihalogeniden $(C_6H_5)_2PbX_2$ mit TPO zwei Reihen von Komplexverbindungen gewonnen werden, die 1/1-Komplexe $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot TPO$ ($X = Cl, Br, J$), die formal den anorganischen Verbindungen $PbX_4 \cdot TPO$ ($X = H_2PO_4, OCOCH_3$)² entsprechen, und die 1/2-Komplexe $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot 2TPO$ ($X = Br, J$), die in der Zusammensetzung dem $PbCl_4 \cdot 2TPO$ analog sind. (Der Chlorokomplex der 1/2-Reihe konnte auch bei Anwendung eines hohen TPO-Überschusses nicht mehr dargestellt werden). Während die Jodokomplexe bei der Vereinigung der ätherischen Lösungen der Komponenten unmittelbar als gelbe kristalline Niederschläge ausfallen, werden der Chlorokomplex und die Bromokomplexe erst nach Einengen der Lösungen in Aceton bzw. Aceton/Äther-Gemisch als farblose Kristalle erhalten. Die thermische Stabilität der luft- und hydrolyseunempfindlichen Verbindungen nimmt mit steigendem Atomgewicht von X ab (Tabelle 2), was mit den Verhältnissen bei Pyridinkomplexen vergleichbarer Zusammensetzung³ übereinstimmt.

In den dargestellten TPO-Komplexen ist die P=O-Valenzschwingung gegenüber der im freien TPO um 45 bis 25 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben

TABELLE 2

ANALYTISCHE DATEN UND ZERSETZUNGSVERHALTEN DER REAKTIONSPRODUKTE

Reaktionsprodukt	Analytische Daten, gef. (ber.) (%)				Zers. (°C)
	Pb	X	C	H	
$(C_6H_5)_2PbCl_2 \cdot TPO$	29.00 (29.16)	9.92 (9.98)	51.45 (50.72)	3.79 (3.55)	140 ^a
$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot TPO$	25.67 (25.92)	19.95 (19.99)	45.55 (45.17)	3.39 (3.15)	130 ^a
$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot 2TPO$	19.15 (19.23)	14.88 (14.84)	52.82 (53.45)	3.83 (3.75)	144 ^b
$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$	23.31 (23.20)	28.49 (28.42)	40.07 (40.29)	2.92 (2.82)	90 ^a
$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot 2TPO$	17.73 (17.70)	20.96 (21.67)	50.11 (49.16)	4.13 (3.44)	72 ^b

^a Ermittelt durch Thermogravimetrie. ^b Ermittelt auf dem Mikroheiztisch nach Kofler.

TABELLE 3

P=O-VALENZSCHWINGUNGEN DER KOMPLEXE $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot n$ TPO

Komplex	Aufnahme- technik	P=O-Valenz- schwingung (cm^{-1})	$\Delta(P=O)^a$ (cm^{-1})
$(C_6H_5)_2PbCl_2 \cdot TPO$	Nujol	1143	42
	KBr	1143	42
$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot TPO$	Nujol	1143	42
	KBr	1140	45
$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot 2TPO$	Nujol	1150/1140	35
	KBr	1150/1140	35
$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$	Nujol	1145	40
	KBr	1150	35
$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot 2TPO$	Nujol	1160/1150	25
	KBr	1155/1150	30

^a Differenz aus den Wellenzahlen der P=O-Valenzschwingungen des TPO (in Nujol 1185 cm^{-1}) und des Komplexes.

(vgl. Tabelle 3), was auf die durch die Ausbildung der koordinativen Bindung zwischen dem Sauerstoff des Liganden TPO und dem Zentralatom Blei verursachte Bindungsschwächung zurückgeführt werden kann. Analoge Bindungsbeziehungen zwischen O in X_3PO und Blei als Zentralatom wurden bei $PbCl_4 \cdot 2TPO$ ¹ und bei Hexamethylphosphorsäuretriamid-Komplexen des $(C_6H_5)_3PbClO_4$ ⁴ diskutiert. Versuche zur Aufklärung der Struktur der festen TPO-Komplexe mittels Röntgenbeugungsmethoden misslangen wegen des schnellen Zerfalls der Einkristalle im Röntgenstrahl. Ionische Strukturen können mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, da beim Lösen der Verbindungen in polaren und unpolaren Lösungsmitteln nur sehr niedrige Äquivalentleitfähigkeiten beobachtet werden. Analogien zu gut charakterisierten Zinnverbindungen⁵ [z.B. $(CH_3)_2SnCl_2 \cdot 2DMSO$ ⁶] legen die Annahme einer oktaedrischen Struktur, ferner einer *trans*-Anordnung der Phenylgruppen nahe. In den 1/1-Komplexen muss—falls keine Halogenbrücken ausgebildet werden—die Koordinationszahl 5 und bei Berücksichtigung der bisher vorliegenden Strukturuntersuchungen an 5-fach koordinierten Verbindungen⁷ und der Bent'schen Regel⁸ die Anordnung der beiden Phenylgruppen in der horizontalen Molekülebene einer trigonalen Bipyramide diskutiert werden.

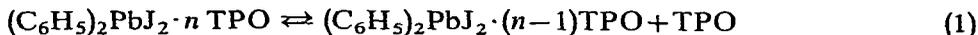
Die Komplexe $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot n$ TPO ($n=1,2$) dissoziieren in Cyclohexanlösung, wie sich durch die Auswertung der konzentrationsabhängigen Überlagerungen

TABELLE 4

UV-SPEKTRUM VON $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$, TPO UND $(C_6H_5)_2PbJ_2$ IN CYCLOHEXAN

Konz. (mol/l $\times 10^{-5}$)	$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$		TPO		$(C_6H_5)_2PbJ_2$	
	λ_{max} ($m\mu$)	lg ϵ_{max}	λ_{max} ($m\mu$)	lg ϵ_{max}	λ_{max} ($m\mu$)	lg ϵ_{max}
1.618	223.5	4.9212	224.0	5.3729	222.5	4.7210
2.308	223.5	4.9085	224.0	5.3729	222.5	4.7210
5.770	265.0	4.1173	265.0	3.2191	275.0	3.8351

von UV-Banden nachweisen liess, teilweise in die Ausgangskomponenten. Die über 5 Stunden konstante Extinktion (vgl. Tabelle 4) nimmt mit steigender Konzentration der gelösten Komplexe bei den Wellenlängen der Absorptionsmaxima der Ausgangskomponenten ab. Wir schliessen daraus auf das Vorliegen von zeitunabhängigen Dissoziationsgleichgewichten gemäss (1). Für die Abdissoziation von J^- , die wir im



Falle entsprechender Pyridinkomplexe UV-spektroskopisch nachweisen konnten³, liessen sich keine Anzeichen finden. Je nach dem Typ des gelösten Komplexes und der Abdissoziation des TPO ist mit den Koordinationszahlen 6, 5 und 4 am Zentralatom Blei zu rechnen. In den Lösungen von $(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot n \text{ TPO}$ in Cyclohexan herrschen analoge Verhältnisse; $(C_6H_5)_2PbCl_2 \cdot \text{TPO}$ war für entsprechende UV-Messungen zu wenig löslich. In Benzol ist $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot \text{TPO}$ bei 37° aufgrund osmometrischer Molekulargewichtsbestimmungen, für welche nur dieser eine Komplex hinreichend löslich war, total in die Ausgangskomponenten zerfallen. Aus Messungen der Äquivalentleitfähigkeit an Lösungen von $(C_6H_5)_2PbCl_2 \cdot \text{TPO}$ in Aceton (vgl. Tabelle 5), die im Konzentrationsbereich von etwa 2 bis 5×10^{-7} val/ml mit Werten von $3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$ den Äquivalentleitfähigkeiten gleichkonzentrierter Lösungen von $(C_6H_5)_2PbCl_2$ in Aceton entsprachen, liess sich beim Vergleich mit den entsprechenden Äquivalentleitfähigkeiten⁹ acetonischer KJ-, NaJ- und KBr-Lösungen ($\sim 190 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$) ableiten, dass bei einer Wechselwirkung des Komplexes mit dem

TABELLE 5

ÄQUIVALENTLEITFÄHIGKEITEN VON LÖSUNGEN VON $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot n \text{ TPO}$

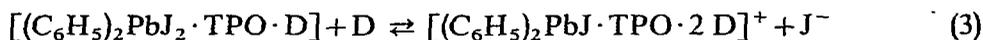
Substanz	val/ml ($\cdot 10^{-6}$)	Äquivalentleit- fähigkeit ^a ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{val}^{-1}$)
$(C_6H_5)_2PbCl_2 \cdot \text{TPO}$	0.1853	3.112
	0.2315	3.089
	0.3085	3.060
	0.4630	3.022
$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot \text{TPO}$	0.1800	0.5444
	0.2245	0.4900
	0.2995	0.4708
	0.4490	0.4343
$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot \text{TPO}$	0.1581	4.187 ^b
	0.1972	3.617 ^b
	0.2637	2.814 ^b
	0.3955	2.240 ^b
$(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot 2\text{TPO}$	0.1893	1.067
	0.2480	1.004
	0.3305	1.005
	0.4960	1.018
$(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot 2\text{TPO}$	0.1535	5.062 ^b
	0.1916	4.697 ^b
	0.2652	4.186 ^b
	0.3830	3.875 ^b

^a Berechnet für 1:1-Elektrolyte. ^b Sofort nach der Herstellung der Messlösung ermittelt; die Messwerte hatten sich nach 10 Min schon nahezu verdoppelt.

Donator Aceton keine nennenswerten Konzentrationen ionischer Dissoziationsprodukte entstehen und dass die beiden Chloratome zur inneren Koordinationssphäre des Komplexes gehören. Analoges ist für Lösungen von $(C_6H_5)_2PbBr_2 \cdot n$ TPO in Äther/Aceton-Gemischen zu folgern, obschon die praktisch zeitkonstanten Äquivalentleitfähigkeiten—wegen des Fehlens vergleichbarer Werte—nicht mit denen echter Salze in Relation gesetzt werden können. An Lösungen von $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot n$ TPO in Aceton beobachteten wir starke Erhöhungen der Leitfähigkeiten mit der Zeit. Wir nehmen an, dass bei den Jodiden neben Austauschgleichgewichten vom Typ (2), die für Lösungen der TPO-Komplexe in Lösungsmitteln mit Donatorcharakter (D)



generell zu diskutieren sind, solche vom Typ (3) im Vordergrund stehen. Wir gehen dabei davon aus, dass das Zentralatom der Diphenylblei-Verbindungen die Koordina-



tionszahl 6 im Falle der 1/1-Komplexe zunächst durch Anlagerung von Aceton zu erreichen, im Falle der 1/2-Komplexe beizubehalten sucht. Die Berechtigung zur Annahme der Anlagerung von Aceton und zur Formulierung von Ligandenaustauschreaktionen nach (2) und (3) leiten wir insbesondere aus der Tatsache ab, dass wir Komplexe von $(C_6H_5)_2PbJ_2$ mit Aceton, z.B. der formalen Zusammensetzung $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot 3 (CH_3)_2CO$, darstellen konnten³. In Methanol dissoziieren bei den untersuchten hohen Verdünnungen alle dargestellten Komplexe; im UV-Spektrum treten neben den Banden des TPO ausschliesslich die auch an methanolischen $(C_6H_5)_2PbX_2$ -Lösungen beobachteten Absorptionen von Methanol-Addukten³ auf, was auf quantitativen Ligandenaustausch in Analogie zu (2) hinweist. Trialkylbleihalogenide treten ebenfalls mit Methanol in koordinative Wechselwirkung¹⁰.

EXPERIMENTELLES

(a). Darstellung der Komplexe

Zur Darstellung der Komplexe $(C_6H_5)_2PbX_2 \cdot n$ TPO wurden Lösungen von $(C_6H_5)_2PbX_2$ und TPO in getrockneten Lösungsmitteln (Gesamtvol. 400 ml) gemäss den Angaben der Tabelle 1 bei Raumtemperatur vereinigt. Die Jodokomplexe fielen dabei sofort, die übrigen Komplexe nach Einengen aus. Die Chloro- und Bromokomplexe wurden aus Aceton umkristallisiert. Analytische Daten und Angaben über das Zersetzungsverhalten sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

(b). IR-Spektrum

Die Zuordnung der intensiven P=O-Valenzschwingungen (Tabelle 3) erfolgte nach¹¹; sie wurde nicht durch andere IR-Banden gestört. Bei den 1/2-Komplexen war die Bande aufgespalten.

(c). UV-Spektren

Die UV-Spektren wurden mit einem Zeiss-Spektrophotometer PMQ II bei Schichtdicken von 1 cm gegen das reine Lösungsmittel aufgenommen. In Donor-

Lösungsmittel entsprachen die Spektren der Lösungen der Komplexe den addierten Absorptionen der Komponenten im jeweiligen Lösungsmittel unter gleichen Messbedingungen. (Über UV-Spektren von Organobleiverbindungen in Donorlösungsmitteln wird an anderer Stelle ausführlich berichtet).

Ausser den in Tabelle 4 aufgeführten Absorptionsbanden trat n den Spektren von $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$ und von TPO eine weitere Bande auf, die jedoch nicht wellenlängenkonstant war (λ_{max} in Konz.-Bereich 1.618–2.308 mol/l TPO 202.5–206 $m\mu$; $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$ 204–206 $m\mu$). In Cyclohexan entsprachen die Absorptionsmaxima der Überlagerung der Banden der Komponenten, doch waren die beobachteten über 5 h konstanten Extinktionswerte immer kleiner als die auf Grund des Lambert–Beer'schen Gesetzes berechneten. Beispiel: $\lg \epsilon_{max}(\lambda = 223.5 m\mu; 2.308 \times 10^{-5} M\text{-Lösung})$: gefunden für $(C_6H_5)_2PbJ_2 \cdot TPO$ 4.9085; berechnet für $(C_6H_5)_2PbJ_2 + TPO$ 5.4472.

(d). Leitfähigkeitsmessungen

Die Leitfähigkeitsmessungen an Lösungen der Komplexe erfolgten mit einem Metrohm-Konduktoskop E 365 unter Verwendung eines verschliessbaren thermostatisierten doppelwandigen 100 ml Glasmessgefässes. Die Konstante der Philips-Messzelle wurde für das jeweilige Lösungsmittel ermittelt. Der Chlorokomplex wurde in Aceton p.a., die Bromo- und Jodokomplexe in einem 3/1-Gemisch aus abs. Äther und Aceton p.a. vermessen (vgl. Tabelle 5).

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Landesamt für Forschung für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- 1 H. CLEES UND F. HUBER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 352 (1967) 200.
- 2 F. HUBER UND M. S. A. EL-MELIGY, *Angew. Chem.*, 80 (1968) 1031; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 7 (1968) 946.
- 3 H. J. HAUPT UND F. HUBER, unveröffentlicht.
- 4 G. D. SHIER UND R. S. DRAGO, *J. Organometal. Chem.*, 6 (1966) 359.
- 5 B. J. AYLETT, *Progress in Stereochemistry*, 4 (1969) 213.
- 6 N. W. ISAACS UND C. H. L. KENNARD, *J. Chem. Soc. A*, (1970) 1257.
- 7 E. L. MUETTERTIES UND R. A. SCHUNN, *Quart. Rev., Chem. Soc.*, 20 (1966) 245; dort auch weitere Lit.
- 8 H. A. BENT, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19 (1961) 43.
- 9 P. G. SEARS, G. R. LESTER UND L. R. DAWSON, *J. Phys. Chem.*, 60 (1956) 1433.
- 10 T. C. WADDINGTON, *Non-aqueous Solvent Systems*, Academic Press, London, 1965, S. 248.
- 11 R. SILVERSTEIN UND C. BASSLER, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, Wiley, New York, 1967, S. 155, 156, 165.
- 12 H. J. HAUPT UND F. HUBER, *Z. Naturforsch., B*, 23 (1968) 1011.