

**Darstellung und Eigenschaften zweier isomerer Formen des
Dichloro-bis[triphenylphosphinoxid—Kupfer(II)]-Komplexes**

Von

Gregor Ondrejovič, Milan Melník, Darina Makáňová und Ján GažoLehrstuhl für Anorganische Chemie, Slowakische Technische Hochschule,
Bratislava, Tschechoslowakei

Mit 3 Abbildungen

*(Eingegangen am 10. Januar 1977)**Preparation and Properties of Two Isomeric Forms of the Di-
chloro-bis[triphenylphosphine Oxide—Copper(II)]-Complex*

$\text{Cu}(\text{OPh}_3)_2\text{Cl}_2$ exists in yellow α - and orange β -isomeric forms. β - $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_2\text{Cl}_2$ was prepared by thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and by reaction of CuCl_2 with OPh_3 in acetone—ethanol mixture at higher temperature. The results of magnetic measurements, electronic and *ESR* spectra show that the structure of β -isomer differs from the known structure of the α -isomer by a different degree of distortion of the coordination tetrahedron. α - $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_2\text{Cl}_2$ is thermodynamically more stable than β - $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_2\text{Cl}_2$.

Goodgame und *Cotton* stellten vor mehr als zehn Jahren mittels Reaktion von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit OPh_3 den gelben Komplex $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_2\text{Cl}_2$ dar¹. Einen ebenfalls gelben Komplex derselben Zusammensetzung isolierten wir auch aus den Produkten von Redoxreaktionen, denen die Komplexe von CuCl_2 mit Pph_3 in einigen nichtwäßr. Lösungsmitteln unterliegen².

Unter bestimmten Bedingungen führt die Reaktion von CuCl_2 mit OPh_3 zum Komplex $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ³, aus dem durch thermische Dehydratation⁴ oder durch Dehydratation in nichtwäßr. Lösungsmitteln der orangefarbene Komplex $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_2\text{Cl}_2$ gewonnen werden kann.

Die Klärung der Kristallstruktur des gelben Komplexes $\text{Cu}(\text{OPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ⁵, konventionell als α -Isomeres bezeichnet, zeigte, daß diese aus deformierten Tetraedern besteht. Beim orangefarbenen β -Isomer weisen die Ergebnisse des physikalisch-chemischen Studiums auf einen anderen Deformationsgrad des Tetraeders hin.

Experimenteller Teil

Chemikalien

Verwendet wurde $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ p. a. Das wasserfr. CuCl_2 wurde durch thermische Dehydratation des Hydrats im HCl -Strom gewonnen. Das Triphenylphosphin (Lachema) wurde aus *EtOH* umkristallisiert; das Triphenylphosphinoxid wurde gemäß Lit.⁶ bereitet. Zum Reinigen und Trocknen der verwendeten nichtwäßr. Lösungsmittel wurden die üblichen Vorgänge angewandt⁷.

Analytische Methoden

Das Kupfer wurde komplexometrisch mit Murexid als Indikator bestimmt, Chlorid argentometrisch mit potentiometrischer Indikation. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden mikroanalytisch bestimmt.

Apparatur

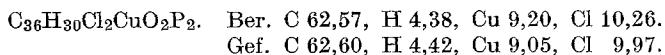
Die Schmelztemp. wurden im *Koflerblock* bestimmt. Die UR-Spektren wurden mit den Apparaten Perkin-Elmer 225 und UR-10 in Nujol aufgenommen, für die Elektronenspektren wurde das Spektralphotometer Specord UV-VIS (Zeiss, Jena) ebenfalls mit Nujolsuspension auf Chromatographiepapier verwendet. Die magnetischen Suszeptibilitäten wurden nach der *Gouyschen* Methode mit einem Apparat der Newport Instruments Ltd., im Temperaturintervall von 70—300 K bestimmt. Als Standard diente $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ⁸. Die diamagnetischen Korrekturen wurden mittels der *Pascalkonstanten*⁹ berechnet, während die Werte der magnetischen Momente mit der Beziehung $\mu_{\text{eff}} = 2,83 \sqrt{\chi_M^{\text{corr.}}}$ gewonnen wurde. Die *EPR*-Spektren der polykristallinen Proben wurden mit dem Apparat Varian E 4 bei 9080 MHz und 128 K gemessen. Die Pulverröntgenogramme der Proben wurden mit dem Goniometer GON II (Chirana, ČSSR) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung angefertigt.

Darstellung der Komplexe

Darstellung von $\alpha\text{-Cu}(\text{OPph}_3)_2\text{Cl}_2$

Zu der Lösung von 7,79 g CuCl_2 (0,057 Mol) in 50 ml *EtOH* + 1000 ml Aceton wurde allmählich unter ständigem Rühren eine Lösung von 149 g *Pph*₃ (0,057 Mol) in 125 ml Aceton beigemischt. Innerhalb weniger Min. fiel zunächst weißes $\text{Cu}(\text{Pph}_3)\text{Cl}$ aus, das abfiltriert wurde. Das Filtrat wurde bei vermind. Druck und Raumtemp. zur weiteren Kristallisation eingedickt.

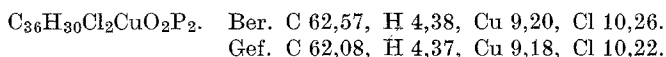
Innerhalb einiger Tage erhielten wir kleine, nadelförmige, gelbe Kristalle, die grünllich mit *EtOH* gewaschen und im Vak. getrocknet wurden.



Darstellung von $\beta\text{-Cu}(\text{OPph}_3)_2\text{Cl}_2$

Eine bei 20 °C gesätt. Lösung von 4,0 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,023 Mol) in *EtOH* wurde mit einer bei 20 °C gesätt. Lösung von 13,6 g *OPph*₃ (0,048 Mol) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach Eindicken der Lösung

unter der Infrarotlampe erhielten wir orangerote Kristalle, die nach wiederholtem Waschen mit *EtOH* im Vak. getrocknet wurden.



Derselbe orangefarbene Komplex $CuCl_2(OPph_3)_2$ konnte auch durch Dehydratation des Komplexes $CuCl_2(OPph_3)_4 \cdot 2 H_2O$ gewonnen werden⁴.

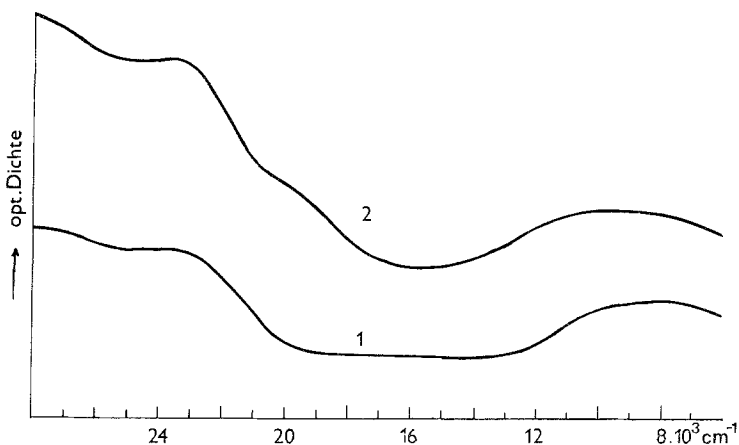


Abb. 1. Elektronenspektren der Isomeren von $Cu(OPph_3)_2Cl_2$. 1 α - $Cu(OPph_3)_2Cl_2$. 2 β - $Cu(OPph_3)_2Cl_2$

Ergebnisse und Diskussion

Von beiden Isomeren des Komplexes $Cu(OPph_3)_2Cl_2$ wurden die IR-, Elektronen- und *EPR*-Spektren, ihre magnetischen Suszeptibilitäten, sowie die Röntgen-Diffraktogramme untersucht.

Die IR-Spektren der Isomeren unterscheiden sich nur geringfügig. Im Bereich der Valenzvibrationen der Bindungen Cu—Cl und Cu—O zeigten die Wellenzahlen der Banden nur geringe Unterschiede (2—5 cm^{-1}). Praktisch kaum wahrnehmbar sind auch die Unterschiede in der Lage der Banden, die zu den Valenzvibrationen der Bindung P—O gehören.

Offensichtliche Unterschiede zeigten sich in den Elektronenspektren (Abb. 1).

Beide Komplexe weisen eine Schulter in der gleichen Lage bei ungefähr $27\ 000\ cm^{-1}$ und eine Bande bei $23\ 600\ cm^{-1}$ auf; diese können sichtlich als Ladungsübertragungs-Banden charakterisiert werden. Bei niedrigeren Energien ($19\ 500\ cm^{-1}$) wurde nur für β - $CuCl_2(OPph_3)_2$ eine Schulter beobachtet. Im nahen infraroten Bereich wurde eine

sehr breite Absorptionsbande verzeichnet, deren Mitte bei der α -Form bei $8\,200\text{ cm}^{-1}$, beim β -Isomeren bei $9\,300\text{ cm}^{-1}$ lag.

Bertini und Mitarb.¹⁰ untersuchten die Elektronenspektren eines Einkristalls des gelben Komplexes und fanden im nahen IR-Bereich 4 Banden, die sie den $d-d$ -Übergängen von Cu(II) zuordneten. Offensichtlich können die Banden bei $8\,200\text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $9\,300\text{ cm}^{-1}$ ebenfalls den Übergängen $d-d$ von Cu(II) zugeordnet werden.

Die Elektronen-Absorptionsspektren in Lösungen (Abb. 2) beider Isomere in Nitromethan zeigte für das gelbe Isomere Absorptions-

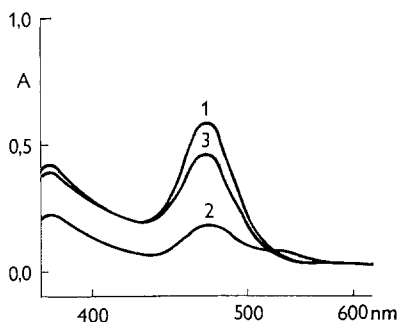


Abb. 2. Elektronen-Absorptionsspektren der Isomeren von $\text{Cu}(\text{OPPh}_3)_2\text{Cl}_2$ in Nitromethan. 1 α - $\text{Cu}(\text{OPPh}_3)_2\text{Cl}_2$. 2 β - $\text{Cu}(\text{OPPh}_3)_2\text{Cl}_2$. 3 β - $\text{Cu}(\text{OPPh}_3)_2\text{Cl}_2$, gemessen nach 24 Stdn.

banden mit den Frequenzen $27\,000$ und $21\,200\text{ cm}^{-1}$; diese Angaben stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Goodgame* und *Cotton*¹. Der orangefarbene Komplex weist in dem angeführten Bereich Banden bei $27\,000$ und $21\,200\text{ cm}^{-1}$ auf, sowie eine Schulter bei $19\,000\text{ cm}^{-1}$.

Im Spektrum des orangefarbenen Komplexes in Nitromethanlösung war nach 24 Stdn. die Schulter bei $19\,000\text{ cm}^{-1}$ verschwunden.

Das Spektrum ist dann mit dem des gelben Komplexes identisch. Daraus kann gefolgert werden, daß der orangefarbene Komplex $\text{CuCl}_2(\text{OPPh}_3)_2$ in Nitromethan allmählich in die gelbe Form übergeht, die thermodynamisch beständiger ist.

Schon *Bertini* und Mitarb. konstatierten bei Messungen der EPR-Spektren des gelben Komplexes $\text{Cu}(\text{OPPh}_3)_2\text{Cl}_2$ die Abhängigkeit der Bandenbreite von der Temperatur¹⁰. Während sie bei Zimmertemperatur praktisch kein Signal verzeichneten, fanden sie bei 77 K ein typisch axiales Spektrum mit den Werten von $g_{\parallel} = 2,389$ und $g_{\perp} = 2,078$. Die von uns gemessenen EPR-Spektren polykristalliner Proben beider untersuchter Isomere bei 128 K zeigten ebenfalls axialen Charakter.

Tabelle 1. *EPR-Spektren der Isomeren von Cu(OPph₃)₂Cl₂*

Verbindungen	g_{\perp}	g_{\parallel}	g_{av}
α -Cu(OPph ₃) ₂ Cl ₂	2,09	2,41	2,20
β -Cu(OPph ₃) ₂ Cl ₂	2,08	2,42	2,20

Tabelle 2. *Magnetische Messungen an den Isomeren von Cu(OPph₃)₂Cl₂*

Verbindungen	T, K	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M^{korr} \cdot 10^6$	$\mu_{eff.}^{\mu_B} \pm 0,02$
α -Cu(OPph ₃) ₂ Cl ₂	293	1,93	1334	1709	2,01
β -Cu(OPph ₃) ₂ Cl ₂	293	2,18	1506	1882	2,09

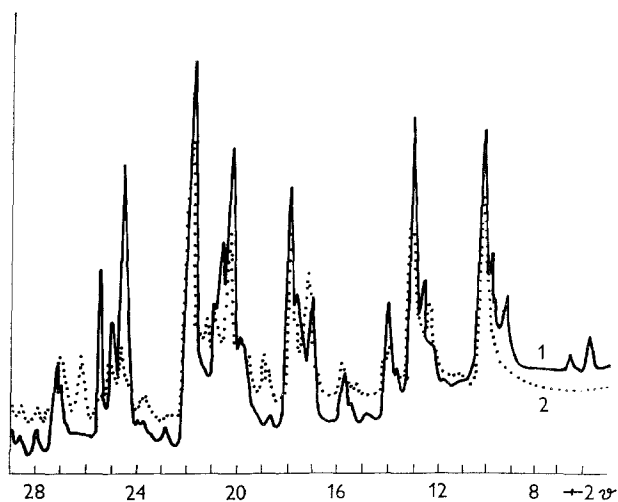


Abb. 3. Diffraktogramme der Isomeren von Cu(OPph₃)₂Cl₂.
 1 α -Cu(OPph₃)₂Cl₂. 2 β -Cu(OPph₃)₂Cl₂

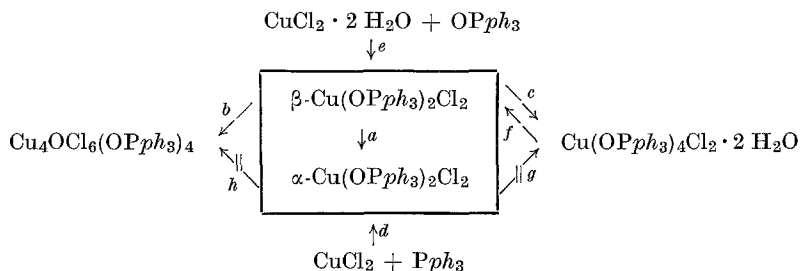
Die etwas höheren Werte der einzelnen g -Faktoren (Tab. 1) für den gelben Komplex bei 128 K im Vergleich zu 77 K deuten ebenfalls eine Abhängigkeit von der Temperatur an. Die Unterschiede zwischen den g -Faktoren der beiden Isomeren sind wohl klein, jedoch reproduzierbar.

Die Ergebnisse der magnetischen Messungen sind in Tab. 2 zusammengefaßt. Das Studium der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Eigenschaften ergab, daß beide Isomere zu den magnetisch-verdünnten Kupfer(II)-Komplexen gehören und den effektiven Spinwert

$S = \frac{1}{2}$ aufweisen. Die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität entspricht dem *Curie—Weiss*-Gesetz, wobei die Werte für die *Weiss*sche Konstante für α - $\text{Cu}(\text{OPph}_3)_2\text{Cl}_2$ $\theta = +3$, und für β - $\text{Cu}(\text{OPph}_3)_2\text{Cl}_2$ $\theta = +1$ betragen. Dieser Umstand weist auf eine sehr schwache ferromagnetische Wechselwirkung, die beim α -Isomeren um ein Geringes stärker ist.

Abb. 3 zeigt die Diffraktogramme beider Isomeren. Sie unterscheiden sich durch die Intensität der einzelnen Peaks, die für den gelben Komplex intensiver sind, durch die Verschiebung einiger von ihnen, und — nicht zuletzt — durch ihre Anzahl.

Die beiden Isomeren von $\text{CuCl}_2(\text{OPph}_3)_2$ weisen auch unterschiedliche chemische Eigenschaften auf, die durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



- a* in Nitromethanlösung
b durch Umkristallisieren aus Aceton, Benzol oder Methylisobutylketon
c Reaktionen mit OPph_3 und H_2O
d Reaktion in Aceton — Äthanol und chromatographische Trennung auf Al_2O_3
e in Äthanol bei erhöhter Temperatur
f Dehydratation bei vermind. Druck und 100°C
g die Reaktion mit OPph_3 und H_2O verläuft nicht
h die Reaktion verläuft nicht

Die Strukturanalyse des gelben Komplexes $\text{Cu}(\text{OPph}_3)_2\text{Cl}_2$ zeigte, daß das Kupferatom von zwei Molekülen OPph_3 und zwei Chloratomen umgeben ist, wodurch ein Tetraeder gebildet wird⁵. Aus dem Vergleich der Lage der Bandenmaxima der $d-d$ -Übergänge beider Isomeren geht hervor, daß bei β - $\text{CuCl}_2(\text{OPph}_3)_2$ eine ähnliche stereochemische Anordnung um das zentrale Atom angenommen werden kann wie bei der α -Form, jedoch mit einer stärkeren tetragonalen Verzerrung. Diese Annahme wird auch durch die magnetischen Messungen unterstützt.

*Figgis*¹¹ zeigte, daß dem $\text{Cu}(\text{II})$ -Atom für den Fall einer regelmäßigen tetraedrischen Anordnung das effektive magnetische Moment

2,2 μ_B entspricht. Der gemessene Wert, 2,09 μ_B für den gelben Komplex α -CuCl₂(OPPh₃)₂ ist praktisch mit dem von *Goodgame* und *Cotton* bestimmten (2,08 μ_B) identisch¹. Für den orangefarbenen Komplex β -CuCl₂(OPPh₃)₂ wurde das effektive magnetische Moment 2,01 μ_B ermittelt. Der gegenüber dem gelben Komplex niedrigere Wert hängt offensichtlich mit einer Verzerrung der betreffenden Tetraeder zusammen und demzufolge auch mit einem unterschiedlichen Orbitalbeitrag zum magnetischen Moment.

Aus den experimentellen Ergebnissen ist ersichtlich, daß die untersuchten Komplexverbindungen Substanzen mit unterschiedlichen Eigenschaften darstellen. Die Elektronenspektren und die Ergebnisse der magnetischen Messungen weisen deutlich auf eine unterschiedliche Verzerrung der betreffenden Tetraeder beider Komplexe. Die beiden Isomeren bewahren ihre unterschiedliche Struktur sogar in Lösung, wobei sie auch verschiedene chemische Eigenschaften aufweisen.

Auf Grund der obigen Ausführungen nehmen wir an, daß diese Komplexverbindungen einen weiteren Fall von Verzerrungsisomerie bei Cu(II)-Komplexen darstellen¹².

Literatur

- ¹ *D. M. L. Goodgame* und *F. A. Cotton*, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2298.
- ² *D. Makáňová*, *G. Ondrejovič* und *J. Gažo*, *Chem. Zvesti* **27**, 4 (1973).
- ³ *D. Makáňová*, *G. Ondrejovič*, *M. Melník* und *J. Gažo*, *Chem. Zvesti* **30**, 73 (1976).
- ⁴ *D. Makáňová*, *G. Ondrejovič* und *J. Gažo*, *Chem. Zvesti* **30**, 81 (1976).
- ⁵ *I. A. Bertrand* und *A. R. Kalyanaraman*, *Inorg. Chim. Acta* **5**, 341 (1971).
- ⁶ *L. Vanino*, *Handbuch der präparativen Chemie*, II. Band, Organischer Teil. Stuttgart 1937.
- ⁷ *J. A. Riddick* und *E. E. Toops*, *Organic Solvents*. Leipzig 1955.
- ⁸ *B. N. Figgis* und *R. S. Nyholm*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 331.
- ⁹ *A. Earnshaw*, *Introduction to Magnetochemistry*, S. 6—8. London: Academic Press. 1968.
- ¹⁰ *J. Bertini*, *D. Gatteschi* und *G. Martini*, *J. Chem. Soc. Dalton* **1973**, 1644.
- ¹¹ *B. Figgis*, *Nature* **182**, 1568 (1958).
- ¹² *J. Gažo*, *I. B. Bersuker*, *J. Garaj*, *M. Kabešová*, *J. Kohout*, *H. Langfelderová*, *M. Melník*, *M. Serátor* und *F. Valach*, *Coord. Chem. Rev.* **19**, 253 (1976).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Doz. Dr. G. Ondrejovič
Lehrstuhl für Anorganische Chemie
Slowakische Technische Hochschule
Jánska 1
880 37 Bratislava
ČSSR