

Hubert Schmidbaur, Jürgen Adlkofer und Kurt Schwirten

Trimethylphosphin-Komplexe von CuCl und AgCl: Darstellung, NMR- und NQR-Spektren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg, D-8700 Würzburg, Landwehr

(Eingegangen am 19. Juni 1972)

Aus $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ und CuCl bzw. AgCl wurden tetramere Verbindungen der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3)_3\text{PMCl}]_4$, Dimere der Formel $\{[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{MCl}\}_2$, Monomere $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{MCl}$ und instabile, vermutlich ionisch aufgebaute Komplexe des Typs $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{M}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ erhalten ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$). Diese Koordinationsverbindungen wurden mit Hilfe der IR-, ^1H -NMR-, ^{35}Cl - und ^{63}Cu -NQR-Spektroskopie näher charakterisiert und die Ergebnisse vergleichend diskutiert.

Trimethylphosphine Complexes of CuCl and AgCl:

Synthesis, N.M.R. and N.Q.R. Spectra

Tetrameric complexes $[(\text{CH}_3)_3\text{PMCl}]_4$, dimeric species $\{[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_2\text{MCl}\}_2$, monomeric $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_3\text{MCl}$, and unstable, probably ionic compounds $[(\text{CH}_3)_3\text{P}]_4\text{M}^\oplus\text{Cl}^\ominus$ have been obtained from $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ and CuCl or AgCl, resp. ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$). These new compounds were characterized by i.r., ^1H n.m.r., ^{35}Cl and ^{63}Cu n.q.r. spectra and the results compared and discussed.

Die Phosphin-Komplexe der Silberhalogenide und, mehr noch, der Kupferhalogenide sind in ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung und in den Strukturprinzipien außerordentlich mannigfaltig¹⁻³). Die Verhältnisse werden vor allem dadurch sehr unübersichtlich, daß die bei einem bestimmten Ligandentyp beobachteten Gegebenheiten auf ein anderes Metallhalogenid/Phosphin-System häufig überhaupt nicht übertragbar sind.

Im Zusammenhang mit Arbeiten über Metallsiloxane⁴) war es notwendig, einige definiert zusammengesetzte Trimethylphosphin-Komplexe von Kupfer(I)- und Silber(I)-chlorid für weitere Umsetzungen bereitzustellen. Diese Substanzgruppe interessierte auch deshalb, weil eine Kenntnis ihrer Eigenschaften einen Vergleich

¹) S. J. Lippard und J. J. Mayerle, Inorg. Chem. **11**, 753 (1972), dort weitere Literatur.

²) Eine zweite als Literaturquelle ergiebige Originalarbeit aus jüngster Zeit ist: N. Marsich, A. Camus und E. Cebulec, J. inorg. nuclear Chem. **34**, 933 (1972).

³) Über die Zusammenhänge in Lösung siehe bei E. L. Muetterties und C. W. Alegrianti, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4114 (1970).

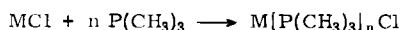
⁴) Z. B.: H. Schmidbaur und J. Adlkofer, Chem. Ber. **105**, 1956 (1972).

mit denen analoger Gold-Verbindungen ermöglichen sollte⁵⁾, und weil darüber hinaus z.B. bei einer $\text{Cu}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4^{\oplus}$ -Verbindung eine Beziehung zu dem in den hiesigen Laboratorien synthetisierten Nickelkomplex $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ hergestellt werden könnte⁶⁾.

Zunächst wurde versucht, von beiden Metallchloriden Komplexe mit einem Metall/Ligand-Verhältnis von 1:1, 1:2, 1:3 und 1:4 aufzubauen. Es ist denkbar, daß daneben noch andere Vertreter mit komplizierterer Stöchiometrie existieren; dieses Problem wurde jedoch vorerst ausgeklammert. (Die Literatur enthält z.B. Hinweise auf 2:3-Komplexe^{2,7,8)}.)

Darstellung und Eigenschaften

Die Synthese der Komplexe gelingt durch Umsetzung der Komponenten im geeigneten Mengenverhältnis in einem Lösungsmittel.



1a-d, 2a-d

	1a	b	c	d	2a	b	c	d
M	Cu	Cu	Cu	Cu	Ag	Ag	Ag	Ag
n	1	2	3	4	1	2	3	4

Als Reaktionsmedium dient für **1a–c** und **2a–c** Benzol. Das vorher in Benzol unlösliche Metallhalogenid geht auf Zusatz von Trimethylphosphin unter Wärmeentwicklung in Lösung, aus der das Produkt durch Kristallisation rein erhalten werden kann. Für **1d** und **2d** wird Aceton als Lösungsmittel verwendet.

Alle acht Komplexe sind farblose kristalline Substanzen, von denen vor allem **1d** und **2d** stark nach Phosphin riechen. Die Empfindlichkeit gegen Hydrolyse, Oxydation und Lichteinwirkung ist bemerkenswert gering. Die Löslichkeit ist auch in wenig polaren Lösungsmitteln gut, so daß z.B. in Benzol kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen möglich sind (Ausnahme **1d**, **2d**). **1d** und **2d** lösen sich gut in Wasser und Methanol, aber auch in Methylenchlorid und Chloroform. **2d** zerfällt sehr leicht unter Phosphinabgabe und geht dabei in **2c** über. Hier treten deshalb auch Schwierigkeiten bei den analytischen Bestimmungen auf. Dies entspricht den Befunden bei der entsprechenden Goldverbindung⁵⁾. **1d** ist wesentlich beständiger.

Es ist bemerkenswert, daß mit Liganden wie Tricyclohexylphosphin⁹⁾ kein Liganden/Metall-Verhältnis $>2:1$ erzielt werden kann. Als Grund werden sterische Faktoren angeführt. Gleiches gilt wohl für einige andere Komplexe mit sperrigen Liganden¹⁰⁾.

⁵⁾ H. Schmidbaur und R. Franke, Chem. Ber. **105**, 2985 (1972).

⁶⁾ H. F. Klein und H. Schmidbaur, Angew. Chem. **82**, 885 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 903 (1970).

⁷⁾ E. W. Abel, R. A. N. McLean und J. H. Sabherval, J. chem. Soc. [London] A **1969**, 133.

⁸⁾ D. F. Lewis, S. J. Lippard und P. S. Welcker, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3805 (1970); V. G. Albano, P. L. Bellon, G. Ciani und M. Manassero, J. chem. Soc. [London] Dalton **1972**, 171.

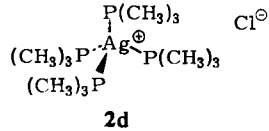
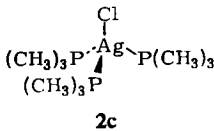
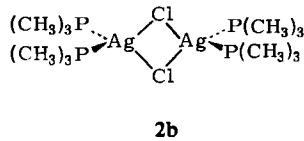
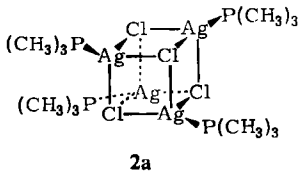
⁹⁾ F. C. Moers und P. H. Op Het Veld, J. inorg. nuclear Chem. **32**, 3225 (1970).

¹⁰⁾ K. Issleib und A. Brack, Z. anorg. allg. Chem. **277**, 258 (1954); K. Issleib und H. R. Roloff, ebenda **324**, 250 (1963) sowie K. Issleib und M. Haftendorn, ebenda **351**, 9 (1967).

Molekulargewichte, Spektren und Struktur

Das Löslichkeitsverhalten der Substanzen **1a–c** und **2a–c** deutet an, daß keine echt ionischen Verbindungen vorliegen. *Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen* in Benzol zeigen darüber hinaus, daß **1a, b** und **2a, b** jeweils assoziiert sind, und zwar die Monophosphin-Komplexe zu *Tetrameren*, die Bis-phosphin-Komplexe zu *Dimeren*. **1c** und **2c** sind *Monomere*; bei **1d** und **2d** fanden sich keine geeigneten Lösungsmittel.

Diese Ergebnisse entsprechen insofern den Erwartungen, als auch $(C_2H_5)_3PCu-Cl$ und $-J$ tetramer aufgebaut sind^{11,12} und $[(C_2H_5)_3P]_2CuJ$ dimere Moleküle bildet¹². In beiden Fällen wird die erstrebte Koordinationszahl 4 am Metallatom durch Oligomerisierung erreicht. Dies ist bei **1c/2c** unnötig geworden, da hier einschließlich Halogen 4 Liganden pro Metall zur Verfügung stehen.



Für **1d** und **2d** sind ionische Strukturen anzunehmen, will man nicht die Koordinationszahl 5 am Metall in Erwägung ziehen. Derartige ionische Bauprinzipien sind für eine ganze Reihe anderer $CuL_4^+X^-$ - und $AgL_4^+X^-$ -Verbindungen gesichert^{3,13,14}.

Die *IR-Spektren* der Substanzen werden im wesentlichen von Ligandenabsorptionen bestimmt und unterscheiden sich jeweils recht wenig voneinander. Nur im längerwelligen Teil des vermessenen Bereiches (bis 250/cm) sind größere Unterschiede zu erwarten. Überraschenderweise treten hier aber meist kaum Banden auf.

Nur **1b** besitzt zwei starke Absorptionen bei 418 und 332/cm, die den P_2Cu -Valenzschwingungen zuzuordnen sind. **1c** und **1d** zeigen nur je eine stärkere Bande bei 331 bzw. 335/cm für νCuP_3 bzw. νCuP_4 . **2d** absorbiert bei 322/cm, was einen plausiblen Wert für νAgP_4 darstellt.

Metall-Chlor-Valenzschwingungen werden erst unterhalb 300/cm erwartet und zuweilen auch gefunden².

¹¹ F. H. Jardine, L. Rule und A. G. Vohra, J. chem. Soc. [London] A 1970, 238.

¹² F. G. Mann, A. F. Wells und D. Purdie, J. chem. Soc. [London] 1936, 1503.

¹³ W. Cochran, F. A. Hart und F. G. Mann, J. chem. Soc. [London] 1957, 2816.

¹⁴ F. A. Cotton und D. M. L. Goodgame, J. chem. Soc. [London] 1960, 5267.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ sind bei Raumtemperatur typische Ligandenspektren, in denen alle Spin-Spin-Wechselwirkungen zwischen den Liganden und zwischen Ligand und Zentralatom durch rasche Austauschprozesse aufgehoben sind. Es tauchen jeweils Dubletts auf, deren Kopplungskonstante $J(\text{HCP})$ von der Zahl der Liganden am Metallatom abhängt: J wird mit Zunahme von n kleiner und deutet eine Abnahme der $\text{Cu}(\text{Ag})\text{-P-Bindungsbeziehungen}$ an von $1\text{a} \rightarrow 1\text{d}$ und von $2\text{a} \rightarrow 2\text{d}$. [$J(\text{HCP})$ ist in den Komplexen negativ, so daß eine Abnahme des skalaren Wertes eine Änderung in Richtung auf den Wert des freien Liganden mit $J = +2.6$ Hz bedeutet.]

Nur 1d besitzt, in Wasser vermessen, kein Dublett, sondern ein breites Singulett. Dies zeigt an, daß unter diesen Bedingungen der Phosphinaustausch am Kation so langsam geworden ist, daß die $\text{PCuP-Wechselwirkungen}$ zu einem komplizierten Spinsystem führen, das wie bei einigen Goldkomplexen⁵⁾ oder beim isosteren $\text{Ni}[\text{P}(\text{CH}_3)_3]_4$ als breites Singulett erscheint⁶⁾.

Tab. 1. $^1\text{H-NMR-Daten}$ ^{a)} der Verbindungen **1** und **2**

Nr.	Lösungsmittel	$\delta\text{CH}_3\text{P}$	$J(\text{HCP})^{\text{b)}$
1a	Benzol	-19.5 (d)	6.5
1b	Benzol	-27.5 (d)	5.0
1c	Benzol	-29.0 (d)	4.0
1d	Benzol ^{c)}	—	—
	Wasser	-77 (s)	—
	Methylenchlorid	-81 (s)	—
2a	Benzol	-24.0 (d)	7.0
2b	Benzol	-26.5 (d)	6.0
2c	Benzol	-27.5 (d)	5.5
2d	Benzol	-31.5 (d)	3.2
	Wasser	-80 (d)	5.6
	Methylenchlorid	-81 (d)	4.5

a) Alle Werte in Hz bei 60 MHz gegen TMS als ext. Standard; negative Vorzeichen für kleinere Feldstärken; 30°.

b) Einige der Dubletts sind wegen geringer PMP-Wechselwirkungen verbreitert (virtuelle Dubletts).

c) Nicht ausreichend löslich.

NQR-Spektren , die nur von den Kupferkomplexen aufgenommen wurden, lieferten zum Teil interessante zusätzliche Information, zum Teil wurden aber auch überhaupt keine Ergebnisse erzielt. Wie aus Tab. 2 zu entnehmen ist, konnten nämlich nur von **1c** sowohl Chlor- als auch Kupferresonanzen gefunden werden, von **1b** nur Kupferresonanzen, und von **1a** schließlich gar keine Signale ausreichender Intensität mehr. Die mangelnde Kristallinität des (zersetzlichen) **1d** schloß erfolgversprechende Messungen von vornherein aus.

Die für Chlor und Kupfer erhaltenen Signale sind deshalb zweifelsfrei identifizierbar, weil für beide Elemente je zwei Isotope existieren, deren Resonanzen in einem

bestimmten Intensitäts- und Frequenzverhältnis zueinander stehen müssen^{15,16)}. In beiden Fällen wurden diese „Kontrollresonanzen“ gefunden.

Tab. 2. NQR-Daten der Komplexe **1a** – **c**^{a)}

	Temp. (°K)	$\nu^{35}\text{Cl}^{\text{b)}}$ (MHz)	$\nu^{63}\text{Cu}^{\text{c)}}$ (MHz)
[(CH ₃) ₃ PCuCl] ₄ (1a)	298°	—	—
	77°	—	—
{[(CH ₃) ₃ P] ₂ CuCl} ₂ (1b)	298°	—	28.139 28.092 28.013
	203°	—	29.076 28.994
	77°	—	30.313 30.267 30.197
[(CH ₃) ₃ P] ₃ CuCl (1c)	298°	—	28.019
	77°	9.157	30.280

a) Decca NQR-Spektrometer.

b) ³⁷Cl-Resonanz im Frequenzverhältnis 1.2688.

c) ⁶⁵Cu-Resonanz im Frequenzverhältnis 1.0806.

Das ³⁵Cl-Signal von **1c** liegt mit 9.157 MHz (77°K) unter den Werten für CuCl₂ (10.008 und 9.958 MHz bei 77°K)¹⁷⁾ sowie für Pyridinoxid-Komplexe von CuCl₂ (11.8 bis 12.25 MHz)¹⁸⁾. Dieser verhältnismäßig geringe Wert ist vor dem Hintergrund eines am Tris[(dibenzyl)methylphosphin]-kupfer(I)-chlorid gemessenen besonders langen Cu—Cl-Abstandes von 2.36 Å zu sehen. Er deutet damit eine stark polare Bindung an. Nach der *Townes-Dailey*-Behandlung¹⁹⁾ ergibt sich ein ionogener Anteil von 0,8(!), wenn π -Bindungsphänomene ausgeschlossen werden.

Das Fehlen einer ³⁵Cl-Resonanz für **1b** und **a** dürfte seine Ursache darin haben, daß in beiden Fällen die Chloratome strukturell als Brückenglieder auftreten. Es ist bekannt, daß in solchen Fällen die NQR-Frequenzen stark absinken und so häufig außerhalb des apparativ erfaßbaren Bereichs (hier bis 7 MHz) liegen. Beispiel: Ga₂Cl₆²⁰⁾.

¹⁵⁾ J. P. Biryukov, M. G. Woronkow und J. A. Safin, Tables of NQR Frequencies, Israel Program for Scientific Translations 1969. Original: Khimia, Leningrad 1968.

¹⁶⁾ S. L. Segel und R. G. Barnes, Catalog of NQ Interactions and Resonance Frequencies, Part I. Elements and Inorganic Compounds. USAEC, Research and Development Report, Ames Laboratory 1968.

¹⁷⁾ K. Schwirten und H. Schmidbaur, unveröffentlicht.

¹⁸⁾ J. J. R. Frausto da Silva, L. F. Vilas Boas und R. Wootton, J. inorg. nuclear Chem. **33**, 2029 (1971).

¹⁹⁾ C. H. Townes und B. P. Dailey, J. chem. Physics **17**, 782 (1949); B. P. Dailey und C. H. Townes, ebenda **23**, 118 (1955).

²⁰⁾ P. A. Casabella, P. J. Bray und R. G. Barnes, J. chem. Physics **30**, 1393 (1959). Dort frühere Literatur.

Eine Auswertung der ^{63}Cu -Resonanzen stößt deshalb auf Schwierigkeiten, weil bekanntlich für Cu^{I} mit seiner d^{10} -Konfiguration eine Quadrupolkopplungskonstante nicht ohne weiteres angebar und aus anderen Daten auch schwer extrapolierbar ist. Damit verbietet sich eine Analyse z. B. nach *Townes* und *Dailey*¹⁹⁾.

Von Interesse ist noch die starke Temperaturabhängigkeit der ^{63}Cu -NQR-Signale von **1b**, die für die Spanne von 298 bis 77° K über 2 MHz ausmacht. Nach vereinfachten Berechnungen²¹⁾ läßt sich daraus — unter der Annahme einer alleinigen Beteiligung von Torsionsschwingungen an den Gitterschwingungen — ein Trägheitsmoment von $2.6 \cdot 10^{-39}$ [$\text{g} \cdot \text{cm}^2$] und eine Frequenz von 87 [cm^{-1}] berechnen. In Raman-Spektren werden in solchen Bereichen tatsächlich Torsions- und Gitterschwingungen gefunden²²⁾.

Die Untersuchungen wurden in dankenswerter Weise unterstützt durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und den *Fonds der Chemischen Industrie*. Den *Farbenfabriken Bayer* danken wir für die großzügig zur Verfügung gestellten Chemikalien.

Beschreibung der Versuche

Die Versuche werden unter trockener N_2 -Atmosphäre durchgeführt, Lösungsmittel und Geräte entsprechend vorbehandelt.

Darstellung der Komplexe 1a—c und 2a—c: Die in Tab. 3 angegebene Menge CuCl oder AgCl wird in Benzol suspendiert und nach und nach mit der entsprechenden Menge Trimethylphosphin versetzt. Die Lösung erwärmt sich deutlich und wird klar. Bei den Silberverbindungen muß gegebenenfalls vom Ungelösten filtriert werden. Ein Schutz der Apparatur gegen direktes Licht ist ratsam. Allmähliches Abkühlen führt zur Kristallisation der Produkte. Ein Zusatz von Petroläther fördert die Niederschlagsbildung.

Darstellung von 1d und 2d: Im Unterschied zu **1, 2a—c** wird in Aceton gearbeitet, $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ im Überschuß zugegeben und die Kristallisation durch Kühlen auf -70° eingeleitet. Nähere Angaben enthält wieder Tab. 3.

Tab. 3. Ansätze und Ausbeuten der Synthese von **1a—d** und **2a—d**

M	MCl		$\text{P}(\text{CH}_3)_3$		Lösungsmittel (ccm)	Ausb. g	%	
	g	mMol	g	mMol				
Cu	6.94	70	5.32	70	Benzol (25)	1a	11.0	90
Cu	6.21	63	9.53	125	Benzol (25)	1b	15.3	94
Cu	4.10	41	9.45	124	Benzol (25)	1c	12.0	89
Cu	0.25	2.5	1.20	12.5	Aceton (15)	1d	0.91	90
Ag	4.51	31.5	2.39	31.5	Benzol (40)	2a ^{a)}	5.5	80
Ag	4.01	28	4.26	56	Benzol (40)	2b ^{b)}	6.2	75
Ag	2.50	17.5	4.00	52.5	Benzol (30)	2c ^{a)}	5.5	85
Ag	0.36	2.5	1.20	12.5	Aceton (15)	2d	0.71	64

a) Zusatz von Petroläther (40—60°).

b) Umkristallisiert aus Benzol/Petroläther (40—60°) (2:1).

²¹⁾ *H. Bayer, Z. Physik* **130**, 227 (1951).

²²⁾ *C. A. Ozin, Progr. inorg. Chem.* **14**, 173 (1971).

Tab. 4. Schmelzpunkte, Molekulargewichte und Analysen der Verbindungen 1, 2

	Summenformel	Mol.-Gew.	Analyse		Schmp.	
			C	H		
1a	(C ₃ H ₉ ClCuP) ₄	Ber.	700.3	20.58	5.18	71°
		Gef.	682	21.1	5.4	
1b	(C ₆ H ₁₈ ClCuP ₂) ₂	Ber.	502.3	28.68	7.22	152°
		Gef.	482	29.7	7.6	
1c	C ₉ H ₂₇ ClCuP ₃	Ber.	327.2	33.04	8.32	108°
		Gef.	315	33.1	8.4	
1d	C ₁₂ H ₃₆ ClCuP ₄	Ber.	403.3	35.73	8.99	~30° (Zers.)
		Gef.	—	36.2	9.46	
2a	(C ₃ H ₉ AgClP) ₄	Ber.	877.7	16.42	4.13	90—92°
		Gef.	893	17.1	4.4	
2b	(C ₆ H ₁₈ AgClP ₂) ₂	Ber.	590.9	24.38	6.14	98—100°
		Gef.	612	23.8	5.6	
2c	C ₉ H ₂₇ AgClP ₃	Ber.	371.6	29.09	7.32	112—113°
		Gef.	365	28.7	7.4	
2d	C ₁₂ H ₃₆ AgClP ₄	Ber.	447.6	32.20	8.11	~20° (Zers.)
		Gef.	—	30.5 ^{a)}	7.6	

^{a)} Präparat stark zersetzlich.

[229/72]