



Doctoral Thesis

Ueber polydentate Phosphinothioäther und ihre Komplexbildung

Author(s):

Degischer, Gerhard

Publication Date:

1968

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000093402> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. Nr. 4163

Über Polydentate Phosphinothioäther und ihre Komplexbildung

ABHANDLUNG

zur Erlangung

der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von

GERHARD DEGISCHER

dipl. Ing.-Chem. ETH

geboren am 13. März 1942

österreichischer Staatsangehöriger

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Referent

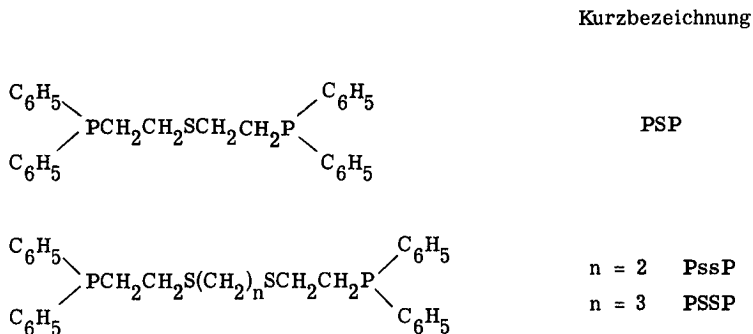
Prof. Dr. G. Anderegg, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich

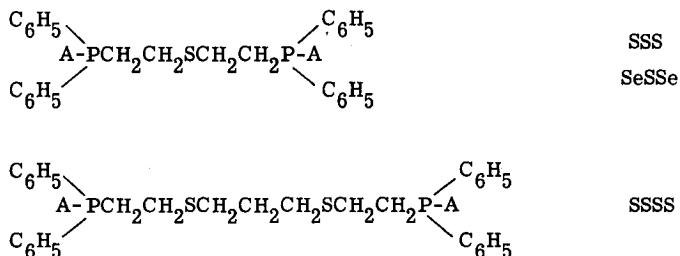
1968

ZUSAMMENFASSUNG

Folgende chelierende Komplexbildner mit den Ligandatom P und S wurden synthetisiert:



Auch die Addukte mit Schwefel und Selen (bezeichnet als A) sind isoliert worden, welche nur mehr über Schwefel bzw. Selen und Thioätherschwefel koordinieren:

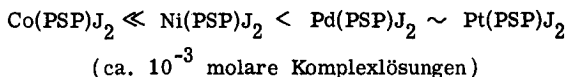


Gegenüber den bisher in der Literatur beschriebenen, chelierenden P- und S-Donatoren sind diese multidentaten Liganden flexibel und zwingen also den Metallionen bei der Komplexbildung aus sterischen Gründen keine bestimmte Koordinationsgeometrie auf.

Das komplexchemische Verhalten dieser Verbindungen lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Der terdentate Ligand PSP bildet mit den Halogeniden CoX_2 , NiX_2 , PdX_2 , PtX_2 kristalline Produkte M(PSP)X_2 .

Die komplexen Dijodide von Ni(II), Pd(II) (d^8) und Co(II) (d^7) sind untereinander isotyp, während die Platinverbindung eine andere Struktur aufweist. Für die Lösungen der Jodide in Nitrobenzol ergibt sich folgende Reihe zunehmender Werte der molaren Leitfähigkeit:



Die Kobalt (II)-Verbindung ist ein Nichtelektrolyt, die Palladium (II) und Platin(II)-verbindung sind 1:1 Elektrolyte, während die Verbindung des Nickel(II) teilweise dissoziiert ist.

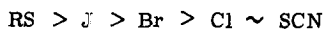
Die Nickel- und Palladiumverbindung zeigen auch auffallende Farbänderungen beim Auflösen in Nitrobenzol, Acetonitril und Methylenchlorid (Wasser zerlegt den Nickelkomplex und auch beim Auflösen in Alkohol tritt wahrscheinlich teilweise Solvolyse ein). Während das Reflexionsspektrum des festen Pt(PSP)J_2 dem Spektrum seiner Lösung entspricht, welche zweifellos das quadratisch planare Kation $[\text{Pt(PSP)J}]^+$ enthält, müssen beim Lösen von Ni(PSP)J_2 und Pd(PSP)J_2 strukturelle Veränderungen vor sich gehen, welche den Chromophoren verändern, also die Koordinationssphäre betreffen.

2. Auf Grund der im vorgehenden Abschnitt erwähnten Erscheinungen ist anzunehmen, dass das Zentralatom in den festen Verbindungen M(PSP)J_2 mit Co(II), Ni(II) und Pd(II) 5-fach koordiniert ist. Die schwierig zu deutenden Elektronenspektren von Ni(PSP)J_2 lassen vermuten, dass die Koordinationsgeometrie eher eine tetragonale Pyramide ist als eine trigonale Bipyramide. Demgegenüber ist die Platinverbindung ein Salz $[\text{Pt(PSP)J}]\text{J}$, was auch erklärt, dass ihre Elementarzelle mit derjenigen der Halogenoperchlorate $[\text{M(PSP)X}]\text{ClO}_4$ übereinstimmt, welche zweifellos quadratisch planar koordinierte Zentralatome enthalten. Platin(II) ist auch im festen Dijodid vierfach koordiniert im Gegensatz zu den Metallatomen in den Dijodiden von Kobalt(II), Nickel(II) und Palladium(II).

3. Aus den alkoholischen Lösungen der Dihalogenide M(PSP)X_2 der d^8 -Kationen lassen sich mit Alkali-perchlorat bzw. -tetraphenylborat, die ionisch aufgebauten Komplexe $[\text{M(PSP)X}]\text{Y}$ ausfällen ($\text{M} = \text{Ni}^{+2}, \text{Pd}^{+2}, \text{Pt}^{+2}$, $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-, \text{SCN}^-$, $\text{Y} = \text{ClO}_4^-, \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$). Die Anionen X in der Koor-

dinationssphäre dieser Komplexe können in Acetonitril-Lösung untereinander ausgetauscht werden. Ausgehend vom Palladium-(PSP)-haloperchlorat gelang es, das Mercaptidion RS^- (HSR = Alkyl- oder Arylmercaptan) als vierten Liganden der quadratisch planar gebauten Komplexionen einzuführen und die Salze $[Pd(PSP)SR]ClO_4$ kristallin zu erhalten.

4. Die Elektronenspektren der Komplexe $[M(PSP)X]Y$ erlauben die Aufstellung einer spektrochemischen Reihe für alle drei zweiwertigen d^8 -Zentralatome mit quadratisch planarer Koordinationssphäre, nämlich:

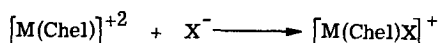


Die Stellung von Mercaptidschwefel in dieser Reihe ist von besonderem Interesse. Rhodanid ist im Nickelkomplex über den Schwefel koordiniert. (IR-Spektrum)

5. Von den quadridentaten Liganden PSSP und PssP konnten mit d^8 -Kationen die Diperchlorate $[M(Chel)](ClO_4)_2$ erhalten werden, welche quadratisch planare Koordinationssphäre haben. Mit PSSP sind diese Verbindungen leichter zu erhalten und sind stabiler als mit PssP. Offenbar ist das System der drei Chelatringe nur dann spannungsfrei, wenn die beiden Thioäther-S durch eine dreigliedrige Atomkette miteinander verknüpft sind.

Demgegenüber bestehen bei den Kationen $[M(PssP)]^{+2}$ Spannungen und die dadurch bewirkte Verzerrung der Koordinationssphäre zeigt sich beim $[Ni(PssP)](ClO_4)_2$ auch im Elektronenspektrum.

6. Durch Zugabe von Halogenid kann das Ni(II) und Pd(II) in den Komplexen $[M(Chel)](ClO_4)_2$ vom 4-fach in den 5-fach koordinierten Zustand überführt werden. Die Anlagerung des Halogenions lässt sich sowohl optisch als auch konduktometrisch verfolgen, wenn der 5. Ligand in Form von Tetraalkylammoniumhalogenid in Nitrobenzol zu der Lösung des komplexen Diperchlorates im gleichen Lösungsmittel zugegeben wird. Dabei spielt sich folgende Reaktion ab:



Die Komplexsalze $[M(PSSP)X]Y$ ($M = Ni^{+2}$, $X = Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-$, $Y = B(C_6H_5)_4^-$) in denen das Metall 5-fach koordiniert ist, konnten auch präparativ gefasst werden. Ihre Spektren wurden mit anderen, ebenfalls 5-fach koordinierten Metall enthaltenden Komplexen verglichen.

7. Die niedrig geladenen d^{10} -Ionen mit ausgesprochenem B-Charakter geben mit dem terdentaten Liganden PSP gut kristalline Addukte $Cu(PSP)X$, $Ag(PSP)X$

und $\text{Hg}(\text{PSP})\text{X}_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , J^- , SCN^- . Vom Silber(I) wurden auch die Mercaptide gefasst: $\text{Ag}(\text{PSP})\text{SR}$. Alle diese Verbindungen sind Nichtleiter (Nitrobenzol-Lösung) und das Metall offenbar 4-fach koordiniert. Das gilt auch für die Quecksilberkomplexe, bei denen der Chelatligand nur bidentat fungiert und die wahrscheinlich eine nicht an Hg koordinierte Phosphinogruppe aufweisen.

Das geht aus den Dimensionen der Elementarzelle der Verbindung $\text{Hg}(\text{PSP})\text{X}_2$ hervor und aus der Reaktion mit Methyljodid, welches unter Bildung eines Phosphoniumions angelagert wird. Aus den IR-Spektren der Thiocyanatkomplexe geht hervor, dass SCN^- über den Schwefel koordiniert ist.