



Doctoral Thesis

d-8-Metallkomplexe eines bidentaten, alkylierten Mercaptophosphins

Author(s):

Jaccoud, René

Publication Date:

1967

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000095894> →

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. 4022

**d⁸-Metallkomplexe eines bidentaten,
alkylierten Mercaptophosphins**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

der
**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

RENE JACCOUD
dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 2. April 1939
von Puidoux (Kt. Waadt)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. G. Schwarzenbach, Referent
Prof. Dr. G. Anderegg, Korreferent

Juris Druck + Verlag Zürich
1967

ZUSAMMENFASSUNG

Die Komplexbildung von Diäthyl- β -mercaptoäthylphosphin (HMP) mit den d^8 -Kationen Ni(II), Pd(II), Pt(II) und Au(III) ist präparativ untersucht worden mit folgenden Resultaten.

1. Am leichtesten können die 1:2-Komplexe $M(MP)_2$ erhalten werden, die bei Ni, Pd und Pt Nichtelektrolyte sind, während das Kation $Au(MP)_2^+$ in Form von Salzen isoliert wurde. Alle diese Verbindungen, auch $Ni(MP)_2$, sind diamagnetisch und haben trans-Struktur. Von den cis-Isomeren hat einzig cis- $Pt(MP)_2$ eine genügende, kinetische Stabilität für die präparative Darstellung.
2. Der Schwefel besitzt in den 1:2-Komplexen von Ni(II), Pd(II) und Pt(II) eine beträchtliche, nukleophile Reaktivität und kann protoniert, alkyliert sowie metalliert werden.
3. Die Reaktion der Komplexe $M(MP)_2$ von Ni, Pd und Pt mit überschüssigem Metallkation $M(II)$ liefert die trinuklearen Kationen $M_3(MP)_4^{2+}$ die in Form von Halogeniden, Perchloraten und Tetraphenylboraten charakterisiert worden sind. Den trinuklearen Platinkomplex stellt man am besten ausgehend vom trinuklearen Nickelkomplex durch Umsatz mit $PtCl_4^{2-}$ oder $Pt(NH_3)_4^{2+}$ dar. Auch die trinuklearen Komplexe sind diamagnetisch und alle drei Metallatome haben quadratisch-planare Koordination, ausgenommen beim Nickel im Jodid $Ni_3(MP)_4J_2$, in welchem eines der beiden Jodatome koordinativ gebunden ist.
4. Mononukleare 1:1-Komplexe mit dem Anion $M(MP)X_2^-$ konnten nicht isoliert werden, auch nicht mit Pd oder Pt. Hingegen gibt es binukleare 2:2-Komplexe $M_2(MP)_2X_2$, die auf verschiedene Arten entstehen können. $Ni_2(MP)_2X_2$ konnte nur ausgehend von Nickeldiphosphinhalogeniden $(R_3P)_2NiX_2$ mit $Ni(MP)_2$ erhalten werden, wobei das tertiäre Phosphin eliminiert wird. $Pd_2(MP)_2X_2$ und $Pt_2(MP)_2X_2$ kann man aus dem 1:2-Komplex des betreffenden Metalls und PdX_4^{2-} bzw. PtX_4^{2-} erhalten. Die derart gewonnenen, binuklearen Komplexe haben trans-Struktur und die beiden Halogenatome sitzen an verschiedenen Metallatomen. Vom Komplex $Pt_2(MP)_2X_2$ gelang es auch das cis-Isomere zu fassen, bei dem beide Halogenatome am gleichen Pt sitzen. Das Chlorid cis- $Pt_2(MP)_2Cl_2$ entsteht beim Umsatz des trinuklearen Nickelkomplexes $[Ni_3(MP)_4](NO_3)_2$ mit $PtCl_4^{2-}$ und das Cyanid cis- $Pt_2(MP)_2(CN)_2$ aus $Pt_3[(MP)_4]^{2+}$ mit Kaliumcyanid. Offenbar werden dabei die Mercaptophosphinliganden in der geometrisch richtigen Lage festgehalten, so dass es sich um eine "template-reaction" handelt.

5. Auch die cis-Isomeren der 1:2-Komplexe entstehen durch "template-reactions", ausgehend von den trimuklearen Kationen $[M_3(MP)_4]^{2+}$, wenn man das mittelständige Metallion herausbricht, z. B. mit EDTA beim Nickelkomplex und mit Cyanid beim Platinkomplex. cis-Ni(MP)₂ und cis-Pd(MP)₂ isomerisieren aber nach deren Bildung rasch zu den trans-Isomeren. Einzig cis-Pt(MP)₂ konnte in Substanz gefasst werden.
6. Die Alkylierung der Komplexe M(MP)₂ mit Methyljodid oder Dimethylsulfat führt zunächst zu Salzen mit dem monomethylierten Kationen Ni(CH₃MP)(MP)⁺, Pd(CH₃MP)(MP)⁺ und Pt(CH₃MP)(MP)⁺. Mit zwei Molen Alkylierungsmittel entstehen Salze mit dem dimethylierten Komplex $M[(CH_3MP)_2]^{2+}$, die als Perchlorate isoliert werden konnten. Während Ni(CH₃MP)₂(ClO₄)₂ wie die entsprechenden Salze von Pd und Pt 2-1-wertige Elektrolyte sind, bildet das Jodid $N [Ni(CH_3MP)_2]_2 J_2$ nur zwei Ionen pro Formelgewicht und mit einem Perchloratüberschuss entsteht $[Ni(CH_3MP)_2 J] ClO_4$. Eines der beiden Jodatome im Dijodid ist also an das Nickel koordiniert, was auch im Elektronenspektrum zum Ausdruck kommt.
7. Der Palladiumkomplex Pd(MP)₂ wird mit zwei Molen CH₃J nicht einfach dimethyliert, sondern bricht bei der Reaktion auseinander indem der ungeladene Komplex PdJ₂(CH₃MP) entsteht. Das Kation $[Pd(CH_3MP)_2]^{2+}$ kann nur mit Dimethylsulfat erhalten werden.
8. Die Platinkomplexe können am Schwefel argentiert werden. Trans-Pt(MP)₂ liefert mit AgNO₃ oder AgClO₄ die kristallinen Salze $[Pt(MP)_2 Ag] NO_3$ bzw. $[Pt(MP)_2 Ag] ClO_4$, aus deren Lösung mit Chlorid der sehr schwerlösliche Nichtelektrolyt Pt(MP)₂AgCl ausgefällt werden kann. Ionengleichgewichtsstudien an der Argentierungsreaktion zeigen, dass der argentierte Komplex-Kation polymer ist.
9. Beim Versetzen des monomethylierten Platinkomplexes $[Pt(CH_3MP)(MP)]^+$ mit Silberion entsteht das Addukt $Pd[(CH_3MP)(AgMP)]^{2+}$, welches eine Bildungskonstante von $2 \cdot 10^5$ besitzt. An dieses Kation kann ein zweites und wahrscheinlich auch ein drittes Silberion angelagert werden.