



Doctoral Thesis

Quadridentate Bis-(mercapto-äthyl)-diphosphine und deren Komplexe mit zweiwertigen metallischen Zentren nd-8

Author(s):

Gimpert, Hans Rudolf

Publication Date:

1976

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000150307> →

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. ETH 5828

**Quadridentate Bis-(mercapto-äthyl)-diphosphine und
deren Komplexe mit zweiwertigen metallischen
Zentren nd^8**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
des Titels eines Doktors der Naturwissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

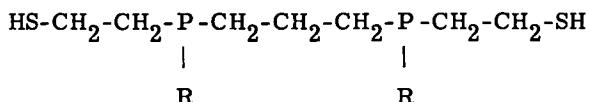
vorgelegt von
HANS RUDOLF GIMPERT
dipl. Chem. ETH
geboren am 9. August 1945
von Wallisellen und Erlenbach (Kt. Zürich)

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

Juris Druck + Verlag Zürich
1976

ZUSAMMENFASSUNG

Die Dissertation befasst sich mit den quadratisch-planaren Komplexen II-wertiger nd^8 -Kationen von quadridentaten Liganden folgender Struktur, wobei die Verknüpfung der endständigen Ligandatome S über zwei CH_2 mit P und diejenige der beiden P über drei Methylen, eine weitgehend spannungsfreie Koordination gewährleistet zu einem Komplex mit zwei Chelat-5-ringen und einem Chelat-6-ring.



Die Liganden mit den am Phosphor sitzenden Substituenten $R=H, CH_3$ und C_6H_{11} wurden ausgehend vom betreffenden Diphosphin $R-PH-CH_2CH_2CH_2-PH-R$ durch Kondensation mit Aethylensulfid erhalten. Ausgehend von den Metallkomplexen des Bis-(mercaptoäthyl)-diphosphins mit sekundärem P ($R=H$), gelang es die Komplexe mit weiteren Substituenten am Phosphor zu erhalten, nämlich $R=-CH_2OH$ (Anlagerung von Formaldehyd) sowie $R=-CH_2-CH_2-CN$, $-CH_2-CH_2-COOH$, $-CH_2-CH_2-SO_3H$ (Anlagerung von Vinylverbindungen $CH_2=CH-X$). Viele dieser Komplexe haben eine gute Wasserlöslichkeit, was für das Studium ihres Reaktionsverhaltens von grossem Vorteil ist.

Bei der Synthese der Liganden mit $R = CH_3$, sowie C_6H_{11} entstehen Gemische Stereoisomerer, die sich in der Chiralität am P voneinander unterscheiden und bei der Koordination zu zwei auch farblich auffallend verschiedenen Komplexen führen, nämlich einer stabileren Verbindung der Mesoform und einem weniger stabilen Komplex der racemischen Form. Der Stabilitätsunterschied wird vor allem durch die unterschiedliche Konformation des Chelat-6-ringes (chair, bzw. twist) verursacht. Der Ligand mit zwei sekundären Phosphin-P liefert hingegen ausschliesslich Komplexe der stabileren Mesoform, und auch die Produkte, die aus diesen durch Anlagerung von Formaldehyd oder Vinylreagenzien entstehen, enthalten den Chelat-6-ring in

Sesselkonformation.

A. Besondere Aufmerksamkeit wurde der Restnukleophilie des koordinierten Mercaptoschwefels dieser Komplexe (im Folgenden mit PC bezeichnet) gewidmet.

1. Die Affinität zum Proton ist gering, denn der koordinierte S lagert erst in stark saurer Lösung - um $\text{pH} \sim 0$ - ein Wasserstoffion an. In den protonierten Komplexen $\text{H}(\text{PC})$ und $\text{H}_2(\text{PC})$ hat das metallische Zentrum (insbesondere $\text{Ni}(\text{II})$) eine auffallende Tendenz zur Koordination eines schweren Halogenanions als fünften Ligand.

2. Der koordinierte Mercaptoschwefel unserer Komplexe hat aber eine grosse Affinität zu Metallkationen mit ausgesprochenem B-Charakter.

a. Die 1:1- und 1:2-Addukte mit Methylquecksilber $\text{CH}_3\text{Hg}(\text{PC})$, bzw. $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{PC}$ haben Stabilitätskonstanten um 10^{10} , bzw. 10^7 M^{-1} .

b. Sehr stabil sind auch die argentierten Komplexe. Beim Zufügen von Ag^+ entsteht vorerst ein 2:3-Addukt, das pentanukleare $\text{Ag}_2(\text{PC})_3$ mit einer Stabilitätskonstante von $\beta_{2,3} \cong 10^{35}$, welches bei der Erhöhung der Silberkonzentration zum 1:1- und schliesslich zum 2:1-Addukt $\text{Ag}_2(\text{PC})$ weiter argentiert wird.

c. Die Anlagerung von d^{10} -Kationen höherer Ladung wurde nicht quantitativ studiert. Hingegen sind kristalline Polynukleare mit $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{In}(\text{III})$, $\text{Sn}(\text{IV})$ gefasst worden. Auch die $nd^{10}(n+1)s^2$ -Kationen $\text{Tl}(\text{I})$, $\text{Pb}(\text{II})$ und $\text{Bi}(\text{III})$ koordinieren unsere Bis-(mercapto-äthyl)-diphosphin-Komplexe der nd^8 -Zentren als bidentate Liganden.

3. Die Nukleophilie des koordinierten Mercaptoschwefels äussert sich auch darin, dass er sich alkylieren lässt. Insbesondere wurde die Reaktion mit bifunktionellen Alkyldihalogeniden und -ditosylaten studiert, welche zu Komplexen makrozyklischer Liganden führt. Durch Reaktion der entsprechenden Nickel-II-Komplexe mit EDTA konnten erstmals die freien makrozyklischen Liganden hergestellt und kristallin gefasst werden.

B. Die Komplexe des Bis-(mercapto-äthyl)-diphosphins mit $\text{R} = \text{H}$

erlaubten es erstmals, die Reaktivität eines koordinierten sekundären Phosphins zu studieren.

1. Die Acidität des am P sitzenden Protons dieser Komplexe ist sehr gering. Mit konzentrierten Lösungen von Alkalihydroxid ist eine deutliche Zunahme der Löslichkeit zu beobachten, was zu einem pK-Wert zwischen 14 und 15 führt. Beim Ansäuern kann der Komplex aber nicht mehr unverändert zurück erhalten werden, was vermuten lässt, dass die Deprotonierung eine Umstrukturierung veranlasst.

2. Trotz seiner geringen Acidität wird das am P sitzende Proton durch Metallkationen mit ausgesprochenem B-Charakter verdrängt, z. B. durch Ag^+ und CH_3Hg^+ . Die Affinität des deprotonierten Komplexes für Methylquecksilber ist von der Grössenordnung von 10^{21} . Bis-methylmercurierte Komplexe (am P) und Tetrakis-methylmercurierte Komplexe (sowohl an P als an S) sind kristallin gefasst worden.

C. Methylquecksilberhydroxid reagiert mit den Komplexen $\text{MS}(\text{PCH}_2\text{OH})_2\text{S}$ unter Abspaltung von Formaldehyd vom koordinierten P und unter Ersatz des Substituenten HOCH_2 - am koordinierten P durch CH_3Hg^+ . Bemerkenswerterweise ist die Geschwindigkeit dieser Reaktion abhängig von der Labilität der Bindung P-M, - sie ist am geringsten beim Platinkomplex, am grössten beim Nickelkomplex -, was auf einen assoziativen Mechanismus hinweist.