



Doctoral Thesis

Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik von Gold(I) Komplexen mit Thionen und Phosphinen

Author(s):

Rubli, Bertrand Claude

Publication Date:

1998

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-002003039> →

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 Nr. 12785

**Untersuchungen zur Thermodynamik und Kinetik
von Gold(I) Komplexen mit Thionen und Phosphinen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER NATURWISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von

Bertrand Claude Rubli

Dipl. Chem. ETH

geboren am 17.12 1961

von Schaffhausen und Dachsen

Angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. W. Koppenol, Referent

Prof. Dr. L. M. Venanzi, Korreferent

1998

Zusammenfassung

Die Substitution von Thionliganden (mpt = N-Methylpyridin-2-thion, hmpt = N-Methyl-3-(1-methyl-1-hydroxy)ethylpyridin-2-thion und tmtu = Tetramethylthioharnstoff) durch Phosphine ($L = P^nBu_3$, P^iPr_2Ph und PPh_3) an linearen Gold(I)-Komplexen wurde in Acetonitril mittels NMR-Spektroskopie und UV-VIS-Spektroskopie thermodynamisch und kinetisch untersucht.

Als Anion wurde Trifluormethansulfonat ($CF_3SO_3^-$) eingesetzt, welches keine Tendenz zeigt an Gold(I) zu koordinieren. An den untersuchten Systemen waren daher nur kationische Komplexe beteiligt.

Ausgehend vom linearen Komplex $Au(mpt)_2^+$ wird im ersten Schritt ein Zwischenprodukt der Koordinationszahl drei gebildet ($Au(mpt)_2(L)^+$). In den darauf folgenden Schritten bilden sich die entsprechenden linearen bis-Phosphinkomplexe.

Für diese Komplexe konnten mittels UV-VIS Spektroskopie die Bruttostabilitätskonstanten bestimmt werden. Die untersuchten Komplexe gehören mit Werten zwischen $10^{29.5}$ und $10^{31.4}$ zu den stabilsten bekannten Gold(I) Komplexen.

Durch ^{31}P – NMR Spektroskopie konnten Aktivierungsparameter für den Phosphinaustausch zwischen den mono- und bis-Phosphinkomplexen bestimmt werden. Die Resultate zeigten, dass der Austausch nach einem assoziativen Mechanismus erfolgt. Die beobachteten Austauschraten zwischen den mono- und bis-Phosphinkomplexen waren etwa um den Faktor 10^5 langsamer als bei den bisher bekannten Systemen mit koordinierenden Anionen (Halogenide). Verantwortlich dafür ist die sehr niedrige Konzentra-

tion an freiem Phosphin aufgrund der sehr hohen Gleichgewichtskonstanten für die Komplexbildung.

Abstract

In this work the thermodynamics and kinetics for ligand exchange in acetonitrile solutions of gold(I) complexes with thiones (mpt = N-methylpyridine-2-thione, hmpt = N-methyl-3-(1-methyl-1-hydroxy)ethylpyridine-2-thione, tmtu = tetramethylthiourea) and phosphines ($L = P^nBu_3$, P^iPr_2Ph , PPh_3) have been studied by NMR and UV-VIS spectroscopy.

As anion we used trifluoromethanesulfonate ($CF_3SO_3^-$) which does not coordinate to gold(I). For this reason, all complexes are cationic.

Starting from the linear complex $Au(mpt)_2^+$ the three coordinated complex $Au(mpt)_2(L)^+$ is formed. Subsequently a linear bis-phosphinecomplex is formed.

The stability constants of these complexes have been determined by UV-VIS spectroscopy. The value for $Au(P^nBu_3)_2^+$ is $10^{31.4} M^{-2}$ which is only second to that of $Au(CN)_2^-$. The other values are

The resulting values between $10^{29.5}$ and $10^{31.4}$ are among the highest known for gold(I) complexes. The UV-VIS results were confirmed by ^{31}P – NMR-spectroscopy.

Activation parameters were determined by ^{31}P – NMR spectroscopy for the phosphine exchange between mono- and bis-phosphinecomplexes. The results support an associative mechanism for phosphine exchange. At equilibrium the rates of phosphine exchange obtained from ^{31}P -NMR line broadening are about 10^5 times slower than found in similar systems with coordinating anions (halides). This is explained by the very low concentration of free phosphine. The large equilibrium constants for the complex

formation necessitated these experimental conditions.