

Wolfgang Beck, Wolf P. Fehlhammer, Karl Heinz Stetter und Shawki Tadros

## Elektronenspektren von Pentafluorphenylmercapto-Metallkomplexen<sup>1)</sup>

Aus dem Anorganisch-Chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule München  
(Eingegangen am 19. Juni 1967)

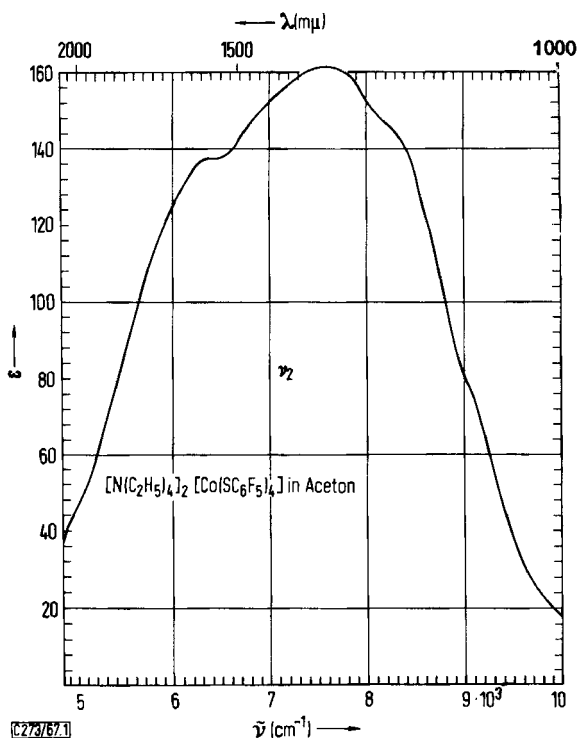
Die Absorptionsspektren und Reflexionsspektren der Pentafluorphenylmercapto-Komplexe  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Me}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  (mit  $\text{Me} = \text{Co}^{\text{II}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Pt}^{\text{II}}, \text{Zn}^{\text{II}}, \text{Cd}^{\text{II}}, \text{Hg}^{\text{II}}$ ),  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4][\text{Me}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2]$  (mit  $\text{Me} = \text{Cu}^{\text{I}}, \text{Ag}^{\text{I}}, \text{Au}^{\text{I}}$ ) sowie  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_2\text{Pd}(\text{SC}_6\text{F}_5)_2$  werden im Bereich von 6000 bis 45000/cm aufgenommen und im Sinne der Ligandenfeldtheorie diskutiert. Der  $\text{SC}_6\text{F}_5$ -Ligand wird in der spektrochemischen Reihe etwa zwischen  $\text{NCO}^-$  und  $\text{NCS}^-$ , in der nephelauxetischen Reihe  $\text{J}^- \sim \text{SC}_6\text{F}_5^-$  eingeordnet. Für die optische Elektronegativität wird  $\chi_{\text{opt}}(\text{SC}_6\text{F}_5) = 2.5-2.6$  gefunden.

Zur näheren Charakterisierung der Ligandeneigenschaften des  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ -Ions werden in der folgenden Arbeit die Elektronenspektren einiger Pentafluorphenylmercapto-Komplexe<sup>1)</sup> untersucht. Der nach magnetischen Messungen<sup>1)</sup> tetraedrisch gebaute Kobalt(II)-Komplex  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$  erscheint hierfür besonders geeignet, da die Ligandenfeldspektren einer Reihe von analogen Komplexen  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{J}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{NCS}, \text{NCO}, \text{N}_3, \text{N}(\text{CN})_2$ ) bereits eingehend untersucht wurden<sup>2)</sup>. Wie bei diesen Kobalt(II)-Komplexen werden auch für  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$  zwei Ligandenfeldabsorptionen um 7300/cm ( $\nu_2$ ) und 15000/cm ( $\nu_3$ ) (vgl. Tab. 2, Abbild. 1) gefunden, die den spinerlaubten Übergängen  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$  und  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$  zuzuordnen sind. Der dritte spinerlaubte Übergang ( $\nu_1$ ), dessen Wellenzahl direkt den Wert der Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  liefert, ist im nahen infraroten Spektralbereich zu erwarten und wird im allgemeinen nicht beobachtet<sup>2)</sup>. Im Reflexionsspektrum von  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  treten zwar zwei Banden in dem für den  ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ -Übergang ( $\nu_1$ ) berechneten Bereich bei 4120 und 4350/cm auf; diese Absorptionen stellen jedoch, wie ein Vergleich mit dem Spektrum von festem  $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]\text{Br}$  zeigt, IR-Schwingungen des Kations dar.

Infolge von Spin-Bahn-Kopplung spalten die T-Zustände auf; daher sind die beobachteten Banden  $\nu_2$  und  $\nu_3$  sehr breit und zeigen ausgeprägte Feinstruktur (vgl. Abbild. 1). Nach Cotton und Mitarbb.<sup>2)</sup> werden für die Wellenzahlen von  $\nu_2$  und  $\nu_3$  die „Schwerpunkte“ der beiden breiten Absorptionen herangezogen.

<sup>1)</sup> XXI. Mitteil. über Pseudohalogeno-Metallverbindungen; XX. Mitteil.: W. Beck, K. H. Stetter, S. Tadros und K. E. Schwarzthans, Chem. Ber. 100, 3944 (1967), vorstehend.

<sup>2)</sup> F. A. Cotton, M. Goodgame und D. M. L. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. 83, 1777 (1961); 83, 4690 (1961); H. Köhler und B. Seifert., Z. anorg. allg. Chem. 344, 63 (1966).



Abbild. 1. Absorptionsspektrum von  $[N(C_2H_5)_4]_2[Co(SC_6F_5)_4]$  in Aceton

Die in Tab. 1 angegebenen Ligandenfeldparameter wurden nach *Tanabe* und *Sugano*<sup>3,2)</sup> aus den Wellenzahlen der  $\nu_2$ - und  $\nu_3$ -Banden ermittelt.

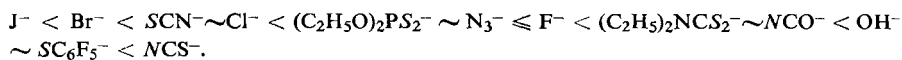
Tab. 1. Ligandenfeldparameter von  $[Co(SC_6F_5)_4]^{2-}$

$\nu_2$	7300/cm	$B'$	635/cm
$\nu_3$	15000/cm	$\beta(=B'/B^0)^a)$	0.66
$\Delta$	4250/cm	$\mu$	4.45 B. M.
		$\lambda'$ b)	-153/cm

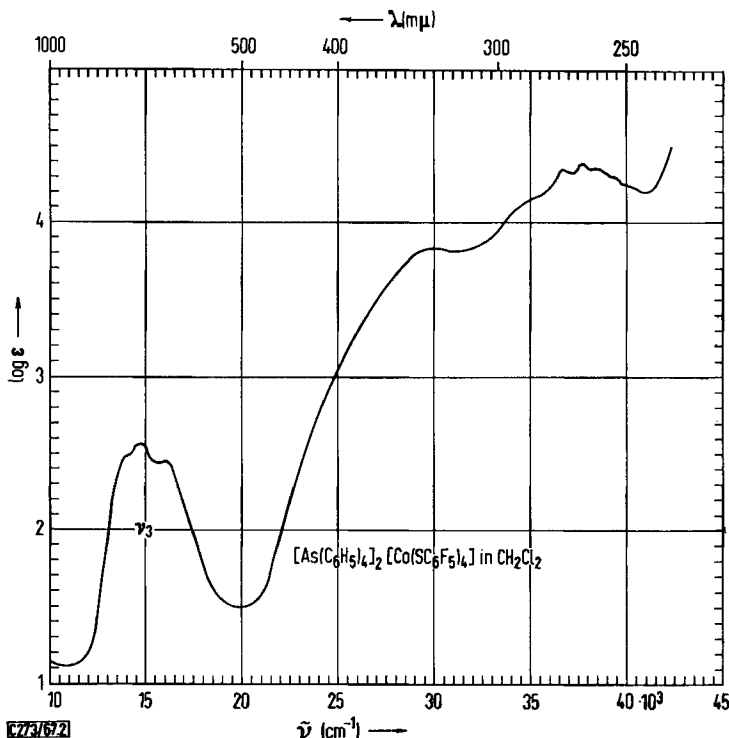
a)  $B^0 = 967/cm$ . b)  $\lambda = -178/cm$ .

Die d-d-Banden von  $[Co(SC_6F_5)_4]^{2-}$  zeigen nur geringe Lösungsmittelabhängigkeit (Tab. 2). In wässriger Lösung liegt bereits bei einem Molverhältnis  $Co^{2+} : SC_6F_5^- = 1 : 5$  der tetrakoordinierte Komplex vor.

Mit den Ligandenfeldparametern (Tab. 1) ist es nunmehr möglich — speziell durch Vergleich mit anderen tetraedrischen Kobalt(II)-Verbindungen<sup>2)</sup> —, das  $SC_6F_5^-$ -Ion in die spektrochemische Reihe der Liganden einzuordnen:



<sup>3)</sup> Y. Tanabe und S. Sugano, J. physic. Soc. Japan 9, 753 (1954).



Abbild. 2. Absorptionsspektrum von  $[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

Bemerkenswert ist, daß durch den hier untersuchten  $\text{SC}_6\text{F}_5$ -Liganden eine größere Ligandenfeldaufspaltung  $\Delta$  bewirkt wird als durch andere über Schwefel an das Metall gebundene Gruppen. Dies könnte damit erklärt werden, daß die e-Bahnfunktionen des Metalls ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ), bei reiner  $\sigma$ -Bindung nichtbindend, durch Wechselwirkung mit leeren  $\pi$ -Orbitalen des Liganden bindenden Charakter erhalten ( $\text{Co}^{\pi}\text{-SC}_6\text{F}_5$ -Rückbindung); hierdurch wird nun  $\Delta$  größer<sup>4)</sup>. Zwar können auch die  $t_2$ -Bahnfunktionen des Metalls ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) aus Symmetriegründen mit  $\pi$ -Orbitalen des Liganden kombinieren; doch dürfte die Wechselwirkung mit den Metall-e-Bahnfunktionen überwiegen, da die  $t_2$ -Bahnfunktionen auch  $\sigma$ -Bindungen ausbilden können.

Der Wert des nephelauxetischen Quotienten  $\beta$  (Tab. 1) läßt auf eine stark kovalente Kobalt- $\text{SC}_6\text{F}_5$ -Bindung schließen, wie schon aus dem „weichen“ Charakter<sup>1)</sup> der  $\text{SC}_6\text{F}_5$ -Base zu erwarten ist. Der  $\text{SC}_6\text{F}_5$ -Ligand besitzt etwa den gleichen nephelauxetischen Effekt wie Jodid oder Azid. Auch der Wert des Spin-Bahn-Kopplungsparameters  $\lambda' = -153/\text{cm}^5$ , der ebenfalls ein Maß für die Elektronendelokalisierung

<sup>4)</sup> Vgl. die entsprechende Behandlung oktaedrischer Komplexe (F. A. Cotton und G. Wilkinson, „Anorganische Chemie“, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1967). Obige Diskussion erscheint u. a. dadurch gerechtfertigt, daß die aus oktaedrischen und tetraedrischen Komplexen erhaltenen spektrochemischen Reihen etwa gleich sind (vgl. I. c.<sup>2)</sup>).

<sup>5)</sup>  $\lambda'$  ergibt sich aus der Gleichung  $\mu(\text{beobachtet}) = 3.89 - 15.56 \lambda'/\Delta$  B.M. (vgl. I. c.<sup>2)</sup>).

Tab. 2. Elektronenspektren von  $[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$  a)

Verbindung	Lösungsmittel		[ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\epsilon_{\text{max}}$	
$[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ grüne Lösung	Aceton <sup>b)</sup>	$\nu_2$ {	6310 sch	136	
			7550	162	
			8300 sch	143	
	fest, in Reflexion <sup>c)</sup>	$\nu_3$ {	13300 sch	373	
			14600	878	
			15600 sch	603	
$[\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2[\text{Co}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]$ grüne Lösung	Methylenchlorid <sup>d)</sup>	$\nu_3$ {	14200 sch	302	
			14800	364	
			16000	274	
	blaue Lösung	Äthanol <sup>d)</sup>	$\nu_3$ {	14500 sch	780
				15300	890
				16700 sch	645
$\text{CoSO}_4 + \text{Na}[\text{SC}_6\text{F}_5]$ (Molverhältnis 1 : 5) grüne Lösung	Wasser	$\nu_2$ {	30000	6900	
			35200	14500	
			CT <sup>e)</sup>		
	fest, in Reflexion <sup>c)</sup>	$\nu_2$ {	6300 sch		
			7400		
			$\nu_3$ {		
			13950		
			14720		
			15400 sch		
		$\nu_2$ {	6310		
			7700		
			$\nu_3$ {		
			13800 sch		
			14700		
			15700 sch		

a) Die Absorptionsspektren der  $10^{-2}$ - bis  $10^{-4}$ -molaren Lösungen wurden mit einem Spektralphotometer PMQ II der Fa. Zeiss sowie mit einem Beckman-Gerät DK 2 aufgenommen. Die Messung der Reflexionsspektren erfolgte an den unverdünnten festen Substanzen mit Teflonscheiben als Weißstandard.

b) Beckman-Gerät DK 2.

c) Beckman-Gerät DK 2 mit Remissionszusatz.

d) Zeiss-Spektrophotometer PMQ II.

e) CT = Elektronenübergangsbände.

darstellt, liegt in der erwarteten Größenordnung<sup>2)</sup>. — Bei den tetragonal-planaren Komplexen von Platin(II) und Palladium(II),  $[\text{Me}(\text{SC}_6\text{F}_5)_4]^{2-}$ , sind insgesamt sechs Ligandenfeldbanden zu erwarten<sup>6)</sup>, die den Übergängen  $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1,^3\text{A}_{2g}$ ,  $^1,^3\text{E}_g$ ,  $^1,^3\text{B}_{1g}$  entsprechen. Das Auffinden dieser Banden wird hier dadurch erschwert, daß sie zum Teil auf dem Anstieg der intensiven Elektronenübergangsbanden liegen, oder direkt von diesen überdeckt werden. Dies wird einerseits durch die relativ hohe energetische Lage der Ligandenfeldbanden (hoher  $\Delta$ -Wert des Liganden  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ , vgl. spektrometrische Reihe) und andererseits durch die langwellige Lage der Elektronenübergangsbanden (kleine Elektronegativität des Liganden  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ , vgl. unten) bedingt. In jedem Fall zeigt die höhere Wellenzahl der ersten Ligandenfeldbande eine größere Ligandenfeldstärke des  $\text{SC}_6\text{F}_5^-$ -Ions im Vergleich zum Chlorid<sup>6)</sup> und Azid<sup>7a, 7b)</sup>.

6) H. Basch und H. B. Gray, Inorg. Chem. **6**, 365 (1967); F. A. Cotton und C. B. Harris, Inorg. Chem. **6**, 369 (1967), und dort zit. Literatur.

7) 7a) H. Schmidtke und D. Garthoff, J. Amer. chem. Soc. **89**, 1317 (1967); 7b) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. **100**, 2335 (1967).

Tab. 3. Absorptions- und Reflexionsspektren von Pentafluorphenylmercapto-Metallkomplexen im sichtbaren und UV-Bereich

Verbindung	fest, in Reflexion [cm <sup>-1</sup> ]	in Absorption Lösungsmittel	[cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon$	
Na[SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ]		H <sub>2</sub> O	34000 sch 39700	1600 19000	
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	18700 23500 31200 35000	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	44500 sch 18800 sch 29100 34000 sch 43000	7000 1050 24700 17300	d-d <sup>a)</sup> d-d CT CT
K <sub>2</sub> [Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	22200 28500 35700	H <sub>2</sub> O	23400 27000 sch 35800 44500	960 1540 34500 34500	d-d d-d CT CT
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Pt(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	21500 27300	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	22600 25700 sch 30000 sch 35900	1100 2500 11000 40000	d-d d-d d-d CT
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N][Cu(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	27400				CT
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N][Ag(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	29000				CT
	34000				CT
K[Au(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]	34300				CT
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N][Au(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ]		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	36400 43000	16000 28600	CT CT
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	29900 32000	Aceton	29700 sch 32000	7650 11400	CT CT
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Cd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]	31300				CT
[(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> N] <sub>2</sub> [Hg(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]		CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	31700 sch 37900 sch	13500 29600	CT CT

a) d-d = Ligandenfeldbande.

Die phosphinhaltige, orangefarbene Verbindung [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> zeigt fast das gleiche Absorptions-Spektrum wie der homogene Komplex [Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>; die Ligandenfeldbande bei 19500/cm ist jedoch aufgrund der größeren Ligandenfeldstärke des Triphenylphosphins etwas nach höheren Wellenzahlen verschoben. Die Symmetrierniedrigung wirkt sich somit — wie häufig beobachtet<sup>8)</sup> — nicht merklich auf die Anzahl der auftretenden Banden aus. Das Spektrum der tiefroten zweier-nigen Verbindung, die SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Brücken enthält, unterscheidet sich von dem des monomeren Komplexes durch das Fehlen der Bande bei 23000/cm (Tab. 4).

Aus der Wellenzahl der ersten CT-Bande, die auf einem Elektronenübergang vom Liganden zum Metall beruht, läßt sich nach Jörgensen<sup>9)</sup> die optische Elektronegativität  $\chi_{\text{opt}}$  des Liganden ermitteln (Tab. 5). Für  $\chi_{\text{opt}}(\text{SC}_6\text{F}_5)$  wird ein Wert von 2.5—2.6 gefunden<sup>10)</sup>. Bei der Kobalt(II)-Verbindung [Co(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> muß die Wellenzahl der beobachteten CT-Bande um die Spinpaarungsenergie  $P \sim 6000/\text{cm}$  sowie um  $\Delta \sim 4000/\text{cm}$  korrigiert werden<sup>9)</sup>.

8) J. Chatt, G. A. Gamlen und L. E. Orgel, J. chem. Soc. [London] 1958, 486; H. L. Schläfer und G. Gliemann, „Einführung in die Ligandenfeldtheorie“, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt/Main 1967.

9) C. K. Jörgensen, „Orbitals in Atoms and Molecules“, Academic Press, London 1962.

10)  $\chi_{\text{opt}}$  der Metallionen Zn<sup>2+</sup> und Cd<sup>2+</sup> wurde aus den Spektren von [Zn(N<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> und [Cd<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> bestimmt (vgl. l. c.<sup>7b)</sup>).

Tab. 4. Triphenylphosphinhaltige Palladium(II)-Komplexe

Verbindung	Lösungsmittel	[cm <sup>-1</sup> ]	ε <sub>max</sub>	
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> Pd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> <sup>a)</sup>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19500	1470	d-d
		23000	6100	d-d
		29700	33400	CT
		35000—38500	35000	Phenyl
[(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> Pd <sub>2</sub> (SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19850	2700	d-d
		29400	45000	CT
		34500	25000	CT
		35700—38000	27000	Phenyl

<sup>a)</sup> Nach längerem Stehenlassen einer verdünnten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von [(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P]<sub>2</sub>Pd(SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub> am Tageslicht wird die zunächst orangefarbene Lösung zitronengelb; das Spektrum zeigt Absorptionen bei 27200 und 33500/cm (trans-cis Umlagerung?).

Tab. 5. Optische Elektronegativität des SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub>-Liganden

Verbindung	Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ] der ersten CT-Bande	χ <sub>opt</sub>
[Zn(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	29700	2.5
[Cd(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	31300	2.5—2.6
[Hg(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	31700	2.55
[Co(SC <sub>6</sub> F <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	30000	2.57

Die ermittelte recht geringe optische Elektronegativität des Liganden steht in guter Übereinstimmung mit den ausgeprägten reduzierenden Eigenschaften des SC<sub>6</sub>F<sub>5</sub><sup>-</sup>-Ions<sup>1)</sup>.

Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danken wir herzlich für die Unterstützung durch Institutsmittel. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Förderung unserer Arbeiten.

[273/67]