

Herwig Hertel und Wilhelm Kuchen

Metallkomplexe der Phosphinsäuren, VI¹⁾

Über die Elektronenspektren von Thio- und Selenophosphinato-Komplexen des Chroms(III)

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 12. Januar 1971)

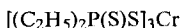
■
Darstellung und Eigenschaften von Tris(diäthylselenothiophosphinato)-chrom(III) (**2**) und Tris(diäthyldiselenophosphinato)-chrom(III) (**3**) werden angegeben. Aus den Elektronenspektren dieser Verbindungen und des Tris(diäthylthiophosphinato)-chroms(III) (**1**) werden die Ligandenfeldparameter Δ und β abgeleitet und die Einordnung der Liganden in die spektrochemische und nephelauxetische Reihe vorgenommen.

Metal Complexes of Phosphinic Acids, VI¹⁾

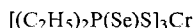
On the Electronic Spectra of Thio- and Selenophosphinates of Chromium(III)

Preparation and properties of tris(diethylselenothiophosphinato)chromium(III) (**2**) and tris(diethyldiselenophosphinato)chromium(III) (**3**) are described. The ligand field parameters Δ and β of these compounds and of tris(diethylthiophosphinato)chromium(III) (**1**) are deduced from their electronic spectra. According to these results the position of the ligands in the spectrochemical and nephelauxetic series is determined.

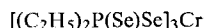
■
Bereits vor einiger Zeit beschrieben wir den Chelatkomplex **1**²⁾. Kürzlich konnten wir auch die analogen Verbindungen Tris(diäthylselenothiophosphinato)-chrom(III) (**2**) und Tris(diäthyldiselenophosphinato)-chrom(III) (**3**) herstellen, für die ebenfalls eine oktaedrische Anordnung der Donatoratome anzunehmen ist. Da die Absorptionsspektren von d³-Komplexen dieser Mikrosymmetrie im allgemeinen relativ leicht interpretierbar sind, lag es nahe, aus den Elektronenspektren von **1**–**3** den Einfluß der Chalkogenatome auf die Ligandenfeldparameter $\Delta = 10 Dq$ sowie β innerhalb der Ligandenreihe (C₂H₅)₂P(X)Y⁻ (X, Y = S, Se) zu ermitteln und an ihr die Regel von der „mittleren Umgebung“ zu überprüfen.



1²⁾



2



3

Bei gegebenen Metall-Ionen sind die Δ - und β -Werte ein Maß für die Aufspaltung der Energieterme des Zentral-Ions im Komplex unter dem Einfluß eines Liganden

¹⁾ V. Mittel.: *W. Kuchen* und *H. Mayatepek*, Chem. Ber. **101**, 3454 (1968).

²⁾ *W. Kuchen, J. Metten* und *A. Judat*, Chem. Ber. **97**, 2306 (1964).

bzw. für dessen Befähigung zur Veränderung der Elektronendichte am Metall. Die Kenntnis dieser Parameter gestattet demnach die Einordnung der Liganden in die spektrochemische und nephelauxetische Reihe nach steigenden Δ - und β -Werten.

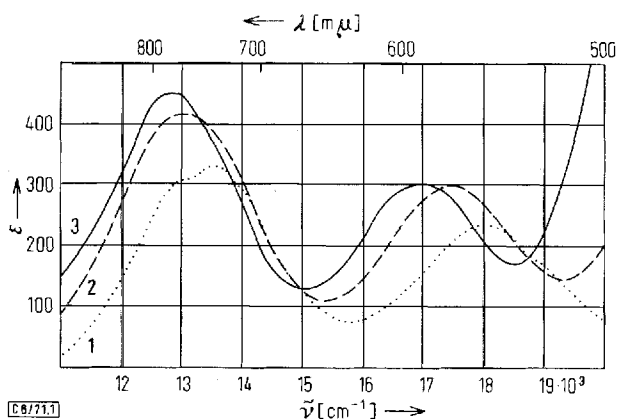
Bei Spektren oktaedrischer Chrom(III)-Komplexe sind 3 spinierlaubte Übergänge zu erwarten, für die folgende Zuordnung getroffen und Energien angegeben werden³⁾:

$$\nu_1: 4A_{2g} \longrightarrow 4T_{2g} \quad 10 Dq$$

$$\nu_2: 4A_{2g} \longrightarrow 4T_{1g} (F) \quad 7.5 B + 15 Dq - 1/2 (225 B^2 - 100 Dq^2 - 180 Dq B)^{1/2}$$

$$\nu_3: 4A_{2g} \longrightarrow 4T_{1g} (P) \quad 7.5 B + 15 Dq + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 - 180 Dq B)^{1/2}$$

Die Wellenzahl des langwelligsten spinierlaubten Übergangs ν_1 ergibt somit direkt den Parameter $A = 10 Dq$, bei dessen Kenntnis sich aus den Energien der beiden anderen Übergänge die Werte für den Elektronenwechselwirkungsparameter B und damit für $\beta = B/B_0$ ($B_0 =$ Racah-Parameter für das freie Ion) ableiten lassen.



Absorptionsspektren von $[(C_2H_5)_2P(S)S]_3Cr$ (1, $\cdots\cdots$), $[(C_2H_5)_2P(Se)S]_3Cr$ (2, $-\cdot-\cdot-$) und $[(C_2H_5)_2P(Se)Se]_3Cr$ (3, $—$) in CCl_4

Die Absorptionsspektren der Komplexe 1–3 (Abbild.) zeigen im Bereich 10000 bis 20000/cm jeweils zwei Banden, und zwar bei ca. 13000 bzw. 17500/cm, die nach Lage und Intensität den ν_1 bzw. ν_2 entsprechenden Übergängen zuzuordnen sind. Außerdem beobachtet man im Falle der Dithioverbindung 1 bei 13000, 13800 und 18900/cm schwach ausgeprägte Schultern, die wir mit den Übergängen



in Zusammenhang bringen. Solche Interkombinationsbanden, resultierend aus Übergängen zwischen Termen unterschiedlicher Multiplizität, besitzen nur sehr geringe Intensität. In den Spektren der selenhaltigen Komplexe 2 und 3 sind sie allenfalls andeutungsweise zu erkennen. Der dritte spinierlaubte d-d-Übergang ν_3 der einem Zweielektronensprung entspricht, sollte nach Lage von ν_1 und ν_2 bei 1–3

³⁾ Vgl. hierzu A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Comp., New York 1968.

zu je einer intensitätsschwachen Bande bei 29000, 28000 bzw. 27400/cm Anlaß geben. Dieser Bereich ist jedoch in den vorliegenden Fällen durch eine starke charge transfer-Bande überdeckt, so daß ν_3 hier nicht identifizierbar ist.

Die Absorptionsbanden und die zugehörigen Extinktionskoeffizienten sind mit den Zuordnungen in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1. Absorptionsbanden der Chrom(III)-Komplexe 1–3, aufgenommen in CCl_4 (Schultern in Klammern) ϵ [$\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$]

$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_3\text{Cr}$ (1)	ϵ	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_3\text{Cr}$ (2)	ϵ	$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{Se}]_3\text{Cr}$ (3)	ϵ	Zuordnung
[cm^{-1}]		[cm^{-1}]		[cm^{-1}]		
(13 000)	310	—	—	—	—	$4\text{A}_{2g} \rightarrow 2\text{E}_g$
13 450	330	13 050	420	12 800	450	$4\text{A}_{2g} \rightarrow 4\text{T}_{2g}$
(13 800)	300	—	—	(13 300)	400	$4\text{A}_{2g} \rightarrow 2\text{T}_{1g}$
18 100	230	17 500	300	17 000	305	$4\text{A}_{2g} \rightarrow 4\text{T}_{1g}$ (F)
(18 900)	180	—	—	—	—	$4\text{A}_{2g} \rightarrow 2\text{T}_{2g}$
27 400	5 100	(25 000)	3 600	23 000	4 700	CT
(32 200)	18 400	(30 000)	11 000	(28 600)	13 700	
33 900	21 000	35 800	20 000	30 800	14 800	

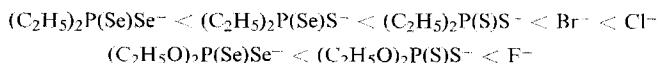
Während man bei oktaedrischen Komplexen im allgemeinen nur niedrige ϵ -Werte beobachtet, sind die Extinktionskoeffizienten der d-d-Übergänge ν_1 und ν_2 in den vorliegenden Fällen auffällig hoch. Ähnliche hohe ϵ -Werte sind bereits zuvor bei anderen Komplexen gefunden worden, in denen S oder Se als Donatoratome fungieren^{3,4)}. Sie lassen sich auf eine beträchtliche Zunahme der Kovalenz der Metall–Chalkogenbindung und auf die geringere Symmetrie der Chelatkomplexe (D_3 in den Dithio- und Diseleno-Verbindungen und nicht O_h , wie lediglich vereinfachend angenommen) zurückführen.

Die aus den spektroskopischen Daten der Komplexe 1–3 ermittelten Ligandenfeldparameter sind, zusammen mit den magnetischen Momenten, in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Δ -, B-, β - und μ_{eff} -Werte für die Chrom(III)-Komplexe 1–3 (β berechnet mit $B_0 = 918/\text{cm}$)

	Δ [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	μ_{eff}	[B. M.]
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{S}]_3\text{Cr}$ (1)	13 450	447	0.49	3.91 (293° K)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_3\text{Cr}$ (2)	13 050	426	0.46	3.94 (293° K)
$[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{Se}]_3\text{Cr}$ (3)	12 800	399	0.43	3.92 (293° K)

Ein Vergleich mit den bei anderen oktaedrischen Chrom(III)-Komplexen gefundenen Δ -Werten führt zu folgender Einordnung der Liganden in die spektrochemische Reihe:



⁴⁾ C. K. Jørgensen, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 1571 (1962); Molecular Physics **5**, 485 (1962).

Sie entspricht den niedrigsten Δ -Werten, die unseres Wissens bisher bei oktaedrischen Chrom(III)-Komplexen gefunden wurden. Diese sehr geringe Ligandenfeldstärke der Thio- und Selenophosphinato-Liganden kann mit einem erheblichen $p_{\pi}-d_{\pi}$ -Bindungsanteil (Ligand \rightarrow Metall) in Zusammenhang gebracht werden, der nicht nur bei Substitution von S durch Se sondern auch bei Ersatz von OR durch R größer werden sollte. Die gefundene Reihenfolge der von uns untersuchten Phosphinato-Liganden läßt sich somit, auch im Vergleich mit den analogen Phosphatverbindungen⁴⁾, zwanglos erklären.

Darüber hinaus wird mit steigendem π -Bindungsanteil die effektive Kernladungszahl des Zentral-Ions erniedrigt — ein Vorgang, der zu einem großen nephelauxetischen Effekt beiträgt. Daher resultieren für **1–3** sehr niedrige β -Werte, denen zufolge sie, gemeinsam mit den analogen Phosphato-Liganden, am Ende der nephelauxetischen Reihe einzuordnen sind^{3, 4)}.

Weiterhin sei erwähnt, daß der Ligand $(C_2H_5)_2P(Se)S^-$ in seiner Ligandenfeldstärke erwartungsgemäß zwischen dem entsprechenden Dithio- und Diseleno-Liganden liegt. Sein Δ -Wert zeigt gute Übereinstimmung mit dem nach der Regel von der „mittleren Umgebung“ berechneten Wert 13100/cm.

Die für **1–3** ermittelten μ_{eff} -Werte stimmen praktisch mit dem für **3** ungepaarte Elektronen berechneten reinen Spin-Wert (3.87 B. M.), wie er bei Chrom(III)-Komplexen zumeist gefunden wird, überein.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Gewährung einer Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Die Molekulargewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. H. Knauer, Berlin, unter Verwendung von Azobenzol sowie Stearinsäure-methylester und n-Octadecan als Eichsubstanzen ermittelt.

Bei der Ermittlung der magnetischen Suszeptibilitäten wurde nach der *Gouy*-Methode unter Verwendung einer elektronischen Mikrowaage 4107 der Fa. Sartorius, Göttingen, und einem Elektromagneten B-E 10 der Fa. Bruker-Physik AG., Karlsruhe, verfahren. Als Eichsubstanzen wurden $Hg[Co(CNS)_4]$ und $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ verwendet; dem nach *Pascal* berechneten Diamagnetismus der Substanzen liegen die in l. c.⁵⁾ aufgeführten diamagnetischen Atomsuszeptibilitäten und Bindungsincrementen zugrunde.

Die Absorptionsspektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff („Uvasol“ der Fa. Merck) mit einem Spektralphotometer DK-2A der Fa. Beckman aufgenommen.

Zur Berechnung der Ligandenfeldparameter wurden die graphisch ermittelten Bandenschwerpunkte herangezogen.

Tris(däthylselenothiophosphinato)-chrom(III) (**2**): 2.7 g (10 mMol) $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ und 7.8 g (30 mMol) $(C_2H_5)_2P(Se)SNa \cdot 2H_2O$ ⁶⁾ werden in 30 ccm Äthanol/Wasser (1 : 2) gelöst und unter kräftigem Rühren ca. 30 Min. zum Sieden erhitzt. Dabei scheidet sich der Komplex als olivgrüner Niederschlag ab; er wird abgesaugt, über P_2O_5 i. Vak. getrocknet

⁵⁾ Modern Coordination Chemistry, Herausgeber: J. Lewis und R. G. Wilkins, Interscience Publishers, New York 1960.

⁶⁾ W. Kuchen und B. Knop, Chem. Ber. **99**, 1663 (1966).

und aus Propanol-(2) umkristallisiert. Ausb. 4.5 g (70%), Schmp. 130°; olivgrüne Kristalle, gut löslich in Alkoholen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Benzol und Aceton, schwerlöslich in Ligroin.

$\text{CrC}_{12}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{Se}_3\text{S}_3$ (652.4) Ber. Cr 7.97 P 14.25 S 14.74 Se 36.30
Gef. Cr 7.77 P 14.24 S 14.69 Se 36.32
Mol.-Gew. 653 (osmometr. in Chloroform)

Tris(diäthylselenophosphinato)-chrom(III) (3): Darstellung analog aus 2.7 g (10 mMol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und 9.2 g (30 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{SeNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{(6)}$. Ausb. 5.2 g (65%), Schmp. 147° (Zers.); dunkelgrüne Kristalle, gut löslich in Alkoholen, chlorierten Kohlenwasserstoffen, Benzol und Aceton, schwerer löslich in Ligroin.

$\text{CrC}_{12}\text{H}_{30}\text{P}_3\text{Se}_6$ (793.1) Ber. Cr 6.56 C 18.17 H 3.81 P 11.72 Se 59.74
Gef. Cr 6.55 C 18.17 H 3.48 P 11.63 Se 59.54
Mol.-Gew. 792 (osmometr. in Benzol)

[6/71]