

Herwig Hertel und Wilhelm Kuchen

Metallkomplexe der Phosphinsäuren, VII¹⁾

Vanadinkomplexe von Thio- und Selenophosphinsäuren

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Düsseldorf

(Eingegangen am 22. Februar 1971)

Die Umsetzung der Phosphinsäure-Anionen $L \equiv R_2P(X)Y^-$ ($R \equiv C_2H_5, C_3H_7$; $X, Y \equiv S, Se$) mit VCl_3 und $VOSO_4$ führt zu Komplexen des Typs VL_3 und VOL_2 , deren Eigenschaften und Elektronenspektren diskutiert werden. Die Komplexe VOL_2 neigen zur Adduktbildung mit Donatorsolventien. Kristallines $VOL_2 \cdot py$ ($L \equiv (C_2H_5)_2P(S)S^-$; $py \equiv$ Pyridin) konnte isoliert werden.

Metal Complexes of Phosphinic Acids, VII¹⁾

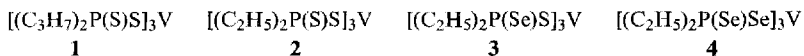
Thio- and Selenophosphinates of Vanadium

The reaction of the phosphinic acid anions $L \equiv R_2P(X)Y^-$ ($R \equiv C_2H_5, C_3H_7$; $X, Y \equiv S, Se$) with VCl_3 and $VOSO_4$ yields complexes of the type VL_3 and VOL_2 , the properties and electronic spectra of which are discussed. The complexes VOL_2 tend to form adducts with donor solvents. The crystalline adduct $VOL_2 \cdot py$ ($L \equiv (C_2H_5)_2P(S)S^-$; $py =$ pyridine) could be isolated.

In der letzten Mitteilung¹⁾ berichteten wir über elektronenspektroskopische Untersuchungen an Chrom(III)-Komplexen von Thio- und Selenophosphinsäuren des Typs $[(C_2H_5)_2P(X)Y]_3Cr$ ($X, Y \equiv S, Se$). Es zeigte sich nun, daß bei der Umsetzung dieser Liganden mit Vanadinverbindungen z. T. Redoxreaktionen stattfanden, die wir daraufhin näher untersuchten. Hierbei stellten wir erstmals eine Reihe von Phosphinatokomplexen des Vanadin(III)- und des Oxovanadin(IV)-Ions her^{*)}.

Tris(phosphinato)-vanadin(III)-Komplexe VL_3

Gibt man zu einer Lösung von VCl_3 in Wasser unter Stickstoff wäßrige Lösungen der Natriumsalze $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 3H_2O$ ²⁾, $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ ²⁾, $(C_2H_5)_2P(Se)SNa \cdot 2H_2O$ ³⁾ oder $(C_2H_5)_2P(Se)SeNa \cdot 2H_2O$ ³⁾, so erhält man Fällungen, die nach Umkristallisation aus Alkoholen braune Kristalle der Zusammensetzung VL_3 (1–4) ergeben.



*) Nach Fertigstellung des Manuskripts dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von einer soeben erschienenen Arbeit von A. Müller, V. V. K. Rao und E. Diemann, Chem. Ber. 104, 461 (1971), in der u. a. Diphenyldithiophosphinato-Komplexe von VIII und VI beschrieben werden.

1) VI. Mittel.: H. Hertel und W. Kuchen, Chem. Ber. 104, 1735 (1971), vorstehend.

2) W. Kuchen, K. Strolenberg und J. Metten, Chem. Ber. 96, 1733 (1963).

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

Unter trockenem Stickstoff sind **1–4** ohne merkliche Zersetzung haltbar. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln lösen sie sich gut mit olivgrüner Farbe. Die Lösungen sind jedoch sauerstoffempfindlich und verfärben sich bei Luftzutritt bereits nach kurzer Zeit.

Die magnetischen Momente wurden für **1** und **2** zu $\mu_{\text{eff}} = 2.84$ B. M. (294°K) bzw. 2.82 B. M. (294°K) ermittelt und entsprechen damit dem für 2 ungepaarte Elektronen zu erwartenden reinen Spinwert von 2.83 B. M.

Elektronenspektren der VL₃-Komplexe

Bei den Komplexen VL₃ kann in erster Näherung eine oktaedrische Anordnung der Donatoratome angenommen werden. Im vorliegenden Falle von d²-Ionen dieser Mikrosymmetrie sind 3 spinerlaubte d-d-Übergänge in der energetischen Reihenfolge:

$$\nu_1 = {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g} = 5 Dq - 7.5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$$

$$\nu_2 = {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P) = (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$$

$$\nu_3 = {}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g} = 15 Dq - 7.5 B + 1/2 (225 B^2 + 100 Dq^2 + 180 DqB)^{1/2}$$

zu erwarten⁴⁾.

Zur Berechnung von $\Delta = 10 Dq$ und B müssen demnach in den Spektren dieser Verbindungen jeweils mindestens 2 Ligandenfeldbanden der Beobachtung zugänglich sein.

In den Spektren von **1** und **2** (vgl. Tab. 1) treten zwei Banden auf, die nach Lage und Intensität den beiden ersten spinerlaubten Übergängen ν_1 und ν_2 zugeordnet werden können.

Tab. 1. Absorptionsbanden der VL₃-Komplexe
(aufgenommen in CCl₄, Schultern in Klammern)

	λ [m μ]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ [l · Mol ⁻¹ · cm ⁻¹]	Zuordnung
[(C ₃ H ₇) ₂ P(S)S] ₃ V 1	826	12 100	20	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
	575	17 400	81	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
[(C ₂ H ₅) ₂ P(S)S] ₃ V 2	826	12 100	26	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
	581	17 200	83	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
	444	22 500	1 400	CT
[(C ₂ H ₅) ₂ P(Se)S] ₃ V 3	865	11 600	97	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
	(599)	(16 700)		${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
	470	21 300	1 480	CT
[(C ₂ H ₅) ₂ P(Se)Se] ₃ V 4	885	11 300	112	${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
	540	18 500	2 180	CT
	(425)	(23 500)		${}^3T_{1g} \rightarrow {}^3A_{2g}$

Das Elektronenspektrum der Propylverbindung **1** stimmt mit dem der analogen Äthylverbindung **2** nahezu überein.

⁴⁾ Vgl. R. J. H. Clark, The Chemistry of Titanium and Vanadium, Elsevier Publ. Co., London 1968.

Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen systematischer Untersuchungen an Dithiophosphinato-Komplexen des Chroms(III) und Kobalts(II)⁵⁾. Hierbei hatte sich nämlich gezeigt, daß der Organorest R die Parameter $10 Dq$ und B der Liganden $R_2P(S)S^-$ nur wenig beeinflußt, es sei denn, es handelt sich bei R um einen sperrigen Substituenten wie z. B. $t-C_4H_9$.

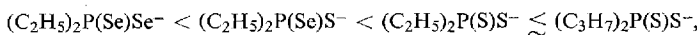
Dementsprechend resultieren für **1** und **2** sehr ähnliche A - und B -Werte (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. A -, B - und β -Werte für Vanadin(III)-Komplexe

	A [cm ⁻¹]	B [cm ⁻¹]	β $B_0 = 861.6/\text{cm}^6$
$[(C_3H_7)_2P(S)S]_3V$	13 000	410	0.48
$[(C_2H_5)_2P(S)S]_3V$	13 000	400	0.46
$[(C_2H_5)_2P(Se)S]_3V$	12 600	380	0.44
$[(C_2H_5)_2P(Se)Se]_3V$	12 200	350	0.41

In den Spektren der selenhaltigen Komplexe **3** und **4** ist die erste Ligandenfeldbande ν_1 ebenfalls klar identifizierbar, jedoch gegenüber **1** und **2** geringfügig zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Diese Verschiebung ist ebenfalls, allerdings in wesentlich stärkerem Maße, bei den CT-Banden dieser Verbindungen zu beobachten, so daß ν_2 im Spektrum von **3** lediglich als schwache Schulter bei 16 700/cm erkenntlich ist, während sie bei **4** völlig verdeckt ist. Dafür wird im letzteren Falle jedoch auf der kurzwelligen Seite der CT-Bande nunmehr eine Schulter bei 23 500/cm sichtbar, die mit ν_3 in Zusammenhang gebracht werden kann. Mit diesen Zuordnungen wurden für **3** und **4** die in Tab. 2 aufgeführten Parameter berechnet.

Hinsichtlich der so ermittelten A - und B -Werte führen die spektroskopischen Untersuchungen an den Vanadin(III)-Komplexen **1**–**4** zu folgender Reihenfolge der Liganden:



wie sie auch im Falle der entsprechenden Chrom(III)-Komplexe gefunden wurde^{1,5)}.

Auch aus den Spektren der Vanadin(III)-Komplexe resultieren somit für die untersuchten Liganden sehr niedrige Ligandenfeldstärken, denen zufolge sie in der spektrochemischen Serie in der Nähe des Chlorid-Ions und noch vor dem Diäthylthiophosphat-Ion⁷⁾ einzuordnen sind, das den gleichen ausgeprägten nephelauxetischen Effekt zeigt.

Bis(phosphinato)-oxovanadin(IV)-Komplexe VOL₂

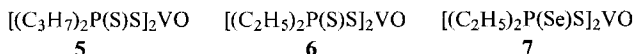
Bereits vor einiger Zeit wurde in unserem Arbeitskreis festgestellt, daß bei der Umsetzung von VCl_3 mit $(C_3H_7)_2P(S)SNa$ in Isopropylalkohol nicht das erwartete Tris(dipropyldithiophosphinato)-vanadin(III) (**1**) entsteht, sondern daß sich hierbei selbst unter sorgfältigem Luftausschluß tiefblaues Bis(dipropyldithiophosphinato)-

5) W. Kuchen und A. Rohrbeck, unveröffentlicht.

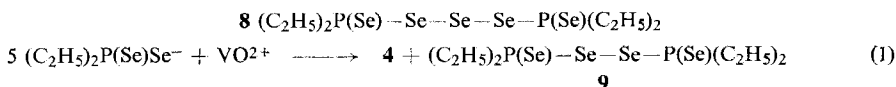
6) Y. Tanabe und S. Sugano, J. Chem. Phys. Soc. Japan **9**, 766 (1954).

7) C. Furlani, A. A. Tomlinson, P. Porta und A. Sgamellotti (J. chem. Soc. [London] A **1970**, 2929) ermittelten für $[(C_2H_5O)_2P(S)S]_3V$: $A = 14000/\text{cm}$; $B = 420/\text{cm}$.

oxovanadin(IV) (**5**) bildet⁸⁾. Führt man die gleiche Reaktion hingegen in Wasser durch, so erhält man, wie im vorigen Abschnitt gezeigt, den VL₃-Komplex **1**. Komplexe des Typs VOL₂ lassen sich jedoch gezielt durch Umsetzung von VOSO₄ mit Natriumphosphinaten herstellen. Auf diese Weise erhielten wir außer **5** noch die Komplexe **6** und **7**.



Bei den entsprechenden Umsetzungen mit Natriumdiselenophosphinat wurde jedoch nicht der erwartete V^{IV}-Komplex VOL₂ erhalten. Statt dessen wurde aus den Reaktionsprodukten der V^{III}-Komplex **4** neben Bis(diäthylselenophosphoryl)-triselenid (**8**)³⁾ isoliert. Es ist anzunehmen, daß bei dieser Reaktion nach (1) primär das instabile Diselenid **9** entsteht, das schnell unter Bildung von Mono- und Triselenid **8** dismutiert³⁾.



Dieser Vorgang entspricht der Bildung von Di- bzw. Trisulfanen, die bereits früher unter den Produkten von Redoxreaktionen bei der Metallkomplexbildung mit Dithiophosphinsäuren festgestellt wurden⁹⁾. Wir schließen aus diesen Beobachtungen auf eine zunehmende reduzierende Wirkung der Liganden in der Reihenfolge R₂P(S)S⁻ < R₂P(Se)S⁻ < R₂P(Se)Se⁻, mit der eine Verschiebung der CT-Bande in den Elektronenspektren der Komplexe **2**—**4** (Tab. 1) zu größeren Wellenlängen hin in Einklang steht.

Die Komplexe VOL₂ **5**—**7** bilden intensiv blaue Kristalle, die sich leicht in organischen Lösungsmitteln lösen und bei Feuchtigkeitsausschluß unzersetzt haltbar sind. Für das Bis(diäthylthiophosphinato)-oxovanadin(IV) (**6**) wurde erwartungsgemäß ein magnetisches Moment von 1.77 B. M. (296°K) gefunden.

Es ist anzunehmen, daß die Komplexe **5**—**7** eine tetragonal-pyramidale Struktur besitzen, in der die Chalkogenatome die Eckpunkte der Basisfläche besetzen. Eine analoge Struktur wurde für das Bis(acetylacetonato)-oxovanadin(IV) nachgewiesen¹⁰⁾.

In solchen Fällen zeigt das Metall die Tendenz, seine Koordinationszahl durch Anlagerung eines 6. Liganden in *trans*-Stellung zur V=O-Gruppe zu erhöhen.

Beim Lösen von **6** in starken Donatorsolventien, wie Triäthylamin, Dimethylanilin, Dioxan, beobachteten wir allerdings lediglich eine Zersetzung unter Dunkelfärbung und Abscheidung unlöslicher Produkte. In Pyridin, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid hingegen lösen sich die blauen Kristalle von **6** mit grüner Farbe.

Hiermit einher geht eine Verschiebung der Absorptionsbanden im Elektronenspektrum von **6**, dessen Interpretation wegen der Unsicherheit der zu treffenden Zuordnungen z. Z. noch problematisch ist¹¹⁾. Ein Vergleich der in Tab. 3 zusammengestellten Werte läßt jedoch erkennen, daß sich in den Donatorlösungsmitteln die Ligandenfeldbande stärkster Intensität zu größeren Wellenlängen hin verschiebt.

⁸⁾ J. Metten, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1962.

⁹⁾ W. Kuchen und H. Mayatepek, Chem. Ber. **101**, 3454 (1968).

¹⁰⁾ R. P. Dodge, D. H. Templeton und A. Zalkin, J. chem. Physics **35**, 55 (1961).

¹¹⁾ Vgl. hierzu A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publ. Co., London 1968; J. Selbin, Coord. Chem. Reviews **1**, 293 (1966); J. Selbin, G. Maus und D. L. Johnson, J. inorg. nuclear Chem. **29**, 1735 (1967), und die dort jeweils zitierte Literatur.

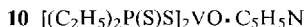
Tab. 3. Absorptionsbanden von VOL_2 -Komplexen
 (Schultern in Klammern)

	λ [m μ]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	ϵ [l · Mol ⁻¹ cm ⁻¹]
[(C ₂ H ₅) ₂ P(S)S] ₂ VO (6) in CCl ₄	990	10 100	30
	(690)	(14 500)	
	585	17 000	49
	400	25 000	47
6 in CHCl ₃	(685)	(14 600)	
	595	16 800	39
	405	24 690	13
6 in DMF	793	12 600	55
	(649)	(15 400)	—
6 in DMSO	819	12 200	31
	(680)	(14 700)	—
6 in Pyridin	826	12 100	53
	(675)	(14 800)	
[(C ₂ H ₅) ₂ P(Se)S] ₂ VO (7) in CCl ₄	990	10 100	64
	(699)	(14 300)	—
	578	17 300	80
7 in Pyridin	810	12 350	Lösung sehr zersetzlich

Ähnliche charakteristische Verschiebungen der Absorptionsbanden wurden auch im Elektronenspektrum des Bis(acetylacetonato)-oxovanadins(IV) festgestellt und mit der koordinativen Beanspruchung der 6. Koordinationsstelle durch eine Lösungsmittelmolekel erklärt¹²⁾. Die Größe dieser Verschiebungen kann als ein Maß für die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und VO²⁺-Ion gewertet werden¹²⁾. Sie liegt in unserem Falle in der gleichen Reihenfolge, wie sie bei dem Acetylacetonato-Komplex beobachtet wurde, nämlich



und ist somit am größten in Pyridin. Dementsprechend konnten wir als stabiles Addukt aus der Lösung von **6** in Pyridin das Pyridino-bis(diäthylthiophosphinato)-oxovanadin(IV) (**10**) in Form hellgrüner Kristalle isolieren, dessen magnetisches Moment 1.71 B. M. (296°K) betrug und demnach wie bei **6** das Vorliegen eines ungepaarten Elektrons anzeigte.



Im IR-Spektrum von **10** wird die V—O-Valenzschwingungsfrequenz bei 963/cm gefunden und liegt damit um 27/cm niedriger als bei der Ausgangsverbindung **6**. Diese Frequenzniedrigung kann ebenfalls als ein Indiz für die koordinative Beanspruchung der freien 6. Koordinationsstelle im VOL₂ durch den Elektronendonator

¹²⁾ J. Selbin und T. Ortolano, J. inorg. nuclear Chem. **26**, 37 (1964).

Bis(dipropyldithiophosphinato)-oxovanadium(IV) (5)

a) Aus VCl_3 ⁸⁾: 14.4 g (60 mMol) $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ werden zunächst bei 180° i. Vak. entwässert und dann mit 3.2 g (20 mMol) VCl_3 in 100 ccm absol. Isopropylalkohol unter Stickstoff während 0.5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Lösung wird nach Zusatz von Aktivkohle heiß filtriert. Beim Abkühlen scheiden sich hellblaue Blättchen ab, die mit Äthanol gewaschen und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 5.0 g (60%, bezogen auf VCl_3), Schmp. 115°.

$VC_{12}H_{28}OP_2S_4$ (429.5) Ber. V 11.86 P 14.42 S 29.86 Gef. V 12.06 P 14.02 S 30.00

b) Aus $VOSO_4$: 2.5 g (10 mMol) $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ in 10 ccm Wasser werden tropfenweise mit einer Lösung von 4.8 g (20 mMol) $(C_3H_7)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ in 10 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wird zur Vervollständigung der Fällung kurze Zeit gelinde erwärmt, der blaue Niederschlag abgesaugt, i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 2.0 g (47%), Schmp. 115°, hellblaue Kristalle.

Bis(diäthylidithiophosphinato)-oxovanadium(IV) (6): Darstellung wie vorstehend aus 2.5 g (10 mMol) $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ und 4.3 g (20 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$. Ausb. 1.5 g (40%), Schmp. 87°, blaue Kristalle.

$VC_8H_{20}OP_2S_4$ (373.4) Ber. V 13.64 P 16.59 S 34.35

Gef. V 13.63 P 16.53 S 34.31 Mol.-Gew. 370 (osmometr. in CCl_4)

Bis(diäthylselenothiophosphinato)-oxovanadium(IV) (7): Darstellung analog aus 2.5 g (10 mMol) $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ und 5.2 g (20 mMol) $(C_2H_5)_2P(Se)SNa \cdot 2H_2O$. Ausb. 2.2 g (47%), Schmp. 77–80° (Zers.), blaue Kristalle aus Isopropylalkohol.

$VC_8H_{20}OP_2S_2Se_2$ (467.2) Ber. V 10.91 P 13.26 Gef. V 11.40 P 13.21

Bis(diäthylidithiophosphinato)-oxopyridinovanadium(IV) (10): Eine Lösung von 3.7 g (10 mMol) **6** in wasserfreiem Pyridin wird unter vermindertem Druck bei 30° solange eingengt, bis ein fester hellgrüner Rückstand erscheint, der schnell abgesaugt, kurz mit Ligroin (30–50°) gewaschen und sodann in einem gut verschlossenen Gefäß aufbewahrt wird. Ausb. 4.0 g (90%), Schmp. 99–102°, hellgrüne Kristalle.

$VC_{13}H_{25}NOP_2S_4$ (452.5) Ber. V 11.25 P 13.69 S 28.33 Gef. V 11.12 P 13.50 S 28.41

Die Verbindungen **5**–**7** sind leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die festen Substanzen verfärben sich bei Zutritt feuchter Luft bereits nach kurzer Zeit. **5** und **6** sind unter trockenem Stickstoff oder i. Vak. über längere Zeit ohne merkliche Veränderung haltbar, während sich **7** auch unter diesen Bedingungen nach wenigen Tagen bräunlich verfärbt. Das Pyridinaddukt **10** ist schwerlöslich in Alkoholen oder Ligroin. In chlorierten Kohlenwasserstoffen, Aceton und Benzol löst es sich mit blauer Farbe. Die feste Substanz färbt sich an der Luft allmählich dunkel.

Umsetzung von VO^{2+} mit Natriumdiäthylselenophosphinat: 0.5 g (2 mMol) $VOSO_4 \cdot 5H_2O$ werden mit 2.45 g (8 mMol) $(C_2H_5)_2P(Se)SeNa \cdot 2H_2O$ unter Stickstoff in 50 ccm Isopropylalkohol während 0.5 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die Lösung färbt sich allmählich braunrot, und es scheiden sich rotbraune Kristalle ab, die nach Trocknen und Absaugen durch ihren Schmp. (140°) als **4** identifiziert werden. Das Filtrat wird eingedampft. Extraktion des Rückstands, zunächst mit kaltem Ligroin (50–70°), gibt weiteres **4**, anschließende Extraktion mit heißem Ligroin (90–100°) liefert gelbe Nadeln, die sich nach Schmp. (135°) und IR-Spektrum als identisch mit authentischem $(C_2H_5)_2P(Se)-Se_3-P(Se)(C_2H_5)_2$ (**8**)³⁾ erweisen.

[58/71]