

Achim Müller, Peter Christophliemk und V. V. Krishna Rao \*)

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

## Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von Diphenyldiselenophosphinato-Komplexen

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 19. Februar 1971)

Das Anion der Diphenyldiselenophosphinsäure („dpspi“) bildet als zweizähliger Ligand Komplexe des Typs  $[(C_6H_5)_2PSe_2]_nM$  ( $M =$  Metall). Über diesen Liganden sowie die entsprechenden Komplexe mit  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^I$ ,  $Cd^{II}$  und  $Zn^{II}$  wird in dieser Arbeit erstmalig berichtet. Aus den Elektronenspektren von  $Ni(dpspi)_2$  und  $Co(dpspi)_2$  werden die Ligandenfeldparameter berechnet. Die Einordnung von dpspi in die spektrochemische Reihe wird diskutiert. Der nephelauxetische Effekt ist außerordentlich groß. Die PSe-Valenzschwingungen der Diphenyldiselenophosphinato-Komplexe werden zugeordnet.

### Transition Metal Chalkogen Compounds

#### Preparation, Electronic and Vibrational Spectra of Diphenyldiselenophosphinato Complexes

The anion of the diphenyldiselenophosphinic acid (dpspi) as a bidentate ligand forms complexes of the type  $[(C_6H_5)_2PSe_2]_nM$  ( $M =$  metal). This ligand and its complexes with  $Co^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Cu^I$ ,  $Cd^{II}$ , and  $Zn^{II}$  are reported for the first time. The ligand field splitting parameters are calculated from the electronic spectra of  $Ni(dpspi)_2$  and  $Co(dpspi)_2$ . The position of dpspi in the spectrochemical series is discussed. Its nephelauxetic effect is extremely high. The PSe stretching vibrations of the diphenyldiselenophosphinato complexes are assigned.

## 1. Einleitung

In den letzten Jahren wurden eine Anzahl Metalldithiophosphinate des allgemeinen Typs  $[R_2PS_2]_nM$  ( $R =$  Alkyl- oder Phenylgruppe,  $M =$  Metall)<sup>1-4)</sup> sowie Komplexe mit dem Diäthylthiophosphat-Ion (dtp)<sup>1,5-11)</sup> dargestellt und untersucht. Da die

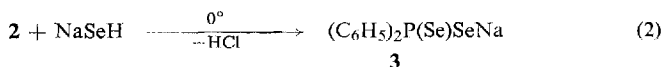
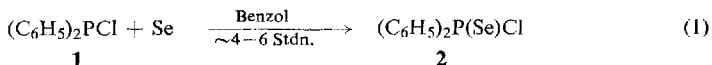
\*) Stipendiat der Alexander von Humboldt-Stiftung aus Srinagar (R. R. L.), Indien.

- 1) W. Kuchen und H. Hertel, *Angew. Chem.* **81**, 127 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* **8**, 89 (1969).
- 2) G. E. Coates und R. N. Mukherjee, *J. chem. Soc. [London]* **1964**, 1295.
- 3) A. A. G. Tomlinson und C. Furlani, *Inorg. chimica Acta [Padova]* **3**, 487 (1969).
- 4) V. V. Krishna Rao und A. Müller, *Z. Chem.* **10**, 197 (1970).
- 5) C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* **16**, 1048 (1962).
- 6) J. R. Wasson, S. J. Wasson und G. W. Woltermann, *Inorg. Chem.* **9**, 1576 (1970).
- 7) R. N. Jowitt und P. C. H. Mitchell, *J. chem. Soc. [London]* **A 1970**, 1702.
- 8) R. N. Jowitt und P. C. H. Mitchell, *J. chem. Soc. [London]* **A 1969**, 2632.
- 9) C. K. Jørgensen, *Inorganic Complexes*, Academic Press, London 1963.
- 10) C. K. Jørgensen, *Acta chem. scand.* **16**, 2017 (1962).
- 11) H. Bode und W. Arnswald, *Z. analyt. Chem.* **185**, 99 und 179 (1962).

Zahl der bisher bekannten Diselenophosphinato- bzw. Diselenophosphato-Komplexe<sup>1,12-14</sup>) äußerst gering ist und kaum Angaben über das koordinative Verhalten von Liganden mit Selen als Donoratom vorliegen, sind die hier beschriebenen Verbindungen von besonderer Bedeutung. Durch Vergleich mit verschiedenen Phosphinato-Komplexen läßt sich der Einfluß unterschiedlicher Donoratome und Substituenten am Phosphor auf die Stellung des Liganden in der spektrochemischen und nephelauxetischen Reihe ermitteln. Weiterhin lassen sich allgemeine Aussagen über die Änderung koordinativer Eigenschaften von Liganden bei Ersatz von Schwefel als Donoratom durch Selen machen. Aus diesen Gründen erschien es von Interesse, das komplexchemische Verhalten einer Verbindung zu untersuchen, die neben zwei Phenylgruppen zwei Selenatome als Donor enthält. Eine solche Verbindung war bisher nicht beschrieben.

## 2. Darstellung und Eigenschaften von Natriumdiphenyldiselenophosphinat und den entsprechenden Metallkomplexen

Das für die Darstellung der Metallkomplexe benutzte Natriumdiphenyldiselenophosphinat  $\text{Na}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}_2]$  (**3**) wurde entsprechend der Synthese von Natriumdi-alkyldiselenophosphinat<sup>1,15</sup>) durch Oxydation von Diphenylchlorphosphin (**1**) mit rotem Selen zu Diphenylselenophosphinsäurechlorid (**2**) und anschließende Umsetzung mit Natriumhydrogenselenid dargestellt. Die Komplexe **4—7** erhält man durch Zugabe von **3** zu den wäßrigen Lösungen der Metallchloride.



	4	5	6	7
M	$\text{Co}^{\text{II}}$	$\text{Ni}^{\text{II}}$	$\text{Cd}^{\text{II}}$	$\text{Zn}^{\text{II}}$

Die in Abhängigkeit vom Metallatom unterschiedlich gefärbten Diphenyldiselenophosphinato-Komplexe sind wesentlich stabiler als das Natriumsalz **3** und im festen Zustand bei Luft- und Lichtabschluß tagelang unzersetzt haltbar. Beim Erwärmen (auch in Lösung) sowie Versetzen mit starken Laugen oder oxydierenden Säuren tritt rasche Zersetzung ein unter Ausscheidung von rotem Selen. Die Komplexe sind in Wasser unlöslich und werden nicht benetzt. Gegenüber organischen Lösungsmitteln weisen sie unterschiedliche, jedoch stets nur geringe Löslichkeit auf: In Alkoholen, Äthern sowie aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind alle nicht merklich löslich, in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen sind nur **4**, **5** und **7** zu etwa 5 mMol/l löslich.

<sup>12</sup>) C. K. Jørgensen, *Molecular Physics* **5**, 485 (1962).

<sup>13</sup>) W. Kuchen und B. Knop, *Angew. Chem.* **77**, 259 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* **4**, 244 (1965).

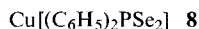
<sup>14</sup>) V. Krishnan und R. A. Zingaro, *Inorg. Chem.* **8**, 2337 (1969).

<sup>15</sup>) A. Markowska und J. Michalski, *Roczniki Chem. [Ann. Soc. chim. Polonorum]* **34**, 1675 (1960), *C. A.* **56**, 7345i (1962).

Der farblose, diamagnetische<sup>16)</sup> Cadmium-Komplex **6** ist, im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Cadmiumphosphinaten<sup>17)</sup>, in organischen Lösungsmitteln kaum löslich. Gut löslich dagegen ist der ebenfalls farblose und diamagnetische Zink-Komplex **7** in aromatischen und chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Molgewichtsbestimmungen<sup>18)</sup> weisen darauf hin, daß **7** in Chloroform nahezu dimer vorliegt.

Das braune, diamagnetische Ni(dpspi)<sub>2</sub> (**5**) und auch das grüne Co(dpspi)<sub>2</sub> (**4**) ( $\mu_{\text{eff}} = 4.75$  B. M.) sind in aromatischen und chlorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen unter Farberhaltung löslich. **4** zersetzt sich jedoch in Lösung schon innerhalb von 2–3 Minuten.

Die Reaktion von **3** mit Cu<sup>II</sup>-Salzen verläuft abweichend von Gleichung (3) und ergibt braunes, diamagnetisches Cu(dpspi) (**8**). Die Bildung von Cu<sup>I</sup>-Komplexen durch Umsetzung von Cu<sup>II</sup>-Salzen mit Dithiophosphinaten oder ähnlichen Komplexbildnern wurde bereits beschrieben<sup>1,11)</sup>. *Kuchen* und *Hertel* nahmen dabei einen radikalischen Ablauf der Redoxreaktionen an, welcher auch die Bildung der von ihnen isolierten Oxydationsprodukte (Disulfane) erklärt. **8** ist in organischen Lösungsmitteln nicht merklich löslich.



### 3. Elektronenspektren

Von allen bisher dargestellten Diphenyldiselenophosphinaten wurden, soweit möglich, Lösungs- und Festkörperspektren<sup>19)</sup> aufgenommen. Die Lösungsspektren der Komplexe wurden jeweils in Benzol und Chloroform gemessen und stimmten im Rahmen der Meßgenauigkeit überein. **3** weist in wäßriger Lösung ein Maximum bei  $\sim 37000/\text{cm}$  ( $\epsilon \sim 2 \cdot 10^3$  l/Mol·cm) auf; da diese Bande als Schulter (bei  $\sim 36700/\text{cm}$ ,  $\epsilon \sim 2 \cdot 10^3$  l/Mol·cm) in den Spektren der Komplexe erscheint, ist sie einem ligandeninternen Übergang zuzuordnen. Erwartungsgemäß tritt diese Schulter in den Spektren von **6** und **7** (innerhalb des Meßbereichs) als einziger Übergang auf. Von **6** und **8** konnten nur die Festkörperspektren aufgenommen werden, da beide Komplexe in keinem für Meßzwecke in Frage kommenden Lösungsmittel genügend löslich sind. Eine starke Absorptionskante oberhalb  $\sim 20000/\text{cm}$  macht im Spektrum von **8** die Messung einzelner Banden unmöglich.

#### Elektronenspektrum von Ni(dpspi)<sub>2</sub> (**5**)

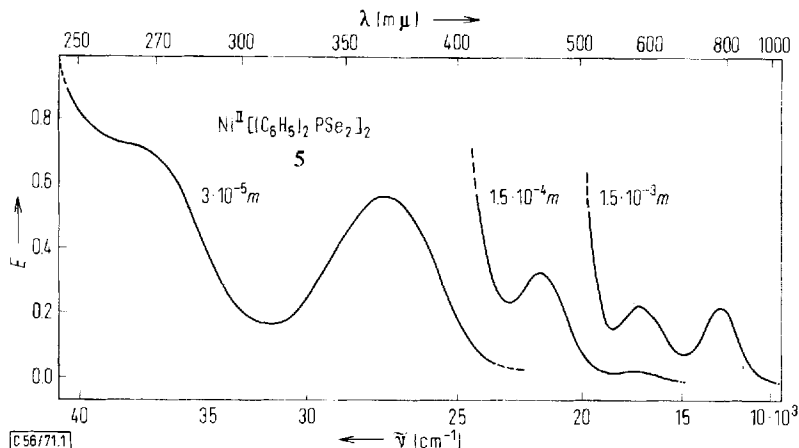
Die Lage der längstwelligen Übergänge, deren Extinktionskoeffizienten  $\epsilon$ , die getroffene Zuordnung sowie die Werte für den Kristallfeldparameter  $\Delta_1$  von **5** und anderen zum Vergleich herangezogenen quadratisch-planaren Ni<sup>II</sup>-Komplexen in Lösung zeigt Tab. 1. Das Festkörperspektrum von **5** unterscheidet sich nur unwesentlich vom Lösungsspektrum (Abbild. 1).

<sup>16)</sup> Die magnetischen Messungen wurden mit einer selbstgebauten *Gouyschen* Waage durchgeführt. Als Standard diente CuSO<sub>4</sub>·5 H<sub>2</sub>O.

<sup>17)</sup> *W. Kuchen* und *H. Hertel*, Chem. Ber. **101**, 1991 (1968).

<sup>18)</sup> Die Molgewichtsbestimmungen wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Firma Knauer bei 45° in Chloroform ausgeführt.

<sup>19)</sup> Die Elektronenspektren wurden mit einem Beckman-DK 2-Gerät aufgenommen, die Festkörperspektren an KBr-Preßlingen gemessen.



Abbild. 1. Elektronenspektrum von  $\text{Ni}^{\text{II}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}_2]_2$  ( $\text{Ni}(\text{dpspi})_2$ , **5**) in Chloroform

Das Elektronenspektrum und der ermittelte Diamagnetismus von **5** lassen sich durch Annahme einer quadratisch-planaren Anordnung des  $\text{NiSe}_4$ -Chromophors erklären<sup>20,21</sup>), wie sie bisher für alle  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe mit zweizähligen Liganden mit S oder Se als Donoratom ebenfalls vorgefunden wurde<sup>3,9,20-26</sup>).

Tab. 1 läßt eine weitgehende Übereinstimmung der dort aufgeführten Elektronenspektren erkennen. Bemerkenswert ist die wesentlich erhöhte Extinktion aller Banden im Spektrum von **5** gegenüber den anderen quadratisch-planaren  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen.

Tab. 1. Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum von **5** und anderen quadratisch-planaren  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexen  $\text{Ni}(\text{R}_2\text{PXY})_2$  ( $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{C}_6\text{H}_5$ ;  $\text{X}, \text{Y} = \text{S}$  oder  $\text{Se}$ ); Bandenlagen  $\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$  (in Klammern Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  in  $\text{l}/\text{Mol} \cdot \text{cm}$ ), Kristallfeldparameter  $A_1$  in  $\text{cm}^{-1}$  (für  $F_2 = 800/\text{cm}$ )

Ligand $\text{R}_2\text{PXY}$ <sup>28)</sup>	Lösungs- mittel	$\nu_1 \cdot 10^{-3}$ $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{A}_{2g}$	$\nu_2 \cdot 10^{-3}$ $^1\text{A}_{1g} \rightarrow ^1\text{B}_{1g}$	$\nu_3 \cdot 10^{-3}$	C. T.	$A_1 \cdot 10^{-3}$	Lit.
dtp	Toluol	14.3 (76)	19.0 (98)	26.1 (1650)	32.0 (1600)	17.1	<sup>3)</sup>
	$\text{CCl}_4$	14.5 (75)	19.1 (90)	26.1 (800)	31.6 (16400)	17.3	<sup>27)</sup>
dptpi	Toluol	14.0 (74)	17.9 (96)	25.6 (1600)	27.6 (2100)	16.8	<sup>3)</sup>
dsp	Äthanol	13.9	17.5	22.6		16.7	<sup>12,20)</sup>
detpi	$\text{CCl}_4$	13.7 (83)	17.7 (97)	25.8 (1600)	30.1 (18000)	16.5	<sup>29)</sup>
dpstpi	$\text{CHCl}_3$	13.3 (102)	17.7 (102)	23.1 (4 · 10 <sup>2</sup> )	28.1 (104)	16.1	<sup>30)</sup>
dpspi <b>5</b>	Benzol	13.0 (170)	17.5 (175)	21.6 (2 · 10 <sup>3</sup> )	27.4 (2 · 10 <sup>4</sup> )	15.8	<sup>31)</sup>

<sup>20)</sup> C. K. Jørgensen, Inorg. Chim. Acta Rev. **2**, 65 (1968).

<sup>21)</sup> A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam-London-New York 1968.

<sup>22)</sup> C. Furlani, E. Cervone und F. D. Camassei, Inorg. Chem. **7**, 265 (1968).

<sup>23)</sup> A. Davison und E. T. Shawl, Inorg. Chem. **9**, 1820 (1970).

<sup>24)</sup> J. P. Fackler und D. Coucouvanis, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3913 (1966).

<sup>25)</sup> B. G. Werden, E. Billig und H. B. Gray, Inorg. Chem. **5**, 78 (1966).

<sup>26)</sup> H. B. Gray und C. J. Ballhausen, J. Amer. chem. Soc. **85**, 260 (1963).

<sup>27)</sup> C. K. Jørgensen, J. inorg. nuclear Chem. **24**, 1571 (1962).

<sup>28)</sup>  $\text{dpspi} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}_2$ ;  $\text{dpstpi} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}$ ;  $\text{detpi} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2$ ;  $\text{dsp} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSe}_2$ ;  $\text{dptpi} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2$ ;  $\text{dtp} = (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2$ ;  $\text{mnt} = (\text{NC})_2\text{C}_2\text{S}_2$ ;  $\text{exan} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OCS}_2$ ;  $\text{tu} = \text{SC}(\text{NH}_2)_2$ .

<sup>29)</sup> W. Kuchen und A. Judat, Chem. Ber. **100**, 991 (1967).

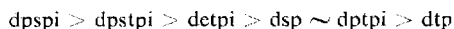
<sup>30)</sup> A. Müller, V. V. Krishna Rao und P. Christophliemk, Veröffentlichung in Vorbereitung.

<sup>31)</sup> Vgl. diese Arbeit S. 1909.

Die Zuordnung von  $\nu_1$  ( ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$ ) und  $\nu_2$  ( ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$ ) entspricht derjenigen anderer Autoren und ist als gesichert anzunehmen<sup>3, 9, 20, 21, 25, 27</sup>. Die Berechnung des Kristallfeldparameters  $\Delta_1$  erfolgte gemäß Gleichung<sup>21, 26</sup> (4):

$$\nu_1 = \Delta_1 - 35 F_4 \quad (4)$$

Die Rechnungen wurden mit den Racah-Parametern  $F_2 = 10F_4 = 800/\text{cm}$  (vgl. 22, 24) durchgeführt. Ordnet man die in Tab. 1 aufgeführten Werte für den Kristallfeldparameter  $\Delta_1$ , so erhält man für die quadratisch-planaren Ni<sup>II</sup>-Komplexe die folgende spektrochemische Reihe (Abkürzungen s. unter<sup>28</sup>):



Somit ist dpspi ein schwächerer Ligand als die anderen Phosphinat-Ionen und als dsp und wesentlich schwächer als dtp. Bei Einordnung der berechneten Kristallfeldparameter  $\Delta_1$  in die von *Werden, Billig* und *Gray*<sup>25</sup>) aufgestellte Reihe für quadratisch-planare Ni<sup>II</sup>-Komplexe ergibt sich somit, daß sämtliche Phosphinate und Thio(bzw. Seleno)-phosphate R<sub>2</sub>PXY (R = Alkyl, Äthoxy oder Phenyl; X, Y = S oder Se) in der spektrochemischen Reihe zwischen mnt und exan<sup>28</sup>) stehen:



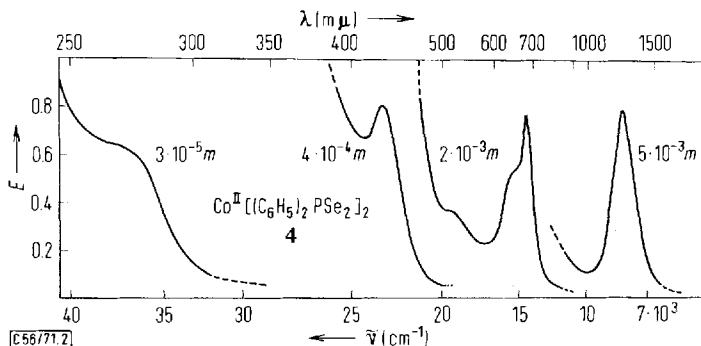
Der Abstand zwischen Dithio- und Diselenophosphinaten sowie Dithio- und Diselenophosphat in dieser spektrochemischen Reihe ist erstaunlich gering. Ähnliche Verhältnisse bestehen bei dem Ligandenpaar Dithio- und Diselenocarbamat<sup>22</sup>).

#### Elektronenspektrum von Co(dpsti)<sub>2</sub> (4)

Die längstwelligsten Banden im Elektronenspektrum von **4** und der zum Vergleich herangezogenen ähnlichen Co<sup>II</sup>-Komplexe sowie die daraus berechneten Parameter lassen sich aus Tab. 2 entnehmen. Festkörper- und Lösungsspektrum stimmen weitgehend überein (s. Abbild. 2); die als  $\nu_2$  zugeordnete Bande ist im Falle des Festkörperspektrums geringfügig zu höherer Energie (7900/cm) verschoben. Sowohl das Elektronenspektrum<sup>21</sup>) als auch der beobachtete Paramagnetismus<sup>32</sup>) von  $\mu_{\text{eff}} = 4.75$  B. M. lassen auf tetraedrische Anordnung des CoSe<sub>4</sub>-Chromophors in **4** schließen.

Die Zuordnung der Bande zwischen 14100–15100/cm als  $\nu_3$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(P)$ ) durch *Jørgensen* im Falle des Co(dtp)<sub>2</sub><sup>10</sup>) und von *Kuchen* und *Judat* im Falle des Co(detpi)<sub>2</sub><sup>29</sup>) entspricht der anderer tetraedrischer Co<sup>II</sup>-Komplexe<sup>21</sup>) und kann auch auf die Elektronenspektren von **4** und den anderen in Tab. 2 aufgeführten Co<sup>II</sup>-Phosphinaten übertragen werden. Die bei sämtlichen Komplexen der Tab. 2 auftretenden Banden zwischen 7700–8200/cm wurden von uns als  $\nu_2$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1(F)$ ) zugeordnet. Eine längerwellige Bande wie bei Co(dtp)<sub>2</sub><sup>10</sup>) und Co(detpi)<sub>2</sub><sup>29</sup>) im Bereich 6000/cm konnte im Falle der Co<sup>II</sup>-Diphenylphosphinate nicht nachgewiesen werden. Dieser Befund ist jedoch nicht ungewöhnlich, da die Bande wahrscheinlich zu  $\nu_1$  ( ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ ) gehört und  $\nu_1$  in tetraedrischen Co<sup>II</sup>-Komplexen stets nur geringe Intensität aufweist<sup>21, 32</sup>). Die Aufspaltung von  $\nu_3$  wie im Elektronenspektrum von **4** wurde auch bei Co(dtp)<sub>2</sub><sup>10</sup>) und Co(dpstpi)<sub>2</sub><sup>30</sup>) sowie anderen tetraedrischen Co<sup>II</sup>-Komplexen<sup>21</sup>) gefunden. Eine als spin-verbotener Übergang zuzuordnende Bande im Spektrum von **4** bei 19300/cm liegt ebenfalls bei Co(dpstpi)<sub>2</sub> (19800/cm) vor<sup>30</sup>).

<sup>32</sup>) F. A. Cotton und G. Wilkinson, Anorganische Chemie, S. 814, Verlag Chemie, Weinheim 1967.



Abbild. 2. Elektronenspektrum von  $\text{Co}^{\text{II}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}_2]_2$  ( $\text{Co}(\text{dpspi})_2$ , **4**) in Chloroform

Aus den als  $\nu_2$  und  $\nu_3$  zugeordneten Banden wurden nach den angegebenen Gleichungen<sup>21, 33, 34</sup>) der Kristallfeldparameter  $\Delta$  und der Racah-Parameter  $B'$  berechnet.

$$\nu_2 = 1.5 \Delta + 7.5 B - Q \quad (5)$$

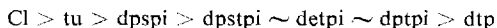
$$\nu_3 = 1.5 \Delta + 7.5 B + Q \quad (6)$$

$$Q = 0.5 [\Delta^2 - 18 \Delta B + 225 B^2]^{0.5} \quad (7)$$

Zur Berechnung der Parameter der in Tab. 2 aufgeführten  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe wurden die Banden zwischen 15100 und 14200/cm für  $\nu_3$  eingesetzt; bis auf eine Ausnahme (s. Tab. 2) ändert sich der Bandenschwerpunkt bei Berücksichtigung der Schulter nur unwesentlich.

Die nephelauxetischen Parameter  $\beta = B'/B$  wurden mit dem Racah-Parameter  $B$  (für das freie Ion) = 967/cm<sup>33</sup>) berechnet. Ein Vergleich der an Hand von Gl. (5)–(7) berechneten Kristallfeldparameter  $\Delta$  zeigt, daß von den in Tab. 2 aufgeführten Liganden dtp die größte und dpspi die geringste Kristallfeldaufspaltung aufweist; die übrigen Phosphinate ergeben im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche  $\Delta$ -Werte und sind zwischen diese beiden Liganden einzuordnen. Die berechneten Kristallfeldparameter sind damit nur wenig größer als bei Thioharnstoff ( $\Delta = 4250/\text{cm}$ ), jedoch erheblich größer als bei Cl ( $\Delta = 3125/\text{cm}$ )<sup>21</sup>).

Damit ergibt sich für tetraedrische  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe die gleiche spektrochemische Reihe wie für quadratisch-planare  $\text{Ni}^{\text{II}}$ -Komplexe:



Es zeigt sich deutlich, daß mit zunehmender Substitution von S in den Phosphinaten durch Se der Ligand weiter links steht und somit dpspi von allen Phosphinaten in der spektrochemischen Reihe Cl am nächsten ist. Auf den nur geringen Abstand zwischen den Thiophosphinaten und ihren selenhaltigen Analoga in dieser Reihe wurde schon oben hingewiesen.

Der nephelauxetische Effekt ist für die Dithiophosphinate und für dtp nahezu gleich (s. Tab. 2), verstärkt sich jedoch erwartungsgemäß mit zunehmender Sub-

<sup>33</sup>) F. A. Cotton und M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1777 (1961).

<sup>34</sup>) V. Tanabe und S. Sugano, J. physic. Soc. Japan **9**, 753 (1954).

stitution der Schwefelatome durch Selen, welches eine größere Elektronendelokalisierung ermöglicht. Bei Ersatz der Alkylgruppen am Phosphor durch Phenylreste erhöht sich der Effekt.

Alle in Tab. 2 aufgeführten Liganden weisen einen höheren nephelauxetischen Effekt auf als Cl ( $\beta = 0.73$ ) und Thioharnstoff ( $\beta = 0.62$ )<sup>21)</sup>.

Tab. 2. Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von **4** und ähnlichen tetraedrischen Co<sup>II</sup>-Komplexen Co[R<sub>2</sub>PXY]<sub>2</sub> (R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; X, Y = S, Se); Bandenlagen  $\nu$  in cm<sup>-1</sup> (in Klammern Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  in l/Mol·cm), Kristallfeldparameter  $\Delta$  und Racah-Parameter  $B'$  in cm<sup>-1</sup>,  $\beta$  = nephelauxetischer Parameter =  $B'(\text{Komplex})/B'(\text{Ion})$

Verbindung	Lösungs- mittel	$\nu_2 \cdot 10^{-3}$ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (F)	$\nu_3 \cdot 10^{-3}$ ${}^4A_2 \rightarrow {}^4T_1$ (P)	spin-ver- botener Übergang $\nu \cdot 10^{-3}$	C. T.	$-\Delta$	$B'$	$\beta$	Lit.
Co(dtp) <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	8.2 (60)	15.1 (360) 16.9 (80)			4850	585	0.61	10)
Co(detpi) <sub>2</sub>	CCl <sub>4</sub>	7.9 (109)	14.9 (360)		27.6 (1600)	4650	585	0.61	29)
Co(dtpi) <sub>2</sub>	KBr <sup>a)</sup>	8.0	14.3 15.8		27.6 (1600)	4800 <sup>b)</sup>	580	0.60	30)
Co(dpstpi) <sub>2</sub>	Benzol	7.8 (10 <sup>3</sup> )	14.7 (250) 15.7	19.8 (20)		4650	574	0.59	30)
Co(dpspi) <sub>2</sub> (4)	Benzol	7.7 (165)	14.2 (425) 15.6	19.3 (20)	23.4 (10 <sup>3</sup> )	4600	536	0.56	31)

<sup>a)</sup> Da Co(dtpi)<sub>2</sub> in organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich ist, wurde die Messung an einem KBr-Preßling durchgeführt; die Meß- und Rechenergebnisse sind entsprechend weniger genau.

<sup>b)</sup> Zur Rechnung wurde  $\nu_3$  mit 14900/cm (Schwerpunkt der beiden Banden) eingesetzt.

Anhand der  $(1-\beta)$ -Werte der aufgeführten tetraedrischen Co<sup>II</sup>-Komplexe ergibt sich somit folgende nephelauxetische Reihe:



Hiermit gehört dpspi zu den Liganden mit dem stärksten nephelauxetischen Effekt.

#### 4. IR-Spektren

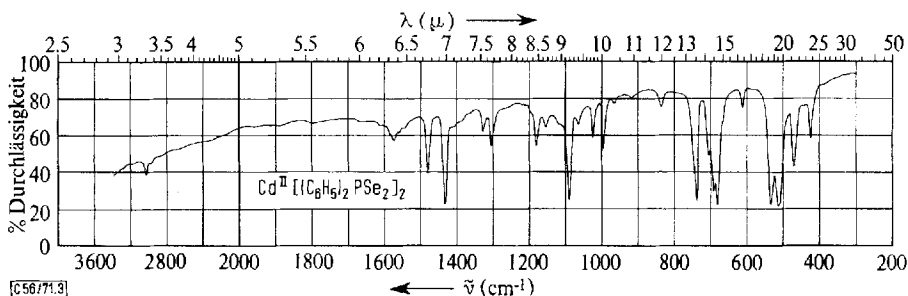
Für die Ausdeutung der Schwingungsspektren<sup>35)</sup> sind lediglich zwei Frequenzbereiche von Bedeutung: der Bereich 600–400/cm, in welchen die PSe-Valenzschwingungen fallen, sowie der Erwartungsbereich für die Metall-Selen-Valenzschwingung<sup>36)</sup> zwischen 200 und 150/cm, welcher außerhalb des bisher untersuchten Meßbereichs liegt. Die restlichen Banden zwischen 4000 und 600/cm treten praktisch unverändert in den Spektren aller bisher untersuchten Diphenyldiselenophosphinate auf und sind ligandeninternen Schwingungen zuzuordnen:

3050 m; 1570 m; 1478 st; 1435 st; 1328 m; 1180 m; 1156 m–s; 1093 sst; 1066 m; 1024 st; 997 st; 969 s; 840 m; 740 sst; 695 Sch; 685 sst; 615/cm s (Sch = Schulter; s = schwach; m = mittelstark; st = stark; sst = sehr stark).

Zwischen 400 und 300/cm treten nur drei intensitätsschwache Schwingungen bei ca. 385, 350 und 325/cm auf. Ein typisches Gesamtspektrum zeigt Abbild. 3. Die Absorptionsbanden zwischen 600 und 400/cm sind in Tab. 3 zusammengefaßt. Da die als  $\nu_3$  bezeichneten Banden in Tab. 3 die größte Abhängigkeit vom Metallatom und hohe Intensität aufweisen, wurden diese als  $\nu_{as}(\text{PSe})$  zugeordnet.

<sup>35)</sup> Die Spektren wurden mit einem IR-Spektrographen Perkin-Elmer 225 sowohl an Nujol-Verreibungen als auch an CsJ-Preßlingen vermessen.

<sup>36)</sup> Über die Lage der Metall–Selen-Valenzschwingung, über die bisher noch keine Angaben in der Literatur vorliegen, wird in einer gesonderten Arbeit berichtet.



Abbild. 3. IR-Spektrum von  $\text{Cd}^{\text{II}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}_2]_2$  ( $\text{Cd}(\text{dpspi})_2$ , 6) zwischen 3500 und 300/cm

*Kuchen und Hertel*<sup>1)</sup> geben für die antisymmetrische und symmetrische PSe-Valenzschwingung in Diäthylselenophosphinato-Komplexen Erwartungsbereiche von 475–492/cm bzw. 449–458/cm an, *Krishnan und Zingaro*<sup>14)</sup> für Diäthylselenophosphato-Komplexe (von Hauptgruppenelementen) Bereiche von etwa 510–570/cm und 445–520/cm. In den von uns untersuchten Diphenylselenophosphinaten liegen die PSe-Valenzschwingungen gemäß der in Tab. 3 getroffenen Zuordnung in den von *Krishnan und Zingaro* angegebenen Bereichen.

Tab. 3. Absorptionsbanden ( $\text{cm}^{-1}$ ) in den IR-Spektren der Diphenylselenophosphinate im Bereich 600–400/cm; L =  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}_2$

Verbindung	$\nu_1$	$\nu_2$	$\nu_{\text{as}}(\text{PSe})$ $\nu_3$	$\nu_{\text{s}}(\text{PSe})?$ $\nu_4$	$\nu_5$	$\nu_6$
NaL (3)	565	530	(550)	(500)	445	425
CoL <sub>2</sub> (4)	565	529	517	465	446	426
NiL <sub>2</sub> (5)	565	—	519	463	444	426
CdL <sub>2</sub> (6)	—	532	510	468	445	424
ZnL <sub>2</sub> (7)	562	532	516	469	446	425
CuL (8)	564	532	505	466	445	425
Intensität der Banden	schwach	Schulter	stark	mittel	schwach	schwach

Die Differenz  $\Delta\nu$  der Frequenzen  $\nu_{\text{as}}(\text{PSe})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{PSe})$  ist bei den Diphenylselenophosphinaten mit  $\sim 50/\text{cm}$  etwas größer als bei Diäthylselenophosphinaten ( $\Delta\nu = 26\text{--}35/\text{cm}$ )<sup>1)</sup> und kleiner als im Falle der Diäthylselenophosphate ( $\Delta\nu = 60$  bis  $90/\text{cm}$ )<sup>14)</sup>. Die Zuordnung von  $\nu_4$  in Tab. 3 als  $\nu_{\text{s}}(\text{PSe})$  ist daher durchaus mit den bisher vorliegenden Zahlenangaben über die Lage der PSe-Valenzschwingungen vereinbar. Für die Diphenylselenophosphinato-Komplexe ergibt sich ein Anstieg von  $\nu_{\text{as}}(\text{PSe})$  in der Reihenfolge  $\text{Cu}^{\text{I}}$ ,  $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$ , die ein wenig von der Sequenz abweicht, die für Diäthylselenophosphinato-Komplexe gefunden wurde<sup>1)</sup>.

Wir danken Herrn Dr. *Ehrenberger* (*Farbwerke Hoechst AG*) für die Durchführung von C,H-Analysen. Weiterhin gilt unser Dank dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Hilfsmittel. V. V. K. R. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums.



## Beschreibung der Versuche

*Analytisches:* C und H wurden mikroanalytisch durch Verbrennung in O<sub>2</sub>-Atmosphäre bestimmt, P als Ammoniummolybdatophosphat und Se nach Oxydation der Probe mit Bromwasser durch Hydrazinsulfat als Element gefällt.

a) *Natriumdiphenyldiselenophosphinat (3):* 4.4 g (20 mMol) käufliches, frisch destilliertes *Diphenylchlorphosphin* (Sdp.<sub>17</sub> 178–180°) (**1**) werden in einen 100-ccm-Einhalskolben<sup>37)</sup> gefüllt, mit etwa 50 ccm Benzol und 2.0 g *rotem Selen* versetzt und 4–6 Stdn. unter Stickstoff und Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird überschüssiges Selen abfiltriert und zurückgewogen. Im Falle zu geringen Selenverbrauchs infolge Bildung von schwarzem Selen, mit dem keine Reaktion eintritt, wird noch einmal rotes Selen eingesetzt und die Reaktion wiederholt. Die benzol. Lösung<sup>38)</sup> wird auf 0° abgekühlt und tropfenweise zu einer Äthanol. Lösung von *NaSeH* gegeben, welche durch Einleiten von getrocknetem *H<sub>2</sub>Se* in eine Lösung von 0.7 g (~30 mg-Atom) *Natrium* in 50 ccm absol. Äthanol und anschließendes Absaugen der Hauptmenge des Alkohols dargestellt wird. Das Reaktionsgemisch wird kurz auf dem Wasserbad erhitzt, über Nacht stehengelassen und der ausgefallene Niederschlag abfiltriert<sup>39)</sup>. Dieser wird aus Aceton mit Hexan umgefällt, mit Äther gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet. Ausb. 65%, farblose Nadeln.

NaC<sub>12</sub>H<sub>10</sub>PS<sub>2</sub> (366.1) Ber. P 8.46 Se 43.14 Gef. P 8.5 Se 42.5

Die Substanz ist in Wasser gut löslich, nicht merklich dagegen in organischen Lösungsmitteln (außer Alkoholen und Aceton). Besonders bei Einwirkung von Licht und Luft tritt rasche Zers. sowohl des Festkörpers als auch in Lösung unter Rotfärbung (Abscheidung von Selen) ein. Wegen der raschen Zers. von **3** konnten bisher keine C,H-Analysen angefertigt werden.

b) *Bis(diphenyldiselenophosphinato)-kobalt(II) (4):* Zur Lösung von 0.3 g (1.25 mMol) *CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O* in 10 ccm Wasser gibt man unter Rühren tropfenweise eine wäßrige Lösung von 0.7 g **3**. Es bildet sich sofort ein grüner Niederschlag. Dieser wird nach etwa 30 Min. abgesaugt, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und 24 Stdn. i. Vak. über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Ausb. 80%.

CoC<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (745.1) Ber. C 38.69 H 2.71 P 8.31 Se 42.39

Gef. C 38.2 H 2.75 P 8.4 Se 41.0

Mol.-Gew. ~775 (dampfdruckosmometr. in Chloroform, 0.008 m)

Die grüne Substanz ist unter Farberhaltung in Chloroform und Benzol löslich, zersetzt sich in Lösung jedoch rasch.

c) *Bis(diphenyldiselenophosphinato)-nickel(II) (5):* Mit 0.3 g (1.25 mMol) *NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O* wie bei b) bildet sich ein brauner Niederschlag. Ausb. 80% 5.

NiC<sub>24</sub>H<sub>20</sub>P<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> (744.9) Ber. C 38.70 H 2.71 P 8.31 Se 42.40

Gef. C 38.5 H 2.8 P 8.5 Se 41.0

Mol.-Gew. ~712 (dampfdruckosmometr. in Chloroform, 0.0065 m)

Die braune Substanz ist unter Farberhaltung in Benzol und Chloroform löslich.

<sup>37)</sup> Sämtliche Operationen werden unter trockenem Stickstoff mit getrockneten, heiß unter Stickstoff zusammengesetzten Apparaturen mit wasserfreien Substanzen durchgeführt.

<sup>38)</sup> Das in Lösung befindliche (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(Se)Cl (**2**) läßt sich durch Hexan in farblosen Kristallen ausfällen, ist jedoch nicht analysenrein (Verunreinigungen durch Oxydationsprodukte, die aber bei der Reaktion nicht stören).

<sup>39)</sup> Dieser Niederschlag besteht aus verunreinigtem **3** und kann ohne vorherige Umfällung zur Darstellung der Komplexe benutzt werden.

d) *Bis(diphenyldiselenophosphinato)-cadmium(II)* (6): Analog b) entsteht mit 0.3 g (1.15 mMol)  $CdCl_2 \cdot H_2O$  ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther gründlich gewaschen und 24 Std. i. Vak. über  $Na_2SO_4$  getrocknet wird. Ausb. 85%.

$CdC_{24}H_{20}P_2Se_4$  (798.6) Ber. C 36.10 H 2.52 P 7.76 Se 39.55  
Gef. C 36.1 H 2.6 P 7.7 Se 38.0

Die farblose Substanz ist in keinem Lösungsmittel merklich löslich.

e) *Bis(diphenyldiselenophosphinato)-zink(II)* (7): Entsprechend b) erhält man mit 0.2 g (1.5 mMol)  $ZnCl_2$  in 85% Ausb. farbloses 7; in Benzol und Chloroform gut löslich.

$ZnC_{24}H_{20}P_2Se_4$  (751.6) Ber. C 38.36 H 2.68 P 8.24 Se 42.02  
Gef. C 38.4 H 2.70 P 8.1 Se 40.5

Mol.-Gew.  $\sim 1266$  (dampfdruckosmometr. in Chloroform, 0.0035 m)

f) *Diphenyldiselenophosphinato-kupfer(I)* (8): Zur Lösung von 0.3 g (2.2 mMol)  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  in 10 ccm Wasser gibt man tropfenweise unter Rühren eine wäßrige Lösung von 0.7 g 3. Danach läßt man über Nacht stehen und behandelt den braunen Niederschlag wie unter d). Ausb. 40%.

$CuC_{12}H_{10}PSe_2$  (406.6) Ber. C 35.44 H 2.47 P 7.62 Se 38.84  
Gef. C 35.4 H 2.5 P 7.6 Se 38.0

Die braune Substanz ist in keinem Lösungsmittel merklich löslich.

[56/71]