

Peter Christophliemk, V. V. Krishna Rao^{*)}, Ioannis Tossidis^{**)} und Achim Müller

Übergangsmetallchalkogenverbindungen

Darstellung, Elektronen- und Schwingungsspektren von Diphenylselenothiophosphinato-Komplexen

Aus dem Institut für Chemie der Universität Dortmund

(Eingegangen am 26. Januar 1972)

Darstellung und Eigenschaften der Chelatkomplexe des Diphenylselenothiophosphinat-Ions $(C_6H_5)_2P(Se)S^-$ (= dpstpi) — $Co(dpstpi)_2$ (**2**), $Ni(dpstpi)_2$ (**3**), $Zn(dpstpi)_2$ (**4**), $Cd(dpstpi)_2$ (**5**), $Pb(dpstpi)_2$ (**6**), $Sb(dpstpi)_3$ (**7**) und $Cr(dpstpi)_3$ (**8**) — werden beschrieben. Die ligandenfeldtheoretische Ausdeutung der Elektronenspektren von **2**, **3** und **8** ergibt, daß dpstpi in die spektrochemische und nephelauxetische Reihe zwischen $(C_6H_5)_2PS_2^-$ und $(C_6H_5)_2PSe_2^-$ einzuordnen ist. Die Valenzschwingungen der viergliedrigen Chelatringe $MS(Se)P$ werden zugeordnet und mit denen der Ringsysteme MS_2P und MSe_2P verglichen. Die stark gekoppelten PS- und PSe-Valenzschwingungen der Komplexe **2—8** liegen zwischen 576 und 548/cm bzw. zwischen 525 und 510/cm.

Transition Metal Chalcogen Compounds

Preparation, Electronic and Vibrational Spectra of Diphenylselenothiophosphinato Complexes

The preparation and properties of the chelate complexes of the diphenylselenothiophosphinate ion $(C_6H_5)_2P(Se)S^-$ (= dpstpi) — $Co(dpstpi)_2$ (**2**), $Ni(dpstpi)_2$ (**3**), $Zn(dpstpi)_2$ (**4**), $Cd(dpstpi)_2$ (**5**), $Pb(dpstpi)_2$ (**6**), $Sb(dpstpi)_3$ (**7**) and $Cr(dpstpi)_3$ (**8**) — are reported. On the basis of the electronic absorption spectra of **2**, **3**, and **8**, the diphenylselenothiophosphinate ion can be placed in the spectrochemical and nephelauxetic series between $(C_6H_5)_2PS_2^-$ and $(C_6H_5)_2PSe_2^-$. The stretching vibrations of the fourmembered chelate ring $MS(Se)P$ are assigned and compared with MS_2P and MSe_2P ring systems. The strongly coupled PS- and PSe-stretching vibrations of the complexes **2—8** are found between 576—548/cm and 525—510/cm respectively.

1. Einleitung

Im Rahmen unserer Untersuchungen an Übergangsmetallchalkogenverbindungen des Typs $M[(C_6H_5)_2XY_2]_n$ (M = Metall; X = P, As; Y = S, Se) haben wir bereits über Dithio- und Diselenophosphinato-Komplexe berichtet^{1—3a)}.

^{*)} Stipendiat der *Alexander von Humboldt-Stiftung* aus Indien.

^{**)} Stipendiat der *NATO-Scientific Affairs Division* aus Griechenland (Univ. Thessaloniki).

¹⁾ A. Müller, V. V. K. Rao und E. Diemann, Chem. Ber. **104**, 461 (1971).

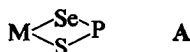
²⁾ A. Müller, V. V. K. Rao und G. Klinksiek, Chem. Ber. **104**, 1892 (1971).

³⁾ A. Müller, P. Christophliemk und V. V. K. Rao, Chem. Ber. **104**, 1905 (1971).

^{3a)} A. Müller und P. Werle, Chem. Ber. **104**, 3782 (1971).

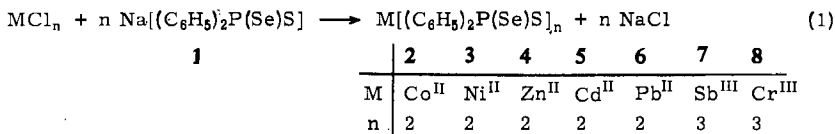
Die Liganden $(C_6H_5)_2PS_2^-$ (= dptpi) und $(C_6H_5)_2PSe_2^-$ (= dpspi) wurden in die spektrochemische Reihe zwischen Cl und dtp eingeordnet. Der nephelauxetische Effekt war in beiden Fällen außerordentlich groß.

Liganden mit sowohl Schwefel als auch Selen als Donoren am gleichen Ligandenatom sind nur in geringer Zahl bekannt⁴⁻⁸⁾ und spektroskopisch kaum untersucht. Es liegen bisher nur wenig Angaben darüber vor, wie sich die Ligandenfeldstärke dieser „gemischten“ Komplexe aus denen der „reinen“ ergibt. Aus diesem Grund erschien es uns von Bedeutung, auch Diphenylselenothiophosphinato-Komplexe darzustellen und deren Elektronenspektren kristallfeldtheoretisch zu interpretieren. Weiterhin ist von Interesse, in welchem Maße einander die MS- und MSe-Valenzschwingungen einerseits und die PS- und PSe-Valenzschwingungen andererseits in dem viergliedrigen Ringsystem der Form A beeinflussen. Daher wurden auch die IR-Spektren der Selenothiophosphinato-Komplexe 2–8 im gesamten zugänglichen Bereich gemessen und mit denen anderer Phosphinato-Komplexe verglichen.

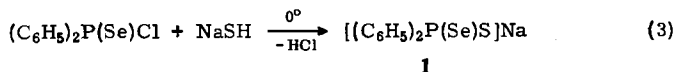
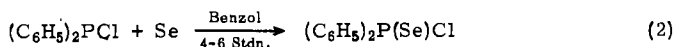


2. Darstellung und Eigenschaften

Die Diphenylselenothiophosphinato-Komplexe 2–8 wurden durch Umsetzung der entsprechenden Metallchloride mit $(C_6H_5)_2P(Se)SNa$ (1) in Äthanol gemäß (1) dargestellt:



Das Natriumsalz **1** erhält man analog zur Synthese von Natriumdiphenyldiselenophosphinat³⁾ und Natriumdiäthylselenothiophosphinat⁸⁾ durch Oxydation von Diphenylchlorphosphin mit rotem Selen zu Diphenylselenophosphinsäurechlorid und anschließende Umsetzung mit Natriumhydrogensulfid gemäß (2) und (3):



Farbe, magnetische Momente und Löslichkeit der Diphenylselenothiophosphinato-Komplexe 2–8 sind aus Tab. 1 zu entnehmen. Bis auf **5** und **6** sind die Komplexe in aromatischen und chlorierten aliphatischen Lösungsmitteln unter Farberhaltung gut bis mäßig löslich. Die Festkörper sind unter Stickstoff nahezu unbegrenzt haltbar,

⁴⁾ C. G. Pierpont, B. J. Corden und R. Eisenberg, Chem. Commun. **1969**, 401.

⁵⁾ W. Kuchen und H. Hertel, Angew. Chem. **81**, 127 (1969); Angew. chem. internat. Edit. **8**, 89 (1969).

⁶⁾ H. Hertel und W. Kuchen, Chem. Ber. **104**, 1735 (1971).

⁷⁾ H. Hertel und W. Kuchen, Chem. Ber. **104**, 1740 (1971).

⁸⁾ W. Kuchen und B. Knop, Angew. Chem. **76**, 496 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 507 (1964).

die Lösungen zersetzen sich unterschiedlich rasch, vor allem bei Einwirkung von Licht oder Wärme. Die Molekulargewichte lassen sich daher nur mit großer Fehlerbreite messen, sie zeigen jedoch eindeutig, daß nahezu alle Komplexe bei den (in Chloroform) erreichbaren Konzentrationen monomer vorliegen. Nur $\text{Zn}(\text{dpstpi})_2$ (4) ist deutlich assoziiert und gleicht damit $\text{Zn}(\text{dpspi})_2$ ³⁾, das unter gleichen Bedingungen dimer vorliegt. 5 und 6 sind polymer (unlöslich).

Tab. 1. Eigenschaften von Diphenylselenothiophosphinato-Komplexen

Verbindung	Farbe	Magnetismus ^{a)}	Löslichkeit in Chloroform und Benzol (Farberhaltung)
$\text{Co}(\text{dpstpi})_2$ (2)	grün	$\mu_{\text{eff}} = 4.5$ B. M.	lösl. unter rascher Zers.
$\text{Ni}(\text{dpstpi})_2$ (3)	oliv-grün	diamagnet.	lösl.
$\text{Zn}(\text{dpstpi})_2$ (4)	farblos	diamagnet.	lösl.
$\text{Cd}(\text{dpstpi})_2$ (5)	farblos	diamagnet.	nicht merklich lösl.
$\text{Pb}(\text{dpstpi})_2$ (6)	hellgelb	diamagnet.	nicht merklich lösl.
$\text{Sb}(\text{dpstpi})_3$ (7)	gelb	diamagnet.	lösl.
$\text{Cr}(\text{dpstpi})_3$ (8)	oliv-grün	$\mu_{\text{eff}} = 3.78$ B. M.	lösl.

^{a)} Die magnetischen Momente wurden mit einer selbstgebauten Gouyschen Waage unter Berücksichtigung der diamagnetischen Anteile des Liganden bei Raumtemperatur bestimmt. Als Standard diente $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$.

3. Elektronenspektren und magnetische Messungen

Die Elektronenspektren⁹⁾ von 2, 3 und 8 gehen aus Tab. 2 und 3 sowie den Abbild. 1–3 hervor, die magnetischen Momente können Tab. 1 entnommen werden. Sowohl Lösungsspektren (im Falle von 2, 3, 4, 7 und 8) als auch Festkörperspektren (im Falle von 5 und 6) weisen eine als ligandeninterne Bande zuzuordnende Absorption bei etwa 37000/cm ($\epsilon \sim 2 \cdot 10^3$ //Mol · cm) auf.

Elektronenspektrum von $\text{Co}(\text{dpstpi})_2$ (2)

Sowohl das Elektronenspektrum als auch der beobachtete Paramagnetismus ($\mu_{\text{eff}} = 4.5$ B. M.) von 2 lassen auf pseudo-tetraedrische Anordnung des CoSe_2S_2 -Chromophors entsprechend der Symmetrie der CoSe_4 - und CoS_4 -Chromophoren in $\text{Co}(\text{dpspi})_2$ und $\text{Co}(\text{dtpi})_2$ ³⁾ schließen^{10,11)}. Diese Gleichheit im spektrochemischen und magnetischen Verhalten (entsprechend im Falle der Ni^{II} - und Cr^{III} -Phosphinato-Komplexe, s. u.) trotz Herabsetzung der Symmetrie des Chromophors von T_d nach C_{2v} ist dadurch erklärbar, daß die optische Elektronegativität χ_{opt} von dpstpi weitgehend der von dtpi ($\chi_{\text{opt}} = 2.6$)²⁾ und dpspi¹²⁾ entspricht; wie bisher vorliegende

⁹⁾ Die Elektronenspektren wurden mit einem Spektrometer Beckman-DK 2 aufgenommen. Als Lösungsmittel wurde Chloroform benutzt; die Festkörperspektren wurden an KBr-Preßlingen gemessen.

¹⁰⁾ C. K. Jørgensen, Inorg. Chim. Acta Rev. 2, 65 (1968).

¹¹⁾ A. B. P. Lever, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier, Amsterdam—London—New York 1968.

¹²⁾ χ_{opt} von dpspi konnte aus den bisher vorliegenden spektroskopischen Daten noch nicht exakt bestimmt werden.

Rechnungen¹³⁻¹⁸⁾ zeigen, verringert sich χ_{opt} bei Ersatz von Schwefel (als Donor) durch Selen in sowohl ein- als auch zweizähligen Liganden nur etwa um 0.1 (dsc: 2.6; dtc: 2.7; dsp: 2.6; dtp: 2.7; su: 2.6; tu: 2.7)¹⁹⁾.

In Hinblick auf die Analogie der Elektronenspektren der Co^{II} -Diphenylphosphinato-Komplexe kann die längstwellige beobachtete Bande im Spektrum von **2** bei 7800/cm ebenfalls als ν_2 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$) und der Übergang bei 14700/cm (einschließlich der Schulter bei 15700/cm) als ν_3 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$) zugeordnet werden.

Tab. 2. Absorptionsmaxima in den Elektronenspektren von **2** und **3**; Bandenlagen ν in cm^{-1} (in Klammern Extinktionskoeffizient ϵ in $l/\text{Mol}\cdot\text{cm}$), Ligandenfeldparameter Δ , Racah-Parameter B' und nephelauxetischer Parameter $\beta = B'(\text{Komplex})/B(\text{Ion})$, Sch = Schulter

Verbindung Lösungsmittel	$\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_2$ (2) Chloroform	$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_2$ (3) Benzol
Bandenlagen und Zuordnung ^{a)}	? 7800 (102) 14700 (250) 15700 Sch 19800 (20) 24600 (1100)	ν_1 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$) ν_2 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{F})$) ν_3 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$) spin-verboten Charge Transfer
		13300 (102) 17700 (102) 23100 ($4 \cdot 10^2$) 28100 (10^4)
		ν_1 (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$) ν_2 (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$) ${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{E}_g$ (?) Charge Transfer
Parameter	$\Delta = 4650/\text{cm}$ $B' = 574/\text{cm}$ $\beta = 0.59$	$\Delta_1 = 16100/\text{cm}$

^{a)} Zuordnung bei **2** nach Pseudo- T_d - und bei **3** nach Pseudo- D_{4h} -Symmetrie.

ν_1 (${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$) konnte experimentell nicht ermittelt werden (gemäß der Bedingung $\nu_1 = \Delta$ sollte die Bande bei 4650/cm liegen). Dieses Verhalten ist jedoch nicht ungewöhnlich, da ν_1 in tetraedrischen Co^{II} -Komplexen stets nur geringe Intensität aufweist¹¹⁾ und auch in den beiden von uns untersuchten Co^{II} -Diphenylphosphinato-Komplexen nicht aufgefunden werden konnte³⁾.

Der Ligandenfeldparameter Δ und der Racah-Parameter B' wurden mit den in der Literatur^{11,20)} (vgl. l. c. ³⁾) angegebenen Gleichungen und mit einem Wert von $B = 967/\text{cm}$ (für das freie Ion) berechnet. Die so erhaltenen Werte aus dem Elektronenspektrum von **2** von $\Delta = 4650/\text{cm}$ und $B' = 574/\text{cm}$ liegen erwartungsgemäß zwischen denen von $\text{Co}(\text{dpspi})_2$ (mit $\Delta = 4600/\text{cm}$ und $B' = 536/\text{cm}$)³⁾ und $\text{Co}(\text{dptpi})_2$ (mit

¹³⁾ C. Furlani, E. Cervone und F. D. Camassei, Inorg. Chem. **7**, 265 (1968).

¹⁴⁾ K. A. Jensen und V. Krishnan, Acta chem. scand. **24**, 743 (1970).

¹⁵⁾ E. Cervone, F. Camassei, M. L. Luciani und C. Furlani, J. inorg. nuclear Chem. **31**, 1101 (1969).

¹⁶⁾ C. K. Jørgensen, Acta chem. scand. **16**, 2017 (1962).

¹⁷⁾ C. K. Jørgensen, Inorganic Complexes, Academic Press, London 1963.

¹⁸⁾ C. Furlani und T. Tarantelli, Inorg. nuclear Chem. Letters **2**, 391 (1966).

¹⁹⁾ dsc = $\text{R}_2\text{NCSe}_2^-$, dtc = R_2NCS_2^- , dsp = $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSe}_2^-$, dtp = $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PS}_2^-$, su = $\text{SeC}(\text{NH}_2)_2$, tu = $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, dmtpi = $(\text{CH}_3)_2\text{PS}_2^-$, despi = $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PSe}_2^-$, destpi = $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}^-$, detpi = $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{PS}_2^-$, dpspi = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PSe}_2^-$, dptpi = $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PS}_2^-$.

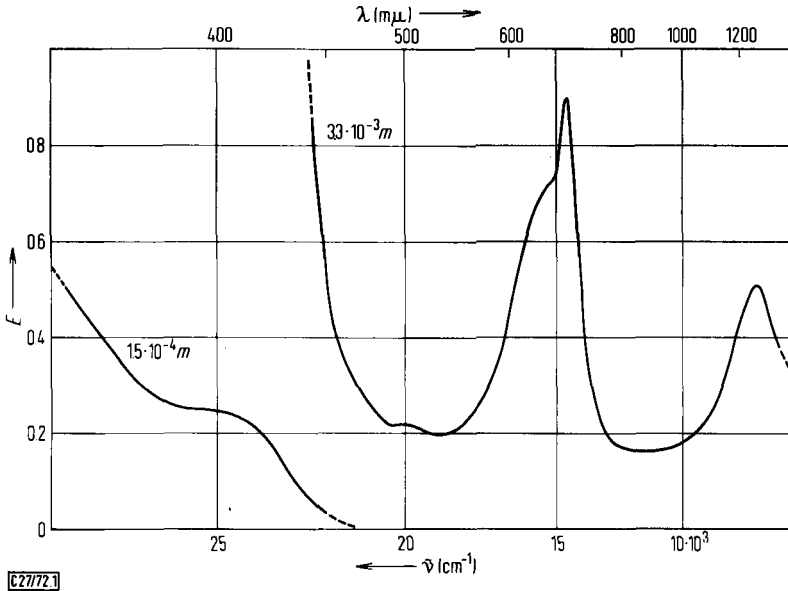
²⁰⁾ F. A. Cotton und M. Goodgame, J. Amer. chem. Soc. **83**, 1777 (1961).

²¹⁾ K. Nakamoto und P. J. McCarthy, Spectroscopy and Structure of Metal Chelate Compounds, John Wiley & Sons, New York — London — Sydney 1968.

$\Delta = 4800/\text{cm}$ und $B' = 580/\text{cm}^3$) und lassen sich wie folgt in die spektrochemische Reihe (vgl. l. c.²²) einordnen:



Der nephelauxetische Effekt steigt für die tetraedrischen Co^{II} -Komplexe in der Folge der Werte $1-\beta$



Abbild. 1. Elektronenspektrum von $\text{Co}^{\text{II}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_2$ ($\text{Co}(\text{dpsti})_2$, **2**) in Chloroform

Elektronenspektrum von $\text{Ni}(\text{dpsti})_2$ (**3**)

Das Elektronenspektrum und der ermittelte Diamagnetismus von **3** lassen sich durch Annahme einer pseudo-quadratisch-planaren Anordnung des NiSe_2S_2 -Chromophors erklären, wie sie entsprechend für alle anderen Ni^{II} -Komplexe mit zwei-zähligen Liganden (S oder Se als Donoratom) vorgefunden wurde^{10, 11, 13, 17, 23-27}. Das Spektrum von **3** gleicht dem von $\text{Ni}(\text{dpspi})_2$ ³⁾ und $\text{Ni}(\text{dptpi})_2$ ²⁷⁾, die Zuordnung der beiden längstwelligsten Übergänge kann daher in gleicher Weise als ν_1 (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{A}_{2g}$) und ν_2 (${}^1\text{A}_{1g} \rightarrow {}^1\text{B}_{1g}$) erfolgen.

Die Berechnung des Kristallfeldparameters Δ_1 gemäß der Gl. (4)

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

²²⁾ In der unter³⁾ zitierten Arbeit liegt ein Druckfehler vor. Bei der Angabe der spektrochemischen und nephelauxetischen Reihen wurden die Zeichen $>$ und $<$ für „größer als“ und „kleiner als“ verwechselt, wie aus den Tabellen schon hervorgeht.

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

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

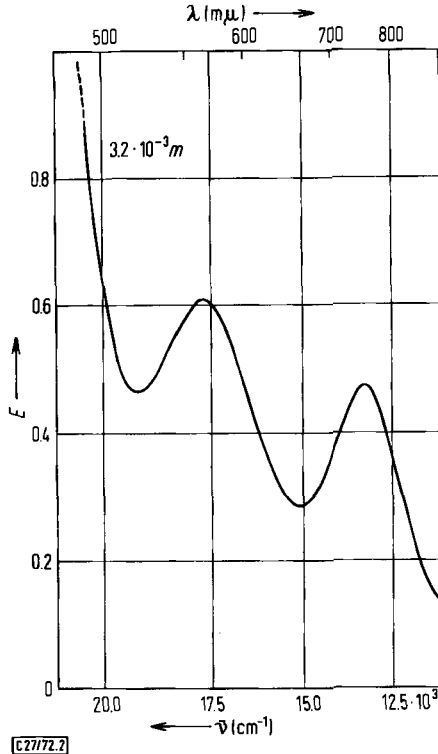
²⁵⁾ B. G. Werden, E. Billig und H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **5**, 78 (1966).

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

²⁷⁾ A. A. G. Tomlinson und C. Furlani, *Inorg. chim. Acta* [Padova] **3**, 487 (1969).

(wobei für den Slater-Condon-Parameter $F_2 = 10 F_4 = 800/\text{cm}$ eingesetzt wurde, vgl. l. c.^{13, 24}) ergibt für **3** einen Wert von $\Delta_1 = 16100/\text{cm}$ gegenüber $\Delta_1 = 16800/\text{cm}$ bei $\text{Ni}(\text{dptpi})_2$ ²⁷) und $\Delta_1 = 15800/\text{cm}$ bei $\text{Ni}(\text{dpspi})_2$ ³¹).

Somit liegt dpstpi sowohl im Falle der tetraedrischen Co^{II} -Komplexe als auch im Falle der quadratisch-planaren Ni^{II} -Komplexe in der spektrochemischen Reihe zwischen dpspi und dptpi .



Abbild. 2. Elektronenspektrum von $\text{Ni}^{\text{II}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_2$ ($\text{Ni}(\text{dpstpi})_2$ (**3**)) in Chloroform

Elektronenspektrum von $\text{Cr}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_3$ (**8**)

Das magnetische Moment von **8** ($\mu_{\text{eff}} = 3.78$ B. M.) ist nahezu gleich dem spin-only-Wert (3.89 B. M.) für drei ungepaarte Elektronen, wie er für Cr^{III} in oktaedrischer Umgebung zu erwarten ist^{10, 11}). Auch das Elektronenspektrum von **8** läßt sich durch Annahme pseudooktaedrischer Punktlage des $\text{Cr}^{\text{III}}\text{Se}_3\text{S}_3$ -Chromophors entsprechend bisher untersuchten Cr^{III} -Komplexen mit schwefel- bzw. selenhaltigen Liganden^{5-7, 10-13, 28-32}) interpretieren. Die beiden längstwelligen Banden sind demgemäß

²⁸) J. R. Wasson, S. J. Wasson und G. M. Woltermann, *Inorg. Chem.* **9**, 1576 (1970).

²⁹) C. K. Jørgensen, *J. inorg. nuclear Chem.* **24**, 1571 (1962).

³⁰) V. Caglioti, G. Sartori, C. Furlani, E. Cervone und P. Canellieri, *Proceedings 9. ICCG (St. Moritz)*, S. 121, 1966.

³¹) M. Förster, H. Hertel und W. Kuchen, *Angew. Chem.* **82**, 842 (1970); *Angew. chem. internat. Edit.* **9**, 811 (1970).

³²) Y. Tanabe und S. Sugano, *J. physic. Soc. Japan* **9**, 753 (1954).

den Elektronenübergängen ν_1 ($4A_{2g} \rightarrow 4T_{2g}$) und ν_2 ($4A_{2g} \rightarrow 4T_{1g}$) zuzuordnen. Die Bandenlagen, Extinktionskoeffizienten, *Racah*- und nephelauxetischen Parameter von **8** und ähnlichen Cr^{III} -Komplexen sind in Tab. 3 aufgeführt. Die drei spin-erlaubten Übergänge gemäß dem *Tanabe-Sugano*-Energiediagramm (für d^3 -Konfiguration und oktaedrische Umgebung)^{21,32} vom Grundzustand $4A_{2g}$ nach $4T_{2g}$, $4T_{1g}(F)$ und $4T_{1g}(P)$ können (auch bei **8**) infolge Auftretens starker Ligandenbanden in den in Frage kommenden Bereichen meist nicht alle aufgefunden bzw. mit Sicherheit zugeordnet werden. Der erste spin-erlaubte Übergang ergibt den Ligandenfeldparameter Δ . Die spin-verbotenen Übergänge nach $2E_g$ und $2T_{2g}$ konnten aufgrund ihrer schwachen Intensität erwartungsgemäß im Spektrum von **8** nicht beobachtet werden. Die *Racah*-Parameter B' wurden gemäß Gl. (5) berechnet¹⁰, der nephelauxetische Parameter β_{35} ist durch den Quotienten $\beta_{35} = B'(\text{Komplex})/B(\text{freies Ion})$ gegeben, B wurde dabei mit $918/\text{cm}^{10, 21}$ in Rechnung gesetzt.

$$B' = (2\nu_1 - \nu_2)(\nu_2 - \nu_1)/(27\nu_1 - 15\nu_2) \quad (5)$$

Ordnet man die in Tab. 3 aufgeführten Werte für ν_1 der verschiedenen Komplexe, so erhält man für Cr^{III} in oktaedrischer Umgebung die spektrochemische Reihe

$$\text{despi} < \text{destpi} < \text{detpi} < \text{dpstpi} \sim \text{dsp} \approx \text{dmtpi} < \text{dptpi} < \text{dtp} \sim R'dtp,$$

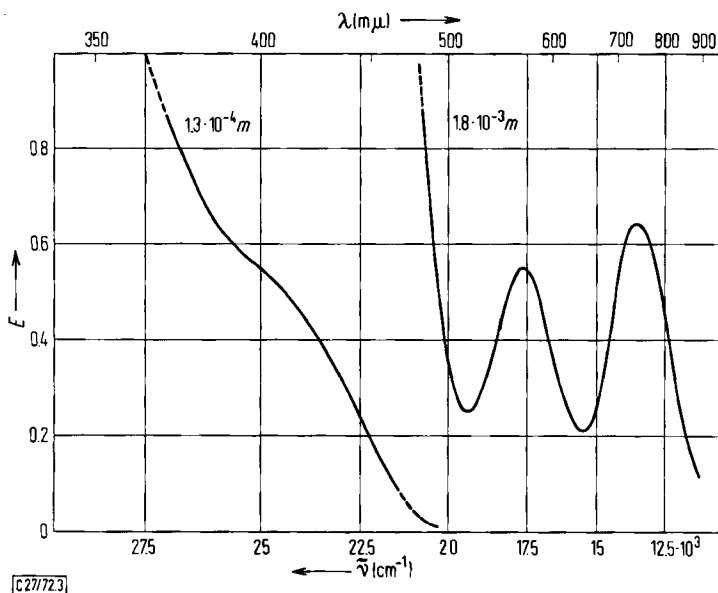
in welcher die Liganden mit Äthylgruppen die von *Hertel* und *Kuchen*⁶ ermittelte Folge einnehmen (vgl. hierzu Tab. 3). Hierbei steht dpstpi zwischen detpi und dsp , jedoch ganz in der Nähe des letzteren Liganden. Die so aufgestellte spektrochemische Reihe entspricht den bereits für quadratisch-planare Ni^{II} - und tetraedrische Co^{II} -Komplexe ermittelten Reihen^{3, 22}. Sämtliche Phosphinate und Phosphate (mit S und/oder Se als Donoren) stehen weiter links als z.B. dte (ν_1 in $Cr(\text{dte})_3 = 15500/\text{cm}$)²⁸. Hiermit wird bestätigt, daß die Ligandenfeldaufspaltung bei Diäthylphosphaten stets wesentlich größer ist als bei Diäthylphosphinaten, bei den schwefelsubstituierten Liganden stärker als bei den selenhaltigen Analoga und daß Diphenylphosphinate in der spektrochemischen Reihe weiter rechts stehen als die entsprechenden Dialkylphosphinate³.

Die verhältnismäßig hohe Intensität von ν_1 und ν_2 wie im Spektrum von **8** wurde auch im Falle anderer Liganden mit S und/oder Se als Donoren festgestellt^{10,11} und kann als Folge hoher Kovalenz der Metall-Liganden-Bindung sowie der erniedrigten Symmetrie (bei **8** liegt höchstens noch C_{2v} -Symmetrie vor) betrachtet werden. Der für **8** berechnete *Racah*-Parameter $B' = 382/\text{cm}$ bzw. der daraus ermittelte Wert von $\beta_{35} = 0.42$ zeigt ebenfalls eine außerordentlich starke kovalente Metall-Ligand- σ -Bindung, hervorgerufen durch starke Delokalisierung der antibindenden e_g - σ -Elektronen, an. Nach der gemäß Tab. 3 aufgestellten nephelauxetischen Reihe der Werte für $(1 - \beta_{35})$ ist dpstpi zwischen dsp und despi einzuordnen.

$$Cl < \text{detpi} < \text{destpi} \approx R'dtp \approx \text{dtp} < \text{despi} \sim \text{dpstpi} < \text{dsp}$$

Diese Reihe bestätigt die bereits im Falle tetraedrischer Co^{II} -Komplexe³ ermittelten Folgen und schließt die von *Hertel* und *Kuchen* für oktaedrische Cr^{III} - und V^{III} -Komplexe^{6,7} gefundene Sequenz der Werte für β ein:

$$\text{despi} < \text{destpi} < \text{detpi}$$



[C27772.3]

Abbild. 3. Elektronenspektrum von $\text{Cr}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_3$ ($\text{Cr}(\text{dpstpi})_3$ (**8**)) in Chloroform

Tab. 3. Absorptionsmaxima im Elektronenspektrum von **8** und anderen Komplexen CrL_3 mit $\text{L} = \text{R}_2\text{PXY}$ ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{R}'\text{O}$ mit $\text{R}' = \text{Alkylgruppe}, \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{X}, \text{Y} = \text{S}$ oder Se), Bandenlagen ν in cm^{-1} (in Klammern Extinktionskoeffizienten ϵ in $\text{l}/\text{Mol} \cdot \text{cm}$), *Racah*-Parameter B' in cm^{-1} und nephelauxetischer Parameter $\beta_{35} = B'(\text{Komplex})/B(\text{Ion})$; Pseudo- O_h -Symmetrie

$\text{L}^{19)}$ in CrL_3	$\nu_1 \cdot 10^{-3} = A$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$	$\nu_2 \cdot 10^{-3}$ ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{F})$	B'_{35}	β_{35}	Lit.
despi	12.8 (450)	17.0 (305)	399	0.43	6)
	12.9	17.0	390	0.42	10)
destpi	13.05 (420)	17.5 (300)	426	0.46	6)
	13.3	17.85	440	0.48	10)
detpi	13.45 (330)	18.1 (230)	447	0.49	6)
	13.45	18.2	460	0.50	10, vgl. 5, 30)
dpstpi 8	13.6 (260)	17.7 (180)	382	0.42	
dsp	13.7	17.7	370	0.41	10)
dmtpi	13.7		430	0.47	30)
dptpi	13.9				10)
dtp	14.3 (380)	18.8 (270)	420	0.46	10, 11, 29, 30)
	14.39	18.85	423	0.46	
R'dtp	14.45 (350)	19.075 (255)	418–434	0.45–0.48	28)

4. IR-Spektren

Da die IR-Spektren³³⁾ von **2–8** in Hinblick auf das schwingungsspektroskopische Verhalten des viergliedrigen Chelatringes $\text{M}(\text{Se})\text{SP}$ untersucht werden sollen – die ligandeninternen Schwingungen sind hier weniger von Interesse –, sind lediglich

³³⁾ Die IR-Spektren wurden zwischen 4000 und $250/\text{cm}$ sowohl an Nujol-Verreibungen als auch an CsJ-Preßlingen mit einem Spektrophotometer Perkin-Elmer 325 gemessen.

zwei aneinandergrenzende Frequenzbereiche von Bedeutung: zwischen 750 und 400/cm liegt der Erwartungsbereich für die PS- und PSe-Valenzschwingungen, unterhalb von 400/cm für die MS- und MSe-Valenzschwingungen³⁴⁾. Die Lage der Hauptabsorptionsbanden im oberen Bereich ist aus Tab. 4 und Tab. 5 zu entnehmen. Die Schwingungen oberhalb von 750/cm treten praktisch unverändert vom Zentralatom in allen Spektren auf und werden daher hier nicht angegeben (vgl. l. c.³⁾). Ein typisches Gesamtspektrum zeigt Abbild. 4.

Lage der PS- und PSe-Valenzschwingungen

Während in den IR-Spektren der bisher von uns untersuchten Dithio- bzw. Diselenophosphinato-Komplexe¹⁻³⁾ auf Grund der jeweils identischen Brückenatome (S bzw. Se) stets eine längerwellige und schwächere symmetrische sowie eine bei höherer Frequenz liegende und stärkere PS- bzw. PSe-Valenzschwingung auftreten, sollten bei Monoselenomonothiophosphinaten zwei Valenzschwingungen erscheinen, die wegen der sicherlich nicht zu vernachlässigenden Kopplungen^{34a)} nur annähernd als $\nu(\text{PS})$ und $\nu(\text{PSe})$ zu bezeichnen sind und daher hier nur ν_1 und ν_2 genannt werden (entsprechend der üblichen Bezeichnungsweise von ν_{as} als ν_1 und ν_s als ν_2). Da zwischen 750 und 400/cm die deutlichste Abhängigkeit vom jeweiligen Zentralatom bei ω_6 und ω_7 auftritt, handelt es sich bei diesen beiden verhältnismäßig intensiven Banden mit hoher Wahrscheinlichkeit um ν_1 und ν_2 , da in diesem Bereich sonst nur ligandeninterne Schwingungen auftreten können. Ein Vergleich mit den aus anderen Arbeiten vorliegenden Zahlenangaben bestätigt die getroffene Zuordnung.

In Diphenyldithiophosphinato-Komplexen treten die antisymmetrischen PS-Valenzschwingungen zwischen 648 und 619/cm auf, die symmetrischen PS-Valenzschwingungen zwischen 578 und 523/cm. Diese Werte wurden mit den bereits in der Literatur vorliegenden Zahlenangaben verglichen und weitgehende Übereinstimmung festgestellt^{2,3)}. Die aufgrund wesentlich geringeren Vergleichsmaterials weniger sichere Zuordnung der entsprechenden PSe-Valenzschwingungen aus den Spektren der Diphenyldiselenophosphinato-Komplexe³⁾ ergab einen Bereich von 519 bis 505/cm für $\nu_{\text{as}}(\text{PSe})$ und 469 bis 463/cm für $\nu_s(\text{PSe})$. Die Frequenzen für $\nu_{\text{as}}(\text{PSe})$ und $\nu_s(\text{PSe})$ der inzwischen von *Krishnan* und *Zingaro*³⁵⁾ dargestellten Diäthylselenophosphato-Übergangsmetallkomplexe lassen weitere Vergleiche zu.

Wie Tab. 5 zeigt, liegt ν_1 in Diphenyldithio- und Diphenyldiselenophosphinato-Komplexen meist deutlich tiefer als in den entsprechenden Diäthylphosphato-Verbindungen. Für ν_2 lassen sich solche generellen Feststellungen nicht treffen. Auch die Differenzen $\nu_1 - \nu_2$ in Diäthylphosphato-Komplexen einerseits und analogen Diphenylphosphinaten andererseits weisen zwar vergleichbare Größenordnungen, sonst aber unterschiedliches Verhalten auf. Erstaunlich gering ist — mit in der Regel weniger als 10/cm — jedoch die Abweichung von ν_1 und ν_2 in 2–8 von dem arithmetischen

^{34a)} Es sei hierbei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß ν_1 und ν_2 mit den nicht charakteristischen pseudo-PC-Valenzschwingungen gekoppelt sind.

³⁴⁾ Die Literaturstellen für die einzelnen Erwartungsbereiche werden weiter unten detailliert angegeben.

³⁵⁾ *V. Krishnan* und *R. A. Zingaro*, *J. Coord. Chem.*, 1, 1 (1971).

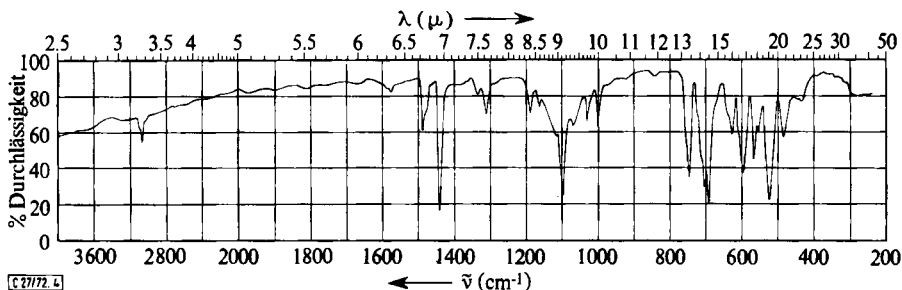
Mittel $\bar{\nu}$ der entsprechenden antisymmetrischen und symmetrischen Dithio- und Diselenophosphinato-Komplexe (s. Tab. 5). Formelmäßig wird dieser Zusammenhang durch Gleichung (6) und (7) wiedergegeben:

$$\nu_1(\text{MSeSP}) \approx \bar{\nu}_1 = \frac{\nu_1(\text{MS}_2\text{P}) + \nu_1(\text{MSe}_2\text{P})}{2} \quad (6)$$

$$\nu_2(\text{MSeSP}) \approx \bar{\nu}_2 = \frac{\nu_2(\text{MS}_2\text{P}) + \nu_2(\text{MSe}_2\text{P})}{2} \quad (7)$$

Das hierbei jeweils betrachtete Ringsystem ist als Index (in Klammern) angegeben.

Dieses Verhalten gemäß (6) und (7) weist nicht nur auf die starke Kopplung der PS- und PSe-Valenzschwingungen im Chelatring der Selenothiophosphinate hin, es kann auch als weitere Bestätigung für die getroffene Zuordnung gelten. Die Messung der Raman-Streuungen der Diphenylselenothiophosphinato-Komplexe 2–8 erbrachte leider keine auswertbaren Spektren; das IR-Spektrum des Natrium-Salzes 1 konnte aufgrund dessen Zersetzlichkeit nicht aufgenommen werden.



Abbild. 4. IR-Spektrum von $\text{Zn}^{\text{II}}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{Se})\text{S}]_2$ ($\text{Zn}(\text{dpstpi})_2$ (4)) zwischen 4000 und 250/cm

Tab. 4. Hauptabsorptionsbanden ω (cm^{-1}) in den IR-Spektren der Diphenylselenothiophosphinato-Komplexe 2–8 unterhalb von 750/cm

Zuordnung	2 $\text{Co}(\text{dpstpi})_2$	3 $\text{Ni}(\text{dpstpi})_2$	4 $\text{Zn}(\text{dpstpi})_2$	5 $\text{Cd}(\text{dpstpi})_2$	6 $\text{Pb}(\text{dpstpi})_2$	7 $\text{Sb}(\text{dpstpi})_3$	8 $\text{Cr}(\text{dpstpi})_3$	Bereich	Intensität der Banden
ω_1	742	745	742	740	740	745	744	740–745	sst
ω_2	700	703	700	701	703	703	702	700–703	sst
$\nu_{\text{L}} \omega_3$	687	684	687	685	686	686	686	684–687	sst
ω_4	627	621	626	621	625	625	620	620–627	m
ω_5	592	593	595	592	590	590	590	590–595	sst
$\nu_1^{\text{a)} \omega_6$	565	576	563	563	556	558	568	556–576	m
	552		553	548					
$\nu_2 \omega_7$	521	525	522	515	512	510	522	510–525	sst
ω_8	480	476	482	481	483	482	483	476–483	
$\nu_{\text{L}} \omega_9$		360	365	360	370		360	360–370	w
ω_{10}	330	330	335	338	330	338		330–338	m

a) Vgl. hierzu ^{34a)}.

Tab. 5. Frequenzen der Phosphor-Chalkogen-Schwingungen ν_1 und ν_2 (cm^{-1}) der Chelatgruppierung $\text{M}(\text{X})\text{YP}$ ($\text{X}, \text{Y} = \text{S}, \text{Se}$) in Diphenylphosphinato- und Diäthylphosphato-Komplexen, $\bar{\nu}_1$ und $\bar{\nu}_2$ siehe Gleichung (6) und (7)

Phosphinato-Komplex	X	Y	ν_1	ν_2	$\bar{\nu}_1$	$\bar{\nu}_2$	$\nu_1 - \nu_2$	Lit.
$\text{Ni}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_2$	S	S	622	574	571	519	48	2)
	S	Se	576	525			51	
	Se	Se	519	463			56	3)
$\text{Zn}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_2$	S	S	640	555	578	512	85	2)
	S	Se	563/553	522			36	
	Se	Se	516	469			47	3)
$\text{Cd}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_2$	S	S	639	562/552	574	513	82	42)
	S	Se	563	515			48	
	Se	Se	510	468			42	3)
$\text{Pb}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_2$	S	S	635	561/555	571	510	76	42)
	S	Se	550	512			38	
	Se	Se	507	465			42	42)
$\text{Sb}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_3$	S	S	636/629	542/523	570	501	100	2)
	S	Se	558	510			48	
	Se	Se	509	470			39	42)
$\text{Cr}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_3$	S	S	640/632	573			63	42)
	S	Se	568	522			46	
$\text{Co}[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}(\text{X})\text{Y}]_2$	S	S	633/625	564/552	572	510	70	2)
	S	Se	567/552	521			39	
	Se	Se	517	465			52	3)

Phosphato-Komplex	X	ν_1	ν_2	$\nu_1 - \nu_2$	Lit.
$\text{Ni}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PX}_2]_2$	S	644	545	99	37)
	Se	530	450	80	35)
$\text{Zn}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PX}_2]_2$	S	630	530	100	39)
	Se	530	455	75	35)
	Se	560	485	75	42)
$\text{Cd}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PX}_2]_2$	S	635	530	105	40)
	Se	570	515	60	35)
			500		
S	662	571	110	37)	
$\text{Pb}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PX}_2]_2$		654	534		
	Se	540	480	60	36)
$\text{Sb}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PX}_2]_3$	Se	515	450	65	36)
	S	656	548	108	37)
$\text{Cr}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PX}_2]_3$					
	Se	555	490	65	35)

 36) V. Krishnan und R. A. Zingaro, Inorg. Chem. **8**, 2337 (1969).

 37) D. M. Adams und J. B. Cornell, J. chem. Soc. [London] A **1968**, 1299.

 38) J. Rockett, Appl. Spectroscopy **16**, 39 (1962).

 39) D. R. Dakternieks und D. P. Graddon, Austral. J. Chem. **23**, 1989 (1970).

 40) D. R. Dakternieks und D. P. Graddon, Austral. J. Chem. **23**, 2521 (1970).

 41) L. C. Thomas und R. A. Chittenden, Chem. and Ind. **1961**, 1913.

42) A. Müller, P. Christophliemk, K. H. Schmidt und V. V. K. Rao, J. inorg. nuclear Chem., im Druck.

Kuchen und *Hertel*⁵⁾ geben als Frequenzbereiche für ν_1 und ν_2 in Diäthylselenothiophosphinato-Komplexen 560–540 bzw. 454–440/cm an. Während für ν_1 diese Werte in etwa mit denen der Diphenylselenothiophosphinate übereinstimmen (548 bis 576/cm, vgl. Tab. 4), liegt gemäß der in Tab. 4 getroffenen Zuordnung ν_2 bei wesentlich höheren Frequenzen (525–510/cm). In dem von *Kuchen* und *Hertel* angegebenen Bereich sind im Falle von 2–8 keine Banden gefunden worden. Die nächsttieferliegende Schwingung ($= \omega_8$) in Tab. 4 weist eine zu geringe Abhängigkeit vom Zentralatom auf, als daß es sich hierbei um ν_2 handeln könnte. Die Differenz $\nu_1 - \nu_2$ für destpi-Komplexe ist mit 95–115/cm wesentlich höher als in den analogen Diphenyl-Verbindungen (38–51/cm). Auch die o. a. Autoren geben für die Lage der PSe-Valenzschwingungen Bereiche an, die weit oberhalb der von *Thomas* und *Chittenden*⁴¹⁾ gemäß der Regel von *Gordy*⁴³⁾ berechneten Frequenz für P–Se-Einfachbindungen von 388/cm (vgl. l. c.⁴⁴⁾) liegen.

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Hilfsmittel. V. V. K. R. dankt der *Alexander von Humboldt-Stiftung*, I. T. der *NATO-Scientific Affairs Division* für die Gewährung eines Stipendiums.

Beschreibung der Versuche

Analytisches: C und H wurden mikroanalytisch durch Verbrennung in O₂-Atmosphäre bestimmt, P als Ammoniummolybdatophosphat und Se nach Oxydation der Probe mit Bromwasser durch Hydrazinsulfat als Element ausgefällt.

a) *Natriumdiphenylselenothiophosphinat (1)*: Eine benzolische Lösung von 6 g (20 mMol) (C₆H₅)₂P(Se)Cl⁴⁵⁾ wird bei 0° unter Rühren tropfenweise zu 1.5 g (~25 mMol) NaSH gegeben und das Gemisch etwa 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, gründlich mit Benzol gewaschen und 6 Stdn. i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet. Ausb. 45–50%, farblose Nadeln.

NaC₁₂H₁₀PSeS (319.2) Ber. P 9.70 Se 24.73 Gef. P 9.6 Se 23.4

Die Substanz ist rasch zersetzlich, so daß bisher keine C,H-Analysen angefertigt werden konnten. In Wasser ist **1** gut löslich, nicht merklich dagegen in organischen Lösungsmitteln (außer Alkoholen und Aceton).

b) *Bis(diphenylselenothiophosphinato)-kobalt(II) (2)*: Zur Lösung von 0.3 g (1.25 mMol) CoCl₂·6H₂O in 10 ccm Wasser gibt man unter Rühren tropfenweise eine wäßr. Lösung von etwa 0.7 g **1**, wobei sich sofort ein grüner Niederschlag bildet. Dieser wird nach etwa 30 Min. abgesaugt, dann mit Äthanol und Äther gewaschen und 24 Stdn. i. Vak. über P₄O₁₀ getrocknet. Ausb. 60%.

CoC₂₄H₂₀P₂Se₂S₂ (651.3) Ber. C 44.26 H 3.10 P 9.51 Gef. C 43.6 H 3.2 P 9.5

Mol.-Gew. ~650 (dampfdruckosmometr. in CHCl₃, 0.005 m)⁴⁶⁾

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

⁴³⁾ W. Gordy, J. chem. Physics **14**, 305 (1946).

⁴⁴⁾ S. Husebye, Acta chem. scand. **19**, 774 (1965).

⁴⁵⁾ Die Darstellung von (C₆H₅)₂P(Se)Cl wird in l. c.³⁾ beschrieben.

⁴⁶⁾ Die Mol.-Gewichte wurden mit einem Dampfdruckosmometer der Fa. Knauer bei 45° bestimmt.

c) *Bis(diphenylselenothiophosphinato)-nickel(II)* (3): Analog b) entsteht mit 0.3 g (1.25 mMol) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ ein oliv-grüner Niederschlag, 80%.

$NiC_{24}H_{20}P_2Se_2S_2$ (651.1) Ber. C 44.26 H 3.07 P 9.51

Gef. C 43.8 H 3.0 P 9.8

Mol.-Gew. 664 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, 0.0085 m)

Die oliv-grüne Substanz ist unter Farberhaltung in Benzol und Chloroform löslich.

d) *Bis(diphenylselenothiophosphinato)-zink(II)* (4): Entsprechend b) erhält man mit 0.2 g (1.15 mMol) $ZnCl_2$ in 75proz. Ausb. farbloses 4, in Benzol und Chloroform gut löslich.

$ZnC_{24}H_{20}P_2Se_2S_2$ (657.8) Ber. C 43.82 H 3.06 P 9.41

Gef. C 43.2 H 3.1 P 9.4

Mol.-Gew. 1025 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, 0.0045 m)

e) *Bis(diphenylselenothiophosphinato)-cadmium(II)* (5): Wie bei b) entsteht mit 0.3 g (1.115 mMol) $CdCl_2 \cdot H_2O$ ein farbloser Niederschlag, der abgesaugt und mit Wasser, Äthanol, Chloroform und Äther gründlich gewaschen und 24 Std. i. Vak. über P_4O_{10} getrocknet wird. Ausb. 80%.

$CdC_{24}H_{20}P_2Se_2S_2$ (704.8) Ber. C 40.90 H 2.86 P 8.79 Gef. C 40.8 H 2.7 P 9.1

Die farblose Substanz ist in organischen Lösungsmitteln nicht merklich löslich.

f) *Bis(diphenylselenothiophosphinato)-blei(II)* (6): Mit 0.3 g (1 mMol) $Pb(NO_3)_2$ erhält man wie bei b) in 80proz. Ausb. hellgelbes 6.

$PbC_{24}H_{20}P_2Se_2S_2$ (799.6) Ber. C 36.05 H 2.52 P 7.75 Gef. C 36.2 H 2.5 P 7.2

Die Substanz ist in keinem organ. Lösungsmittel merklich löslich.

g) *Tris(diphenylselenothiophosphinato)-antimon(III)* (7): Analog b) erhält man mit 0.3 g (1.3 mMol) $SbCl_3$ einen gelben Niederschlag von 7. Ausb. 70%.

$SbC_{36}H_{30}P_3Se_3S_3$ (1010.3) Ber. C 42.80 H 2.99

Gef. C 42.9 H 3.0

Mol.-Gew. 1005 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, 0.006 m)

Die Substanz ist unter Farberhaltung in Chloroform und Benzol löslich.

h) *Tris(diphenylselenothiophosphinato)-chrom(III)* (8): Unter Erwärmen und Rühren werden 2.5 g (1 mMol) $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl_2 \cdot 2H_2O$ in 20 ccm Äthanol gelöst und eine äthanol. Lösung von 0.7 g **1** zugefügt. Der grüne Niederschlag wird wie unter b) aufgearbeitet. Ausb. 60%.

$CrC_{36}H_{30}P_3Se_3S_3$ (940.6) Ber. C 45.97 H 3.20 P 9.87

Gef. C 45.6 H 3.3 P 9.6

Mol.-Gew. 990 (dampfdruckosmometr. in $CHCl_3$, 0.0066 m)

Die Substanz ist unter Farberhaltung in Benzol und Chloroform löslich.