

Metallkomplexe mit Mercaptophosphinen*

G. SCHWARZENBACH

Laboratorium für Anorganische Chemie der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich, Schweiz

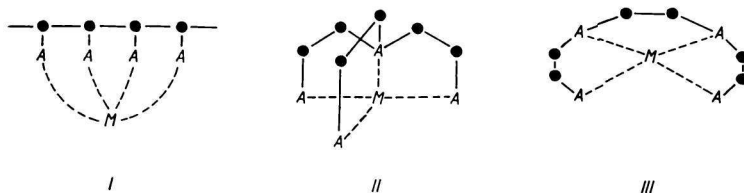
Es wird eine Übersicht der Eigenschaften 5 Mercaptophosphine, wie auch ihrer Reaktionen mit Metallionen mit B-Charakter gegeben. Kristallinische 1 : 2- und 1 : 1-Komplexe entstehen nur mit den d^8 -Kationen: Ni(II), Pd(II), Pt(II), wobei sich diamagnetische planare *trans*-Isomere bilden. Infolge der Protonierung der koordinierten Schwefelatome in einer aus Säuren bestehenden Umgebung entsteht aus dem *trans*-Komplex ein *cis*-Isomer, welcher verhältnismäßig schnell zur ursprünglichen *trans*-Verbindung übergeht.

Das Prinzip der Stabilisierung von Metallkomplexen durch Chelatbildung hat vielfache Anwendung gefunden in den Komplexen von Polyaminen, Aminocarbonsäuren, Polycarbonsäuren und Oxycarbonsäuren. Auffallend wenig Chelatbildner sind aber bekannt, welche einem Metallion mehrere Phosphor- oder Schwefelatome als Ligandatome offerieren. Nur Diphosphine $R_2P-(CH_2)_n-PR_2$ haben eine gewisse Anwendung gefunden, während von Polymercaptanen fast nichts bekannt ist. Komplexbildner mit mehr als zwei P oder S sind bisher überhaupt nie hergestellt worden. Dabei war zu erwarten, daß gerade solche Molekeln die Metallkationen mit B-Charakter, also die Kationen der Metalle der Vertikalreihen *Ib*, *IIb*, *IIIb*, *IVb* und unter den Kationen der Übergangsmetalle diejenigen mit 6, 7, 8 und 9 *d*-Elektronen, insbesondere diejenigen der 2. und 3. großen Periode, sehr stark binden würden [1].

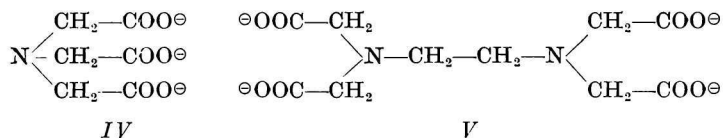
Nach den bisherigen Erfahrungen ist es günstig, wenn ein Chelatbildner Chelat-5-ringe bilden kann, denn bei solchen ist der Stabilitätsgewinn, den man durch die Chelierung erhält, besonders groß [6]. Soll er mit mehr als zwei Ligandatomen ausgerüstet sein, so müssen wir ihn nach dem Prinzip der Formeln *II* oder *III* bauen, da beim Bauprinzip *I*, wo die Ligandatome benachbart an einer zusammenhängenden Kette von Kohlenstoffatomen sitzen, Spannungen entstehen, wenn man sie in den Ecken eines Koordinationspolyeders (Tetraeder, Quadrat, Oktaeder) zu fixieren versucht. In den nachfolgenden Formeln eines möglichen 4-zähligen Chelatbildners bedeuten die Punkte C-Atome, welche dazu dienen, die Ligandatome A miteinander zu verknüpfen, so daß die Einheit des Chelatbildners entsteht.

Bei den günstigen Bauprinzipien *II* und *III* erkennt man zwei Sorten von Ligandatomen, nämlich endständige A, und solche, welche zwei oder

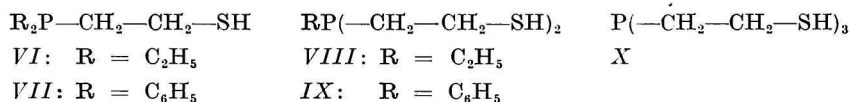
* Vorgetragen auf dem Symposium über die Struktur und Eigenschaften von Koordinationsverbindungen in Bratislava, ČSSR, am 2.—4. September 1964.



drei Äste der Molekel zusammenhalten, also die Kohlenstoffkette unterbrechen. Während die peripheren A Sauerstoffatome oder Stickstoffatome sein können, kann man für die mittelständigen Positionen nur Atome von mehr als zweiwertigen Metalloidelementen verwenden. Bis jetzt hat man an diesen Zweigstellen der Molekeln stets N benutzt. Fast sämtliche bekannten, starke Komplexe bildenden, mehr als 2-zähligen Chelatbildner enthalten deshalb Stickstoff. Die bekanntesten Beispiele sind die Anionen von Aminopolycarbonsäuren vom Typus der Nitrilotriessigsäure *IV* und Äthylendiamintetraessigsäure *V*:



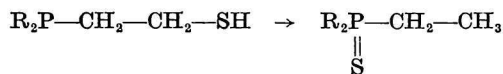
Für Chelatbildner, welche dem Metallion P und S offerieren, ist es klar, daß für den Schwefel nur die endständige Position des O, für den Phosphor aber auch die mittelständige Stellung des N in Frage kommt. Es war unser Bestreben, solche Molekeln herzustellen, nämlich die Mercaptophosphine, von denen bisher noch kein einziger Vertreter bekannt war. Es gelang uns im Verlauf der letzten Jahre, die Verbindungen *VI* bis *X* herzustellen. Es ist klar, daß sich die Monomercaptophosphine *VI* und *VII* mit dem Glycin, die Bismercaptophosphine *VIII* und *IX* mit der Iminodiessigsäure und das Trismercaptophosphin *X* mit Nitrilotriessigsäure vergleichen lassen:



Eigentlich ist es verwunderlich, daß diese Mercaptophosphine existieren, da Kosolapoff [2] feststellte, daß Mercaptane folgendermaßen mit tertiären aliphatischen Phosphinen reagieren:



Trotzdem konnten die Verbindungen *VI* bis *X* erhalten werden. Sie entstehen bei der Einwirkung von Äthylensulfid auf entsprechende Alkaliphosphide in flüssigem Ammoniak als Lösungsmittel. Es handelt sich um unangenehm riechende Öle, die schwerer flüchtig werden, wenn die Zahl von Mercaptoäthylgruppen pro Molekel ansteigt. Wenn man sie unter Luftausschluß aufbewahrt, so sind sie völlig beständig. Gegenwart von Sauerstoff wirkt aber katalysierend auf folgende Isomerisierung, welche der Kosolappoff-Reaktion entspricht:



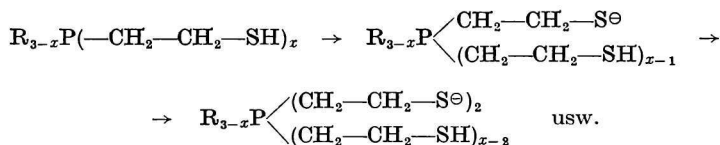
Die Mercaptophosphine sind in Wasser nur wenig löslich. Man kann sie aber sowohl durch Zusatz von Säure als auch von Base in Lösung bringen, d. h. sie sind amphoter wie die Aminosäuren.

Mit Säure entstehen Phosphoniumsalze:



Am stärksten basisch ist *VI* mit einem pK -Wert von 7,4. Die Mercaptoäthylgruppe wirkt schwach acidifizierend, so daß das Bismercaptophosphin *VIII* einen niedrigeren pK -Wert besitzt als *VI*, nämlich 6,1, und das Trismercaptophosphin ist mit pK 4,2 die am wenigsten basische Substanz der drei aliphatischen Phosphine. Phenyl wirkt viel stärker acidifizierend als Mercaptoäthyl, und die aromatischen Verbindungen *VII* und *IX* sind deshalb sehr wenig basisch und versalzen erst unterhalb pH 0, also in sehr stark saurer Lösung.

Mit Alkalihydroxid entstehen Mercaptide, indem die Mercaptogruppen ihr Proton verlieren:

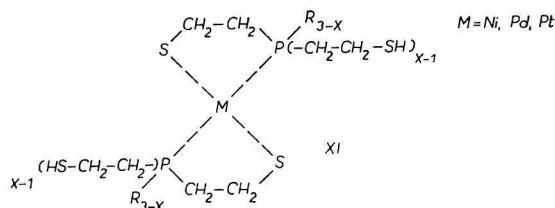


Diese Versalzung der Mercaptogruppen geschieht im pH -Gebiet 9—11.

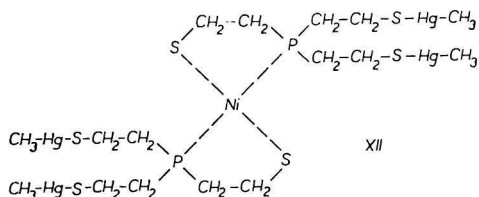
Wie vorausszusehen war, bilden die Mercaptophosphine mit sämtlichen Metallionen, welche B-Charakter haben, Komplexe. Es erwies sich aber als schwierig, kristallisierte Addukte zu erhalten, da in der Regel unlösliche Fällungen entstehen, wenn das Mercaptophosphin mit einem Metallsalz in homogener Lösung zusammengegeben wird. Diese Eigenschaft ist ein bekanntes Merkmal von Mercaptanen im allgemeinen und rührt davon her, daß der bereits einmal koordinierte Mercaptoschwefel eine große Tendenz

zeigt, sich nochmals an ein Metallion anzulagern, was natürlich zu Polynuklearen führt.

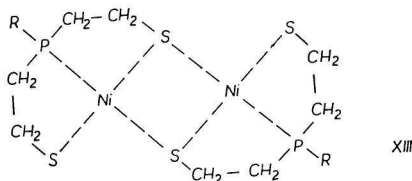
Bis jetzt gelang es nur bei den d^8 -Kationen, zu kristallinen Addukten zu kommen. Am leichtesten werden die 1 2-Komplexe erhalten, und zwar auch bei den Bismercaptophosphinen und dem Trismercaptophosphin. Es handelt sich sowohl beim Ni(II) als auch beim Pd(II) und Pt(II) um planare, diamagnetische Komplexe. Die Nickelkomplexe sind rot, ähnlich wie Ni-Dimethylglyoxim, die Palladiumkomplexe gelb und die Platinkomplexe blaßgelb. Die Struktur entspricht der Formel XI. Daß es sich in allen Fällen um die *trans*-Verbindungen handelt, ist durch Dipolmessungen belegt worden:



Die Komplexe sind in Chloroform und andern organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser aber nur wenig löslich. Im Falle der Bismercaptophosphine ($x = 2$) und des Trismercaptophosphins enthalten die Molekeln der Komplexe noch Mercaptogruppen, welche deprotoniert werden können. Diese Komplexe lösen sich also in verdünnter Natronlauge auf und fallen beim Senken des pH-Wertes wieder aus. Die Acidität der abstehenden Mercaptogruppen ist gegenüber derjenigen in den metallfreien Mercaptophosphinen praktisch nicht verändert. Das Metallatom zeigt also wenig Tendenz, die Mercaptid-S-Atome der abstehenden Zweige zu koordinieren und damit seine Koordinationszahl auf 5 und 6 zu erhöhen. Natürlich kann man aber diese vom Zentralatom M nicht benutzten S wieder als Ligandatome für weitere Metalle verwenden, wobei gewöhnlich unlösliche Polynukleare entstehen. Eindeutig formulierbare Verbindungen entstehen mit Methylquecksilberhydroxid, da am Kation CH_3Hg^+ nur eine einzige Koordinationsstelle zu besetzen ist [3]. So wurde aus dem 1 2-Nickelkomplex des Trismercaptophosphins X (Formel XI, $x = 3$) folgende rote, ausgezeichnet kristallisierte Verbindung XII erhalten:



Interessanter als die 1 2- sind die 1 1-Komplexe. Beim Nickel-Bismercaptophosphin entsteht ein Binukleares der Struktur *XIII*, und die analogen Verbindungen sind auch beim Pd und Pt erhalten worden:



Die beiden Hälften der Molekel *XIII* werden durch Schwefelbrücken zusammengehalten, wie sie wahrscheinlich auch in den amorphen Fällungen vorkommen, welche die Mercaptophosphine allgemein mit andern als mit d^8 -Kationen bilden. Daß der 1 1-Komplex $\text{Ni}[\text{RP}(\text{C}_2\text{H}_4\text{S})_2]$ dimer ist, wurde ebullioskopisch in CCl_4 -Lösung experimentell bewiesen.

Auch der 1 1-Nickelkomplex des Trismercaptoäthylphosphins *X* ist binuklear und hat die Formel *XIII* mit $\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$. Im Laboratorium von Prof. J. Dunitz sind dessen Kristalle röntgenographisch von R. Gronbäk [4] untersucht worden. Die Abbildung 1 zeigt die Molekel und deren nächste Umgebung im Kristallverband. Das Nickelatom und seine 4 Ligandatome liegen in derselben Ebene, das Koordinationspolyeder ist aber kein exaktes Quadrat, da die Abstände $\text{Ni}-\text{P}$ (2,09 Å) und $\text{Ni}-\text{S}$ (2,16 Å

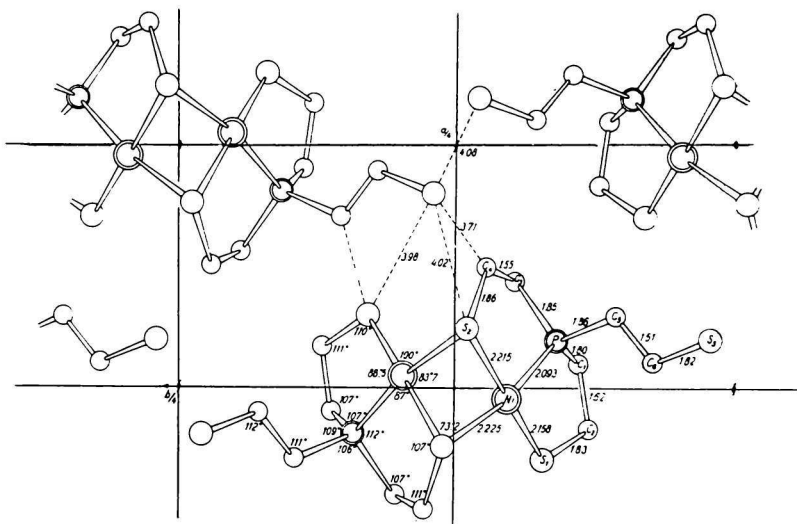


Abb. 1. Der Nickel-1 1-Komplex von $\text{P}(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH})_3$.

und 2,22 Å) etwas voneinander verschieden sind. Das Zentralatom ist von den beiden, die Brücken bildenden S-Atomen etwas weiter entfernt als vom dritten Mercaptoschwefel. Auch zeigen die Winkel zwischen den vom Ni ausgehenden Bindungen kleine Abweichungen von 90° . Die Abbildung 2 zeigt, daß die beiden Quasi-Quadrate, in deren Zentrum je ein Nickel sitzt, stark gegeneinander geneigt sind, so daß die ganze binukleare Molekel *XIII* gewinkelt ist.

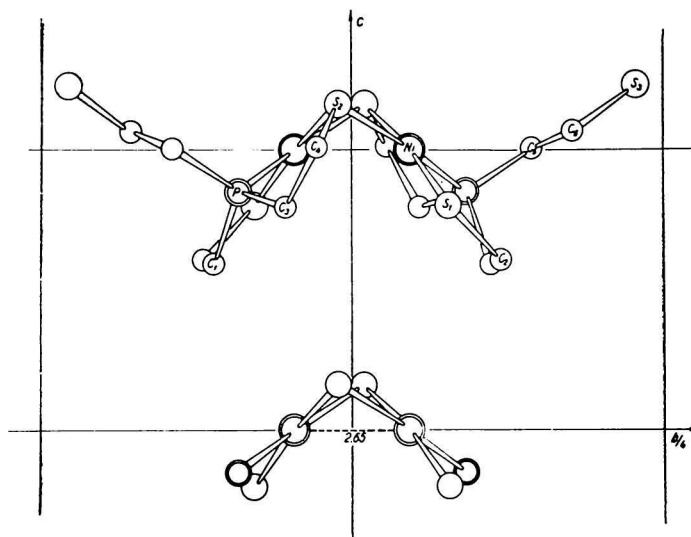
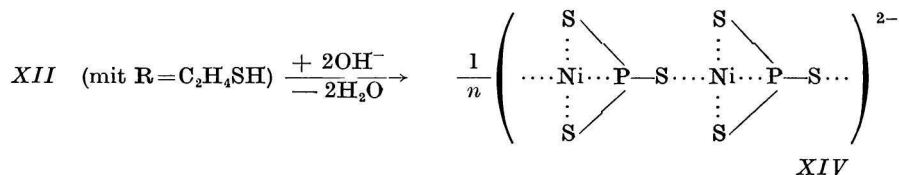


Abb. 2. Der Nickel-1 : 1-Komplex von $P(-CH_2-CH_2-SH)_3$.

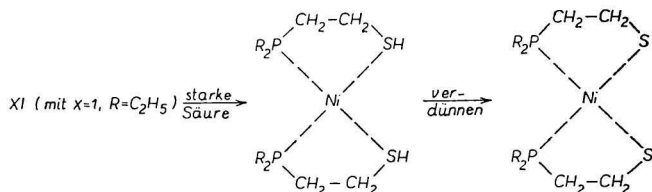
Bemerkenswert ist auch der Befund, daß die Mercaptoschwefel an den abstehenden Zweigen der Molekel (in den Figuren mit S_3 bezeichnet) keinerlei Beziehungen zu einem der Nickelatome haben und auch die Abstände von den als Ligandatome dienenden Schwefelatome (S_1 und S_2) so groß sind, daß von Wasserstoffbrücken nicht gesprochen werden kann. Diese Tatsache beweist, daß der Schwefel $R-SH$ eine kleinere Koordinationstendenz hat als der Schwefel $R-S-Ni$, so daß letzterer und nicht ersterer die Brücke zwischen den Nickelatomen bildet.

Auch chemisch handelt es sich beim abstehenden $-C_2H_4SH$ um eine normale Mercaptogruppe, die sich deprotonieren läßt, denn der Trismercaptoposphinkomplex löst sich in $NaOH$. Jedoch gelang es nicht, aus diesen Lösungen ein kristallisiertes Salz $Na[NiP(C_2H_4S)_3]$ zu bekommen. Es ist wahrscheinlich, daß die alkalischen Lösungen Anionen enthalten, welche viel stärker kondensiert sind als die Molekel des kristallisierten Ausgangsstoffes *XIII*, weil der ionogene Mercaptoschwefel im Gegensatz zu $R-SH$ eine größere Koordinationstendenz besitzt als $R-S-Ni$, was zur Folge

haben muß, daß die Schwefelbrücken in *XIII* gesprengt werden und die endlosen Ketten eines polymeren Anions *XIV* entstehen:

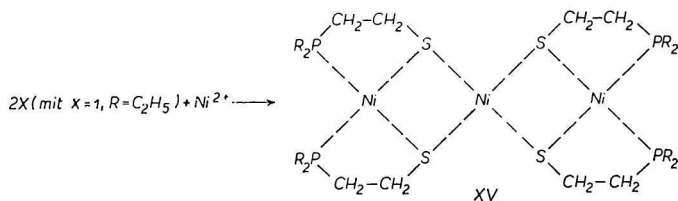


Die verhältnismäßig ausgeprägte weitere Koordinationstendenz von bereits einmal koordiniertem Mercaptoschwefel äußert sich auch im Verhalten des Nickelkomplexes mit dem Monomercaptophosphin *VI*. Der in Wasser nur sehr wenig lösliche 1:2-Komplex der Struktur *XI* löst sich in starker Mineralsäure, weil sich die koordinierten Schwefelatome protonieren lassen, ohne daß dabei die Bindung S—Ni gesprengt wird:



Die Konzentration der Säure, welche die Protonierung bewirkt, ist hoch (z. B. 60 % $HClO_4$), und das Addukt zerfällt beim Verdünnen der Lösung wieder. Bemerkenswerterweise fällt dabei nicht der ursprüngliche rote *trans*-Komplex wieder aus, sondern zunächst sein gelb gefärbtes *cis*-Isomeres, welches allerdings ziemlich rasch (einige Minuten) sich wieder in die rote *trans*-Verbindung rückwandelt. Die Isomerisierung *trans*→*cis* ist offensichtlich eine Folge der Protonierung. Ihre Ursache könnte damit zusammenhängen, daß RS^+ als Ligand eine kleinere Tendenz zur Ausbildung von π -Bindungen mit dem Metallatom zeigt als der Ligand RS^- , so daß es energetisch günstiger wird, wenn die beiden Ligandatome P, bei denen die Tendenz zur Bildung von π -Bindungen von der Protonierung am Schwefel nicht beeinträchtigt wird, in benachbarte *cis*-Stellung gehen, wo deren Orbitale sich mit verschiedenen *d*-Orbitalen des Metallatoms (d_{xz} und d_{yz}) überlappen können. Die Verhältnisse wären dann analog wie beim Bistriäthylphosphin-platin(II)-chlorid $(R_3P)_2PtCl_2$, bei dem die Isomerisierung *trans*→*cis* exotherm ist [5]; das Gleichgewicht liegt hier allerdings auf der *trans*-Seite.

Der Nickel-1:2-Komplex mit *VI* läßt sich auch in einer wässrigen Nickel-salz-Lösung auflösen. Dabei entsteht das trinukleare Kation *XV*, welches in Form gut kristallisierter Salze erhalten werden konnte:



Auch bei dieser Reaktion findet eine *trans-cis*-Umwandlung statt, da die koordinierten S natürlich nur in *cis*-Stellung zueinander die Doppelbrücke zum Zentralnickel bilden können. Daß dem so ist, kann man dadurch zeigen, daß man die Lösung des Trinuklearen mit AeDTE (*V*) versetzt, wobei das mittelständige Ni von XV durch Komplexbildung wieder herausgelöst wird. Neben dem fast farblosen NiY^{2-} (Y^{4-} ist das Anion von *V*) entsteht dann in der Tat die gelb gefärbte *cis*-Form des Mercaptophosphinkomplexes, die sich wiederum langsam in die rote *trans*-Form zurück verwandelt.

Wie erwähnt, konnten von andern als d^8 -Metallionen bisher keine kristallisierten Mercaptophosphinkomplexe gefaßt werden. Die Ursache dieser Schwierigkeit ist sicher die große Tendenz von Mercaptoschwefel, nicht nur ein einziges, sondern zwei Metallionen zu koordinieren, also Polynukleare zu bilden. Die beschriebenen Nickelkomplexe sind Beispiele, welche diese Tendenz schön demonstrieren.

Man kann auch mit Gleichgewichtsstudien etwas erfahren über das Vermögen, Metallkomplexe zu bilden. Solche wollen wir bei denjenigen Metallionen anwenden, die keine kristallinen Mercaptophosphin-Addukte geben. Das kann mit der Bestimmung von Verteilungskoeffizienten geschehen. Das Mercaptophosphin wird in einem organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel gelöst, diese Lösung mit der wässrigen Lösung des Metallions (von variablem pH-Wert) äquilibriert und die Verteilung des Metalls zwischen der wässrigen und der organischen Phase ermittelt. Die Bestimmung geschieht radiometrisch durch Einsatz eines strahlenden Isotops des zu untersuchenden Metalls. Das hat den Vorteil, daß die Totalkonzentration des Metalls äußerst gering gehalten werden kann ($c < 10^{-6}$ Mol/Liter), so daß sich keine Polynuklearen bilden können. Mit Cadmium als Metall sind bereits die ersten Resultate erhalten worden. Sie zeigen, daß Cd^{2+} mit dem deprotonierten Monomercaptophosphin VI einen 1:2-Komplex mit der Stabilitätskonstante $\beta_2 = 10^{23}$ und einen 1:3-Komplex mit $\beta_3 = 10^{32}$ bildet. Diese Zahlen geben den ersten quantitativen Begriff von der außerordentlichen Stabilität der Mercaptophosphinkomplexe von Metallionen mit B-Charakter.

LITERATUR

1. Schwarzenbach G., *Advances in Inorganic and Nuclear Chemistry*, Vol. 3, 257. Edited by H. J. Emeléus and A. G. Sharpe. Academic Press, New York 1961.
2. Kosolapoff G. M., *Organophosphorus Compounds*. J. Wiley, New York 1950.
3. Schwarzenbach G., Schellenberg M., *Helv. Chim. Acta* (im Druck).
4. Gronbäk R., *Helv. Chim. Acta* (im Druck).
5. Chatt J., *J. Chem. Soc.*, **1951**, 652; **1952**, 273; **1960**, 2807.
6. Schwarzenbach G., *Helv. Chim. Acta*, **35**, 2344 (1952).