

¹⁹⁵Pt-NMR-Messungen an stereoisomeren Chloro-Bromo-Platinaten(IV)

¹⁹⁵Pt NMR Studies on Stereoisomeric Chloro Bromo Platinates(IV)

P. S. Pregosin und M. Kretschmer

Laboratorium für anorganische Chemie, ETH Zürich,
Universitätstraße 6, CH-8092 Zürich

W. Preetz* und G. Rimkus

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40-60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **37b**, 1422-1424 (1982); eingegangen am 18. Juni 1982

Chlorobromoplatinates(IV), ¹⁹⁵Pt NMR Spectra, Stereoisomers

¹⁹⁵Pt NMR spectra for the pure anionic complexes $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ have been measured in acetone solution. The isomerization reactions $\text{cis-}[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-} \rightarrow \text{trans-}[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$, $n = 2, 4$ and $\text{fac-}[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]^{2-} \rightarrow \text{mer-}[\text{PtCl}_3\text{Br}_3]^{2-}$ are slow on the NMR time scale and these slow kinetics allow an unambiguous assignment of the ¹⁹⁵Pt signals. The *cis* and *fac* complexes are found at slightly lower field (12-15 ppm) than their *trans* and *mer* counterparts. There is a linear correlation of $\delta^{195}\text{Pt}$ with the sum of the Allred-Rochow electro-negatives of the halogen atoms.

Einleitung

Gemischte Chloro-Bromo-Platinate(IV) gehören zu den ersten Komplexverbindungen, die mit Hilfe der ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie in wässriger Lösung gemessen wurden [1]. Mit modernen Instrumenten gelang auch der Nachweis von geometrischen Isomeren, die durch Ligandenaustauschreaktionen stets nebeneinander entstehen [2-5]. Die Zuordnung der Signale ist aber bis heute widersprüchlich, obwohl man versuchte, mit Hilfe von statistischen Intensitätsbetrachtungen [2-4], simulierten Raman-Spektren [2] und Berechnung der Isotopenverteilung [5] das Problem zu lösen. Nachdem über die Darstellung und schwingungsspektroskopische Charakterisierung der in reiner Form isolierten Chloro-Bromo-Platinate(IV) einschließlich der Stereoisomeren berichtet wurde [6], können jetzt die ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren der einzelnen, chromatographisch getrennten Komplexe gemessen werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der ¹⁹⁵Pt-NMR-Messungen sind in Tab. I zusammengestellt. Jede Substanz zeigt nur ein scharfes Signal. Die schwingungsspektroskopisch festgestellte sehr langsame intramolekulare Isomerisierung ist nach mehrwöchiger Aufbewahrung der festen Proben bei Raumtemperatur nur im

Kernresonanz-Spektrum von *fac*-(Bu₄N)₂[PtCl₃Br₃] durch ein schwaches Signal des entsprechenden *mer*-Komplexes erkennbar. Bezüglich der NMR-Zeitskala ist diese Umlagerung allerdings extrem langsam.

Bei der ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektroskopie fallen die ungewöhnlich großen Verschiebungen auf, die bei Änderung der Ligandensphäre beobachtet werden. Die vier Hexahalogeno-Platinate(IV) umspannen insgesamt einen Bereich von etwa 13000 ppm auf der ¹⁹⁵Pt-NMR-Skala [7], aber bis heute fehlt dafür eine umfassende theoretische Erklärung. Ausgehend von der Theorie von Ramsey [8] konnten für Co(III)-Komplexe die chemischen Verschiebungen in den ⁵⁹Co-NMR-Spektren mit elektronischen Übergängen in den zugehörigen UVS-Spektren kor-

Tab. I. ¹⁹⁵Pt-NMR-Verschiebungen der Komplexe (Bu₄N)₂[PtCl_nBr_{6-n}], $n = 0-6$, gemessen an $2 \times 10^{-2}\text{M}$ Lösungen in Aceton bei Raumtemperatur relativ zu (Bu₄N)₂[PtCl₆] = $0 \pm 0,5$ ppm.

Komplex	$\delta^{195}\text{Pt}$ [ppm]
(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₆]	± 0
(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₅ Br]	— 277,1
<i>cis</i> -(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₄ Br ₂]	— 565,7
<i>trans</i> -(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₄ Br ₂]	— 578,2
<i>fac</i> -(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₃ Br ₃]	— 864,6
<i>mer</i> -(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₃ Br ₃]	— 878,5
<i>cis</i> *-(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₂ Br ₄]	— 1191,0
<i>trans</i> -(Bu ₄ N) ₂ [PtCl ₂ Br ₄]	— 1205,7
(Bu ₄ N) ₂ [PtClBr ₅]	— 1529,0
(Bu ₄ N) ₂ [PtBr ₆]	— 1879,4

* $1,56 \times 10^{-2}\text{M}$.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

reliert werden [9, 10]. Entsprechende Überlegungen für Pt(II) - [11, 12] und Pt(IV) -Komplexe [1, 13] zeigen, daß dieses Modell zu einfach ist und Parameter berücksichtigt werden müssen, die kovalente Anteile der Platin-Ligand-Bindung mit einbeziehen.

Qualitativ beobachtet man bei der Substitution mit schwereren Halogenen eine Verschiebung im ^{195}Pt -NMR-Spektrum zu tieferen Frequenzen [1, 12]. Die verminderte Elektronegativität in der Koordinationssphäre bewirkt eine erhöhte Elektronendichte am Zentralatom und eine verstärkte Abschirmung des Kerns. Messungen an bindungsisomeren Thiocyanato-Isothiocyanato-Komplexen von Platin(II) [14–16] zeigen die Abnahme von $\delta^{195}\text{Pt}$ in der Reihenfolge $(\text{NCS})_2 > (\text{NCS})(\text{SCN}) > (\text{SCN})_2$. Durch den Einbau von weichen, polarisierbaren Liganden verschiebt sich allgemein das Signal zu tieferen Frequenzen. Die chemische Verschiebung gibt somit qualitative Auskunft über die Kovalenz der Platin-Ligand-Bindung.

Beim Austausch der Liganden in $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ gegen Br wird die Elektronendichte am Zentralion erhöht, was die zunehmende Abschirmung und Verschiebung nach kleineren Frequenzen erklärt. Wie Tab. I zeigt, erfolgt diese progressiv mit zunehmender Br-Substitution in Schritten von 280 bis 350 ppm. Mit den in der Literatur beschriebenen Modellen [17–21] zur Berechnung der NMR-Verschiebungen für gemischte Halogenokomplexe des Typs $[\text{MX}_n\text{Y}_m]$, ausgehend von den nichtsubstituierten Endgliedern ergeben sich für den Fall der Chloro-Bromo-Platinaten(IV) nur ungenügende Übereinstimmungen zwischen den experimentellen und be-

rechneten Daten, da elektronische und *trans*- bzw. *cis*-Effekte nicht berücksichtigt werden.

Die scharfen Signale der Stereoisomerenpaare sind in acetonischer Lösung mit 12–15 ppm deutlich besser getrennt verglichen mit den Aufspaltungen von nur 1–2 ppm, die früher in wäßrigem Medium gemessen wurden [3, 4]. Die *cis*/*fac*-Komplexe erscheinen stets bei etwas kleinerem Feld als die *trans*/*mer*-Isomeren. Der Unterschied zwischen den oktaedrischen Stereoisomeren von 12–15 ppm bei Pt(IV) ist relativ klein im Vergleich zu planaren Pt(II) -Verbindungen.

Für das *cis*/*trans*-Paar von $[\text{PtCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ beträgt nämlich die Differenz einige 100 ppm [23]. Allerdings sind tertiäre Phosphine sehr verschieden von Cl. Mit Liganden von ähnlicherem Charakter nähert sich der Unterschied für die geometrischen Isomeren den hier beobachteten Werten, z.B. bei $[\text{PtBr}_2(\text{SMe}_2)_2]$ für *cis*: –3879 ppm, für *trans*: –3899 ppm [12, 23]. Weiterhin findet man eine starke Abhängigkeit vom Lösungsmittel. So beträgt der Unterschied der ^{195}Pt -Verschiebung für *cis*- und *trans*- $[\text{PtCl}_2\text{Br}_4]^{2-}$ 1,9 ppm in D_2O [3, 4], 14,7 ppm in Aceton/Aceton- D_6 ~ 3:1 und 11,8 ppm in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CD}_2\text{Cl}_2$ = 2:1. Eine Erklärung für diese beträchtlichen Einflüsse kann erst bei Vorliegen weiterer experimenteller Daten gegeben werden.

Da die theoretische Deutung der ^{195}Pt -NMR-Verschiebungen noch unvollkommen ist, erscheint die Korrelierung mit anderen physikalischen Parametern sinnvoll. In Abb. 1 ist die Summe der Allred-Rochow-Elektronegativitäten der koordinierten Halogene gegen $\delta^{195}\text{Pt}$ aufgetragen worden. Der an-

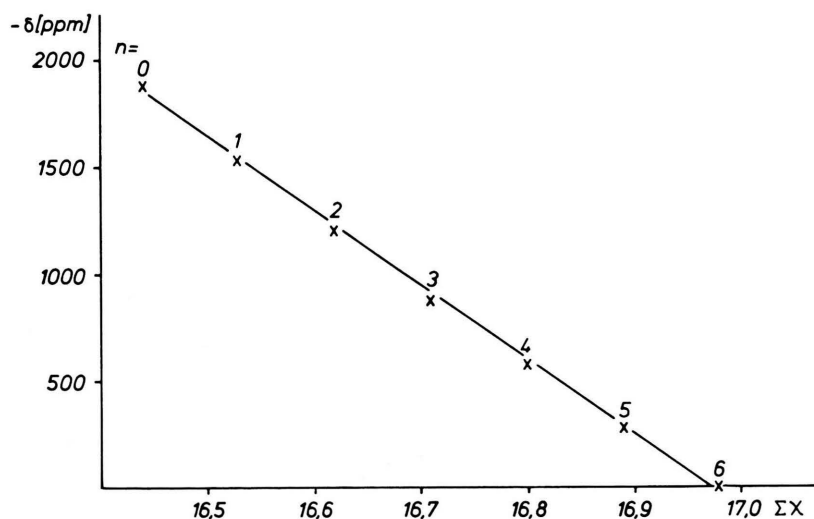


Abb. 1. Korrelation der Allred-Rochow-Elektronegativitäten $\Sigma\chi = n\chi_{\text{Cl}} + (6-n)\chi_{\text{Br}}$ mit $\delta^{195}\text{Pt}(\text{ppm})$ der Reihe $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]$, $n = 0-6$. Gemittelte δ -Werte für die Isomerenpaare $n = 2, 3, 4$.

nähernd linearer Zusammenhang erlaubt es, ^{195}Pt -NMR-Verschiebungen aus der Anzahl der beteiligten Halogenliganden vorauszusagen. Diese Abhängigkeit erinnert an ähnliche Effekte, wie sie bei ^{27}Al , ^{29}Si , ^{93}Nb und ^{119}Sn NMR-Spektren beobachtet wurden [3]. Sie hat daher allgemeine Bedeutung und dürfte bei ähnlichen Untersuchungen an Pt(IV) -Komplexen nützlich sein.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß sich die ^{195}Pt -NMR-Spektroskopie als eine wertvolle Ergänzung zu den schwingungsspektroskopischen Messungen am System der gemischten Komplexe $[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ erwiesen hat. Sie erlaubt insbesondere die zweifelsfreie Identifizierung der verschiedenen geometrischen Isomeren, wenn diese in Lösungen nebeneinander vorliegen.

Experimentelles

Die reinen Komplexe $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_n\text{Br}_{6-n}]$ wurden wie früher beschrieben dargestellt [6]. Die Messung der ^{195}Pt -NMR-Spektren erfolgte in Acetonlösung mit einem Bruker WM-250 bei 53,7 MHz für ^{195}Pt . Es wurden 60° Pulse mit Aufnahmezeiten von 0,08 sec verwendet. Der Divisor zur Berechnung der chemischen Verschiebungen wurde zu 53,77 gewählt. Die Proben befanden sich in 10-mm-Röhrchen. Die Resonanzlage von $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ist stark vom Lösungsmittel abhängig, sie liegt z. B. für $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$ in Aceton um 370 ppm zu niedrigerem Feld (höhere Frequenz) verschoben gegenüber $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in Wasser [13].

M. K. dankt dem „Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung“ für Unterstützung.

- [1] A. v. Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **51**, 803 (1968).
- [2] J. A. Creighton u. K. J. Timmins, *Proc. Int. Conf. Raman Spectrosc.* 5th, 122 (1976).
- [3] R. K. Harris u. B. E. Mann (Herausg.): *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, London 1978.
- [4] S. J. S. Kerrison u. P. J. Sadler, *J. Magn. Reson.* **31**, 321 (1978).
- [5] I. M. Ismail, S. J. S. Kerrison u. P. J. Sadler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1175.
- [6] W. Preetz u. G. Rimkus, *Z. Naturforsch.* **37b**, 579 (1982).
- [7] P. S. Pregosin u. L. M. Venanzi, *Chem. Brit.* **14**, 276 (1978).
- [8] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **78**, 699 (1950).
- [9] J. S. Griffith u. L. E. Orgel, *Trans. Faraday Soc.* **53**, 601 (1957).
- [10] R. Freeman, G. R. Murray u. R. E. Richards, *Proc. Roy. Soc. A* **242**, 455 (1957).
- [11] A. Pidcock, R. E. Richards u. L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1970.
- [12] P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, S. R. Haddock, B. F. Taylor u. I. R. H. Marshall, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 459.
- [13] J. J. Pesek u. W. R. Mason, *J. Magn. Reson.* **25**, 519 (1977).
- [14] S. J. Anderson u. R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 443.
- [15] S. J. Anderson, P. L. Goggin u. R. J. Goodfellow, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 1959.
- [16] P. S. Pregosin, H. Streit u. L. M. Venanzi, *Inorg. Chim. Acta* **38**, 237 (1980).
- [17] T. Vladimiroff u. E. R. Malinowski, *J. Chem. Phys.* **46**, 1830 (1967).
- [18] R. G. Kidd u. H. G. Spinney, *Inorg. Chem.* **12**, 1967 (1973).
- [19] V. P. Tarasov, V. I. Privalov u. Yu. A. Buslaev, *Mol. Phys.* **35**, 1047 (1978).
- [20] R. Colton u. D. Dakternieks, *Aust. J. Chem.* **33**, 2405 (1980).
- [21] B. R. McGarvey, C. O. Truddell, D. G. Tuck u. L. Victoriano, *Inorg. Chem.* **19**, 3432 (1980).
- [22] W. Freeman, P. S. Pregosin, S. N. Sze u. L. M. Venanzi, *J. Magn. Reson.* **22**, 473 (1976).
- [23] P. S. Pregosin, *Coord. Chem. Rev.* **44**, 247 (1982) und dort zitierte Literatur.