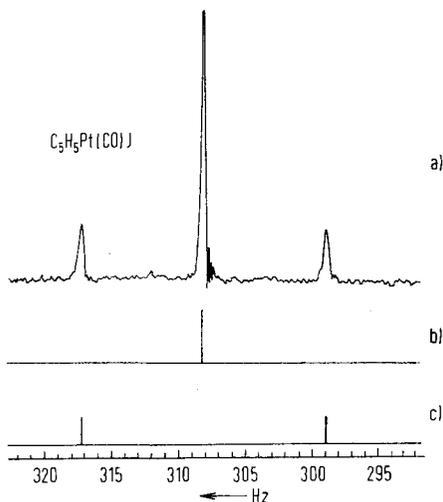


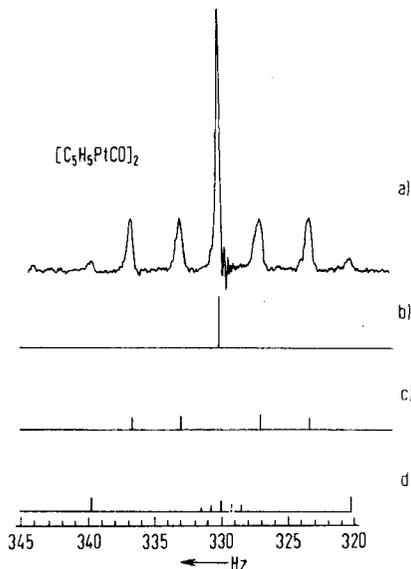
HEINZ P. FRITZ und CORNELIUS G. KREITER

Spektroskopische Untersuchungen an organometallischen Verbindungen, XVIII ¹⁾**NMR-Untersuchungen an Cyclopentadienyl-platin-carbonyl-jodid und Bis-[cyclopentadienyl-platin-carbonyl]**Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität München
(Eingegangen am 23. Februar 1963)Die Protonenresonanz-Spektren von $C_5H_5Pt(CO)J$ und $[C_5H_5PtCO]_2$ werden angegeben und diskutiert. Dabei kann erstmals eine Pt-Pt-C-H-Kopplung an Hand der Satelliten nachgewiesen werden.

Von den im natürlich vorkommenden Platin vorhandenen Isotopen 190, 192, 194, 195, 196 und 198 weist nur das ^{195}Pt einen Kernspin $1/2$ und ein Quadrupolmoment 0 auf, während die restlichen Isotope mit $J = 0$ magnetisch indifferent sind. Dieses ^{195}Pt bewirkt, daß NMR-Signale von an Platin direkt oder über C-Atome gebundenen Protonen eine Aufspaltung erfahren. Sie macht sich durch das Auftreten von „Satelliten-Signalen“ bemerkbar, die jeweils mit etwa gleichen Abständen bei höheren und tieferen Feldstärken um die Protonen-Signale der Moleküle erscheinen, die die „geradzahligen“ Platin-Isotope als Zentralmetall enthalten. Über derartige Spin-Spin-Kopplungen von ^{195}Pt mit 1H wurde bereits verschiedentlich berichtet ²⁻⁶⁾.

Abbild. 1 a). 1H -Spektrum des $C_5H_5Pt(CO)J$ bei 60 MHz in Benzol (bei tieferen Feldern gegen inn. Standard TMS)Abbild. 1 b, c). Theoretisches Spektrum des $C_5H_5Pt(CO)J$ mit
b) $J(Pt) = 0$ c) $J(Pt) = 1/2$ ¹⁾ XVII. Mitteil.: H. P. FRITZ und J. MANCHOT, Chem. Ber. 96, 1891 [1963].²⁾ D. M. ADAMS, J. CHATT und R. G. GUY, Proc. chem. Soc. [London] 1960, 179.

Das NMR-Spektrum des $C_5H_5Pt(CO)J^7)$ (Abbild. 1a) zeigt in Benzol erwartungsgemäß ein scharfes Signal bei -308 Hz gegen Tetramethylsilan als inneren Standard [inn. Standard TMS] bei 60 MHz. Im Abstand von 18.5 Hz zueinander treten Satelliten-Signale auf, deren Gesamtintensität sich zu der des Zentralsignals wie 1:3.6 verhält. Die Intensität der Satelliten entspricht somit nur 72% der zu erwartenden Signalstärke. Eine ähnliche Erscheinung wurde früher an Stannanen festgestellt⁸⁾.



Abbild. 2a). 1H -Spektrum des $[C_5H_5PtCO]_2$ bei 60 MHz in Benzol (bei tieferen Feldern gegen inn. Standard TMS)

Abbild. 2b, c, d). Theoretische Spektren des $[C_5H_5PtCO]_2$ mit

b) Pt(1) $J = 0$, Pt(2) $J = 0$

c) Pt(1) $J = 0$, Pt(2) $J = 1/2$

d) Pt(1) $J = 1/2$ Pt(2) $J = 1/2$

Dagegen zeigt das NMR-Spektrum des $[C_5H_5PtCO]_2^7)$ (Abbild. 2a) eine komplizierte Struktur. Hier treten auf beiden Seiten des Hauptsignals bei -330 Hz gegen inn. Standard TMS bei 60 MHz nahezu symmetrisch mehrere Satelliten auf. Ihr Erscheinen läßt sich ebenfalls zwanglos durch ^{195}Pt - 1H Spin-Spin-Kopplung erklären. Bei diesem Molekül kann man kernmagnetisch drei verschiedene Molekülsorten erwarten:

- A) Für beide Pt-Atome gilt $J = 0$
- B) Ein Pt-Atom hat $J = 0$, das andere $J = 1/2$
- C) Beide Pt-Atome haben $J = 1/2$

3) D. B. POWELL und N. SHEPPARD, J. chem. Soc. [London] **1960**, 2519.

4) B. L. SHAW und N. SHEPPARD, Chem. and Ind. **1961**, 517.

5) J. A. S. SMITH, J. chem. Soc. [London] **1962**, 4736.

6) J. CHATT und B. L. SHAW, J. chem. Soc. [London] **1962**, 5075.

7) E. O. FISCHER und H. SCHUSTER-WOLDAN, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

8) J. R. HOLMES und H. D. KAESZ, J. Amer. chem. Soc. **83**, 3903 [1961].

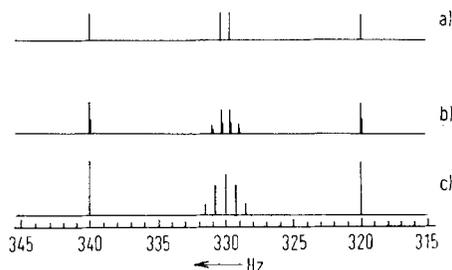
Da das natürliche Platin 33,7% ^{195}Pt enthält, ergibt sich die statistische Häufigkeit der drei Molekülsorten ungefähr zu:

$$\text{A) } 44,0\% \quad \text{B) } 44,7\% \quad \text{C) } 11,4\%$$

Die Protonen der beiden π -gebundenen, pentagonal symmetrischen Cyclopentadienyl-Ringe der Moleküle A rufen das starke Zentralsignal hervor (Abbild. 2b). Das Signal der Moleküle B muß eine Aufspaltung durch ^{195}Pt - ^1H Spin-Spin-Kopplung zeigen. Überraschenderweise koppelt das ^{195}Pt nicht nur mit den Protonen des direkt gebundenen Cyclopentadienyl-Ringes, sondern auch ganz merklich mit denen des am magnetisch indifferenten Platin-Atom gebundenen (Abbild. 2c). Dieses Verhalten kann aus dem Auftreten zweier etwa gleich intensiver Satelliten auf jeder Seite des Zentralsignals geschlossen werden. Aus den Abständen der entsprechenden Satelliten erhält man die Kopplungskonstanten

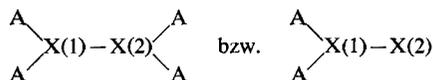
$$J(^{195}\text{Pt-C-H}) = 13,7 \text{ Hz und } J(^{195}\text{Pt-Pt-C-H}) = 6 \text{ Hz.}$$

Der recht hohe Wert der zweiten Kopplungskonstante im Vergleich zur ersten spricht unseres Erachtens für eine möglicherweise durch eine kurze Pt—Pt-Bindung bedingte hohe Elektronendichte um beide Atome.



Abbild. 3. Theoretische Spektren von
a) $\text{A}_2\text{X-XA}_2$ b) $\text{A}_2\text{X-X}$ c) $\text{H}_5\text{-}^{195}\text{Pt-}^{195}\text{Pt}$

Die wahrscheinliche Struktur des NMR-Spektrums der Molekülsorte C haben wir nach einem Näherungsverfahren ermittelt. Wir berechneten die theoretischen Spektren fiktiver Verbindungen (Abbild. 3 a und b) und verglichen sie mit dem theoretischen



Spektrum des Molekülteils $\text{C}_5\text{H}_5\text{-}^{195}\text{Pt}(1)\text{-}^{195}\text{Pt}(2)$, d. h. im obigen Schema mit dem Spektrum eines $\text{A}_5\text{-X}(1)\text{-X}(2)$ -Systems (Abbild. 3c). Dazu wurden folgende Parameter verwendet:

$$\begin{aligned} \delta(^1\text{H}) &= -330 \text{ Hz (gegen TMS)} \\ \delta(^{195}\text{Pt}) &= -3000 \text{ Hz (gegen TMS)} \\ J(^1\text{H-}^{195}\text{Pt}(1)) &= 13,7 \text{ Hz} \\ J(^1\text{H-}^{195}\text{Pt}(2)) &= 6 \text{ Hz} \\ J(^{195}\text{Pt}(1)\text{-}^{195}\text{Pt}(2)) &= 50 \text{ Hz} \\ J(^1\text{H}(1)\text{-}^1\text{H}(2)) &= 8 \text{ Hz} \\ J(^1\text{H}(1)\text{-}^1\text{H}(3)) &= 2 \text{ Hz} \end{aligned}$$

Dabei sind $\delta(\text{Pt})$ und $J(\text{Pt-Pt})$ willkürlich eingesetzte Werte, bei deren Wahl nur darauf zu achten ist, daß sie „genügend groß“ angenommen werden. Variation dieser

Werte hat keinen nennenswerten Einfluß auf die Ergebnisse der Rechnung. Für die beiden ^1H - ^1H -Kopplungskonstanten wurden für derartige Ringprotonen plausible Größen eingesetzt.

Die Ähnlichkeit der Spektren für $\text{A}_2\text{X-XA}_2$ und $\text{A}_2\text{X-X}$ macht sehr wahrscheinlich, daß auch für das Paar H_5 - ^{195}Pt - ^{195}Pt und H_5 - ^{195}Pt - ^{195}Pt - H_5 ähnliche Spektren zu erwarten sind. Das Spektrum der Molekülarart C sollte also, gemäß Abbild. 3c, je ein schwaches Signal bei -340 und -320 Hz sowie ein stärkeres bei -330 Hz gegen inn. Standard TMS aufweisen, das mit dem sehr intensiven Zentralsignal zusammenfällt. Tatsächlich werden bei -340 und -320 Hz schwache Signale beobachtet, was für die Richtigkeit unserer Überlegung spricht.

Insgesamt lassen sich die bisher ermittelten Spin-Spin-Kopplungskonstanten zwischen ^{195}Pt und ^1H zusammenfassen:

| | |
|---------------------------------------|--------------------------|
| ^{195}Pt - ^1H | 1276 Hz ⁶⁾ |
| ^{195}Pt -C- ^1H | 11–83 Hz ²⁻⁵⁾ |
| ^{195}Pt -Pt-C- ^1H | 6 Hz |

Es bestätigt sich somit auch durch die hier neu beschriebenen Ergebnisse die schon früher gemachte Erfahrung⁵⁾, daß diese Kopplungskonstanten für Protonen an ungesättigten Systemen stets klein sind im Gegensatz zu solchen für aliphatische Protonen. Eine Deutung dieser Erscheinung läßt sich unter zwei Annahmen recht zwanglos geben. In einer σ -Bindung ist einem Elektronenpaar die bindende Wirkung zuzuordnen, dem naturgemäß zwei antiparallele Spins zukommen. In koordinativ-kovalenten π -Bindungen kann nun nicht mehr von „definierten“ Elektronenpaaren gesprochen werden. Wegen ihres Fehlens sollte eine merkliche Übertragung der Kopplungseffekte durch Spinpolarisation erschwert werden. Ein π -Elektronensystem dürfte also in Komplexen kaum in der Lage sein, eine Kopplung zwischen Zentralmetall und Protonen zu „vermitteln“, zumal hier auch an den Ringprotonen eine verschwindend kleine π -Elektronendichte vorliegt. In Metall-Verbindungen aliphatischer Gruppen, wie z. B. in den Platin-methyl-Derivaten, wäre demgegenüber eine recht starke „Leitfähigkeit“ für Kopplungseffekte zu erwarten.

Gelten diese Annahmen, so sollte etwa eine an Cyclopentadienylen beobachtete ^{195}Pt - ^1H -Kopplung im wesentlichen durch Wechselwirkung über den Raum direkt von Platin zu Proton herrühren. Damit in Übereinstimmung steht, daß wir für die ^{195}Pt -Pt..H-Kopplungskonstante immer noch einen Wert von 6 Hz finden. Ganz entsprechend wurde für das Allyl-platin-cyclopentadienyl⁴⁾ für die dem Zentralmetall benachbarten Protonen der CH_2 -Gruppen $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}) = 54$ Hz gefunden, während die Kopplungskonstante des ^{195}Pt mit den entfernten Protonen nur 29 Hz beträgt. Möglicherweise sind diese Protonen näher am Zentralmetall als diejenigen des Cyclopentadienyl-Liganden $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H}) = 11$ Hz. Die für Äthylen- oder Cyclopentadienyl-Protonen besonders kleinen $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ -Werte lassen sich jedoch ebenfalls aus elektronischen Gründen deuten. Sicher sind die Protonen in derartigen Komplexen vom Zentralmetall weg aus der ursprünglichen Molekülebene herausgebogen⁹⁾. Das π -Elektronensystem könnte dann aber die weittragende Kopplung deswegen

⁹⁾ H. P. FRITZ und C. G. KREITER, Chem. Ber., im Erscheinen.

schwächen, weil es in der Molekülebene eine Knotenebene seiner Elektronenbahnfunktionen aufweist. Diese müßte bei den Protonen der Allyl-Komplexe nicht „überwunden“ werden, dagegen ist dies bei den Äthylen- oder Cyclopentadienyl-Protonen erforderlich, wodurch evtl. die kleinen Werte der $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ verursacht werden.

Bei den aliphatischen Derivaten addiert sich zu dieser relativ schwachen, weittragenden Wechselwirkung über den Raum noch die vorhin angedeutete, bedeutend stärkere entlang der σ -Bindungen, so daß für diese Verbindungen die beobachteten, hohen $J(^{195}\text{Pt}-^1\text{H})$ -Werte resultieren. Man hat es somit nach allem für die Metall-Verbindungen ungesättigter Systeme bzw. für diejenigen aliphatischer Gruppen mit zwei Mechanismen der Kopplung zu tun, von denen der eine stets vorhanden ist (weittragende Kopplung), der andere aber an das Vorhandensein von σ -Bindungen geknüpft ist.

Die Messungen wurden mit einem VARIAN A-60 Protonenresonanzspektrometer bei 60 MHz an Benzol-Lösungen bei 23° durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung der Substanzen und des ihm vom BUNDESMINISTERIUM FÜR ATOMKERNENERGIE zur Verfügung gestellten NMR-Spektrometers. Der DR. KARL-MERCK-STIFTUNG sind wir für ein Stipendium für einen von uns (C.G.K.), Herrn Dr. A. A. BOTHNER-BY für die Überlassung des Rechenprogrammes FREQUINT IV, der UNIVERSITÄT MÜNCHEN sowie dem MAX-PLANCK-INSTITUT FÜR PLASMA-PHYSIK für die Möglichkeit zur Benutzung ihrer IBM 7090 Rechananlage und Fräulein H. HUMMEL für ihre Hilfe bei der Aufnahme der Spektren zu Dank verpflichtet.
