

91. Platin(II)-Chromophore mit σ -gebundenen Ligatoratomen

von Jiří Kozelka und Werner Ludwig

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

(1.XII.82)

Platinum(II) Chromophores with σ -Bonded Ligating Atoms

Summary

The absorption spectra of the platinum(II) complexes $PtL_xL'_{4-x}$ ($L = NH_3$, amine, hydride, alkyl; $L' =$ trialkylphosphine) consist of three band systems: *i*) ligand-field bands, partially or fully screened by more intensive absorptions; *ii*) at least three comparatively sharp bands of low to intermediate intensity ($\epsilon = 400\text{--}10000$), which are assigned to *Rydberg* transitions from $5d$ (Pt) to a linear combination of the $(n+1)s$ -orbitals of the ligands (with a contribution of metal $6s$ - or $6p$ -orbitals, respectively); *iii*) (only in the case of chromophores with two phosphorus ligands in *trans*-position) one high intensity band ($\epsilon = 20000\text{--}50000$), presumably due to a transition from the asymmetric linear combination of the *trans*-lying phosphorus lone-pairs to $5d_{x^2-y^2}$ (Pt). There is no evidence of low-lying π -combinations of phosphorus $3d$ -orbitals in the absorption spectra.

Einleitung. – Platin(II)-Komplexe mit Phosphorliganden zeigen optische Spektren, welche intensive Banden im nahen UV.-Bereich aufweisen. Da Phosphine und Phosphite als potentielle π -Akzeptoren gelten, werden die langwelligsten intensiven Absorptionen oft inversen Elektronentransfer (ET-)übergängen $5d$ (Pt) $\rightarrow \pi$ (Liganden) zugeordnet [1].

Fast alle bisher auf UV.-Spektren untersuchten Phosphinkomplexe des Platins(II) sind Mischchromophore von den Typen *cis*- PtP_2X_2 , *trans*- PtP_2X_2 , *cis*- PtP_2C_2 , *cis*- $PtCP_2X$, *trans*- $PtCP_2X$ und *trans*- $PtHP_2X$ (P in Trialkylphosphin, C in Alkyl, X = Halogenid, H = Hydrid). Diese Chromophore sind eher wenig geeignet für erste Aussagen über die Natur der erlaubten Elektronenübergänge in Pt(II)-Phosphinkomplexen, weil infolge der besetzten π -Orbitale der Halogenidliganden und/oder der niedrigen Symmetrie die MO.-Schemen sehr kompliziert sind. Von den seit längerer Zeit bekannten, aus spektroskopischer Sicht einfacheren Chromophoren *trans*- PtH_2P_2 und $PtHP_3$ [2] [3] sind unseres Wissens bis heute keine UV.-Spektren publiziert worden.

Wir berichten hier, als Teil einer ausführlichen spektroskopischen Studie, welche als Dissertation vorliegt [4] und viele Pt(II)-Chromophore umfasst, über Komplexe, welche neben Trialkylphosphinen nur Liganden enthalten, die mit Pt(II) keine nennenswerte π -Bindung eingehen: NH_3 , Amine, Hydrid, Alkylid.

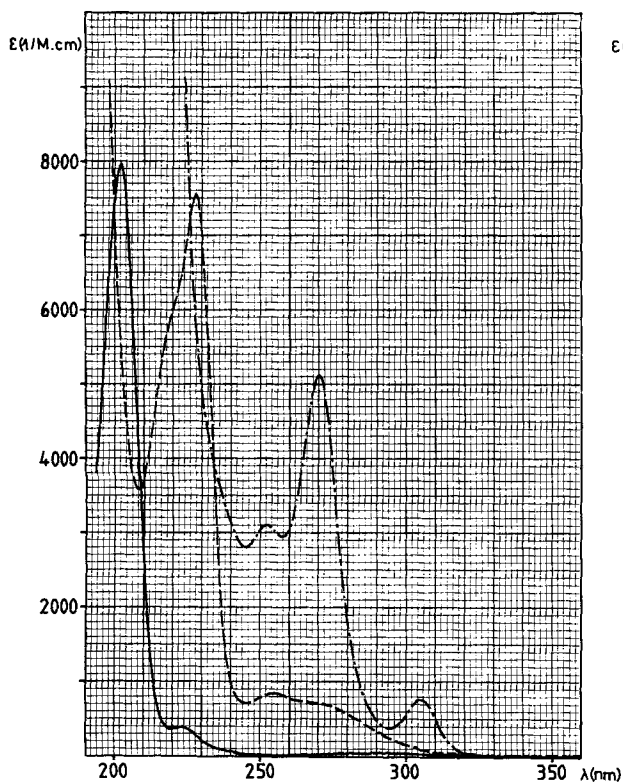


Fig. 1. Absorptionsspektren wässriger Lösungen von $[Pt(en)_2]Cl_2$ (—), $[Pt(en)(PEt_3)_2]Cl_2$ (---), $[Pt(DEPE)_2]Cl_2$ (-·-·-·-·) ($T=300\text{ K}$)²

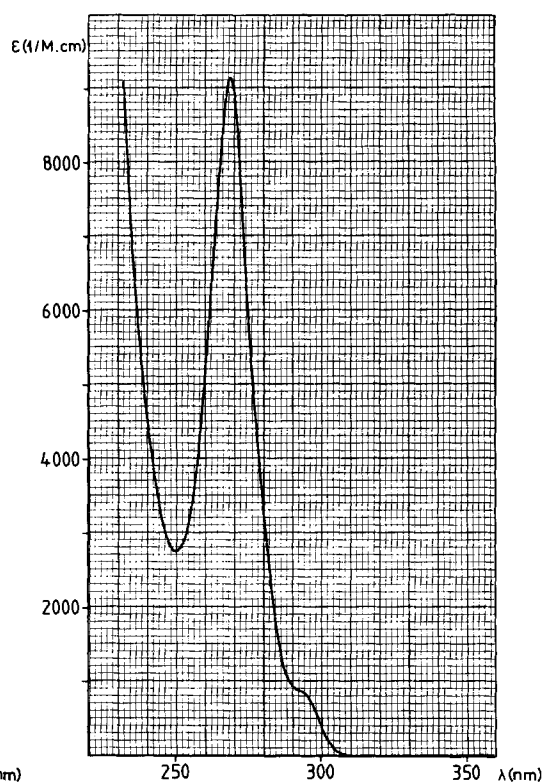


Fig. 2. Absorptionsspektrum von $[Pt\{(CH_2-PMe)_2BH_3\}_2]$ (Chromophor $PtC_4[18]$) in 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 ($T=77\text{ K}$)²

Diskussion der Absorptionsspektren. – a) Die Chromophore PtP_4 , $PtHP_3$, $trans-PtH_2P_2$, PtC_4 . Die Lösungsspektren dieser Chromophore (Fig. 1–4, Tab. 4) zeigen am langwelligen Ende (zwischen 296 und 324 nm bzw. 30900–33800 cm^{-1}) eine Absorptionsbande, deren Intensität ($\epsilon=400$ –1000) derjenigen einer spinerlaubten Ligandenfeldbande entsprechen könnte; die relativ kleine Halbwertsbreite ($\Delta\bar{\nu}_{1/2}\approx 1500\text{ cm}^{-1}$) und die energetische Lage¹) schliessen jedoch eine solche Zuordnung aus (mit Ausnahme von PtC_4 , wo die energetische Lage mangels genauer Kenntnis der Ligandenfeldstärke schlecht vorraussehbar ist). Im Abstand von ca. 5000 cm^{-1} bzw. ca. 8000 cm^{-1} folgen zwei Banden mittlerer Intensität ($\epsilon=2700$ –10000). Da sich diese drei Banden bei Substitution eines, mehrerer oder sogar aller Phosphinliganden (ausgehend von PtP_4) durch Hydrid- oder Alkylidliganden offenbar nur unwesentlich verschieben, kann man sie nicht Übergängen nach einem π -Molekelorbital, bestehend aus 3d(P), zuordnen.

- 1) Vgl. z.B. die energetische Lage der Ligandenfeldbande bei den Chromophoren *cis*- und *trans*- PtN_2P_2 (Tab. 4; N in NH_3 , Amin)
 2) Abkürzungen siehe *Exper. Teil*.

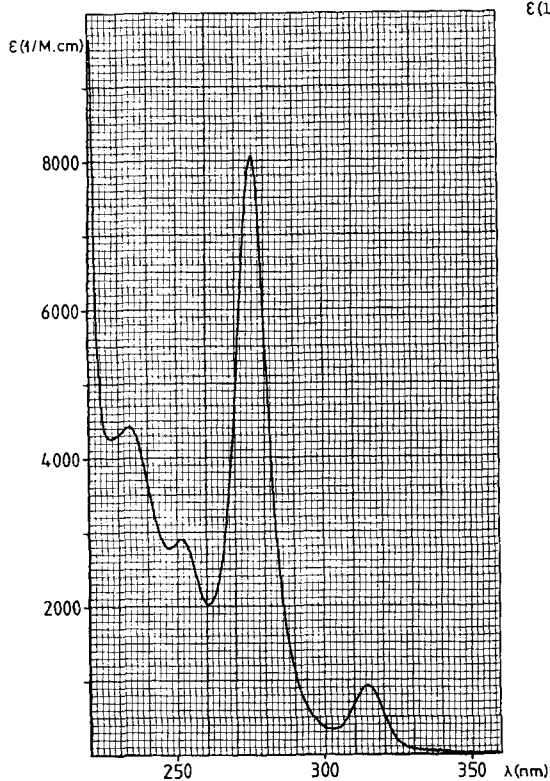


Fig. 3. Absorptionsspektrum von $[PtH(PEt_3)_3]ClO_4$ in Äthanol (95%)
($T = 77\text{ K}$)

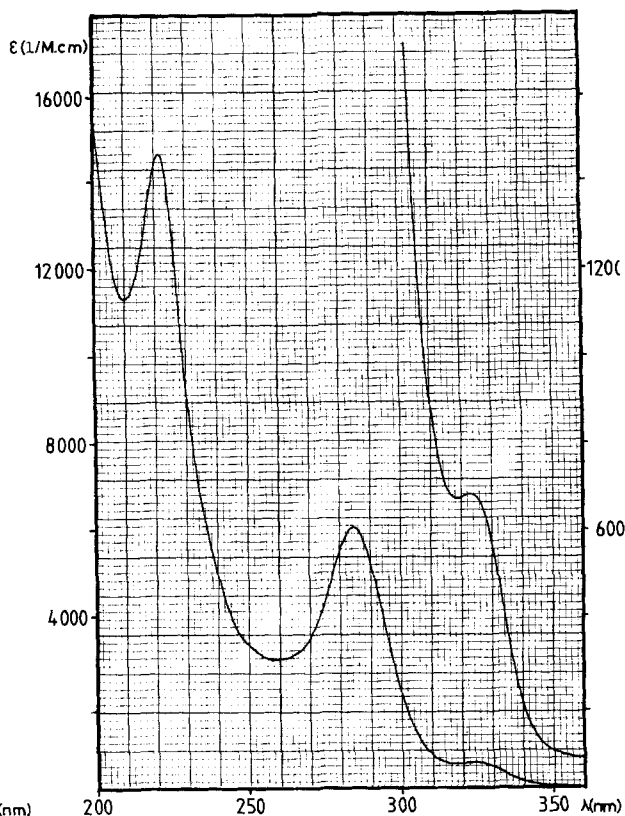


Fig. 4. Absorptionsspektrum von $trans-[PtH_2(PCy_3)_2]$ in 2, 2-Dimethylbutan/Pentan
8:3 ($T = 300\text{ K}$)

Zieht man Spektren analoger Pd(II)-Chromophore PdP_4 bzw. PdC_4 , welche erst bei kürzeren Wellenlängen vergleichbar intensive Absorptionen aufweisen (Tab. 4), in Betracht, erkennt man, dass auch normale ET.-Übergänge (in Pd(II)-Komplexen wegen der höheren optischen Elektronegativität des Palladiums gegenüber analogen Pt(II)-Chromophoren rotverschoben [5]) nicht als Ursache für diese Banden in Frage kommen.

Das Auftreten von platininternen ($5d \rightarrow 6p_z$)-Übergängen ist auch schon als Erklärung für intensive Banden in Absorptionsspektren von Pt(II)-Chromophoren vorgeschlagen worden [6] [7]. In der Tat könnte man sich vorstellen, dass in Phosphinkomplexen das $6p_z$ (Pt)-Orbital durch Einmischung einer entsprechenden π -Linearkombination der $3d$ (P)-Orbitale gesenkt wird, und somit die langwelligsten Absorptionen in PtP_4 erklären. Wie der Vergleich mit PtC_4 zeigt, ist diese Interpretation nicht stichhaltig. Würden die drei langwelligsten Absorptionen in PtP_4 und PtC_4 ($d \rightarrow p$)-Übergängen angehören, könnte ihre niedrige Energie (etwa im Vergleich zu PtN_4) lediglich durch die Veränderung des Potentials am Zentralatom (Phosphine und Alkyle sind stärkere Donoren als Amine) erklärt werden.

Wahrscheinlicher ist es, dass diese Banden von *Rydberg*-Übergängen nach LCAO's aus $(n+1)s$ -Ligandorbitalen (mit 6s(Pt)- bzw. 6p(Pt)-Anteil) herrühren. Wir berechneten [8], dass die Valenzzustand-Ionisierungspotentiale (VSIP.) für die $(n+1)s$ -Orbitale der Atome C, N, P durchwegs niedriger sind als für $(n+1)p$ und

Tab. 1. Analytische Daten

| Komplex ²⁾ | C(%) | | H(%) | | N(%) | | H ₂ O(%) | |
|---|------|------|------|------|------|------|---------------------|------|
| | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. | Ber. | Gef. |
| [Pt(en) ₂]Cl ₂ | 12,4 | 12,6 | 4,2 | 4,2 | 14,5 | 14,4 | | |
| [PtH(PEt ₃) ₃]ClO ₄ | 33,3 | 33,1 | 7,1 | 6,9 | | | | |
| <i>trans</i> -[PtH ₂ (PCy ₃) ₂] | 57,0 | 55,5 | 9,0 | 8,9 | | | | |
| [Pt(DMPE) ₂]Cl ₂ · 3 H ₂ O | 23,2 | 23,5 | 5,2 | 5,4 | | | 8,7 | 8,4 |
| [Pt(DEPE) ₂]Cl ₂ · 3 H ₂ O | 32,8 | 32,5 | 7,4 | 7,3 | | | 7,4 | 5,8 |
| [Pt(en)(PEt ₃) ₂]Cl ₂ | 29,9 | 29,1 | 6,8 | 6,7 | 5,0 | 5,2 | | |
| [Pt(DAP)(PEt ₃) ₂]Cl ₂ · H ₂ O | 30,3 | 30,6 | 7,1 | 7,4 | 4,7 | 4,9 | 3,0 | 2,5 |
| [Pt(DAP)(PMe ₃) ₂]Cl ₂ | 22,0 | 21,6 | 5,7 | 5,9 | 5,7 | 5,9 | | |
| <i>trans</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (PEt ₃) ₂]F ₂ · 3 H ₂ O | 25,8 | 25,3 | 7,6 | 7,8 | 5,0 | 5,0 | 9,7 | 10,2 |
| <i>trans</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (PPr ₃) ₂]F ₂ · 2 H ₂ O | 34,7 | 34,9 | 8,4 | 8,7 | 4,5 | 4,6 | 5,8 | 6,1 |
| [Pt(dien)(PBU ₃)]Cl ₂ | 33,6 | 33,8 | 7,1 | 7,1 | 7,3 | 7,1 | | |
| [Pt(en)(NH ₃){P(<i>i</i> -Pr) ₃ }]Cl ₂ | 26,2 | 26,0 | 6,4 | 6,2 | 8,3 | 8,3 | | |
| <i>trans</i> -[PtCl(NH ₃){P(<i>i</i> -Pr) ₃ }]SbF ₆ | 26,9 | 26,8 | 5,6 | 5,8 | 1,7 | 1,9 | | |
| [Pt(DMPE) ₂]Br ₂ · 6 H ₂ O | 18,9 | 18,6 | 5,8 | 5,5 | | | | |
| [Pt(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₄]Cl ₂ | 39,1 | 39,1 | 8,5 | 8,5 | 9,1 | 9,2 | | |
| [Pt(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₄]Br ₂ | 34,1 | 34,3 | 7,5 | 7,4 | 8,0 | 7,9 | | |
| [Pt(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₄]J ₂ | 30,1 | 30,4 | 6,6 | 6,7 | 7,0 | 7,0 | | |
| [Pt(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₄]F ₂ · 2 H ₂ O ^{a)} | 38,9 | 39,1 | 9,1 | 9,2 | 9,1 | 8,9 | 5,8 | 5,5 |
| [Pd(DMPE) ₂]Cl ₂ · 2 H ₂ O | 28,1 | 28,5 | 7,0 | 6,6 | | | 7,0 | 6,8 |

a) Fluorbestimmung: Ber. 6,2%, Gef. 6,5%.

 Tab. 2. ³¹P-NMR-Daten. δ-Werte in ppm, mit positivem Vorzeichen bei Verschiebungen zu niedrigerem Feld bezüglich H₃PO₄. Spin-Spin-Kopplungskonstanten in Hz.

| Komplex ²⁾ | Lösungsmittel | δ ³¹ P | ¹ J(Pt, P) |
|---|---------------------------------------|-------------------|-----------------------|
| [Pt(DMPE) ₂]Cl ₂ | D ₂ O | + 33,3 | 2147 |
| [Pt(DAP)(PMe ₃) ₂]Cl ₂ | D ₂ O | - 28,1 | 3082 |
| <i>trans</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (PPr ₃) ₂]F ₂ | D ₂ O | + 3,6 | 2222 |
| [Pt(dien)(PBU ₃)]Cl ₂ | D ₂ O | - 2,6 | 3227 |
| [Pt(en)(NH ₃){P(<i>i</i> -Pr) ₃ }]Cl ₂ | H ₂ O/D ₂ O | + 29,1 | 3300 |
| <i>trans</i> -[PtCl(NH ₃){P(<i>i</i> -Pr) ₃ }]SbF ₆ | CH ₃ OH/CD ₃ OD | + 30,2 | 2342 |

 Tab. 3. Äquivalentleitfähigkeiten. A_e = Äquivalentleitfähigkeit, c_e = Äquivalentkonzentration, A_∞ = Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung

| Komplex ²⁾ | Lösungsmittel | A _∞ | A _e /√c _e | Ref. |
|--|--------------------|----------------|---------------------------------|------|
| [Pt(DMPE) ₂]Cl ₂ | H ₂ O | 122,1 | - 192 | |
| [Pt(DAP)(PEt ₃) ₂]Cl ₂ | H ₂ O | 112,6 | - 152 | |
| [Pt(dien)(PBU ₃)]Cl ₂ | H ₂ O | 112,4 | - 152 | |
| <i>trans</i> -[PtCl(NH ₃){P(<i>i</i> -Pr) ₃ }]SbF ₆ | CH ₃ CN | 148,2 | - 257 | |
| BaCl ₂ (Vergleichssubstanz) | H ₂ O | 119,09 | - 155 | [20] |
| (<i>i</i> -C ₅ H ₁₁) ₄ NClO ₄ (Vergleichssubstanz) | CH ₃ CN | 159,7 | - 322 | [17] |

Tab. 4. Wellenzahlen und Extinktionskoeffizienten der Absorptionsbanden. Wellenzahlen in cm^{-1} , ϵ -Werte in $\text{m}^{-1} \text{cm}^{-1}$ in Klammern. S = Schulter. Alle Daten sind bei Raumtemperatur gemessen worden.

| Komplex ²⁾ | Lösungsmittel | Ligandenfeld- banden | Rydberg-Übergänge | | | Normal-ET. |
|---|---------------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|
| [Pt(DMPE) ₂] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | | 33500 (610) | 38000 (5200) | 41300 (2650) | 51400 (49800) |
| [Pt(DMPE) ₂] ₂ Br ₂ | CH ₂ Cl ₂ | | | 35100 (13300) | | |
| [Pt(DEPE) ₂] ₂ Cl ₂ | CH ₂ Cl ₂ | | | 34100 (18700) | | |
| [Pt(DEPE) ₂] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | | 32800 (700) | 37000 (5100) | 39500 (3100) | 49311 (48900) |
| [Pt(en)(PE) ₃] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | 36800S (570) | 38500 (770) | 43300 (6200) | 44400S (5300) | |
| [Pt(DAP)(PE) ₃] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | 36400S (490) | 38700 (790) | 42900 (6000) | 44200S (5400) | |
| [Pt(DAP)(PMe) ₃] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | 37300S (620) | 39100 (800) | 43700 (6900) | 45500S (5200) | |
| <i>trans</i> -[Pt(NH ₃) ₂ (PE) ₃] ₂ F ₂ | H ₂ O | 36300S (320) | 38800S (990) | 42800 (12000) | 48800S (13700) | 45700 (21800) |
| <i>trans</i> -[Pt(NH ₃)(PP) ₃] ₂ F ₂ | H ₂ O | 36300S (360) | 39200S (1300) | 43200 (13500) | 49000S (12800) | 46200 (20500) |
| [Pt(en)(NH ₃)(P(<i>i</i> -Pr) ₃)] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | 35700 (150) | 41800 (950) | 46100 (7500) | | |
| [Pt(dien)(PBu ₃)] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | 36200 (170) | 41200 (910) | 45500 (8200) | 49500 (11000) | |
| [Pt(en) ₂] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | 35500 (55) | 41800S (190) | 49300 (7600) | | |
| [Pt(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₄] ₂ Cl ₂ | H ₂ O | 34000 (46) | 43900 (590) | 48400 (7800) | | |
| [Pt(<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ NH ₂) ₄] ₂ F ₂ | CH ₃ CN | 34800S (150) | 38000 (400) | 42000 (12800) | 46400 (3200) | |

| | | | | | |
|--|----------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|------------------|
| $[\text{Pt}(n-C_3H_7)_4(\text{NH}_2)_2]\text{Cl}_2$ | C_6H_{12} | 35100 (120) | 39300 (515) | 42700 (14600) | 46100 (2500) |
| $[\text{Pt}(n-C_3H_7)_4(\text{NH}_2)_4]\text{Br}_2$ | C_6H_{12} | 35500 (110) | 39500 (545) | 42900 (11900) | 48100 (2000) |
| $[\text{Pt}(n-C_3H_7)_4(\text{NH}_2)_2]\text{I}_2$ | 2,2-Dimethylbutan/ Pentan 8:3 | 35500 (230) | 39800S (835) | 43300S (11700) | |
| $[\text{PtH}(\text{PEt}_3)_3]\text{ClO}_4$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | | 31900 (620) | 36200 (5200) | 39700 (2750) |
| <i>trans</i> - $[\text{PtH}_2(\text{PCy}_3)_2]$ | 2,2-Dimethylbutan/ Pentan 8:3 | | 31000 (680) | 35200 (6000) | 39700S (3200) |
| $[\text{Pt}((\text{CH}_2 - \text{PMe}_2)_2\text{BH}_2)_2]$ | 2,2-Dimethylbutan/ Pentan 8:3 | | 33600S (1020) | 36900 (7200) | 41000S (8100) |
| <i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{P}(i\text{-Pr})_3)_2]\text{SbF}_6$ | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | 30300S (180) | 35700S (2300) | 39700S (9100) | 42600 (18700) |

$[\text{Pd}(\text{DMPE})_2]\text{Cl}_2$

Das Absorptionsspektrum der wässrigen Lösung besteht aus folgenden Banden:
40300S (14200); 42311 (22900); 47000 (16900); 49500 (21300).

$[\text{Pd}((\text{CH}_2 - \text{PMe}_2)_2\text{BH}_2)_2]$

Das Absorptionsspektrum der Lösung in 2,2-Dimethylbutan/Pentan 8:3 (T = 77K) besteht aus folgenden Banden:
37500S (2100); 41500S (12200); 42600 (12600); 45200 (12200).

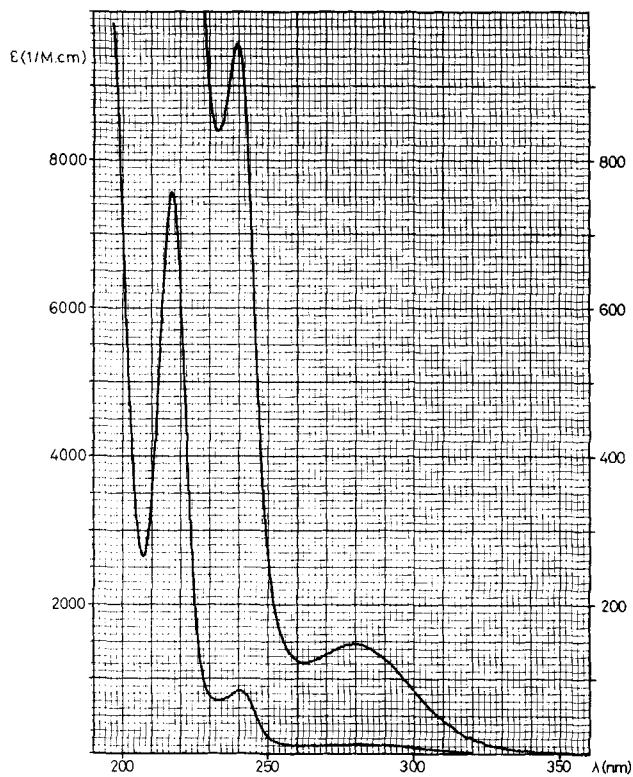


Fig. 5. Absorptionsspektrum von $[Pt(en)(NH_3)\{P(i-Pr)_3\}_2]Cl_2$ in Wasser ($T = 300\text{ K}$)

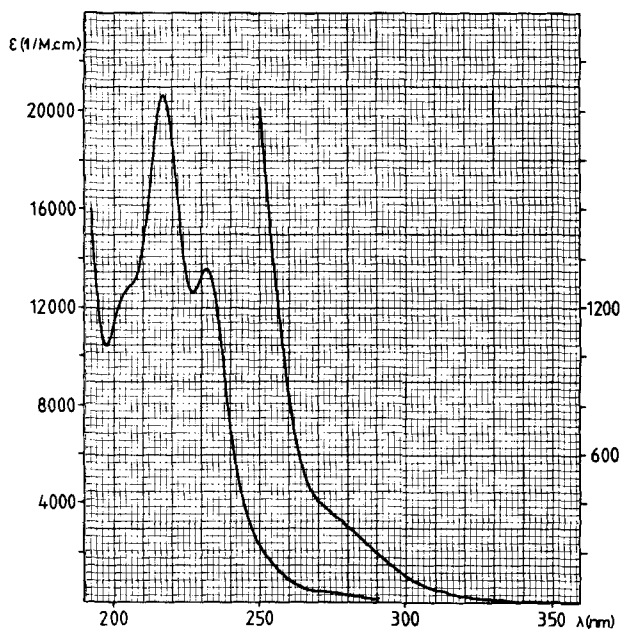


Fig. 6. Absorptionsspektrum von $trans-[Pt(NH_3)_2(PPr_3)_2]F_2$ in Wasser ($T = 300\text{ K}$)

(wo vorhanden) nd. Daher ist es ungerechtfertigt, wenn inverse ET.-Übergänge nach π^* -Orbitalen diskutiert werden, solche nach σ -Akzeptororbitalen (bei welchen der energetisch ungünstige Ladungstransfer vermutlich kleiner ist) jedoch unbeachtet bleiben. Das Auftreten von langwelligen intensiven Banden im σ -Chromophor PtCl_4 stützt die Auffassung, dass die tiefsten erlaubten Anregungen in Pt(II)-Komplexen nach einem σ -Orbital erfolgen.

Wir untersuchten auch die Störungsempfindlichkeit der diskutierten Übergänge, indem wir Spektren der Chromophore PtN_4 und PtP_4 in Wasser mit denjenigen ihrer Ionenassoziate $[\text{PtN}_4]\text{X}_2$ bzw. $[\text{PtP}_4]\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{F}^-$, Cl^- , Br^- , I^-) in weniger polaren Lösungsmitteln verglichen. Die betreffenden Absorptionsbanden erfahren in den Spektren der Ionenassoziate eine kräftige Rotverschiebung, die oft mit beträchtlicher Intensitätsänderung verbunden ist (Tab. 4). Eine solche Störungsempfindlichkeit ist charakteristisch für Anregungen nach *Rydberg*-Orbitalen [9].

Da die Ligandenfeldspektren teilweise oder ganz verdeckt sind, ist eine Bandenzuordnung schwierig. Die Dissertation [4] enthält eine Diskussion.

b) Die Chromophore $\text{PtN}_x\text{P}_{4-x}$ ($x = 0, 2, 3, 4$). Die Gegenüberstellung der Spektren von PtP_4 , *cis*- PtN_2P_2 und PtN_4 (Fig. 1) legt nahe, dass sich die *Rydberg*-Übergänge beim Ersetzen der Phosphin- durch Amin-Liganden sukzessiv blauverschieben. Da die Donor-Orbitale für diese Anregungen (vorwiegend $5d(\text{Pt})$) die Ladungsverschiebung von den Liganden aufs Zentralatom viel stärker verspüren als die chromophorumhüllenden Akzeptor-Orbitale, ist diese Blauverschiebung durchaus im Einklang mit unserer Indizierung. Schwächere Donoren (z. B. Amin) bewirken ein stärker positives Potential am Zentralatom und daher eine relative energetische Senkung der Platinorbitale.

Die Chromophore *trans*- PtN_2P_2 und PtP_4 (aber auch *trans*- PtH_2P_2 und PtHP_3) zeigen im Bereich zwischen 200 und 221 nm ($45100\text{--}50000\text{ cm}^{-1}$) eine intensive Absorptionsbande ($\epsilon = 20000\text{--}50000$), welche bei den übrigen Chromophoren fehlt (Fig. 1–6).

Ein Vergleich von Spektren der zwei Pd(II)-Chromophore *cis*- und *trans*- PdCl_2P_2 [10] zeigt, dass die langwelligste intensive Absorptionsbande im *trans*-Komplex um 7500 cm^{-1} rotverschoben gegenüber derjenigen im *cis*-Komplex erscheint. Bei entsprechenden Ni(II)-Komplexen beträgt die Differenz 13000 cm^{-1} . Jørgensen [5] schreibt diese Absorptionen Elektronentransfers von $\sigma(\text{P})$ -Kombinationen (b_{2u} in *trans*-Komplexen, a_1 in *cis*-Komplexen) nach $5d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$ zu und erklärt die Bandenverschiebung zwischen *cis* und *trans* mit unterschiedlicher Ligand-Ligand-Wechselwirkung in den Donor-Orbitalen. Es ist zu erwarten, dass auch Pt(II)-Komplexe mit *trans*-ständigen Phosphin-Liganden langwelligere Übergänge von $\sigma(\text{P})$ aufweisen als solche mit *cis*-Konfiguration; eine «zusätzliche» intensive Absorptionsbande in Spektren der *trans*-Komplexe ist damit im Einklang.

Als Akzeptor-Orbital für diese Anregung kommen $5d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$ (\rightarrow normaler ET.-Übergang) oder das totalsymmetrische Orbital aus $(n+1)s(\text{Ligatoratome}) + 6s(\text{Pt})$ (\rightarrow *Rydberg*-Übergang) in Betracht, die um die niedrigste Energie konkurrieren.

Das Absorptionsspektrum des Komplexes *trans*- $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)_2\text{P}(i\text{-Pr})_3]_2\text{SbF}_6$ (Fig. 7) lässt erkennen, dass sich die diskutierte Bande von ca. 46000 cm^{-1} in *trans*- PtN_2P_2 nach 42600 cm^{-1} in *trans*- PtClNP_2 verschiebt. Diese Rotverschiebung

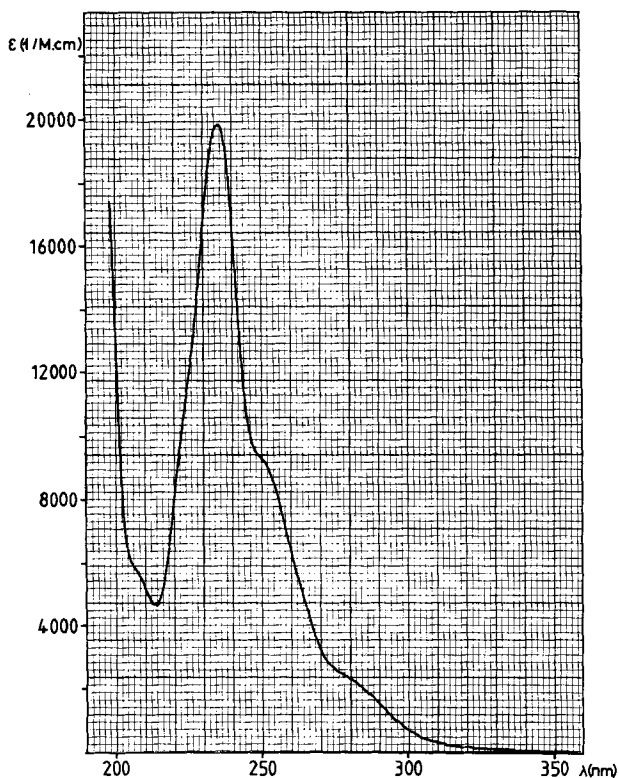


Fig. 7. Absorptionsspektrum von $\text{trans-}[PtCl(NH_3)(P(i-Pr)_3)_2]SbF_6$ in Äthanol (95%) ($T = 300\text{ K}$)

erscheint zu klein für einen Normal-ET. Sie entspricht ziemlich genau der Senkung des Akzeptor-Orbitals $5d_{x^2-y^2}(\text{Pt})$ bei einer Substitution von Cl^- durch NH_3 [6]. Erwarten würde man eine stärkere Verschiebung zu kleinerer Energie infolge der Anhebung des Donor-Orbitals durch $\sigma(\text{P})-\pi(\text{Cl})$ -Mischung. Man kann das aber nicht fordern, denn andererseits spricht die deutlich höhere Energie dieser Bande bei PtP_4 im Vergleich zu $\text{trans-PtN}_2\text{P}_2$ (vgl. Tab. 4) und zu $\text{trans-PtCl}_2\text{P}_2$ (hier erscheint die Bande bei *ca.* 40500 cm^{-1} [4]) eher für den normalen ET.-Übergang. Dasselbe Resultat ergibt der folgende Vergleich von *trans*-Chromophoren.

Die langwelligste, gegen Lösungsmittelleffekte und Assoziation unempfindliche Bande mit $\epsilon > 10000$ in den Spektren von PtCl_2P_2 , PdCl_2P_2 , PdBr_2P_2 , NiCl_2P_2 , NiBr_2P_2 (alles *trans*) liegt bei 40500 , 31600 , 29100 , 27800 , bzw. 25600 cm^{-1} [11]. PtCl_2P_2 zeigt nur einen einzigen Übergang, der sowohl intensiv als auch störungsunempfindlich – also typischer erlaubter Valenzübergang – ist. Dieser fügt sich völlig erwartungsgemäss in die Reihe der vielen Elektronentransfer-Übergänge der genannten Vergleichschromophore ein. Wir werden in Kürze eine vollständige und konsistente Interpretation einer Reihe dieser und anderer Chromophore mit den Zentralatomen $\text{Ni}(\text{II})$ und $\text{Pd}(\text{II})$ an anderer Stelle mitteilen.

Ligandenfeldbanden. Bei den Chromophoren PtN_4 , PtN_3P , *cis*- PtN_2P_2 und *trans*- PtN_2P_2 sind den intensiven Absorptionen eine bis zwei Ligandenfeldbanden vorgelagert. Durch Vergleich vieler Pt(II)-Chromophore lässt sich zeigen [4], dass die langwelligste Ligandenfeldbande einem vorwiegend spinverbotenen Übergang gehört.

Die π -Rückbindung. Über das Ausmass der π -Rückbindung in Phosphinkomplexen des Platins (II) herrschen widersprüchliche Ansichten [12] [16].

Hätten die 3d-Orbitale des Phosphors eine so niedrige Energie, dass die 5d(Pt), 3d(P)-Rückbindung signifikant wäre, würde man Elektronenübergänge nach nichtbindenden 3d(P)-Linearkombinationen bei entsprechend niedrigen Wellenzahlen erwarten.

Die 3d- π (P)-Linearkombinationen a_{2g} , a_{2u} , b_{2u} , e_u eines quadratisch planaren PtP_4 -Chromophors können schon aus Symmetriegründen keine Rückbindung eingehen. Nach den ungeraden LCAO's erfolgen erlaubte Elektronenübergänge aus 5d(Pt).

Mit Hilfe der Spektren von durch σ -Liganden substituierten Phosphinkomplexen konnten wir demonstrieren, dass die Absorptionsbanden des PtP_4 -Chromophors nicht Übergängen nach π -Molekel-Orbitalen mit vorwiegend P-Charakter zugeordnet werden können. Da eine Anregung nach den leeren 3d-Orbitalen mit einer Abnahme der Elektronenabstossung verbunden ist und die Übergangenergie daher kleiner ist als die Differenz der Orbitalenergien, müssen folglich die π -MO's mit vorwiegend 3d(P)-Charakter in den untersuchten Komplexen deutlich mehr als 50000 cm^{-1} über den besetzten 5d(Pt)-Orbitalen liegen.

Mit dieser Feststellung wird die Signifikanz der π -Rückbindung in Phosphinkomplexen des Platins (II) (und damit erst recht bei Pt(IV)) erneut in Frage gestellt.

Die Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* finanziell unterstützt. Wir danken den Kollegen R. Kyburz und Dr. A. Reller für die Aufnahme der ^{31}P -NMR.-Spektren bzw. die thermogravimetrischen Kristallwasserbestimmungen, sowie den Herren Dr. G. Müller und Prof. Dr. H. Schmidbaur für die Zustellung von zwei Doppelylidkomplexen.

Experimenteller Teil

Zur Charakterisierung der Komplexe sind ausser den analytischen Daten (Tab. 1) bei den bisher unbekanntem oder nur rudimentär charakterisierten Chromophoren ^{31}P -NMR.-Spektren sowie Messungen der Äquivalentleitfähigkeit (als Funktion der Konzentration) zur Identifikation der Teilchen in Lösung herangezogen worden (Tab. 2 und 3).

Die $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR.-Spektren wurden mit dem Gerät *Varian XL-200* aufgenommen, Messfrequenz: 81 MHz.

Die Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einer Messbrücke *Philips PR 9500/02*, bei der Wechselstromfrequenz von 50 Hz. Als Lösungsmittel verwendeten wir *Millipore*-Wasser und Acetonitril (*Fluka*). Das Wasser haben wir jeweils einige Stunden vor der Messung im gleichen Raum stehen lassen, damit es einen konstanten CO_2 -Gehalt annimmt. Die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wurde von den Messwerten subtrahiert. Es wurden für jede Substanz fünf Messungen bei Konzentration zwischen $4 \cdot 10^{-4}$ und $10^{-2} \text{ Mol-Äquiv./l}$ ausgeführt und die Regressionsgerade $\Lambda_c = f(\sqrt{c_c})$ berechnet.

Die Absorptionsspektren sind mit dem Gerät *Beckman DK 2A* und dem Tieftemperaturzusatz *LC-1-110* der Firma *Air Products* aufgenommen worden. Die Küvettdicke war 1 bzw. 0,1 cm.

Die hier wiedergegebenen Spektren sind keine Abzeichnungen, sondern Photodrucke der Originalspektren.

Für die Herstellung der Komplexe wurden folgende kommerziell erhältliche Ausgangsverbindungen verwendet: K_2PtCl_4 (Fluka, Strem), $PtCl_2$ (Fluka, Strem), *cis*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ (Strem), *sym-trans*- $[Pt_2Cl_4(PBu_3)_2]$ (Strem). Alle Phosphorliganden wurden von der Firma Strem geliefert. Als Aminliganden verwendeten wir frisch destillierte Fluka-Produkte.

Für folgende Komplexe waren Synthesvorschriften bereits bekannt: $[Pt(en)_2]Cl_2$ [15], $[PtH(PEt_3)_3]ClO_4$ [2], *trans*- $[PtH_2(PCy_3)_2]$ [3]. Der Doppelylidkomplex $[Pt\{(CH_2-PMc_2)BH_2\}_2]$ wurde uns, ebenso wie die analoge Pd(II)-Verbindung, von den Herren Dr. G. Müller und Prof. Dr. H. Schmidbauer (Technische Universität München) zur Verfügung gestellt. Synthesvorschrift in [18].

Abkürzungen: DMPE = Bis(1,2-dimethylphosphino)äthan, DEPE = Bis(1,2-diäthylphosphino)äthan, DAP = 1,3-Diaminopropan, Cy = Cyclohexyl.

Herstellung von $[Pt(DMPE)_2]Cl_2 \cdot 3 H_2O$. Die Lösung von 412 mg (1 mmol) *trans*- $[PtCl_2(t\text{-}Butylamin)_2]^3$ in 15 ml Aceton wird mit einer 2,0-fachen molaren Menge DMPE (300,3 mg) versetzt. Nach 2 Tagen Rühren wird der weisse Niederschlag abfiltriert, gut mit Aceton gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. $[Pt(DEPE)_2]Cl_2 \cdot 3 H_2O$ wird analog aus *trans*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ [14] hergestellt. Umkristallisieren aus Methanol/Aceton.

Herstellung von $[Pt(DMPE)_2]Br_2 \cdot 6 H_2O$. Zu einer Suspension von 47,1 mg (0,1 mmol) $[PtBr_2(Me_2N-(CH_2)_2-NMe_2)]$ (hergestellt aus K_2PtCl_4 , KBr und N,N,N',N'-Tetramethyläthylendiamin) in 15 ml CH_2Cl_2 werden 30 mg (0,2 mmol) DMPE in 5 ml CH_2Cl_2 getropft. Aus der Lösung kristallisieren farblose Kristalle des Produktes.

Herstellung von $[Pd(DMPE)_2]Cl_2 \cdot 2 H_2O$. Zu einer Suspension von 88,7 mg $PdCl_2$ (1,5 mmol) in 20 ml CH_2Cl_2 wird eine Lösung von 150,2 mg DMPE (1 mmol) in 10 ml CH_2Cl_2 getropft. Der Niederschlag des Produktes wird aus Äthanol umkristallisiert.

Herstellung von $[Pt(en)(PEt_3)_2]Cl_2$. Die Lösung von 100 mg (0,2 mmol) *cis*- $[PtCl_2(PEt_3)_2]$ [19] in 25 ml Aceton wird filtriert und mit einer 1,2-fachen molaren Menge Äthylendiamin (0,017 ml) versetzt. Es bildet sich sofort ein sehr feiner Niederschlag des Produktes. Das Lösungsmittel wird bis auf ca. 5 ml abgezogen und es wird Äther zugesetzt, wodurch der Niederschlag flockiger wird. Das abfiltrierte und getrocknete Produkt ist analysenrein. Wir haben kein Lösungsmittel gefunden, aus welchem sich die Verbindung kristallin abscheiden würde.

$[Pt(DAP)(PMe_3)_2]Cl_2$ und $[Pt(DAP)(PEt_3)_2]Cl_2 \cdot H_2O$ wurden analog hergestellt. Als Lösungsmittel wurde CH_2Cl_2 bzw. THF verwendet.

Herstellung von *trans*- $[Pt(NH_3)_2(PEt_3)_2]F_2 \cdot 3 H_2O$. Zu einer Lösung von (0,5 mmol) *trans*- $[PtCl_2(NH_3)_2]$ [14] in 10 ml Wasser wird unter Rühren eine 2,1-fache molare Menge PEt_3 (124 mg) gesetzt. Nach 1 Std. ist alles (evtl. bis auf eine schwache Trübung) gelöst. Es wird die Lösung einer 1,98-fachen molaren Menge AgF (126 mg) in 10 ml Wasser zugetropft. AgCl wird abfiltriert. Vom Filtrat wird das Lösungsmittel (ohne zu stark zu erhitzen!) abgezogen. Zum öligen Rückstand wird Aceton und so viel Äthanol (99,5%) gegeben, bis ein homogenes Gemisch entsteht. Von diesem wird das Lösungsmittel in RV. abdestilliert. Die beschriebene Prozedur (Eindampfen nach Aceton/Äthanol-Zusatz) wird so oft wiederholt, bis kein Öl, sondern ein fester Niederschlag zurückbleibt. Umkristallisieren aus 2-Propanol/Äther (ohne zu erwärmen, sonst (*trans* → *cis*)-Umwandlung!).

Herstellung von *trans*- $[Pt(NH_3)_2(PPr_3)_2]F_2 \cdot 2 H_2O$. Analog zum vorigen Abschnitt. Umkristallisieren: Auflösen in minimaler Menge Methanol und Aceton-Zugabe.

Herstellung von $[Pt(dien)(PBu_3)]Cl_2$. Die Lösung von 468 mg (0,5 mmol) *sym-trans*- $[Pt_2Cl_4(PBu_3)_2]$ in 30 ml Aceton wird mit 0,11 ml Diäthylentriamin (1 mmol) versetzt. Das Produkt fällt als weisser Niederschlag aus. Umkristallisieren aus Äthanol/Aceton.

Herstellung von $[Pt(en)(NH_3)\{P(i-Pr)_3\}]Cl_2$. Aus $NH_4[PtCl_3(NH_3)]$ [15], Äthylendiamin und Triisopropylphosphin nach [4] hergestellt. Diese Methode ist jedoch sehr aufwendig und liefert kleine Ausbeuten.

Herstellung von *trans*- $[PtCl(NH_3)\{P(i-Pr)_3\}_2]SbF_6$. Einer Lösung von 500 mg (1,41 mmol) $NH_4[PtCl_3(NH_3)] \cdot H_2O$ [15] in 15 ml Äthanol (99,5%) wird eine 2,0-fache molare Menge Triisopropylphosphin (226 mg) zugefügt. Sofort Entfärbung. Dazu wird eine 2,0-fache molare Menge $AgSbF_6$ (485 mg) in 10 ml Äthanol getropft. AgCl wird abfiltriert und vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und aus Äthanol (99,5%) umkristallisiert.

3) Synthese nach [13]; anstelle von Trimethylamin wurde *t*-Butylamin verwendet.

Herstellung von $[Pt(n-C_5H_{11}NH_2)_4]Cl_2$. Die Lösung von 415 mg (1 mmol) K_2PtCl_4 in 10 ml Wasser wird mit 700 mg (8 mmol) Pentylamin versetzt. Nach einigen Min. Rühren fällt ein gelblicher Niederschlag des Komplexes *cis*- $[PtCl_2(n-C_5H_{11}NH_2)_2]$ aus. Das Gemisch wird unter Rühren auf 70° gebracht, wobei sich zwei flüssige Phasen bilden. Nach 1/2 Std. wird unter Rühren langsam auf 0° abgekühlt. Der weisse Niederschlag wird abfiltriert, gut mit kaltem Wasser gewaschen und aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Aus Lösungen der Verbindung in Methanol kristallisieren bei Zugabe von KBr bzw. KI (20-facher molarer Überschuss) nach Wasserzusatz die Brom- bzw. Jod-derivate.

Herstellung von $[Pt(n-C_5H_{11}NH_2)_4]F_2 \cdot 2 H_2O$ wird durch Umsetzung einer methanolischen Lösung des Chlorids mit 2-facher molarer Menge AgF in wenig Wasser, Abtrennung von AgCl und Ausfällen mit Aceton/Äther durchgeführt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] z.B. D.A. Roberts, W.R. Mason & G.L. Geoffroy, *Inorg. Chem.* 20, 789 (1981).
- [2] M. Giustiniani, G. Dolcetti & U. Belluco, *J. Chem. Soc. (A)* 1969, 2047.
- [3] H.C. Clark, A.B. Goel & C.S. Wong, *J. Organomet. Chem.* 152, C45 (1978).
- [4] J. Kozelka, Inaugural-Dissertation, Universität Zürich 1982.
- [5] C.K. Jørgensen, *Electron Transfer Spectra*, Progress in Inorganic Chemistry, Vol.12, Lippard Editor, Interscience Publishers 1970.
- [6] J. Chatt, G.A. Gamlen & L.E. Orgel, *J. Chem. Soc.* 1958, 486.
- [7] W.R. Mason & H.B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5721 (1968).
- [8] W.W. Meyer, Inaugural-Dissertation, Universität Zürich 1981.
- [9] M.B. Robin, *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*, Academic Press, London 1975.
- [10] M. Cusumano, G. Guglielmo & V. Ricevuto, *J. Chem. Soc., Dalton* 1981, 302.
- [11] W. Ludwig, in Vorbereitung.
- [12] R.J.P. Williams, *Chem. Brit.* 4, 277 (1968).
- [13] P. Goggin, R.J. Goodfellow & F.J.S. Reed, *J. Chem. Soc., Dalton* 1972, 1298.
- [14] *Inorganic Syntheses* 7, 239 (1963).
- [15] «Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie», 8. Auflage, Systemnummer 68, Platin, Teil D.
- [16] A. Pidcock, R.E. Richards & L.M. Venanzi, *J. Chem. Soc. (A)* 1966, 1707.
- [17] H.M. Dagget jr., J. Bair & C.A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 2531 (1965).
- [18] G. Müller, U. Schubert, O. Orama & H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 112, 3302 (1979).
- [19] K.A. Jensen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 229, 238 (1936).
- [20] 'Handbook of Chemistry and Physics', 55. Auflage, CRC-Press, Cleveland 1974, p. D-132.