

IR- UND ¹H-NMR-SPEKTROSKOPISCHE KRITERIEN FÜR DIE KONFIGURATIONS-BESTIMMUNG VON BIS(PHENYL)PLATIN(II)-VERBINDUNGEN

WOLF-DIETER MÜLLER^a und HANS ALBERT BRUNE*^b

Abteilungen für Theoretische Chemie^a und Organische Chemie I^b der Universität Ulm, D-7900 Ulm (B.R.D.)

(Eingegangen den 7. August 1985)

Summary

We describe the IR- and ¹H-NMR-spectroscopic criteria for determining the configuration in *para*-substituted *cis*- and *trans*-bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphine)platinum(II) compounds.

Zusammenfassung

Es werden IR- und ¹H-NMR-spektroskopische Kriterien für die Konfigurations-Bestimmung von *para*-substituierten *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II)-Verbindungen beschrieben.

Einleitung

In Verbindungen vom Typ Bis(phenyl)bis(trialkyl- bzw. triphenylphosphan)platin(II) und Halogeno(phenyl)bis(trialkyl- bzw. triphenylphosphan)platin(II) liegen die vom (*dsp*²-hybridisierten) Platin ausgehenden Valenzen in einer Ebene [1–4]; daher können *cis*- und *trans*-Konfigurationen auftreten. In früheren Untersuchungen berichteten wir über die Möglichkeit, die Konfigurationen dieser Verbindungen eindeutig über die Kernspin-Kopplungskonstanten ⁿJ[¹⁹⁵Pt, ¹³C] (*n* = 1–4), ¹J[¹⁹⁵Pt, ³¹P] und ²J[³¹P, ¹³C] zu bestimmen [5–8]. Dieses zuverlässige Verfahren setzt allerdings die Verfügbarkeit einer entsprechenden apparativen Ausrüstung und die Bereitstellung der erforderlichen Messzeiten voraus; ausserdem ist – insbesondere für die Vermessung der durch ¹⁹⁵Pt (33.7% natürliche Häufigkeit) erzeugten Satelliten – ausreichende Löslichkeit in gegenüber den platin-organischen Verbindungen inerten Lösungsmitteln notwendig. Aus diesem Grunde haben wir nach apparativ einfacher zugänglichen Kriterien für die Konfigurations-Bestimmung gesucht und berichten hier über eine einfache IR-spektroskopische Methode sowie ein ¹H-NMR-spektroskopisches Verfahren zur Konfigurations-Bestimmung von

TABELLE 1

FREQUENZEN DER γ -SCHWINGUNGEN (cm^{-1}) DER C-H-BINDUNGEN IN DEN PHENYL-RINGEN DER VERBINDUNGEN *cis*- UND *trans*-[Pt(C_6H_9) $_2$] $_2$ (X-C $_6$ H $_4$) $_2$

X =	H	2-D	4-D	4-Cl	4-Br	4-I	4-(CH $_3$) $_3$ C	
<i>cis</i> -	740/731 ^a	731	831	809	801	^b	813	
	711/703	722	827	801	798		808	
<i>trans</i> -	741/708	736	837	808	802	800	815	
X =	4-Si(CH $_3$) $_3$	4-CF $_3$	4-C $_6$ H $_5$	4-C $_6$ H $_4$ -CO	4-CH $_3$ OOC	4-NC	4-CH $_3$ O	4-(CH $_3$) $_2$ N
<i>cis</i> -	801	823	818	834	761	819	809	798
	796	817	814	831	757	810	800	792
<i>trans</i> -	802	826	821	837	763	824	813	^c

^a In mono-substituierten Phenyl-Ringen werden allgemein zwei γ -Schwingungen beobachtet. ^b Nur *trans*-Konfiguration isolierbar [6,7]. ^c Nur *cis*-Konfiguration isolierbar [6,7]. Würden alle Wasserstoff-Atome der Phenyl-Ringe durch Deuterium substituiert, so trat - durch den Masseneinfluss entsprechend verschoben - im Bis(pentadeuteriophenyl)bis(tri-n-butylphosphan)platin(H) $_2$ (*cis*: 550/545; *trans*: 550) das gleiche Phänomen auf.

para-substituierten Verbindungen des Typs Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) und Chloro(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II).

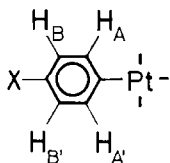
IR-spektroskopische Untersuchungen

Im Verlaufe der Synthesen von Verbindungen des Typs Bis(phenyl)bis-(ligand)platin(II) mit Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen [5–9] bestimmten wir die Positionen der Substituenten aus den IR-Spektren über die Frequenzabhängigkeit der “out-of-plane”-Schwingungen ($\gamma[\text{C-H}]$) der an die substituierten Phenyl-Ringe gebundenen Wasserstoff-Atome vom Substitutionstyp [10]. Dabei beobachteten wir, dass diese – im Bereich zwischen 680 und 850 cm^{-1} auftretenden – Absorptionsbanden in den *cis*-Konfigurationen ohne Ausnahme zu – offenbar durch Kopplung zwischen den *cis*-ständig angeordneten Phenyl-Ringen verursachten – Dubletts aufgespalten waren, während sie in den *trans*-Konfigurationen scharfe Singulets bildeten. Wir belegen dieses Phänomen in der Tabelle 1 durch die Gegenüberstellung der Messergebnisse für die Verbindungsreihen vom Typ *cis*- bzw. *trans*- $\{\text{Pt}[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{P}]_2(\text{X-C}_6\text{H}_4)_2\}$ [6,7].

Die Tatsache, dass die Signalmultiplizitäten umkehrbar eindeutig mit den Konfigurationen verknüpft sind, ermöglicht die Verwendung dieses Zusammenhanges als – zunächst noch empirisch begründetes – Kriterium zur Konfigurations-Bestimmung für die oben erwähnten Bis(phenyl)bis(trialkylphosphan)platin(II)-Verbindungen. Das Verfahren verliert jedoch dann an Sicherheit, wenn – wie in Verbindungen vom Typ Bis(phenyl)bis(tri-*phenyl*phosphan)platin(II) mit zusätzlichen Substituenten in den Phosphor-gebundenen Phenyl-Ringen – die als Konfigurations-Kriterien verwendeten Absorptionsbanden durch die analogen – wegen der grösseren Zahl von Phenyl-Ringen wesentlich intensiveren – Absorptionen der Triphenylphosphan-Liganden teilweise maskiert werden können.

$^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchungen

Die Protonen des Fragments



erzeugen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zunächst das für 1,4-disubstituierte Benzol-Ringe typische $AA'BB'$ -Aufspaltungsmuster. Durch das magnetisch aktive ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$; natürliche Häufigkeit 33,7%) werden die Signale der zum Platin *ortho*-ständigen Protonen H_A und $\text{H}_{A'}$ in solchen Molekülen, die dieses Isotop enthalten, zusätzlich zu Dubletts aufgespalten und erscheinen als “Pt,H-Satelliten” in Rahmen der Messgenauigkeit symmetrisch zum Hauptsignal der Protonen H_A und $\text{H}_{A'}$; gelegentlich wird einer dieser beiden Satelliten vom Signal der Protonen H_B und $\text{H}_{B'}$ maskiert. Die Kopplungskonstante $^3J[^{195}\text{Pt}, \text{H}_{ortho}]$ ist deutlich konfigurations-abhängig; in Verbindungen vom Typ *trans*- bzw. *cis*- $\{\text{Pt}[\text{P}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3]_2(4\text{-X-C}_6\text{H}_4)_2\}$ beträgt sie (vgl. dazu Tab. 2) bei *trans*-Konfiguration 33 ± 3 Hz, bei *cis*-Konfigura-

TABELLE 2

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) (gegen Tetramethylsilan ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$) intern, Stand.) UND BEOBSACHTETE KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) IN DEN ¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN *cis*- und *trans*-{Pt[P(n-C₄H₉)₃]₂(4-X-C₆H₄)₂}

X	H_{ortho}	H_{meta}	$J[\text{AB}] + J[\text{AB}']$	$^3J[^{195}\text{Pt}, H_{ortho}]$	P(n-C ₄ H ₉) ₃		δ (Substituent)
					H_α, H_μ, H_ν	H_ξ	
<i>cis</i> -Konfiguration							
H	7.28	6.81	7	56	1.45	1.00	
Cl	7.13	6.84	8	55	1.42	0.97	
Br	7.13	6.95	9	56	1.42	0.99	
C(CH ₃) ₃	7.20	6.88	8	57	1.40	0.98	C(CH ₃) ₃ : 1.17
Si(CH ₃) ₃	7.31	6.99	8	56	1.47	1.04	Si(CH ₃) ₃ : 0.13
CF ₃	7.39	7.07	8	54	1.42	1.00	
COOCH ₃	7.40	7.46	8	54	1.43	0.99	COOCH ₃ : 3.73
CN	7.37	7.07	8	54	1.42	1.00	
N(CH ₃) ₃	7.16	6.56	8	54	1.39	0.94	N(CH ₃) ₃ : 2.70
OCH ₃	7.09	6.49	9	55	1.42	0.97	OCH ₃ : 3.61
<i>trans</i> -Konfiguration							
H	7.43	6.95	8	33	1.32	0.93	
Cl	7.30	6.94	8	33	1.30	0.92	
Br	7.27	7.11	8	33	1.30	0.93	
I	7.15	7.27	8	30	1.28	0.91	
C(CH ₃) ₃	7.29	6.95	7	32	1.30	0.90	C(CH ₃) ₃ : 1.26
Si(CH ₃) ₃	7.37	7.03	7	32	1.32	0.91	Si(CH ₃) ₃ : 0.21
CF ₃	7.54	7.20	8	33	1.30	0.92	
COOCH ₃		7.60 ^a	8 ^b	36	1.31	0.93	COOCH ₃ : 3.80
CN	7.55	7.23	8	33	1.28	0.92	
OCH ₃	7.26	6.64	8	33	1.32	0.91	OCH ₃ : 3.73

^a AA'BB'-Multipllett zum verbr. Singulett entartet. ^b Am ¹⁹⁵Pt-H-Satelliten gemessen.

tion liegt sie dagegen im Wertebereich 55 ± 2 Hz. Die gleiche Abhängigkeit beobachtet man auch an Verbindungen vom Typ *trans*- und *cis*-{Pt[P(C₆H₅)₃]₂(4-X-C₆H₄)₂} und *trans*- bzw. *cis*-{Pt[P(4-Y-C₆H₄)₃]₂(4-X-C₆H₄)₂} [11], doch wird in diesen Fällen die Identifizierung und Analyse der Satelliten durch die – infolge ihrer grossen Zahl – sehr intensiven Signale der Protonen der Triphenylphosphan-Liganden häufig maskiert. Wir führen die unterschiedlichen Kopplungskonstanten in den beiden Konfigurationen auf die Auswirkung des *trans*-labilisierenden Ligandeneinflusses zurück, der für die Phenyl-Liganden wegen ihrer hohen Stellung in der spektrochemischen Reihe wesentlich ausgeprägter als für die Phosphan-Liganden ist. Eine entsprechende Liganden-Abhängigkeit wird auch in den ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren beobachtet [5–7].

Die Sicherheit der Konfigurationsbestimmung wird durch die Anwendung dieser Gesetzmässigkeit auf die Produkte der Synthese von Verbindungen mit gemischt-substituierten Phenyl-Ringen vom Typ {Pt[P(n-C₄H₉)₃]₂(4-X-C₆H₄)(4-Y-C₆H₄)} [6,7] belegt; die Beträge der gemessenen Kopplungskonstanten $^3J[^{195}\text{Pt}, H_{ortho}]$ (vgl. Tab. 3) im Bereich 33 ± 2 Hz weisen ihnen eindeutig die *trans*-Konfigurationen zu. Die zugehörigen *cis*-Konfigurationen, deren Kopplungskonstanten eine zusätzliche Prüfung des Gültigkeitsbereiches dieses Zusammenhanges geboten hätten, iso-

TABELLE 3

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) (gegen Tetramethylsilan ($\delta[\text{TMS}] = 0.00$) intern. Stand.) UND GEMESSENE KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) IN DEN ¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN *trans*-{Pt[P(n-C₄H₉)₃]₂(4-X-C₆H₄)(4-Y-C₆H₄)}

X Y	H _{ortho}	H _{meta}	J[AB]+ J[AB']	³ J[¹⁹⁵ Pt, H _{ortho}]	P(n-C ₄ H ₉) ₃		
					H _α , H _β , H _γ	H _δ	
Cl	7.32	6.96	8	^a	1.30	0.92	
CF ₃	7.53	7.19	8	33			
CF ₃	7.53	7.19	8	34	1.31	0.91	OCH ₃ : 3.73
OCH ₃	7.25	6.65	8	32			
C(CH ₃) ₃	7.24	6.97	7	^a	1.28	0.91	C(CH ₃) ₃ : 1.25
CN	7.59	7.17	7	33			
Br	7.27	7.11	8	^a	1.31	0.92	
CF ₃	7.53	7.20	8	33			
CF ₃	7.51	7.20	8	32	1.29	0.93	
CN	7.56	7.20	8	32			
Br	7.23	7.08	8	33	1.31	0.91	OCH ₃ : 3.72
OCH ₃	7.28	6.65	8	32			
CN	7.56	7.14	7	31	1.29	0.90	
OCH ₃	7.20	6.64	8	32			OCH ₃ : 3.70

^a Die ¹⁹⁵Pt,H-Satelliten werden von den Protonen-Signalen des zweiten Phenyl-Ringes maskiert.

merisierten bei ihrer gezielten Darstellung spontan zu den *trans*-Konfigurationen und konnten daher nicht vermessen werden [7].

Auch für die Verbindungen vom Typ *trans*-{Pt[(n-C₄H₉)₃P]₂(4-X-C₆H₄)Cl} (vgl. Tab. 4) liegen die diskutierten Kopplungskonstanten in einem sehr engen und damit charakteristischen Wertebereich von 64 ± 1 Hz; auch für diese Verbindungsreihe konnten die zugehörigen *cis*-Konfigurationen bisher nicht vermessen werden, weil sie sich unter den Synthesebedingungen spontan in die *trans*-Konfiguration umlagerten. Die Werte belegen zusätzlich die ausgeprägte Abhängigkeit der Kopplungskonstanten vom Charakter der Liganden; sie zeigen damit, dass die oben diskutierte Relation zwischen Kopplungskonstanten und Konfiguration stets nur auf Reihen strukturell verwandter Verbindungen angewandt werden darf. Der im Vergleich zu den Bis(phenyl)platin-Verbindungen höhere Betrag der Kopplungskonstanten wird aus dem geringeren *trans*-labilisierenden Effekt des Chloro-Liganden gegenüber dem Phenyl-Liganden verständlich.

Die Signale der zum Platin *ortho*-ständigen Protonen werden zusätzlich durch die an das Platin gebundenen beiden ³¹P aufgespalten; das resultierende Kopplungsmuster kann an den Pt,H-Satelliten analysiert werden. Stehen die beiden Phosphan-Liganden *trans*-ständig zueinander (und damit *cis*-ständig zu den Phenyl-Ringen), so sind sie – im Sinne der Zeitskala der ¹H-NMR-Spektroskopie – bezüglich jedes Phenyl-Ringes magnetisch äquivalent und erzeugen daher die zusätzliche Aufspaltung der ¹⁹⁵Pt, H_{ortho}-Satelliten zu Triplets. Sind die Phosphan-Liganden dagegen *cis*-ständig zueinander angeordnet, steht jeweils einer *cis*-, der andere *trans*-ständig zu jedem der Phenyl-Ringe; die beiden ³¹P koppeln daher mit den chemisch äquivalenten *ortho*-Protonen mit unterschiedlichen Kopplungskonstanten, so dass die Satellitensignale jedes zu vier intensitäts-gleichen Einzelsignalen aufgespalten

TABELLE 4

¹H-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN δ (ppm) (gegen Tetramethylsilan (δ [TMS]=0,00) intern. Stand.) UND GEMESSENE KOPPLUNGSKONSTANTEN (Hz) IN DEN ¹H-NMR-SPEKTREN DER VERBINDUNGEN *trans*-{Pt[P(n-C₄H₉)₃]₂(4-X-C₆H₄)Cl}

X	H _{ortho}	H _{meta}	J[AB]+ J[AB']	J[¹⁹⁵ Pt, H _{ortho}]	P(n-C ₄ H ₉) ₃	
					H _a , H _{β} , H _{γ}	H _{δ}
H	7.28	7.05	8	64	1.48	0,93
Br	7.22	7.08	8	65	1.52	0,98
C(CH ₃) ₃	7.18	6.89	8	65	1.47	0,93 C(CH ₃) ₃ : 1,23
CF ₃	7.45	7.13	8	65	1.48	0,94
OCH ₃	7.11	6.57	8	63	1.44	0,98 OCH ₃ : 3,70

werden. Sie sind jedoch wegen der nur noch sehr kleinen Beträge der Kopplungskonstanten und infolge des starken elektronischen Rauschens, das durch die für die Registrierung der intensitäts-schwachen Signale erforderlichen hohen Verstärkung erzeugt wird, nicht mehr genau vermessbar. Auf jeden Fall ist aber die Multipllett-Struktur (Tripletts bzw. doppeltes Dublett) erkennbar und liefert damit ein zusätzliches Kriterium für die Konfigurations-Zuordnung.

Betrachtet man in den Tab. 2 und 3 die chemischen Verschiebungen der Protonen in den Tri-n-butylphosphan-Liganden, so erkennt man eine weitere Konfigurations-abhängige Regelmässigkeit: Das – wegen der vielfachen H,H-, ³¹P,H- und zusätzlichen ¹⁹⁵Pt,H-Kopplungen – als komplexes Multipllett erscheinende Signal der drei CH₂-Gruppen der n-Butyl-Reste liegt bei den *cis*-Isomeren im Bereich zwischen 1.50 bis 1.39 ppm, während es für die zugehörigen *trans*-Konfigurationen nach 1.36–1.28 ppm hochfeld-verschoben ist. Wir führen diesen Unterschied auf den Einfluss der magnetischen Anisotropie der beiden Phenyl-Ringe auf die chemischen Verschiebungen zurück. In der *trans*-Konfiguration ist jeder Tri-n-butylphosphan-Ligand auf beiden Seiten von einem Phenyl-Ring flankiert; diese haben – bei der Möglichkeit einer allerdings erheblich behinderten Torsion um die Platin-Kohlenstoff-Bindung [9] – eine ausgeprägte Vorzugskonformation mit der Ringebene senkrecht zu der durch die vom Platin ausgehenden Valenzen definierten Ebene [9]. Dadurch erfahren die benachbarten CH₂-Gruppen der Tri-n-butylphosphan-Liganden diamagnetische Beiträge zur chemischen Verschiebung. In den *cis*-Konfigurationen ist jeder Phosphan-Ligand nur jeweils einem Phenyl-Ring benachbart, und der Einfluss der magnetischen Anisotropie der Phenyl-Ringe ist entsprechend verringert.

Experimentelles

Die IR-Spektren wurden an KBr-Presslingen mit den Spektrometern Perkin-Elmer IR 225 und 577 aufgenommen; Frequenzangaben in cm⁻¹.

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an Lösungen in CDCl₃ gegen Tetramethylsilan (δ [TMS]=0,00) als internem Standard registriert; zur sicheren Unterscheidung von Verschiebungs-Effekten und Kernspin-Kopplungen wurden sie bei 60 MHz (Varian EM 360L) und 90 MHz (Perkin-Elmer R 32) vermessen.

Die Synthesen der vermessenen Verbindungen wurden in Lit. 6–8 beschrieben.

Dank

Dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemischen Industrie – danken wir für grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H.-A. Brune, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 958.
- 2 M. Wiege, H.-A. Brune, H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 718.
- 3 H.-A. Brune, T. Debaerdemaeker und M. Wiege, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 359.
- 4 H.-A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 907.
- 5 H.-A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber., 117 (1984) 1606.
- 6 W.-D. Müller und H.-A. Brune, Chem. Ber., 118 (1985) im Druck.
- 7 W.-D. Müller, Dissertation Univ. Ulm, 1984.
- 8 W.-D. Müller und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 40 (1985) im Druck.
- 9 G. Laube, Diplomarbeit Univ. Ulm, 1983.
- 10 D.H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 5. Aufl., S. 65, Thieme Verlag, Stuttgart 1985; E. Steger, B. Adler, J. Brunn, K. Doerffel, W. Höbold, J. Krause, A. Melhorn, E. Müller und D. Treimann, Fachstudium Chemie, Arbeitsbuch 3: Strukturaufklärung - Spektroskopie und Röntgenbeugung, S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1973.
- 11 M. Falck, Dissertation Univ. Ulm, 1984.