

³¹P- UND ¹⁹⁵Pt-NMR-UNTERSUCHUNGEN AN SUBSTITUIERTEN cis- und trans-BIS(PHENYL)BIS(TRI-n-BUTYLPHOSPHAN)- PLATIN(II)-VERBINDUNGEN

HELMUTH G. ALT ^a, WOLF-DIETER MÜLLER ^b, J. UNSIN ^c und HANS ALBERT BRUNE* ^c

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth ^a, D-8580 Bayreuth und Abteilungen für
Theoretische Chemie ^b und Organische Chemie I ^c der Universität Ulm, D-7900 Ulm / Donau (B.R.D.)*

(Eingegangen den 27. November 1985)

Summary

Correlations between configuration at the central metal and NMR parameters have been observed in the ³¹P and ¹⁹⁵Pt NMR spectra of symmetrically and unsymmetrically substituted compounds at the phenyl rings of the *cis*- and *trans*-bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphane)platinum(II) type. It is noteworthy that the coupling constants $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ establish a reliable criterion for the determination of configurations. The substituent influences on chemical shifts and coupling constants are analyzed.

Zusammenfassung

In den ³¹P- und ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren von – an den Phenyl-Ringen symmetrisch bzw. unsymmetrisch substituierten – Verbindungen des Typs *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-*n*-butylphosphan)platin(II) wurden klare Zusammenhänge zwischen den Konfigurationen am Zentralatom und den NMR-Parametern beobachtet. Insbesondere die Kopplungskonstanten $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ liefern ein eindeutiges Kriterium zur Konfigurationsbestimmung. Die Substituenten-Einflüsse auf chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten werden analysiert.

Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II)-Verbindungen besitzen planare Anordnung der unmittelbar an das *dsp*²-hybridisierte Platin gebundenen Atome [1–7]; sie können daher in *cis*- und *trans*-Konfigurationen auftreten. Welche Konfigurationen bei den Synthesen dieser Verbindungen jeweils entstehen, wird durch die kinetischen Parameter, thermodynamischen Stabilitäten und Reaktionsbedingungen bestimmt; angesichts der Komplexität durch die Überlagerung dieser Einflüsse kann die Konfiguration der entstehenden Verbindung gewöhnlich nicht sicher vorausgesagt werden. Man ist daher – da nicht von jeder Verbindung eine Röntgen-Strukturana-lyse durchgeführt werden kann – auf sichere, apparativ möglichst einfache

Konfigurations-Kriterien angewiesen. In vorausgehenden Arbeiten berichteten wir über einige für die Konfigurations-Bestimmung der Bis(phenyl)bis(ligand)platin(II)-Verbindungen geeignete Zusammenhänge zwischen Konfigurationen und IR-, ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-spektroskopischen Daten [8,9]. In dieser Untersuchung referieren wir über Zusammenhänge zwischen Konfigurationen einerseits und ^{31}P - bzw. ^{195}Pt -NMR-Parametern in Verbindungen vom Typ *cis*- und *trans*-Bis(phenyl)bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) mit Substituenten unterschiedlichen elektronischen Charakters in den platin-gebundenen Phenyl-Ringen.

^{31}P -NMR-Spektren

Platin enthält in seiner natürlichen Isotopenzusammensetzung zu 33.7% das magnetisch aktive Isotop ^{195}Pt ($I = \frac{1}{2}$). Das Signal eines an Platin gebundenen Phosphor-Atoms erscheint daher als Singulett (66.3%) für die an magnetisch inaktives Platin gebundenen ^{31}P , begleitet von zwei nahezu symmetrisch dazu angeordneten – aus der Kernspin-Kopplung mit ^{195}Pt resultierenden – Satelliten (je 16.8% der Gesamtintensität). Die Kernspin-Kopplungskonstante $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ ist in sehr empfindlicher Weise von den Bindungsverhältnissen am Platin abhängig; sie ermöglicht – analog wie die Kopplungskonstanten $^nJ(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C})$ ($n = 1-4$) [9] – besonders sichere Konfigurationsbestimmungen. In der Tabelle 1 sind die ^{31}P -chemischen Verschiebungen und ^{195}Pt , ^{31}P -Kopplungskonstanten für die Verbindungen *cis*-Bis(aryl)bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) denjenigen der zugehörigen *trans*-Konfigurationen gegenübergestellt.

Nimmt man vorerst einmal die perfluorierten Verbindungen *cis*- und *trans*-**1k** aus der Diskussion aus, so erkennt man, dass die *cis*-Konfiguration durch den engen

TABELLE 1

^{31}P -CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ -Werte in ppm gegen H_3PO_4 externer Standard) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ (in Hz) FÜR DIE VERBINDUNGEN *cis*- UND *trans*-BIS(ARYL)BIS(TRI-n-BUTYLPHOSPHAN)PLATIN(II) (*cis*- und *trans*-**1a-o**)

	Aryl	<i>cis</i> - 1		<i>trans</i> - 1	
		δ	J	δ	J
a	C_6H_5	-4.88	1758	+0.13	2813
b	C_6D_5	-4.71	1758	+0.13	2810
c	$4-(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4$	-3.67	1736	- ^a	-
d	$4-\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	-4.41	1771	+0.61	2803
e	$4-(\text{CH}_3)_3\text{CC}_6\text{H}_4$	-5.15	1742	+0.27	2825
f	$4-(\text{CH}_3)_3\text{SiC}_6\text{H}_4$	-5.45	1748	-0.13	2815
g	$4-\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-5.01	1745	- ^a	-
h	$4-\text{FC}_6\text{H}_4$	-5.05	1792	- ^a	-
i	$4-\text{BrC}_6\text{H}_4$	-5.38	1802	-0.61	2756
j	$4-\text{IC}_6\text{H}_4$	- ^b	-	-0.67	2759
k	$4-\text{CH}_3\text{OCOC}_6\text{H}_4$	-5.65	1794	-0.77	2751
l	$4-\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_4$	-5.72	1794	-0.64	2747
m	$4-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$	-6.09	1797	-1.01	2742
n	$4-\text{NCC}_6\text{H}_4$	-6.46	1819	-1.25	2712
o	C_6F_5	-5.52	2346	-0.54	2542

^a Nur *cis*-Konfiguration isoliert. ^b Nur *trans*-Konfiguration isolierbar.

TABELLE 2

³¹P-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ-Werte in ppm gegen H₃PO₄ externer Standard) UND KOPPLUNGSKONSTANTEN ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) (in Hz) FÜR DIE VERBINDUNGEN *trans*-(ARYL)(ARYL')BIS(TRI-n-BUTYLPHOSPHAN)PLATIN(II) (*trans*-2a–d)

	Aryl	Aryl'	δ	J
a	4-CF ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	-0.03	2773
b	4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄	4-NCC ₆ H ₄	-0.40	2771
c	4-NCC ₆ H ₄	4-CF ₃ C ₆ H ₄	-1.04	2728
d	4-NCC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	-0.20	2761

Wertebereich 1743–1819 Hz und die *trans*-Konfiguration durch den Bereich 2712–2815 Hz gekennzeichnet sind. Die beiden Wertebereiche sind so klar getrennt, dass die diskutierte Kopplungskonstante ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) ein sicheres Kriterium für die Konfigurationsbestimmung dieses Verbindungstyps ist. Dies wird in der Tabelle 2 an den gemischt-substituierten Verbindungen {Pt[P(n-C₄H₉)₃]₂(X-C₆H₄)(Y-C₆H₄)} belegt, die auf der Basis der Kopplungskonstanten eindeutig die *trans*-Konfiguration bilden.

Lediglich die perfluorierten Verbindungen *cis*- und *trans*-1k weichen – in der *cis*-Konfiguration um ca. 500 Hz zu höherem, in der *trans*-Konfiguration um etwa 300 Hz zu niederem Wert – von dieser Korrelation zwischen Kopplungskonstanten und Konfiguration ab. Dies ist jedoch nicht verwunderlich, stellt doch allgemein die Pentafluorphenyl-Gruppe in metall-organischen Verbindungen einen Bindungspartner dar, der sich grundlegend von den – mit den normalen funktionellen Gruppen – einfach substituierten Phenyl-Ringen unterscheidet.

Auch die ³¹P-chemischen Verschiebungen liegen für die *cis*- und *trans*-Konfigurationen jeweils in relativ engen und konfigurations-spezifischen Wertebereichen. Der Abstand dieser Bereiche ist jedoch relativ gering, so dass sich die chemischen Verschiebungen nicht zur sicheren Konfigurations-Bestimmung eignen. In diese Bereiche fügen sich sogar die Pentafluorphenyl-Verbindungen ein; dies deutet an, dass die chemischen Verschiebungen wesentlich weniger durch die Substituenten mitbestimmt werden als die ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P)-Werte.

¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren

In der Tabelle 3 sind die ¹⁹⁵Pt-chemischen Verschiebungen und die – soweit sie auch an den ¹⁹⁵Pt-Spektren vermessen wurden – ¹J(³¹P, ¹⁹⁵Pt)-Kopplungskonstan-

TABELLE 3

¹⁹⁵Pt-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ-Werte in ppm gegen H₂[PtCl₆] externer Standard) UND GEMESSENE KOPPLUNGSKONSTANTEN ¹J(³¹P, ¹⁹⁵Pt) (in Hz) FÜR DIE VERBINDUNGEN *cis*- UND *trans*-BIS(ARYL)BIS(TRI-n-BUTYLPHOSPHAN)PLATIN(II)

	Aryl	<i>cis</i> -1		<i>trans</i> -1	
		δ	J	δ	J
a	C ₆ H ₅	-4556.0	-	-4443.2	2812
d	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	-4546.4	-	-4439.2	2801
e	4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄	-4542.6	1741	-4448.0	2823
m	4-CF ₃ C ₆ H ₄	-4523.5	-	-4406.7	-
n	4-NCC ₆ H ₄	-4508.0	1818	-4380.7	2713

TABELLE 4

¹⁹⁵Pt-CHEMISCHE VERSCHIEBUNGEN (δ-Werte in ppm gegen H₂[PtCl₆] externer Standard) UND GEMESSENE KOPPLUNGSKONSTANTEN ¹J(³¹P, ¹⁹⁵Pt) (in Hz) FÜR DIE VERBINDUNGEN *trans*-(ARYL)(ARYL')BIS(TRI-n-BUTYLPHOSPHAN)PLATIN(II) (*trans*-2a-d)

	Aryl	Aryl'	δ	J
a	4-CF ₃ C ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	-4422.4	-
b	4-(CH ₃) ₃ CC ₆ H ₄	4-NCC ₆ H ₄	-4411.5	2771
c	4-NCC ₆ H ₄	4-CF ₃ C ₆ H ₄	-4393.9	2731
d	4-NCC ₆ H ₄	4-CH ₃ OC ₆ H ₄	-4409.4	2760

ten der *cis*-Konfigurationen von **1** den entsprechenden Werten der zugehörigen *trans*-Isomeren gegenübergestellt. Auch diese ¹⁹⁵Pt-chemischen Verschiebungen zeigen eine klare Konfigurations-Spezifität: -4560 bis -4500 ppm für die *cis*-, -4450 bis -4380 ppm für die *trans*-Konfiguration. Allerdings ist der Abstand zwischen den Wertebereichen wiederum – wie bei den ³¹P-chemischen Verschiebungen – relativ gering. Dennoch weisen (vgl. Tab. 4) die an den gemischt-substituierten Verbindungen (Aryl)(aryl')bis(tri-n-butylphosphan)platin(II) gemessenen chemischen Verschiebungen diesen eindeutig – wie bereits aus den ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P)-Kopplungskonstanten abgeleitet wurde – die *trans*-Konfiguration zu. Die in den ¹⁹⁵Pt-Spektren vermessenen Kopplungskonstanten ¹J(³¹P, ¹⁹⁵Pt) entsprechen im Rahmen der Mess-genauigkeit den aus den ³¹P-Spektren gemessenen Werten.

Diskussion

(a) ³¹P-NMR-Parameter

Die Beobachtung, dass die Kopplungskonstante ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P) ohne Ausnahme in der *trans*-Konfiguration wesentlich grösser als in der zugehörigen *cis*-Konfiguration ist, drückt offensichtlich den *trans*-labilisierenden Einfluss des Phenyl-Liganden aus. Er steht wegen des carbanionoiden Charakters des an das Platin gebundenen Kohlenstoff-Atoms relativ hoch in der spektrochemischen Reihe. Steht daher der Phenyl-Ring dem Phosphan-Liganden *trans*-ständig gegenüber (*cis*-Konfiguration), so wird die Platin-Phosphor-Bindung stark labilisiert und ihre Bindungslänge vergrößert. Den Hauptbeitrag zur ¹J(¹⁹⁵Pt, ³¹P)-Kopplungskonstanten bildet nun der Fermi-Kontaktterm; damit wird diese Kopplungskonstante in empfindlicher Weise abstandsabhängig. Die durch den *trans*-ständig angeordneten Phenyl-Ring verursachte Bindungs-Verlängerung erzeugt daher eine stärkere Verringerung des Betrages der Kopplungskonstanten als bei *trans*-Stellung beider – wesentlich weniger ausgeprägt *trans*-labilisierenden – Phosphan-Liganden. Diese Erklärung wird durch die beobachtete Konfigurations-Abhängigkeit an den ¹J(¹⁹⁵Pt, ¹³C)-Kopplungskonstanten [9] bestätigt, bei denen – als Folge der gleichen Ursachen – die umgekehrte Relation $J_{cis} > J_{trans}$ mit vergleichbar grossem Abstand beider Wertebereiche gefunden wurde.

Um Einblicke in die uns interessierenden Bindungsverhältnisse in den vom Platin ausgehenden Bindungen zu erhalten, haben wir den Einfluss der Substituenten an den Phenyl-Ringen auf die von diesen Bindungsverhältnissen abhängigen Kernresonanz-Parameter untersucht. Dazu wurden zunächst für die Verbindungen *cis*-

und *trans-1* die ^{31}P -chemischen Verschiebungen gegen die die elektronischen Einflüsse der Substituenten beschreibenden Substituenten-Konstanten σ_{para} [10] aufgetragen und für beide Isomeren klare lineare Korrelationen erhalten (Fig. 1).

Diese lineare Abhängigkeit der $\delta(^{31}\text{P})$ -Werte von den Substituenten-Konstanten bedeutet, dass die vom Substituenten ausgehenden elektronischen Einflüsse von dem an das Platin gebundenen C(1) auf das Zentralatom weitergeleitet und von diesem schliesslich sogar noch auf das Phosphor-Atom übertragen werden. Diese Übertragung des Substituenten-Einflusses ist dabei – wie die angenähert gleichen Neigungen der beiden Geraden zeigt – in beiden Konfigurationen von vergleichbarer Effektivität. Da dieser Einfluss über die Platin-Phosphor-Bindung übertragen wird, lag es nahe, auch nach einem möglichen Zusammenhang zwischen den Kopplungskonstanten $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ und den durch σ_{para} erfassten elektronischen Substituenten-Einflüssen zu suchen. Überraschenderweise konnte weder eine einfache funktionale Beziehung zwischen $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ und σ_{para} noch zwischen $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$ und $\delta(^{31}\text{P})$ erkannt werden. Die Komplexität dieser Zusammenhänge spiegelt offenbar den komplizierten Einfluss der Überlagerung von σ - und π -Bindungsanteilen in der Platin-Phosphor-Bindung wieder.

Angesichts dieser komplexen Zusammenhänge war es überraschend, dass sich die ^{31}P -NMR-Parameter für die gemischt-substituierten Verbindungen *trans-2a–d* als algebraische Mittelwerte aus den entsprechenden Parametern der beiden jeweils symmetrisch mit den beiden Substituenten substituierten Verbindungen *trans-1* ergeben; dies kennzeichnet eine Additivität der Substituenten-Einflüsse:

	a	b	c	d
1. Subst.	CF ₃	(CH ₃) ₃ C	CN	CN
2. Subst.	CH ₃ O	CN	CF ₃	CH ₃ O
$\delta(^{31}\text{P})$				
	– 1.01	+ 0.27	– 1.25	– 1.25
	+ 0.61	– 1.25	– 1.01	+ 0.61
Mittelw.	– 0.20	– 0.49	– 1.13	– 0.32
gemessen	– 0.03	– 0.40	– 1.04	– 0.20
$^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P})$				
1. Subst.	2742	2825	2712	2712
2. Subst.	2803	2712	2742	2803
Mittelw.	2772	2768	2727	2758
gemessen	2773	2771	2728	2761

(b) ^{195}Pt -chemische Verschiebungen

Auch die ^{195}Pt -chemischen Verschiebungen (vgl. Tab. 3) zeigen – soweit sie bisher vermessen werden konnten – für die symmetrisch-disubstituierten Verbindungen *cis*- und *trans-1* eine lineare Korrelation zu den σ_{para} -Konstanten der in die Phenyl-Ringe eingeführten Substituenten (Fig. 2); die Abhängigkeit wird zur Zeit durch Vermessung weiterer Verbindungen vervollständigt. Besonders bemerkenswert ist an den chemischen Verschiebungen, wie genau die an den gemischt-substituierten Komplexen *trans-2a–d* gemessenen $\delta(^{195}\text{Pt})$ -Werte (vgl. Tab. 4) mit den Mittelwerten aus den entsprechenden Parametern der beiden jeweils symmetrisch mit den beiden Substituenten substituierten Verbindungen *trans-1* übereinstimmen;

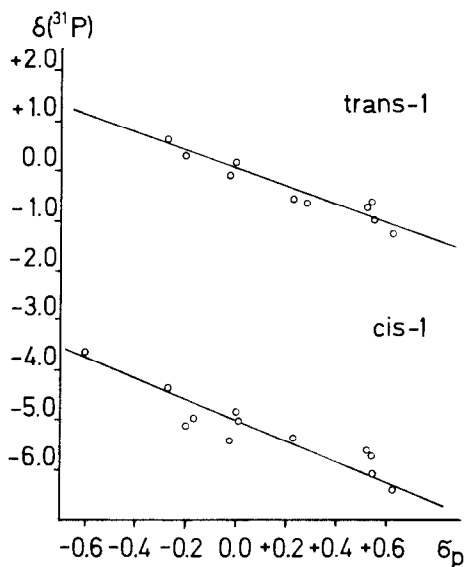


Fig. 1. Zusammenhang zwischen den Substituenten-Konstanten σ_{para} und den ^{31}P -chemischen Verschiebungen in den Verbindungen *cis*- und *trans*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_2\}$.

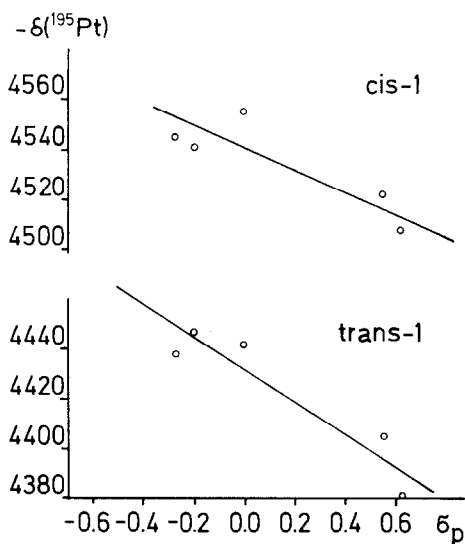


Fig. 2. Zusammenhang zwischen den Substituenten-Konstanten σ_{para} und den ^{195}Pt -chemischen Verschiebungen in den Verbindungen *cis*- und *trans*- $\{\text{Pt}[\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3]_2(4\text{-XC}_6\text{H}_4)_2\}$.

auch hier resultiert mithin Additivität der Substituenten-Einflüsse auf die chemischen Verschiebungen:

	a	b	c	d
1. Subst.	CF_3	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	CN	CN
2. Subst.	CH_3O	CN	CF_3	CH_3O
	-4406.7	-4448.0	-4380.7	-4380.7
	-4439.2	-4380.7	-4406.7	-4439.2
Mittelwert	-4423.0	-4414.4	-4393.7	-4410.0
gemessen	-4422.4	-4411.5	-4393.9	-4409.4

Experimentelles

Die Synthesen der in die Untersuchung einbezogenen Verbindungen wurden bereits in Lit. 11,12 beschrieben.

Die ^{31}P - und ^{195}Pt -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanz-Spektrometer JEOL FX-90Q registriert. ^{31}P : ^1H -breitband-entkoppelt; Lösungsmittel CDCl_3 ; chemische Verschiebungen in ppm auf der δ -Skala gegen H_3PO_4 als externer Standard. Reproduzierbarkeit bei den chemischen Verschiebungen < 0.2 ppm, bei den Kopplungskonstanten < 4 Hz. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt; die angegebenen Werte stellen die Absolutbeträge dar. ^{195}Pt : ^1H -breitband-entkoppelt; Lösungsmittel CDCl_3 ; chemische Verschiebungen auf der δ -Skala gegen $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ ($\delta(\text{H}_2\text{PtCl}_6) = 0.00$) als externer Standard; Reproduzierbarkeit bei den chemischen Verschiebungen < 0.5 ppm, bei den Kopplungskonstanten < 5 Hz. Die Vorzeichen der Kopplungskonstanten wurden nicht bestimmt.

Dank

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

Literatur

- 1 J. Ertl, T. Debaerdemaeker und H.A. Brune, Chem. Ber., 115 (1982) 3860.
- 2 T. Debaerdemaeker, H.-P. Klein, M. Wiege und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 958.
- 3 H.-P. Klein, U. Thewalt, H. Zettlmeissl und H.A. Brune, Z. Naturforsch. B, 36 (1981) 1125.
- 4 H.A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 359.
- 5 M. Wiege, H.A. Brune, H.-P. Klein und U. Thewalt, Z. Naturforsch. B, 37 (1982) 718.
- 6 H.A. Brune, M. Wiege und T. Debaerdemaeker, Z. Naturforsch. B, 39 (1984) 907.
- 7 T. Debaerdemaeker, B. Stapp und H.A. Brune, Acta Crystallogr., (1985) im Druck.
- 8 H.A. Brune, J. Unsin, H.G. Alt, G. Schmidtberg und K.-H. Spohn, Chem. Ber., 117 (1984) 1606.
- 9 H.A. Brune, W.-D. Müller und K.-H. Spohn, Z. Naturforsch. B, 40 (1985), im Druck.
- 10 H.A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, 4. Aufl. 1970, S. 584.
- 11 W.-D. Müller und H.A. Brune, Chem. Ber., 118 (1985) 4347.
- 12 W.-D. Müller, G. Schmidtberg und H.A. Brune, Chem. Ber., 119 (1986) im Druck.