

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN AN METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

XXXIX*. ¹H-NMR-SPEKTREN DES ZEISE'SCHEN SALZES UND EINIGER HOMOLOGER

H. P. FRITZ, K. E. SCHWARZHANS UND D. SELLMANN

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule, München (Deutschland)

(Eingegangen den 8. März 1966)

Trotz des zunehmenden Interesses an Olefinkomplexen wurden nur vereinzelte NMR-Untersuchungen an Verbindungen des Zeise-Salz-Typs durchgeführt. So liegen Hochauflösungs-NMR-Messungen vom Zeise-Salz^{2,3} selbst, $K[(C_2H_4)PtCl_3]$, und vom *cis*-2-Buten-Homologen² vor. Die Verfügbarkeit von Spektrometern mit 100 MHz Arbeitsfrequenz und hoher Auflösung liess die Untersuchung einiger derartiger Komplexe lohnend erscheinen, die bei uns im Rahmen einer umfassenderen Arbeit über die Platin-Äthylen-Bindung zur Verfügung standen. Wir haben daher die ¹H-NMR-Spektren von $K[(C_2H_4)PtCl_3]$, $K[(CH_3CH=CH_2)PtCl_3]$, $K[(CH_3-CH=CHCH_3)PtCl_3]$ und $K[(C_6H_5CH=CH_2)PtCl_3]$ aufgenommen und, soweit nötig, mit theoretisch berechneten Spektren verglichen.

I. EXPERIMENTELLER TEIL

1.1 Darstellung der Komplexe

Die Komplexe wurden in Anlehnung an bekannte Vorschriften (vgl. Ref. 4) dargestellt. Die Analysenwerte entsprachen nach mehrfachem Umkristallisieren den theoretischen Werten.

Insbesondere erfolgte die Darstellung der Propen- und 2-Buten-Homologen in kleinen Chrom-Nickel-Stahl-Autoklaven bei etwa 40 atm. Druck. Um durch Wandreaktionen Reduktion des Pt(II) zum Metall zu vermeiden, wurden Glaseinsätze verwendet. Zur Darstellung des 2-Buten-Komplexes stand ein Gemisch aus etwa 2/3 *trans*- und 1/3 *cis*-2-Buten zur Verfügung. Nach dem IR-Spektrum des Komplexes (vgl. Lit. 5) sollte nur das *trans*-Olefin komplex gebunden sein.

1.2. Spektren

Die ¹H-NMR-Spektren wurden an $(CD_3)_2CO$ -Lösungen der Komplexe bei 100 MHz mit einem HA-100-Spektrometer der Firma Varian Associates, Palo Alto, aufgenommen. Die Eichung erfolgte mittels der üblichen Seitenbandtechnik; bei schwerlöslichen Proben wurde ein Spektrenakkumulator (CAT 1024) verwendet. Das zur Berechnung der theoretischen Spektren verwendete Freqint IV-Programm

* XXXVIII. Mitteilung siehe Ref. 1.

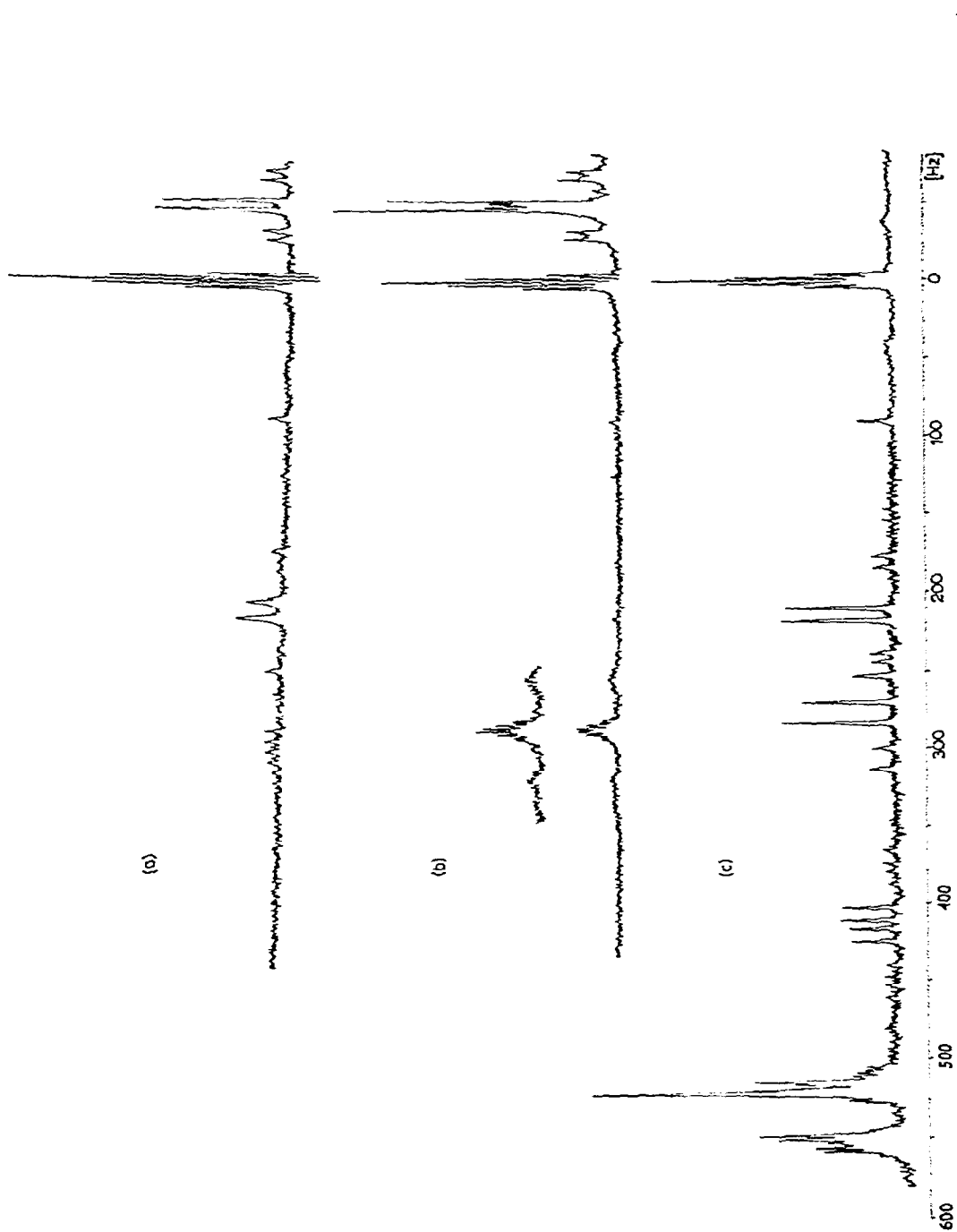
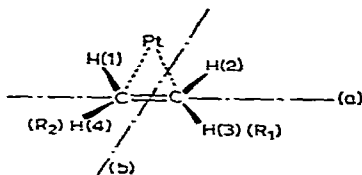


Fig. 1. Übersichtsspektren bei 100 MHz von ges. $(C_6H_5)_2CO$ -Lösungen von (a) $K[(C_6H_5)_3CH=C(CH_3)PtCl_3]$, (b) $K[(C_6H_5)_3CH=C(CH_3)PtCl_3]$ und (c) $K[(C_6H_5)_3CH=C(CH_3)PtCl_3]$, bezogen auf das $1H$ -Resonanzsignal des Lösungsmittels.

wurde uns dankenswerterweise von Dr. A. A. Bothner-By, Pittsburgh, überlassen. Die Rechnungen wurden an der IBM 7090 im Institut für Plasmaphysik, Garching, durchgeführt.

In Fig. 1 a,b,c, sind—abgesehen vom reinen Zeise-Salz—die Übersichtsspektren der untersuchten Komplexe bei 100 MHz angeführt. Die Parameter der 100 MHz-Protonenresonanzspektren der vier Komplexe sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Numerierung der möglichen Stellungen geht aus dem nachstehenden Schema hervor:



Die chemischen Verschiebungen sind in Hz positiv nach tieferen Feldern bezogen auf das Resonanzsignal der noch im $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ enthaltenen Protonen angegeben. Die Kopplungskonstanten sind gleichfalls in Hz angeführt, die eingeklammerten Werte wurden durch Rechnung bestimmt und können wegen des Näherungscharakters des Verfahrens mit einem Fehler von ± 0.5 Hz behaftet sein.

Um die komplizierte Bandenfolge des Propenkomplexes zwischen 400 und 200 Hz zu analysieren, wurde mit dem in Tabelle 1, Spalte 3, angegebenen Parametersatz

TABELLE 1

NMR-PARAMETER DER HOMOLOGEN KOMPLEXE VOM TYP DES ZEISE-SALZES

Bei 100 MHz an ges. $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ -Lösungen ermittelt.

	$K^+[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}=\text{CH}_2]-\text{PtCl}_3^-$		$K^+[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{PtCl}_3^-$		$K^+[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3)-\text{PtCl}_3^-$		$K^+[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)-\text{PtCl}_3^-$	
	δ	$\Delta\nu^a$	δ	$\Delta\nu^a$	δ	$\Delta\nu^a$	δ	$\Delta\nu^a$
<i>Chem. Verschiebungen</i>								
H(1)	+222.9	176	+297.4	91	+288.5	80	+414.1	34
H(2)	+222.9	176	+209	119	+288.5	80	+213	80
H(3)	+222.9	176	+209	109			+276.6	72
H(4)	+222.9	176						
CH_3 (R_1)					-49.5			
CH_3 (R_2)			-48.5		-49.5			
C_6H_5 (R_2)							+518.5/+552.5	
<i>Kopplungskonstanten</i>								
$J_{1,2}$			8.0		< 1.75 >		8.2	
$J_{1,3}$			13.0				13.5	
J_{1,R_2}			6.2		5.7		?	
$J_{2,3}$			< 0.3 >				0.7	
J_{2,R_2}			< 0.1 >		~ 0.1		?	
J_{3,R_2}			< ~ 0.1 >				?	
$J_{\text{R}_1, \text{R}_2}$								
$J_{\text{Pt}, 1}$	66.8		< 66.0 >		66.8		74.5	
$J_{\text{Pt}, 2}$	66.8		69.5		66.8		69.0	
$J_{\text{Pt}, 3}$	66.8		64.0				60.5	
$J_{\text{Pt}, 4}$	66.8							
$J_{\text{Pt}, \text{R}_1 (\text{R}_2)}$			39.0		38.6		?	

^a Bezogen auf Werk aus Lit. 7.

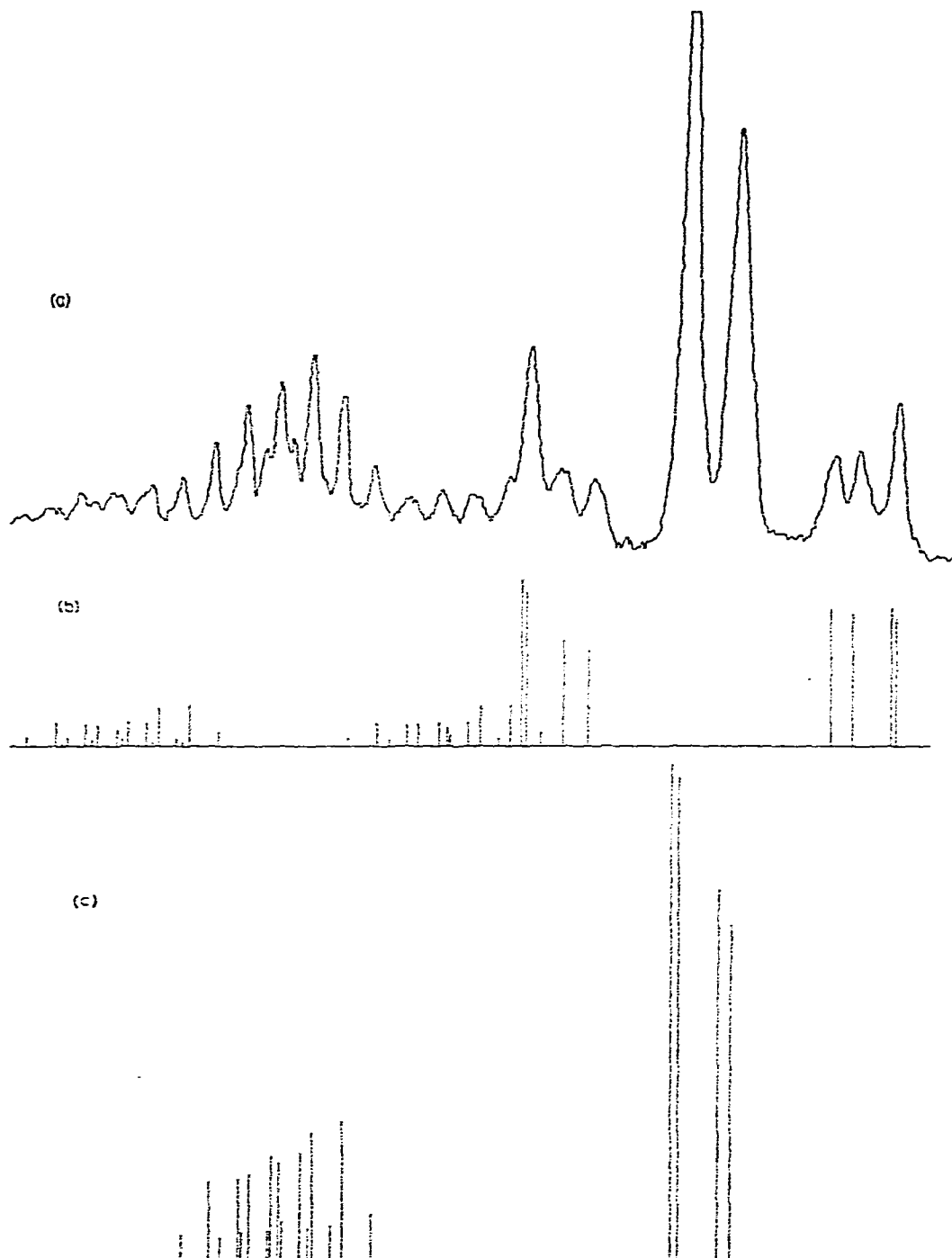


Fig. 2. (a) $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der olefinischen Protonen des $\text{K}[(\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)\text{PtCl}_3]$. (b) Theoretisches Spektrum des Komplexes mit ^{195}Pt . (c) Theoretisches Spektrum des Komplexes mit Pt-Isotopen ohne Kernspin.

das in Fig. 2a in gedehntem Ordinatenmasstab dargestellte (und im Spektrenakkumulator gespeicherte), experimentelle Spektrum als Überlagerung der Teilspektren Fig. 2b und c reproduziert. Fig. 2b entspricht dem Spektrum der Komplexmoleküle mit dem ^{195}Pt -Isotop, während Fig. 2c Molekülen mit geradzahigen Pt-Isotopen zukommt.

Bei dem 2-Buten-Homologen ergab der in Tabelle 1, Spalte 4, angeführte Parametersatz eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment. Auffallend klein ist die dazu erforderliche Kopplungskonstante $J_{1,2}$ von 1.75 Hz, die bei den beiden anderen Komplexen zu etwas 8 bzw. 13 Hz gefunden wird. Wegen dieser starken Veränderung gelingt es nicht mehr, diese Kopplungskonstante dem *cis*- bzw. *trans*-Isomeren gesichert zuzuordnen. Die aus dem IR-Spektrum zu folgernde *trans*-Konfiguration lässt sich also aus dem NMR-Spektrum nicht bestätigen.

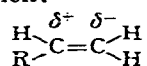
Die Daten des Styrol-Komplexes können ohne weiteres aus dem beobachteten Spektrum entnommen werden.

2. DISKUSSION

2.1. Chemische Verschiebungen

Bekanntlich verschieben sich die Protonensignale komplex gebundener, ungesättigter Systeme bei komplexer Bindung fast immer nach höheren Feldern. Auch bei den hier untersuchten Komplexen wird dies beobachtet. Um den Einfluss verschiedener Konzentrationen (die bei den normalerweise gasförmigen Olefinen kaum zu vermeiden sind) zu umgehen, sind in Tabelle 1 neben den chemischen Verschiebungen die Verschiebungen $\Delta\nu$ der Resonanzsignale beim Übergang vom reinen Olefin⁷ zum jeweiligen in Aceton gelösten Komplex angegeben. Wie sich für den Fall des Styrols zeigen liess, ändern sich die $\Delta\nu$ -Werte für das in Aceton gelöste Olefin um einen konstanten Betrag von etwa 40 Hz, sodass sich auch in den anderen Fällen die Reihenfolge der $\Delta\nu$ bei Berücksichtigung der gelösten Olefine sicher nicht ändert. Man erkennt, dass die durchschnittlichen $\Delta\nu$ vom Äthylen-, über den Propen- und 2-Buten-Komplex zum Styrol-Derivat abnehmen und zwar von 1.75 ppm auf etwa 0.6 ppm. Das bedeutet, dass in gleicher Reihenfolge ein stetig geringerer Anteil von Elektronendichte zur komplexen Bindung beansprucht wird. Offenbar erhöhen der rein induktive Effekt der elektronenschiebenden Methylsubstituenten und auch der Einfluss der Konjugation der Phenylgruppe die Elektronendichte in den Olefinliganden derart, dass durch die komplexe Bindung keine so starke Veränderung der elektronischen Abschirmung eintritt wie beim $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]$. Die recht ähnlichen Lagen der Signale der Methylgruppenprotonen im Propen- und 2-Buten-Komplex weisen andererseits darauf hin, dass die Substituenten selbst nicht stark beeinflusst werden, wie auch die Signale der *o*- und *p*- bzw. der *m*-Protonen der Phenylgruppen im Styrolkomplex bei τ -Werten von etwa 2.5 zeigen.

Die deutliche stärkere Verschiebung der Protonen in 2- und 3-Stellung könnte auf einer Polarisierung der Doppelbindung im Komplex etwa nach folgendem Schema beruhen:



Dann müssten allerdings die $\Delta\nu$ -Werte der CH_2 -Protonen der unsymmetrisch substituierten Komplexe gleich gross sein, was offensichtlich nicht der Fall ist. Nahe-

liegender ist die Erklärung dieses Verhaltens durch Annahme eines diese Ladungsverschiebung überwiegenden, sterischen Einflusses der (im Vergleich zum Proton) stärker raumerfüllenden Substituenten, der sich in einer schwachen Drehung der Olefinliganden um beide Achsen a und b (siehe das 1. Schema) äussert. In zahlreichen Fällen wurde bei metallorganischen Verbindungen von Übergangsmetallen beobachtet, dass die Resonanzsignale von Protonen zu immer höheren Feldern verschoben werden, je näher diese Protonen den Metall benachbart sind. Daraus geht eindeutig hervor, dass wegen der grösseren Δr -Werte bei den unsymmetrisch substituierten Äthylen-Komplexen das Zentralmetall näher bei der CH_2 -Gruppe stehen muss und dass ausserdem von diesen beiden Protonen $\text{H}(2)$ näher am Pt stehen als $\text{H}(3)$.

Dieser Befund stimmt mit dem Ergebnis einer Röntgenstrukturuntersuchung des $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2)\text{PdCl}_2]_2$ überein⁶, nach der das Zentralmetall nicht senkrecht über der Mitte der Doppelbindung steht, sondern etwa um 3/10 der $\text{C}=\text{C}$ -Bindungslänge von der Mitte zur CH_2 -Gruppe hin verschoben.

2.2. Kopplungskonstanten

Von diesen Parametern beanspruchen zunächst die Werte von $J_{1,2}$, $J_{1,3}$ und J_{1,R_1} besondere Beachtung. J_{1,R_1} ist jeweils etwa so gross wie im freien Olefin. Während auch die *cis*-Kopplungskonstanten $J_{1,2}$ nur wenig kleiner sind als in den freien Olefinen, zeigt die *trans*-Kopplungskonstante $J_{1,3}$ eine Abnahme von 18 bzw. 17.3 Hz im Olefin auf 13.0 bzw. 13.5 Hz im Propen- und Styrol-Komplex. Eine nach Aussage des IR-Spektrums in ähnlicher Grösse für den 2-Buten-Komplex zu erwartende Konstante erscheint nicht im NMR-Spektrum. Die Ursache für diese anomale Erscheinung ist nicht leicht einzusehen.

Berücksichtigt man des weiteren die Platin-Proton-Kopplungskonstanten, so liegt wiederum der Wert für das Zeise-Salz in Form der Konstante $J_{\text{Pt},1} = 66.8$ Hz als Bezugspunkt nahe. Die vorher diskutierte Drehung des Olefinliganden um die beiden Achsen a und b wird nun auch eine verschieden starke Kopplung der Kernspins des Platins und der Protonen bewirken. Wiederum entsprechen grosse Werte der näher benachbarten Lage zum Zentralmetall und man erkennt deutlich, dass sowohl bei dem Propen- als auch bei dem Styrol-Komplex die $\text{H}(2)$ näher am Metall stehen müssen als die $\text{H}(3)$. Die hohe Kopplungskonstante von 74.5 Hz bei der Styrolverbindung ähnelt den Werten der $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}]$ -Einheit⁸, bei der etwa im $[(\text{CH}_3)_3\text{Pt}\cdot\text{NO}_2]$ eine gewisse Elektronenverarmung angenommen werden kann. Für den Fall des Styrol-Komplexes würde diese grosse Kopplungskonstante dann bedeuten, dass π -Elektronendichte von dem C-Atom (1) durch die Konjugation mit der Phenylgruppe abgezogen wird, wodurch der s -Anteil der am Mechanismus der Spinpolarisation beteiligten Bindungen und damit der Betrag der Kopplungskonstante ansteigt. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, darf man im Fall des Styrolkomplexes auch wegen der ausnehmend geringen Signalverschiebung des $\text{H}(1)$ beim Übergang vom freien zum komplex gebundenen Olefin eine merkliche Beteiligung der Ladungsverteilung nach dem vorher diskutierten Schema folgern.

Für die Methylprotonen des Propen- und 2-Buten-Komplexes finden sich praktisch gleich grosse $J_{\text{Pt},R}$ -Werte von etwa 39 Hz, woraus auf recht ähnliche Abstände zum Zentralmetall geschlossen werden kann. Die Gleichheit der $(\text{CH}_3-\text{CH}=\text{)}$ -Gruppierungen in diesen beiden Komplexen hinsichtlich der Kopplung an das Platin

zeigt sich ferner in den ebenfalls ähnlichen $J_{Pt,1}$ -Werten von etwas mehr als 66 Hz, die somit etwa den gleichen Wert wie im Zeise-Salz besitzen.

DANK

Herrn Prof. Dr. E. O. FISCHER danken wir für die Überlassung des NMR-spektrometers, Herrn Dr. C. G. KREITER für seine Hilfe bei den Rechnungen und Fräulein I. REITHEBUCH für ihre Hilfe bei der Aufnahme einiger Spektren.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden die ^1H -NMR-Spektren von Zeise-Salz-Homologen des Propens, 2-Butens und Styrols angegeben und diskutiert. In den unsymmetrisch substituierten Äthylen-Komplexen stehen die CH_2 -Gruppen näher am Platin-Atom und sind aus der ursprünglichen Äthylenebene herausgedreht.

SUMMARY

The ^1H NMR spectra of the Zeise's salt homologues of propene, 2-butene and styrene are reported and discussed. For the asymmetrically substituted ethylene complexes the CH_2 groups are positioned nearer to the platinum atom and additionally slightly rotated out of the original ethylene plane.

LITERATUR

- 1 H. P. FRITZ UND D. SELLMANN, *J. Organometal. Chem.*, 5 (1966) 501.
- 2 D. B. POWELL UND N. SHEPPARD, *J. Chem. Soc.*, (1960) 2519.
- 3 PH. D. KAPLAN UND M. ORCHIN, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 1393.
- 4 G. MELIN'S *Handbuch der Anorg. Chemie*, Syst.-Nr. 68, *Platin*, Teil D, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 1957.
- 5 H. B. JONASSEN UND W. B. KIRSCH, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 1275.
- 6 J. R. HOLDEN UND N. C. BAENZIGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 4987.
- 7 J. A. POPLÉ, W. G. SCHNEIDER UND H. J. BERNSTEIN, *High-resolution Nuclear Magnetic Resonance*, McGraw-Hill, New York, 1959.
- 8 J. A. SMITH, *J. Chem. Soc.*, (1962) 4736.

J. Organometal. Chem., 6 (1966) 551-557