

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von Platin(II)-Komplexen Schiff-scher Basen mit *cis*-(N_2O_2)-Donoreinheit im Vergleich mit Nickel(II)- und Organocobalt(III)-Komplexen

Konrad Müller*, Dietrich Seidel und Ernst-Gottfried Jäger

Sektion Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, DDR-6900 Jena, Deutsche Demokratische Republik

(Eingegangen 16. Januar 1985. Angenommen 28. Februar 1985)

*^1H - and ^{13}C -NMR Spectra of Platinum(II) Complexes of Schiff Bases with a *cis*-(N_2O_2)-Donorset in Comparison to Nickel(II) and Organocobalt(III) Complexes*

The ^1H - and ^{13}C -NMR spectra of platinum(II), nickel(II), and ethylcobalt(III) Schiff base complexes of type 1 are reported. The platinum complexes show spin-spin coupling between platinum and the azomethine protons. While the platinum and cobalt complexes show upfield shifting of their ^{13}C resonances relative to the nickel complexes, the ethylcobalt complex **1 b** is characterized by highfield shifting of several ^{13}C resonances. Structural and electronic arguments explain this behaviour. The influence of the peripheral substituents on the shifting of ^{13}C resonances is related to the possibility of forming macrocyclic derivatives.

[Keywords: ^1H - and ^{13}C -NMR Spectra; Schiff base complexes; Platinum(II) complexes; Nickel(II) complexes; Ethylcobalt(III) complexes]

Einleitung

Metallporphyrine und strukturell damit verwandte Chelatkomplexe gewinnen zunehmende Bedeutung als Modelle für biologische Systeme¹, aber auch für potentielle technische Anwendungen²⁻⁴. Palladium- und Platinporphyrine sind z. B. als Sensibilisatoren in photochemischen Elektronen-Transfer-Systemen zur Sonnenenergie-Konversion^{2,5} oder als eindimensionale „Molekülmetalle“³ von Interesse.

Bei der Charakterisierung der Platin(II)-verbindungen des Typs 1 ergaben sich im Vergleich mit den Nickel- und Cobaltkomplexen einige Besonderheiten⁶, die uns zu NMR-spektroskopischen Untersuchungen angeregt haben.

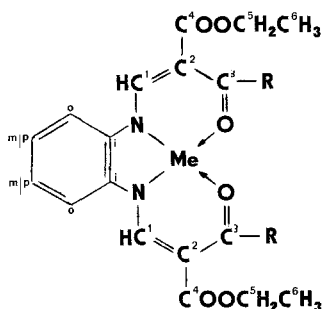
Tabelle 1. $^1\text{H-NMR-Spektren der}$

Verb. No.	$\text{CH}_2\text{—CH}_3$	CH_3	$\text{CH}_2\text{—CH}_3$
Pt 1a	1.30 t	2.39 s	4.18 q
Ni 1a	1.34 t	2.49 s	4.27 q
Ethyl-Co 1a	1.32 t	2.71 s	4.26 q
Pt 1b	1.26/1.30 2 t	—	4.18/4.20 2 q
Ni 1b	1.28/1.29 2 t	—	4.05/4.14 2 q
Ethyl-Co 1b	1.28/1.34 2 t	—	4.20/4.33 2 q

Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer KRH 100 R der Akademie der Wissenschaften der DDR in CDCl_3 gegen *TMS* als internem Standard registriert.

Ergebnisse und Diskussion

In die Untersuchungen wurden außer den Platinkomplexen **1**⁶ die entsprechenden Nickel(II)-^{7,8} und Ethylcobalt(III)-chelate^{9–11} einbezogen. Die ^1H -NMR-Spektren der einzelnen Verbindungen (Tab. 1) sind an anderer Stelle beschrieben^{6,8–11}. Sie zeigen die typischen Signale für diamagnetische Komplexe dieser Art¹².



1a: $\text{R} = \text{C}^1\text{H}_3$

1b: $\text{R} = \text{OC}^9\text{H}_2\text{C}^9\text{H}_3$

Me: $\text{Pt}^{\text{II}}; \text{Ni}^{\text{II}}; \text{C}_2\text{H}_5\text{-Co}^{\text{III}}$

Beim Platinkomplex **1a** tritt neben dem Signal des Azomethinprotons ($\delta = 8.51$ ppm) je ein relativ breiter Satellit* 20 Hz zu beiden Seiten des Zentralpeaks auf. Die Kopplungskonstante $^3J(^{195}\text{Pt}\text{—}^1\text{H})$ hat einen Wert von 40 Hz und liegt damit im erwarteten Bereich für eine Fernkopplung über 3 Bindungen**, die von anderen Autoren auch an Porphyrinen gefunden wurde^{13–17}. Das relative Intensitätsverhältnis der Peaks wider-

* Es kann nicht entschieden werden, ob es je zwei nicht aufgelöste Satelliten zu beiden Seiten des Zentralpeaks sind.

** $^3J(^{195}\text{Pt}\text{—}^1\text{H}) \sim 45$ Hz¹³; $^4J(^{195}\text{Pt}\text{—}^1\text{H}) \sim 4\text{—}18$ Hz^{13,15–17}.

Metallkomplexe **1a** und **1b** in δ (ppm)

C_6H_4	$\text{N}=\text{CH}$	$\text{Co}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$\text{CoCH}_2-\text{CH}_3$	Lit.
6.98/7.32 2 qi	8.51 s			6
7.18 2 qi	8.21 s			8
7.14/7.68 2 qi	8.80 s	3.00 q	-0.60 s	12
6.83/7.18 2 qi	8.56 s			6
7.01 2 qi	8.15 s			8
6.88/7.36 2 qi	8.59 s	3.16 q	-0.73 s	12

spiegelt mit etwa 1 : 4 : 1 das natürliche Isotopenverhältnis (33.8 : 66.2) von ^{195}Pt zu den übrigen nicht koppelnden Isotopen.

In ähnlicher Weise treten neben dem Signal des Substituenten $R = \text{CH}_3$ im Platinkomplex **1a** je zwei deutlich getrennte Satelliten zu beiden Seiten des Zentralpeaks auf. Beide Kopplungskonstanten ($^3J_1 = 40 \text{ Hz}$ und $^3J_2 = 47 \text{ Hz}$) liegen ebenfalls im Bereich der Fernkopplung über drei Bindungen. Es zeigt sich hier deutlich der Einfluß des π -Anteils dieser Kopplungen über den Carbonylsauerstoff, der zu einem Absinken der Größe der 4J -Kopplungskonstante in den Bereich der 3J -Kopplungskonstante führt¹⁸. Außerdem kann angenommen werden, daß die beiden Methylgruppen im Platinkomplex nicht äquivalent sind.

Mit dem Austausch der Methylgruppe gegen eine Ethoxygruppe (**1a** \rightarrow **1b**) verschwindet diese Kopplung vollkommen. Die Kopplung mit dem Azomethinproton (8.59 ppm) bleibt dagegen erhalten ($^3J = 47 \text{ Hz}$).

Die ^{13}C -NMR-Spektren der untersuchten Komplexe sind ebenfalls typische Spektren diamagnetischer Metallchelate des Typs I (Tab. 2). Die Zuordnung der ^{13}C -Resonanzen deckt sich mit Arbeiten von Nishida et al.¹², Kwiatkowski et al. und Costes¹⁹, sowie allgemeinen ^{13}C -NMR-spektroskopischen Befunden²⁰. Sowohl durch den Wechsel der peripheren Substituenten, als auch durch den Austausch von Nickel gegen Platin bzw. Ethylcobalt als Zentralatom werden die elektronischen Verhältnisse im Liganden wesentlich verändert. Betroffen sind insbesondere die Signale der Kohlenstoffatome C^1 , C^2 und C^3 der sechsgliedrigen Chelatringe, sowie die *ipso*-Kohlenstoffatome (C^i) der *ortho*-Phenylenbrücke.

Einfluß der Ligandensubstituenten

Gegenüber den am C^2 -Kohlenstoffatom unsubstituierten Verbindungen^{12,19} ist das Signal des C^2 -Kohlenstoffs in den Chelaten **1a** um ca. 10 ppm tieffeldverschoben, bedingt durch den elektronenziehenden Effekt der Carbethoxygruppe. Die Einführung einer zusätzlichen Ethoxygruppe anstelle der Methylgruppe (**1a** \rightarrow **1b**) macht die Liganden durch die

Tabelle 2. ^{13}C -NMR-Spektren der Metallkomplexe **1a** und **1b** in ϑ (ppm)

Zuordnung	Ni 1a	Pt 1a	Ehyl-Co 1a ^a	Ni 1b	Pt 1b	Ehyl-Co 1b ^a
C ¹	149.83	144.03	151.62	153.47	148.48	155.90
C ²	102.90	103.98	102.26	88.33	89.41	88.06/84.42
C ³	187.05	184.63	— ^b	166.96	165.4	167.63/166.40
C ⁴	165.07	165.61	166.08	163.59	164.53	164.80/163.05
C ⁵	58.12	58.39	58.26	57.72	58.26	57.99
C ^{6/9}	12.68	12.68	12.64	12.54	12.41	12.54
C ⁷	26.16	26.97	27.61	—	—	—
C ⁸	—	—	—	60.28	60.95	60.28
C ⁰	112.07	112.20	112.17	111.66	112.07	112.20
C ^{m/p}	123.67	123.53	123.09	122.45	122.86	122.32
C ⁱ	140.66	142.01	142.21	140.93	142.14	142.14/140.93

^a Die Signale der Methyl-Kohlenstoffatome der Organogruppe am Co erscheinen für den Komplex **1a** bei 15.68 ppm und für **1b** bei 16.50 ppm. Signale der Methylen-Kohlenstoffatome werden wegen des hohen Kernspins des Co nicht beobachtet.

^b Wurde nicht registriert, da der Bereich nicht vollständig erfaßt wurde.

Erhöhung der Elektronendichte am C²-Kohlenstoff den unsubstituierten Chelaten wieder ähnlich. Das äußert sich in einer Hochfeldverschiebung der ^{13}C -Resonanzen bis in den Bereich der unsubstituierten Verbindungen ($\vartheta < 100$ ppm). Eine solche elektronendrückende Wirkung der Ethoxygruppe wird auch in entsprechend substituierten Vinylderivaten gefunden (Tab. 3). Der elektronendrückende Effekt der Ethoxygruppe am C³-Kohlenstoffatom überwiegt die elektronenziehende Wirkung der Carboethoxygruppe am C²-Kohlenstoffatom.

Am Beispiel der chemischen Verschiebung des C³-Kohlenstoffatoms wird das Wechselspiel zwischen elektronenziehenden und elektronendrückenden Effekten der verschiedenen Substituenten noch deutlicher. Während bei den Komplexen **1a** die chemische Verschiebung des C³-Kohlenstoffatoms bei etwa 186 ppm liegt und, verglichen mit den unsubstituierten Chelaten, um ca. 10–15 ppm tieffeldverschoben erscheint, genügt die Einführung der Ethoxygruppe am C³-Kohlenstoff (**1a** → **1b**), um nicht nur den elektronenziehenden Effekt der Carboethoxygruppe zu neutralisieren, sondern die Elektronendichte noch weiter zu erhöhen. Die C³-Resonanz wird zusätzlich um ca. 10 ppm nach höherem Feld verschoben.

Nach Nishida et al.¹² besteht eine Beziehung zwischen der Lage der ^{13}C -Resonanzen für das C³-Kohlenstoffatom und der Möglichkeit zur

Tabelle 3. ^{13}C -NMR-Verschiebungen für Vinylverbindungen²² $X-\text{C}_\alpha\text{H} = \text{C}_\beta\text{H}_2$

X	C_α	C_β
H	122.8	122.8
OCH_3	153.1	85.5
OC_2H_5	152.9	84.6
COCH_3	138.5	129.3
COOC_2H_5	128.7	130.5

Überführung der Chelate in makrozyklische Derivate durch Template-Kondensation mit weiteren Diaminen. Übereinstimmend damit reagiert der Nickelkomplex **1a** relativ glatt in geschmolzenem 1,2-Diaminobenzol, während bei **1b** auf analoge Weise kein Makrozyklus gewonnen werden konnte²¹.

Der Einfluß der Ethoxygruppe als *elektronendrückender* Substituent kommt auch in den UV-VIS-Spektren zum Ausdruck (die CT-Bande verschiebt sich unter gleichzeitiger Intensitätserhöhung hypsochrom)^{6,8} und im polarographischen Verhalten der Platinkomplexe, bei denen das Reduktionspotential durch Einführung der Ethoxygruppe nach *negativen* Werten verschoben wird⁶. Im Gegensatz dazu wird im Fall der Nickelchelate mit Einführung der Ethoxygruppe eine *positive* Verschiebung des Reduktionspotentials beobachtet²³, die für eine *elektronenziehende* Wirkung spricht. Letztere wird auch durch die erhöhte Akzeptorwirkung des Zentralatoms Nickel gegenüber Benzen⁸ und im Fall der Cobalt(II)-chelate durch die Verschiebung der $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ -Orbitalenergie von 780.5 eV (**1a**) nach 781.3 eV (**1b**) angezeigt²⁴.

Einfluß des Zentralatoms

Im Vergleich zu den Substituenteneffekten des Liganden ist der Einfluß des Zentralatoms auf die ^{13}C -Resonanzen gering. Insgesamt kommt es beim Übergang von den Nickel- zu den Platin- bzw. Ethylcobaltchelaten zu einer Tieffeldverschiebung aller Resonanzen, außer der Signale für die C^1 - und C^3 -Kohlenstoffatome. Sie werden bei den Platinkomplexen deutlich hochfeldverschoben, bei den Cobaltkomplexen dagegen tieffeldverschoben, eventuell auf Grund der höheren Ladung (+3) des Zentralatoms. Beim Cobaltkomplex **1b** spalten die Signale für die C^2 -, C^3 -, C^4 - und *ipso*-Kohlenstoffatome weiter auf, wobei jeweils eine Gruppe fast identisch mit dem Nickelkomplex bleibt und die andere Gruppe alternierend hoch- bzw. tieffeldverschoben erscheint. Diese Aufspaltung deutet darauf hin, daß die formale C_{2v} -Symmetrie der

Komplexe **1** im Ethylcobalt(III)-derivat **1b** gestört ist. Anhand von *Dreiding*-Modellen läßt sich zeigen, daß die Ethylgruppe am Cobalt und die beiden Ethoxygruppen am C³- und C⁴-Kohlenstoffatom sich so ineinander „verhaken“ können, daß ihre freie Drehbarkeit und damit die C_{2v}-Symmetrie aufgehoben wird.

Eventuell mögliche Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Methylprotonen der axialen Ethylgruppe und Carbonylsauerstoffatomen der peripheren Substituenten können nach den ¹H-NMR-Spektren ausgeschlossen werden. Die beobachtete Aufspaltung könnte allerdings auch auf zwei nebeneinander vorliegende Formen des Komplexes mit unterschiedlicher Koordinationszahl zurückzuführen sein. Die pentakoordinierten Organocobalt(III)-derivate von **1b** sind starke *Lewis*-Säuren²⁵, so daß das für die NMR-Messung eingesetzte Hydrat möglicherweise in CDCl₃ nur unvollständig dissoziiert.

Dank

Frau Dr. H. Schütz und Frau U. Hallpap sei für die Aufnahme der NMR-Spektren herzlich gedankt.

Literatur

- ¹ *Dolphin D.* (Hrsg.), *The Porphyrins*. New York: Academic Press. 1978—1979.
- ² *Darwent J. R., Douglas P., Harriman A., Porter G., Richoux M.-C.*, *Coord. Chem. Rev.* **44**, 83 (1982).
- ³ *Hoffman B. M., Ibers J. A.*, *Acc. Chem. Res.* **16**, 15 (1983).
- ⁴ *Mansuy D., Leclaire J., Fontecave M., Dansette P.*, *Tetrahedron* **40**, 2847 (1984); *Diamond S. E., Mares F., Muccigrosso D. A., Solar J. P.*, US-Pat., US 4,356,311, 26. Oct. 1982; *Tovrog B. S., Diamond S. E., Mares F.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **101**, 270 (1979); *Tovrog B. S., Diamond S. E., Mares F., Szalkiewicz A.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **103**, 3522 (1981); *Tovrog B. S., Mares F., Diamond S. E.*, *J. Amer. Chem. Soc.* **102**, 6616 (1980).
- ⁵ *Milgrom L. R.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 2535.
- ⁶ *Müller K., Jäger E.-G.*, *Z. Chem.* **24**, 335 (1984), und dort zitierte Arbeiten.
- ⁷ *Wolf L., Jäger E.-G.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **346**, 76 (1966).
- ⁸ *Jäger E.-G., Kirchof B., Schmidt E., Remde B., Kipke A., Müller R.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **485**, 141 (1982).
- ⁹ *Jäger E.-G., Renner P., Schmidt R.*, *Z. Chem.* **17**, 307 (1977).
- ¹⁰ *Jacimirskij K. B., Jäger E.-G., Korol E. N., Golobati V. G., Seidel D.*, *Dokl. Akad. Nauk* **269**, 169 (1983).
- ¹¹ *Jäger E.-G., Seidel D.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- ¹² *Nishida Y., Kida S., Cremer S., Nakamoto K.*, *Inorg. Chim. Acta* **49**, 85 (1981).
- ¹³ *Bonati F., Clark H. C., Wong C. S.*, *Can. J. Chem.* **58**, 1435 (1980).
- ¹⁴ *Motschi H., Pregosin P. S.*, *Inorg. Chim. Acta* **40**, 141 (1980).
- ¹⁵ *Buchler J. W., Lay K. L., Stoppa H.*, *Z. Naturforsch.* **35b**, 433 (1980).
- ¹⁶ *Buchler J. W., Puppe L.*, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1046.
- ¹⁷ *Milgrom L. R.*, *Polyhedron* **3**, 879 (1984).
- ¹⁸ *Abraham R. J., Barnett G. H., Smith K. M.*, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 2142.

- ¹⁹ Kwiatkowski E., Kwiatkowski M., *Inorg. Chim. Acta* **82**, 101 (1984); Costes J. P., Cros G., Darbieu M.-H., Laurent J.-P., *Inorg. Chim. Acta* **60**, 111 (1982).
- ²⁰ Kleinpeter E., Borsdorf R., ¹³C-NMR-Spektroskopie in der organischen Chemie. Berlin: Akademie-Verlag. 1981.
- ²¹ Jäger E.-G., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **364**, 177 (1969).
- ²² Stothers J. B., *Carbon-13 NMR Spectroscopy*. New York: Academic Press. 1972.
- ²³ Jäger E.-G., Rudolph M., *Z. Chem.* **18**, 229 (1978).
- ²⁴ Larin G. M., Minin W. W., Jäger E.-G., Renner P., *Zh. Neorg. Khim.* **25**, 183 (1980).
- ²⁵ Jäger E.-G., Renner P., *Z. Chem.* **18**, 193 (1978).