

Diss. ETH Nr. 7402

SYNTHETISCHE, KERNRESONANZ- UND KRISTALLSTRUKTUR-  
STUDIEN AN PLATIN-TRICHLOROSTANNAT-KOMPLEXEN

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
der  
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE  
ZÜRICH

vorgelegt von  
HEINZ RUEGGER  
dipl. Chem. ETH  
geboren am 4. Juli 1955  
von Rothrist AG

Angenommen auf Antrag von  
Prof. Dr. L.M. Venanzi, Referent  
Prof. Dr. R. Gut, Korreferent  
PD Dr. P.S. Pregosin, Korreferent

Zürich 1983

## ZUSAMMENFASSUNG

### SYNTHETISCHE, KERNRESONANZ- UND KRISTALLSTRUKTUR-STUDIEN AN PLATIN-TRICHLOROSTANNAT-KOMPLEXEN

Synthetische Studien: In präparativen Arbeiten konnten die Verbindungstypen  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)(\text{A})]^{V-}$  (I) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{CO}$  und Olefin),  $\text{cis/trans-}[\text{PtX}(\text{SnCl}_3)(\text{A})_2]^{V-}$  (II) ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  und  $\text{H}^-$ ;  $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3$  und  $\text{AsR}_3$ ),  $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{A})(\text{B})]$  (III) ( $\text{A} = \text{PR}_3$ ;  $\text{B} = \text{AsR}_3, \text{CO}, \text{p-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  und  $\text{Ph}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$ ),  $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)_2(\text{A})]^{V-}$  ((IV) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3, \text{AsR}_3$  und  $\text{CO}$ ),  $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{A})_2]^{V-}$  (V) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3$  und  $\text{AsR}_3$ ) und  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{A})]^{V-}$  (VI) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-$  und  $\text{AsR}_3$ ) dargestellt werden. Die Stabilität der Komplexe nimmt mit zunehmender Substitution von Chlorid ab. Es scheint aber, dass Trichlorostannat fünffachkoordinierte Komplexe in beträchtlichem Ausmass stabilisiert. Die Verbindungstypen  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$  (VII),  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{A})]^{V-}$  (VIII) ( $\text{A} = \text{PR}_3, \text{CO}$  und  $\text{H}^-$ ),  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{A})_2]^{V-}$  (IX) ( $\text{A} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$  und Diolefin) und  $[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)_2(\text{A})_2]^{V-}$  (X) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-$  und  $\text{PR}_3$ ) konnten synthetisiert werden.

Kernresonanz-Studien: Spektroskopische Untersuchungen dieser Verbindungsklassen wurden mittels  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{195}\text{Pt}$ -NMR-Methoden durchgeführt. Bei fortschreitender Substitution von Chlorid gegen Trichlorostannat in den Verbindungsklassen (I - VI) wird zunehmende Abschirmung des Platinkerns und wachsende Entschirmung des Zinns festgestellt. Von besonderer Effizienz zur Strukturaufklärung in Lösung haben sich die Zweibindungskopplungskonstanten  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$  und  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$  erwiesen. Der erste Parameter weist für cis-Anordnungen Werte  $< 3000$  Hz auf, während in trans-Anordnungen Beträge  $> 25\ 000$  Hz gefunden werden. Die Geometrieabhängigkeit von  $^2\text{J}(^{119}\text{Sn}, ^{31}\text{P})$  ist analog mit cis  $< 350$  Hz und trans  $> 3500$  Hz. Die Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $^1\text{J}(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$  von den trans-Liganden zeigt folgende trans-Einfluss-Reihe:  $\mu\text{Cl}^- < \text{Cl}^- < \text{SnCl}_3^- < \text{AsR}_3 < \text{PR}_3 < \text{H}^- < \text{Ph}^-$ . Ein Zusammenhang zwischen dieser Grösse und der Bindungslänge Pt-Sn konnte aufgezeigt werden. Die chemische Verschiebung  $\delta^{119}\text{Sn}$  zeigt eine ähnliche Abhängigkeit vom trans-Liganden, und eine Korrelation mit den Bindungsabständen Pt-Sn und Sn-Cl konnte festgestellt werden.

Kristallstruktur-Studien: Von den Verbindungen  $\text{trans- [Pt(SnCl}_3)_2$   
 $(\text{P(OPh)}_3)_2]$ ,  $\text{PPN[Pt(SnCl}_3)_3(\text{AsMe}_3)_2]$ ,  
 $\text{sym-trans- [Pt}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$  und  $\text{Ph}_4\text{As[Pt(SnCl}_3)_3(\text{COD})_2]$   
werden die Kristall und Molekülstrukturen berichtet.

## SUMMARY

SYNTHESIS, MULTINUCLEAR NMR SPECTROSCOPY AND X-RAY  
CRYSTALLOGRAPHY OF TRICHLOROSTANNATE COMPLEXES OF  
PLATINUM (II)

**Preparative Studies:** The complexes  $\text{cis-} [\text{PtCl}_2(\text{SnCl}_3)(\text{A})]^{V-}$  (I) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3, \text{AsR}_3, \text{CO}$  and olefine),  $\text{cis/trans-} [\text{PtX}(\text{SnCl}_3)(\text{A})_2]^{V-}$  (II) ( $\text{X} = \text{Cl}^-$  and  $\text{H}^-$ ;  $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3$  and  $\text{AsR}_3$ ),  $[\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)(\text{A})(\text{B})]$  (III) ( $\text{A} = \text{PR}_3$ ;  $\text{B} = \text{AsR}_3, \text{CO}$ ,  $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NH}_2$  and  $\text{Ph}(\text{NH}_2)=\text{NOH}$ ),  $\text{trans-} [\text{PtCl}(\text{SnCl}_3)_2(\text{A})]^{V-}$  (IV) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3, \text{AsR}_3$  and  $\text{CO}$ ),  $\text{trans-} [\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_2(\text{A})_2]^{V-}$  (V) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-, \text{PR}_3$  and  $\text{AsR}_3$ ) and  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{A})]^{V-}$  (VI) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-$  and  $\text{AsR}_3$ ) have been synthesized. With increasing number of substituted chlorides the stability decreases, however, it seems that trichlorostannate markedly stabilizes the five-coordinate complexes. The compounds  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_5]^{3-}$  (VII),  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4(\text{A})]^{V-}$  (VIII) ( $\text{A} = \text{PR}_3, \text{CO}$  and  $\text{H}^-$ ),  $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_3(\text{A})_2]^-$  (IX) ( $\text{A} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3$  and diolefine) and  $[\text{PtH}(\text{SnCl}_3)(\text{A})_2]^{V-}$  (X) ( $\text{A} = \text{SnCl}_3^-$  and  $\text{PR}_3$ ) have also been prepared.

**Magnetic Resonance:** Spectroscopic studies have been carried out using  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{31}\text{P}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  and  $^{195}\text{Pt}$  NMR methods. An increasing number of trichlorostannate per metal results in deshielding of the  $^{119}\text{Sn}$ , but a shielding of the  $^{195}\text{Pt}$  nuclei. The two-bond coupling constants  $^2J(^{119}\text{Sn}, ^{117}\text{Sn})$  are sensitive probes for the assignment of molecular geometry. In square planar complexes this parameter is routinely very large ( $>25,000$  Hz) for the mutual trans-arrangement and  $<3,000$  Hz for the two spins being in cis-positions.  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$  depends on the trans-ligand and shows the following trans-influence series:  $\mu\text{Cl}^- < \text{Cl}^- < \text{SnCl}_3^- < \text{AsR}_3 < \text{PR}_3 < \text{H}^- < \text{Ph}^-$ . A correlation between  $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{119}\text{Sn})$  and the bond separation  $\text{Pt-Sn}$  was shown. The chemical shift  $\delta^{119}\text{Sn}$  depends on the trans-ligand in a similar way and correlates with the sum of the  $\text{Pt-Sn}$  and  $\text{Sn-Cl}$  bond lengths.

**Crystallography:** The crystal and molecular structures of the complexes  $\text{trans- [Pt(SnCl}_3)_2(\text{P(OPh)}_3)_2]$ ,  $\text{PPN[Pt(SnCl}_3)_3(\text{AsMe}_3)_2]$ ,  $\text{sym-trans- [Pt}_2\text{Cl}_2(\text{SnCl}_3)_2(\text{PEt}_3)_2]$  and  $\text{Ph}_4\text{As[Pt(SnCl}_3)_3(\text{COD})]$  have been determined.