



ASPEKTE DER PLATIN-ACYL CHEMIE MIT

ZINNDICHLORID

VON DER HYDROFORMYLIERUNG ZUR CYCLOMETALLIERUNG

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZUERICH

vorgelegt von
HUBERT J. RUEEGG
dipl. Chem. ETH
geboren am 1. Juni 1957
von St. Gallenkappel (SG)

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

1987

Zusammenfassung

Diese Arbeit beschreibt Synthese, Charakterisierung und Eigenschaften von Platin(II)-acyl- und Platin(II)-alkyl-trichlorostannatkomplexen des Typs $\text{trans-}[\text{Pt}(\sigma\text{-C})(\text{SnCl}_3)(\text{PR}_3)_2]$ ($\sigma\text{-C}$ = anionischer Kohlenstoffligand; $\text{R}' = \text{Alkyl, Aryl}$).

Ein erster Teil befasst sich mit der Chemie von $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COR})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ ($\text{R, R}' = \text{Alkyl, Aryl}$) mit SnCl_2 . $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COR})(\text{SnCl}_3)(\text{PR}_3)_2]$ konnte isoliert und ^{195}Pt , ^{119}Sn , ^{31}P und ^{13}C NMR spektroskopisch charakterisiert werden. Die Röntgenstruktur von $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ zeigt eine der längsten bekannten Pt-Sn-Bindungslängen (2.634(1) Å), die konsistent ist mit einem grossen kristallographischen Trans-Einfluss des Benzoyl-Liganden. Eine weitere carbenoide Spezies des Typs $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{CO}\{\text{SnCl}_2\}\text{R})\text{Cl}(\text{PR}_3)_2]$ konnte in Lösung charakterisiert werden (ca. 1:1 mit $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COR})(\text{SnCl}_3)(\text{PR}_3)_2]$). Im weiteren wurden Substituenteneffekte in $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Y})(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ NMR spektroskopisch untersucht. Alle NMR Parameter sind linear von σ -Hammet-Konstanten σ^n abhängig; Cis- und Trans-Einfluss zeigen dabei einander entgegengesetzte Auswirkungen.

In einem zweiten Teil wird die Kinetik der Cyclometallierung von $\text{trans-}[\text{PtX}_2(\text{Chinolin-8-carbaldehyd})\text{L}]$ ($\text{L} = \text{PR}_3, \text{AsR}_3; \text{X} = \text{Cl, Br, J, SnCl}_3$) und $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{Chinolin-8-carbaldehyd})\text{L}_2]^+$ ($\text{L} = \text{PR}_3$) ^1H und ^{31}P NMR spektroskopisch untersucht. Ein elektrophiler Angriff von Pt(II) am Aldehyd wird vorgeschlagen. Innerhalb der neutralen Komplexe $\text{trans-}[\text{PtX}_2(\text{Chinolin-8-carbaldehyd})\text{L}]$ ist eine Zunahme der Cyclometallierungsgeschwindigkeit als Funktion von X ($\text{X: Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{SnCl}_3$) um einen Faktor von insgesamt ca. 600 (für $\text{X} = \text{SnCl}_3$) festzustellen. Kationische Komplexe $[\text{PtCl}(\text{Chinolin-8-carbaldehyd})\text{L}_2]^+$ cyclometallisieren ca. 200 - 400 mal (600 mal für $\text{L}_2 = \text{COD}$) schneller als die neutralen Komplexe $[\text{PtCl}_2(\text{Chinolin-8-carbaldehyd})\text{L}]$.

Zwei neue Acylkomplexe $[\text{Pt}(\text{NC}_9\text{H}_6\text{CO})(\text{Diphos})][\text{BPh}_4]$ und $[\text{Pt}(\text{NC}_9\text{H}_6\text{CO})\text{COD}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ konnten isoliert und charakterisiert werden.

Summary

This thesis reports the synthesis, characterisation and properties of platin(II)-acyl- and platin(II)-alkyl-trichlorostannate complexes of general type $\text{trans-}[\text{Pt}(\sigma\text{-C})(\text{SnCl}_3)(\text{PR}'_3)_2]$ ($\sigma\text{-C}$ = anionic carbon ligand; R' = alkyl, aryl).

The first part describes the chemistry of $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COR})\text{Cl}(\text{PR}'_3)_2]$ (R, R' = alkyl, aryl) with SnCl_2 . Complexes of the type $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COR})(\text{SnCl}_3)(\text{PR}'_3)_2]$ were isolated and characterized spectroscopically by ^{195}Pt , ^{119}Sn , ^{31}P and ^{13}C NMR.

The X-ray structure of $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COC}_6\text{H}_5)(\text{SnCl}_3)(\text{PEt}_3)_2]$ shows one of the longest yet observed Pt-Sn bond separations (2.634(1) Å), in accord with a large crystallographic trans-influence for the benzoyl ligand.

A second carbenoid species formulated as $\text{trans-}[\text{PtCl}(\text{CO}\{\text{SnCl}_2\}\text{R})(\text{PR}'_3)_2]$ was observed in solution (ca. 1:1 with $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{COR})(\text{SnCl}_3)(\text{PR}'_3)_2]$).

The substituent effects in $\text{trans-}[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)(\text{C}_6\text{H}_4\text{-Y})(\text{PEt}_3)_2]$ were investigated by NMR spectroscopy. Linear correlations between NMR parameters and Hammett σ -coefficients σ^n , were observed, the cis-influence and trans-influence are of opposite sign.

In the second part, the kinetics for the cyclometallation of $\text{trans-}[\text{PtX}_2(\text{Chinolin-8-carbaldehyde})\text{L}]$ and $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{Chinolin-8-carbaldehyde})\text{L}_2]^+$ were investigated spectroscopically (^1H and ^{31}P). An electrophilic attack by Pt(II) at the aldehyde is proposed. For the cyclometallation of $\text{trans-}[\text{PtX}_2(\text{Chinolin-8-carbaldehyde})\text{L}]$ the reaction rate increases as a function of X ($\text{X} : \text{Cl} < \text{Br} < \text{J} < \text{SnCl}_3$) by a factor of about 600 (for SnCl_3). Cationic systems such as $[\text{PtCl}(\text{Chinolin-8-carbaldehyde})\text{L}_2]^+$ show a 200 - 400 (600 for $\text{L}_2 = \text{COD}$) fold increase with respect to the neutral system $\text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{Chinolin-8-carbaldehyde})\text{L}]$. Two new acyl complexes $[\text{Pt}(\text{NC}_9\text{H}_6\text{CO})(\text{Diphos})][\text{BPh}_4]$ and $[\text{Pt}(\text{NC}_9\text{H}_6\text{CO})\text{COD}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ are described.