



Doctoral Thesis

Das koordinationschemische Verhalten von aliphatischen und heterozyklischen Stickstoffliganden gegenüber Platin(II)-Zentren

Author(s):

Kaufmann, Werner

Publication Date:

1987

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000475444> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8449

Das koordinationschemische Verhalten von aliphatischen und heterozyklischen Stickstoffliganden gegenüber Platin(II)-Zentren

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH

vorgelegt von
WERNER KAUFMANN
dipl. Chem. ETH
geboren am 24. Juni 1957
von Gränichen (AG)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. L.M. Venanzi
Prof. Dr. G. Geier

Zürich 1987
Zentralstelle der Studentenschaft

ZUSAMMENFASSUNG

Der erste Teil der vorliegenden Arbeit befasst sich mit der Wacker-ähnlichen Oxidation von protoniertem Allylamin zu protoniertem Aminoaceton, wobei je nach experimentellen Bedingungen Anteile dieses Produkts in Lösung bis maximal 42% bezüglich eingesetztem Allylamin beobachtet werden konnten. Das sehr ausgeprägt zur Autokondensation neigende Aminoaceton konnte durch die Derivatisierung zu Aminoacetonsemicarbazon charakterisiert werden.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wird auf das koordinative Verhalten einiger in Zusammenhang mit den Edukten und Produkten des erwähnten Wacker-ähnlichen Systems (zB. Allylamin, N,N-Dimethylallylamin, Aminoaceton oder N,N-Dimethylaminoaceton) gegenüber Platin(II)-Zentren eingegangen. Es konnte gezeigt werden, dass Komplexe des Typs $\text{trans-PtCl}_2(\text{P})(\text{Aminoaceton})$ (P = Phosphin) mit Spuren an freiem Amin über einen katalytischen Zyklus zu dinuklearen Verbindungen der Art $\text{trans-(P)Cl}_2\text{Pt}(\mu\text{-2,5-Dihydro-3,6-dimethylpyrazin})\text{PtCl}_2(\text{P})$ reagieren. Unprotoniertes Aminoaceton kondensiert zu 2,5-Dihydro-3,6-dimethylpyrazin, welches seinerseits unter Einwirkung von Luftsauerstoff spontan zu 2,5-Dimethylpyrazin oxidiert wird. Das koordinative Verhalten sowohl von diesem als auch von weiteren monozyklischen Heteroaromaten (zB. Pyrimidin oder 1,3,5-Triazin) gegenüber Platin(II)-Zentren wurde ebenfalls untersucht. Die aliphatischen und aromatischen Stickstoffbasen zeigten dabei eine mehr oder weniger ausgeprägte Tendenz zu dynamischen Gleichgewichtssystemen. Im weiteren wurde mittels NMR-spektroskopischen Untersuchungen und Röntgenstrukturanalysen der Komplexe $\text{trans-}\{\text{PtCl}_2(\text{PET}_3)\}_3\text{-1,3,5-Triazin}$, $\text{trans-(Et}_3\text{P)Cl}_2\text{Pt}(\mu\text{-2,5-Dimethylpyrazin})\text{-PtCl}_2(\text{PET}_3)$ und $\text{trans-(C}_2\text{H}_4\text{)Cl}_2\text{Pt}(\mu\text{-2,5-Dimethylpyrazin})\text{-PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ festgestellt, dass durch die sukzessive Koordination von Platin(II)-Zentren an aromatische Ringe wie 1,3,5-Triazin und 2,5-Dimethylpyrazin keine signifikante Abnahme der Donorfähigkeit der unkoordinierten Stickstoffatome beobachtet werden konnte, die Strukturen der koordinierten heterozyk-

lischen Ringe wurden im Vergleich zu den unkoordinierten Liganden kaum beeinträchtigt. Die erwähnten Röntgenstrukturen lieferten zudem einen direkten Beweis für einen deutlich grösseren (strukturellen) trans-Einfluss von PEt_3 gegenüber C_2H_4 .

Im Hinblick auf die Synthese von 1,4-Diazin-verbrückten Platin(II)-Ketten, wurden Komplexe der Typen $\text{trans-PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(1,4\text{-Diazin})$ und $\text{trans-(C}_2\text{H}_4\text{)Cl}_2\text{Pt}(\mu\text{-}1,4\text{-Diazin})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ untersucht, wobei durch die Einführung von Methylsubstituenten am Diazinring eine markante Abnahme der beobachteten dynamischen Prozesse festgestellt wurde.

Am Schluss der Arbeit wird noch auf die Bildung dinuklearer Platin(II)-Platin(IV)-Komplexe mit 1,4-Diazinen als Brückenliganden eingegangen. Diese Komplexe standen jeweils im Gleichgewicht mit den entsprechenden Platin(II)-Platin(II)- und Platin(IV)-Platin(IV)-Verbindungen. Es konnten keine Wechselwirkungen zwischen den beiden Metallzentren unterschiedlicher Wertigkeit beobachtet werden.

ABSTRACT

The first part of this thesis describes the Wacker-type oxidation of protonated allylamine to protonated aminoacetone. Depending upon the experimental conditions, a yield of up to 42%, relative to the amount of allylamine used, could be observed in solution. Despite the pronounced tendency of aminoacetone towards self-condensation, it was possible to characterize it unambiguously by forming its semicarbazone derivative.

The second part of this thesis primarily reports the coordinative behavior of some of the reactants and products used in the Wacker-type reactions (i.e. allylamine, *N,N*-dimethylallylamine, aminoacetone or *N,N*-dimethylaminoacetone) towards platinum(II) centers. It could be shown that complexes of the type $\text{trans-PtCl}_2(\text{P})(\text{aminoacetone})$ ($\text{P} = \text{phosphine}$), together with traces of uncoordinated amine, lead to the catalytic formation of compounds of the type $\text{trans-(P)Cl}_2\text{Pt}(\mu\text{-2,5-dihydro-3,6-dimethylpyrazine})\text{PtCl}_2(\text{P})$. Unprotonated aminoacetone condenses to 2,5-dihydro-3,6-dimethylpyrazine, which in turn oxidizes to 2,5-dimethylpyrazine in the presence of air. The coordination chemistry of this and other monocyclic heteroaromatic rings such as pyrimidine and 1,3,5-triazine towards platinum(II) centers was also investigated. Both the aliphatic and aromatic nitrogen bases displayed a more or less marked tendency towards dynamic equilibria in solution. NMR-spectroscopic data together with the X-ray analysis of the complexes $\text{trans}\{-\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)\}_3\text{1,3,5-triazine}$, $\text{trans-(Et}_3\text{P)Cl}_2\text{-Pt}(\mu\text{-2,5-dimethylpyrazine})\text{PtCl}_2(\text{PEt}_3)$ and $\text{trans-(C}_2\text{H}_4\text{)Cl}_2\text{Pt}(\mu\text{-2,5-dimethylpyrazine})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ have shown that successive coordination of platinum centers on aromatic rings such as 1,3,5-triazine and 2,5-dimethylpyrazine does not result in a significant decrease of the donor capacity of the uncoordinated nitrogen atoms. Furthermore, the structural parameters of the coordinated heterocycles did not change within standard deviations from the uncoordinated ligands. The X-ray structures mentioned above also gave direct proof of the postulated

greater (structural) trans-influence of PEt_3 compared to C_2H_4 .

In order to obtain preliminary information on the possible synthesis of 1,4-diazine bridged platinum(II) chains, complexes of the types $\text{trans-PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(1,4\text{-diazine})$ and $\text{trans-(C}_2\text{H}_4)_2\text{Cl}_2\text{Pt}(\mu\text{-}1,4\text{-diazine})\text{PtCl}_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ were investigated. The introduction of methyl substituents to the diazine ring resulted in a significant slowing down of the dynamic processes.

The final chapter discusses the formation in solution of platinum(II)-platinum(IV) complexes with 1,4-diazines as bridging ligands. These complexes were always accompanied by the appropriate platinum(II)-platinum(II) and platinum(IV)-platinum(IV) compounds. No interaction between the platinum centers of the mixed valence complexes could be observed.