

Koordinativ ungesättigte Platin(IV)-Verbindungen: von postulierten Intermediaten zu den ersten strukturell charakterisierten Komplexen^{**}

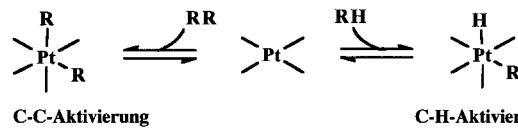
Richard J. Puddephatt*

Koordinativ ungesättigte Intermediate sind für homogen katalysierte Reaktionen und Bindungsaktivierungen mit Übergangsmetallkomplexen von Bedeutung, was durch die von Tolman aufgestellten 16- und 18-Elektronen-Regeln zum Ausdruck kommt.^[1] Direkte Belege für 16-Elektronen-Platin(IV)-Komplexe waren allerdings schwer zu erhalten; so dauerte es bis vor kurzem, bis die strukturelle Charakterisierung solcher Verbindungen gelang.^[2, 3] In diesem Highlight werden die Entwicklungen in der Platin(IV)-Komplexchemie, die schließlich zu diesem Durchbruch führten, zusammengefasst.

Klassische Platin(IV)-Komplexe vom Werner-Typ wie $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ oder $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ sind ausnahmslos oktaedrisch und weisen 18-Elektronen-Konfigurationen auf. Außerdem sind sie gegen Ligandensubstitution weitgehend inert, und die Ligandendissoziation unter Bildung von 16-Elektronen-Intermediaten muss daher bei diesen Verbindungen sehr schwer sein. Der Dissoziationsschritt wird umgangen, indem die meisten Substitutionen als Redoxreaktionen verlaufen. Häufig handelt es sich um katalytische Reaktionen, wobei die Gesamtsubstitution am Platin(IV)-Zentrum durch Atomtransferreaktionen oder Substitutionen an kurzlebigen Platin(II)- und Platin(III)-Intermediaten zustande kommt. Diese Schlussfolgerungen waren das Ergebnis von Pionierarbeiten zu Reaktionsmechanismen anorganischer Reaktionen, die in den 50er Jahren begannen und von Basolo und Pearson in einem Buchklassiker zusammengefasst wurden.^[4]

16-Elektronen-Platin(IV)-Komplexe als Intermediate

Die Untersuchung von Alkyl- und Hydridoplatin(IV)-Komplexen wurde durch die Beobachtung ausgelöst, dass Platin(II)-Komplexe Alkane aktivieren können. Einer 1969 veröffentlichten Arbeit von Shilov und Mitarbeitern zufolge treten dabei Alkyl- oder Alkyl(hydrido)platin(IV)-Komplexe als Schlüsselintermediate auf (Schema 1).^[5] Die Schlüssel-

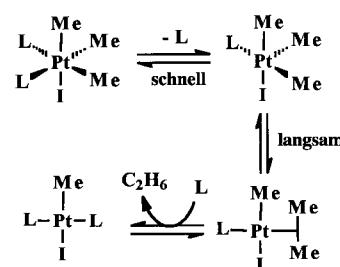


Schema 1. Aktivierung von Alkanen ($R = \text{Alkyl}$) durch Platin(II)-Komplexe; die C-H-Bindung wird viel leichter aktiviert als die C-C-Bindung.

reaktion ist die Aktivierung der C-H-Bindung (oder die Aktivierung von C-C-Bindungen, die allerdings nur in speziellen Fällen möglich ist, etwa bei gespannten Cyclopropan- oder Cyclobutanerivaten) durch konzertierte, oxidative *cis*-Addition von C-H-Bindungen (oder C-C-Bindungen) an Platin(II)-Zentren. Die katalytischen Systeme waren allerdings zu komplex, um einzelne Reaktionsschritte untersuchen zu können.^[5, 6]

Zu dieser Zeit waren Alkylplatin(IV)-Verbindungen bereits bekannt, und die reduktive Eliminierung unter C-C-Verknüpfung, auf mikroskopischer Ebene die Umkehrung der in Schema 1 gezeigten Alkanaktivierung, unter Bildung von Platin(IV)-Verbindungen war ebenfalls etabliert.^[7] Die reduktive Eliminierung von Ethan aus *fac*- $[\text{PtIMe}_3\text{L}_2]$ ($L = \text{tertiäres Phosphan}$) lief in Gegenwart von freiem Liganden L wesentlich langsamer ab; demzufolge muss die Reaktion über die Abspaltung eines Phosphanliganden unter Bildung des 16-Elektronen-Intermediats $[\text{PtIMe}_3\text{L}]$ verlaufen. Die Eliminierung erfolgt dann aus einem Übergangszustand heraus, in dem das Alkan C-C- σ -gebunden vorliegt (Schema 2).^[8] Aus Schema 2 kann gefolgert werden, dass fest gebundene Liganden die reduktive Eliminierung erschweren. Tatsächlich ließ sich zeigen, dass diese Reaktionen mit Diphosphan-Chelatliganden wesentlich langsamer ablaufen.^[8]

Ist die in umgekehrter Richtung verlaufende Alkanaktivierung das Ziel, so muss das Alkan im ersten Schritt einen



Schema 2. Mechanismus der reduktiven Eliminierung unter C-C-Verknüpfung an Platin(IV)-Zentren.

[*] Prof. R. J. Puddephatt
Department of Chemistry
University of Western Ontario
London N6A 5B7 (Kanada)
Fax: (+1) 519-661-3022
E-mail: pudd@uwo.ca

[**] Wir danken dem kanadischen NSERC für Forschungsmittel und der kanadischen Regierung für einen Canada Research Chair.

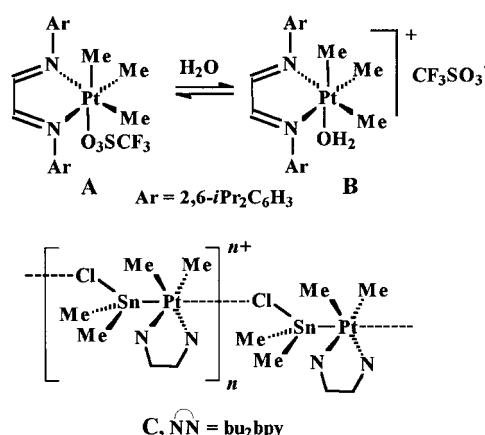
Liganden L vom Platin(II)-Zentrum verdrängen, sodass wenigstens ein Ligand schwach gebunden sein sollte. Ein T-förmiger 14-Elektronen-Platin(II)-Komplex wäre ideal, und solche ungesättigten Intermediate werden derzeit auch als Reaktionsintermediate angesehen.^[9] Warum unterscheiden sich die Werner-Komplexe von den metallorganischen Komplexen? Der entscheidende Punkt ist, dass starke σ -Donorsubstituenten wie Hydrid und Alkyl oder ähnliche Gruppen wie Silyl und Stannyl einen starken *trans*-Effekt^[10] ausüben, der die *trans*-Pt-L-Bindung polarisiert und schwächt, wobei kurzlebige 16-Elektronen-Platin(IV)- oder 14-Elektronen-Platin(II)-Komplexe leicht durch Ligandendissoziation entstehen.

Später durchgeführte mechanistische Untersuchungen bestätigten, dass bei den meisten reduktiven Eliminierungen, die zur Bildung von C-H^[11] oder C-C-Bindungen^[12, 13] führen, 16-Elektronen-Platin(IV)-Komplexe als Intermediate auftreten. Auch bei der umgekehrten Reaktion, der C-H^[5, 6, 14] und C-C-Aktivierung^[15] bei oxidativen Additionen an Platin(II)-Zentren, findet man diese Intermediate sehr häufig. Bei α - und β -Eliminierungen aus Alkylplatin(IV)-Komplexen,^[16] bei Alkyltransferreaktionen^[12] und bei Gerüstumlagerungen in Platin(IV)-cyclobutan-Komplexen^[17] wurden Platin(IV)-Komplexe ebenfalls postuliert.

Die kürzlich entdeckte selektive $[\text{PtCl}_2(2,2'\text{-Bipyrimidin})]$ -katalysierte Oxidation von Methan zu Methylhydrogensulfat mit SO_3 hat das Interesse an Alkanaktivierungen an Platin(II)-Zentren^[18] und an der chemischen Natur der 16-Elektronen-Platin(IV)-Intermediate wieder aufleben lassen. Mehreren theoretischen Untersuchungen zufolge weisen diese Intermediates quadratisch-pyramidalen Strukturen auf.^[19] Isolierung und experimentelle Charakterisierung stehen allerdings noch aus.

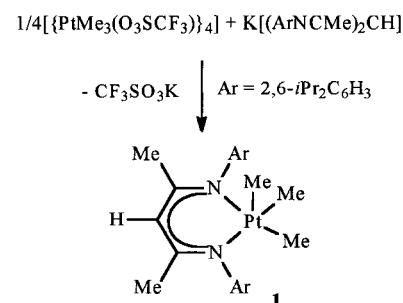
Synthese von 16-Elektronen-Platin(IV)-Komplexen

Die ersten Versuche, 16-Elektronen-Platin(IV)-Komplexe herzustellen, scheiterten oder lieferten unklare Ergebnisse. Beispielsweise lieferten Reaktionen von $[\text{PtXMe}_3\text{L}_2]$ -Komplexen (X = Halogenid) mit Silbertriflat und von $[\text{PtMe}_2\text{L}_2]$ mit Methyltriflat mit $\text{L}_2 = \text{ArN}=\text{CHCH}=\text{NAr}$ (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃) die Komplexe **A** und **B**. Mit $\text{L}_2 = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$ wurde dagegen eine reduktive Eliminierung von Ethan beobachtet.^[12] Die Komplexe **A** und **B**

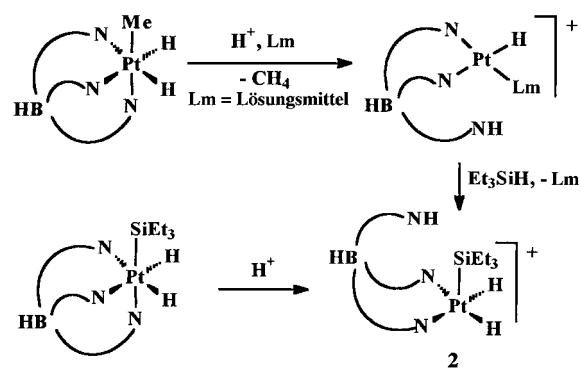


äquilibrieren sehr schnell, vermutlich weil der intermediäre 16-Elektronen-Komplex eine sehr ähnliche Energie wie **A** und **B** aufweist.^[12] Beim Versuch, den sehr starken *trans*-Effekt der Stannyl- oder der Silylgruppe zur Stabilisierung des 16-Elektronen-Intermediats zu nutzen, wurde der Komplex $[\text{PtMe}_2(\text{SnMe}_2\text{Cl})(\text{bu}_2\text{bipy})][\text{BF}_4]$ **C** isoliert (bipy = 2,2'-Bipyridin). Im festen Zustand war die potentiell freie Koordinationsstelle allerdings über schwache intermolekulare SnCl-Pt-Bindungen besetzt.^[20] Die Komplexe $[\text{PtMe}_2(\text{MPPPh}_3)(\text{bipy})]^+$ (M = Ag oder Au) sollten 16-Elektronen-Konfigurationen bilden, ließen sich allerdings nicht kristallisieren, dafür konnte der Perfluorphenylkomplex $[\text{Pt}(\text{C}_6\text{F}_5)_3(\text{SC}_4\text{H}_8)(\text{AgPPh}_3)]$ strukturell charakterisiert werden.^[20]

Der Durchbruch gelang nun schließlich mit den Synthesen und spektroskopischen sowie röntgenographischen Charakterisierungen der 16-Elektronen-Platin(IV)-Komplexe $[\text{PtMe}_3\{(\text{NArCMe})_2\text{CH}\}]$ **1**^[2] (Ar = 2,6-*i*Pr₂C₆H₃, Schema 3) und $[\text{PtH}_2(\text{SiEt}_3)(\text{Tp}')]$ ^[2] **2**^[3] (Tp' = Hydridotris(3,5-dimethylpyrazolyl)borat, Schema 4). Der Komplex **1** weist eine in Lösung



Schema 3. Der 16-Elektronen-Trimethylplatin(IV)-Komplex **1**.



Schema 4. Zwei Routen führen zu dem kationischen 16-Elektronen-Silyldihydridoplatin(IV)-Komplex **2**.

stark fluktuierende quadratisch-pyramidalen Geometrie auf, sodass die axialen und äquatorialen Methylgruppen laut NMR-Spektrum auch bei tiefen Temperaturen äquivalent sind.^[2] **1** ist in Lösung bei Raumtemperatur thermisch stabil, reagiert aber durch Photolyse auf ungewöhnliche Weise, indem eine Methylgruppe vom Platinzentrum auf den Liganden übertragen wird und so der Platin(II)-Komplex $[\text{PtMe}_2\{(\text{NArCMe})_2\text{CHMe}\}]$ entsteht.^[2]

Die Konfiguration von **2** konnte durch eine Kristallstrukturanalyse nicht eindeutig bestimmt werden, da die Hydridliganden nicht direkt lokalisiert wurden. Die Kombination von

Kristallstrukturdaten mit spektroskopischen und chemischen Ergebnissen ließ allerdings wenig Zweifel an der Korrektheit der Struktur zu.^[3] Andere denkbare Verbindungen wie ein Hydrido(silan)platin(II)-Komplex $[\text{PtH}(\text{HSiEt}_3)(\text{Tp}')]^+$ konnten NMR- und IR-spektroskopisch ausgeschlossen werden. Während **1** nahezu ideal quadratisch-pyramidal ist, liegt **2** mit N-Pt-Si-Winkeln von $120.2(1)$ und $126.8(1)^\circ$, die deutlich von den idealen 90° abweichen, stark verzerrt vor.^[3] Ähnliche Komplexe mit einer SiPh_3^- - oder einer SiHPh_2^- - anstelle der SiEt_3^- -Gruppe in **2** wurden ebenfalls beschrieben.^[3]

Welche Faktoren ermöglichen es, diese bemerkenswerten Komplexe **1** und **2** zu isolieren? Vergleicht man **1** mit den sechsfach koordinierten Komplexen **A** und **B** (die Sterik der Liganden ist ähnlich), so kommt man zu dem Schluss, dass die Gegenwart des anionischen Liganden im Neutralkomplex **1** der entscheidende Faktor sein dürfte. **2** ist zwar kationisch, aber die Ladung ist vom Platinzentrum weit entfernt, und der sehr starke *trans*-Effekt der Silylgruppe und der sperrige Tp' -Ligand sollten zusätzlich stabilisieren. Man darf sich jetzt auf eine vollkommen neue Chemie der 16-Elektronen-Platin(IV)-Komplexe freuen, die auch zu einem tieferen Verständnis der Wirkungsweise dieser Komplexe in der Katalyse führen dürfte.

- [1] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* **1972**, *1*, 337.
- [2] U. Fekl, W. Kaminsky, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6423.
- [3] S. Reinartz, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6425.
- [4] F. Basolo, R. G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, 2. Aufl., Wiley, New York, **1967**.
- [5] N. F. Gol'dshleger, M. B. Tyabin, A. E. Shilov, A. A. Shtainman, *Z. Fiz. Khim.* **1969**, *43*, 2174; D. E. Webster, *Adv. Organomet. Chem.* **1977**, *15*, 47; A. E. Shilov, *Activation of Saturated Hydrocarbons by Transition Metal Complexes*, Reidel, Dordrecht, **1984**; A. E. Shilov, G. B. Shul'pin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2879.
- [6] S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2181.
- [7] J. D. Ruddick, B. L. Shaw, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2969.
- [8] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, C. E. E. Upton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2457.
- [9] Beispiele: G. Faraone, V. Ricevuto, R. Romeo, M. Trozzi, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1877; J. D. Scott, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1983**, *2*, 1643; R. L. Brainard, M. T. Miller, G. M. Whitesides, *Organometallics* **1986**, *5*, 1481; S. Lanza, D. Minniti, R. Romeo, P. Moore, J. Sachinidis, M. L. Tobe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 542; R. Romeo, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *11*, 21; R. Romeo, M. R. Plutino, L. I. Elding, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5909.
- [10] T. G. Appleton, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Coord. Chem. Rev.* **1973**, *10*, 335.
- [11] V. de Felice, A. de Renzi, A. Panunzi, D. Tesauro, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *488*, C13; S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9371; S. S. Stahl, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5961; G. S. Hill, L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1995**, *14*, 4966; M. W. Holtcamp, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 117; S. A.

- O'Reilly, P. S. White, J. L. Templeton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5684; S. Reinartz, P. S. White, M. Brookhart, J. L. Templeton, *Organometallics* **2000**, *19*, 3854; A. J. Carty, A. Dedieu, H. Jin, A. Milet, M. K. Richmond, *Organometallics* **1996**, *15*, 2845; A. J. Carty, S. D. Fritsche, H. Jin, J. Patel, B. W. Skelton, A. H. White, *Organometallics* **1997**, *16*, 2175; G. S. Hill, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 1209; E. M. Prokopchuk, H. A. Jenkins, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1999**, *18*, 2861; H. A. Jenkins, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1997**, *16*, 1946; U. Fekl, A. Zahl, R. van Eldik, *Organometallics* **1999**, *18*, 4156; J. G. Hinman, C. R. Baar, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **2000**, *19*, 563; L. Johansson, M. Tilset, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10846; L. Johansson, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 739.
- [12] G. S. Hill, G. P. A. Yap, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1999**, *18*, 1408; R. Asselt, E. Rijnberg, C. J. Elsevier, *Organometallics* **1994**, *13*, 706.
- [13] B. S. Williams, A. W. Holland, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 252; K. I. Goldberg, J. Yan, E. M. Breitung, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6889; D. M. Crumpton, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 962; S. Roy, R. J. Puddephatt, J. D. Scott, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 2121; R. L. Phillips, R. J. Puddephatt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 1732.
- [14] C. M. Anderson, M. Crespo, M. C. Jennings, A. J. Lough, G. Ferguson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1991**, *10*, 2672; C. M. Anderson, M. Crespo, M. Font-Bardia, A. Klein, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *601*, 22; M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, L. Hassner, Y. Ben-David, D. Milstein, *Organometallics* **1999**, *18*, 3873; P. Foley, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2732; R. L. Brainard, W. R. Nutt, T. R. Lee, G. M. Whitesides, *Organometallics* **1988**, *7*, 2379; M. W. Holtcamp, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 848; M. W. Holtcamp, L. M. Henling, M. W. Day, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Inorg. Chim. Acta* **1998**, *270*, 467; L. Johansson, O. B. Ryan, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1974; D. D. Wick, K. I. Goldberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10235; L. Johansson, M. Tilset, J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10846.
- [15] R. J. Puddephatt, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 149; M. E. van der Boom, H.-B. Kraatz, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1996**, 2167.
- [16] M. P. Brown, R. J. Puddephatt, C. E. E. Upton, S. W. Lavington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 1613; R. J. Al-Essa, S. S. M. Ling, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1987**, *6*, 951.
- [17] R. J. Al-Essa, R. J. Puddephatt, P. J. Thompson, C. F. H. Tipper, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7546.
- [18] R. A. Periana, D. J. Taube, S. Gamble, H. Taube, T. Satoh, H. Fujii, *Science* **1998**, *280*, 560.
- [19] P. E. M. Siegbahn, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4442; G. S. Hill, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1998**, *17*, 1478; H. Heiberg, O. Swang, O. B. Ryan, O. Gropen, *J. Phys. Chem.* **1999**, *103*, 10004; A. N. Vedernikov, G. A. Shamov, B. N. Solomonov, *Russ. J. Gen. Chem.* **1999**, *69*, 1102; K. Mylvaganam, G. B. Bacska, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4633; K. L. Bartlett, K. I. Goldberg, W. T. Borden, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1456; K. L. Bartlett, K. I. Goldberg, W. T. Borden, *Organometallics* **2001**, *20*, 2669; H. Heiberg, L. Johansson, O. Gropen, O. B. Ryan, O. Swang, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10831; T. M. Gilbert, I. Hristov, T. Ziegler, *Organometallics* **2001**, *20*, 4633.
- [20] C. J. Levy, J. J. Vittal, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1996**, *15*, 35; G. J. Arsenault, C. M. Anderson, R. J. Puddephatt, *Organometallics* **1988**, *7*, 2094; L. M. Rendina, R. J. Puddephatt, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1735; F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, J. M. Casas, I. Ara, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1366.