

Wechselwirkung zwischen d- und p-Block-Metallen: Synthese und Struktur von Platin-Alan-Addukten**

Holger Braunschweig,* Katrin Gruss und Krzysztof Radacki

Dative Bindungen zwischen Übergangsmetallen und der Lewis-Säure BF_3 wurden bereits 1966 postuliert,^[1] jedoch 30 Jahre später wieder infrage gestellt.^[2] Neuere Arbeiten von Hill,^[3] Parkin,^[4] Bourissou^[5] und Rabinovich^[6] zeigten, dass eine Reihe von Lewis-basischen Übergangsmetallzentren Borankomplexe vom Typ $[\text{L}_n\text{M}-\text{BR}_3]$ ^[7] bildet, und durch experimentelle sowie theoretische Studien konnte die Natur der dativen Metall-Bor-Bindung aufgeklärt werden. Weiter wurde gezeigt, dass die Metallphosphanfragmente $\{\text{M}(\text{PCy}_3)\}$ ($\text{M}=\text{Pd}, \text{Pt}$) gegenüber einer Reihe von koordinierten Boryl-^[8] und Borylen-Liganden^[9] vielseitig als Metallbasen einsetzbar sind.

Ähnlich dem Bor bilden auch die schwereren Gruppe-13-Elemente eine Reihe von Übergangsmetallkomplexen,^[10] unter den vielen bekannten Verbindungen mit Übergangsmetall-Aluminium-Bindungen sind entsprechende Alan-komplexe $[\text{L}_n\text{M}-\text{AlR}_3]$ jedoch extrem selten. Eine unverbrückte dative Übergangsmetall-Aluminium-Bindung wurde unseres Wissens bisher nur für die ionische Spezies $[\text{NEt}_4]^-[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)(\text{OC})_2\text{Fe}-\text{AlPh}_3]$ strukturanalytisch nachgewiesen.^[11] Weiterhin berichteten Bergman und Mitarbeiter über die Synthese von $[(\eta^5-\text{C}_5\text{Me}_5)(\text{Me}_3\text{P})\text{IrH}_2(\text{AlPh}_3)]$, dessen Strukturdaten auf eine Ir-Al-Wechselwirkung hinweisen, die jedoch durch zwei verbrückende Wasserstoffatome stabilisiert wird.^[12] Aufgrund der bereits erwähnten Fähigkeit von Platin(0)-Spezies zur Addition an dreifach koordinierte Borzentren versuchten wir, dieses Reaktionsmuster auf Aluminium, das höhere Homologe des Bors, zu übertragen. Hier berichten wir über den ersten neutralen Alankomplex mit einer dативной Bindung, die nicht durch weitere verbrückende Liganden stabilisiert ist.

Die spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von AlCl_3 mit einer äquimolaren Menge $[\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2]$ (**1**) in C_6D_6 zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum eine neue Resonanz bei $\delta=53.5$ ppm ($^1J_{\text{Pt,P}}=3032$ Hz), die im Vergleich zum Signal von **1** ($\delta=62.3$ ppm, $^1J_{\text{Pt,P}}=4161$ Hz) nur geringfügig hochfeldverschoben ist.^[13] Vergleichbare Reaktionen zwischen Pt^0 -Spezies und BCl_3 oder anderen Borhalogeniden verlaufen ge-

wöhnlich über eine oxidative Addition der Bor-Halogen-Bindung an das Platinzentrum und werden von einer signifikanten Hochfeldverschiebung der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Resonanzen begleitet.^[14] Die beobachteten Signale geben bereits einen deutlichen Hinweis darauf, dass die hier beschriebene Reaktion einen anderen Verlauf nimmt.

Nach der Aufarbeitung wurden in nahezu quantitativer Ausbeute farblose Kristalle isoliert, deren Elementaranalyse eine 1:1-Zusammensetzung in Bezug auf die Ausgangsmaterialien belegt. Durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse konnte die Verbindung als Platin-Alan-Komplex *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3]$ (**2**) charakterisiert werden (Abbildung 1).^[15] **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

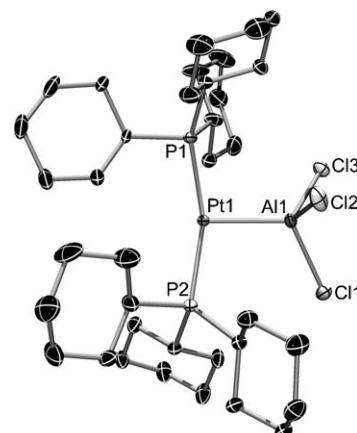


Abbildung 1. Molekülstruktur von **2** (ohne Wasserstoffatome, thermische Ellipsoide bei 50% Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Bindungs-längen [Å] und -winkel [°]: Pt1-Al1 2.3857(7), Al1-Cl1 2.1548(10), Al1-Cl2 2.1511(10), Al1-Cl3 2.1576(9); P1-Pt1-P2 162.07(2).

Die ungewöhnliche T-förmige Struktur (P-Pt-P-Winkel 162.07(2)°) ähnelt bisher nur denjenigen des verwandten SO_2 -Komplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{SO}_2]$ (P-Pt-P 165.72(4)^o),^[16] sowie des kationischen Platin(II)-Borylkomplexes *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{B}(\text{Fc})\text{Br})][\text{BAr}^F_4]$ ($\text{Fc}=[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_4)\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)]$, $\text{Ar}^F=3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2$; P-Pt-P 162.96(3)^o).^[17]

Ein auffallendes Strukturmerkmal von **2** ist die Platin-Aluminium-Bindung, die nicht durch einen weiteren Brückenliganden stabilisiert wird. Der Pt-Al-Abstand von 2.3857(7) Å ist nur geringfügig größer als in Platin(0)-Alan-diyli-Komplexen wie $[(\text{dcpe})\text{Pt}(\text{AlCp}^*)_2]$ ($\text{dcpe}=1,2\text{-Bis}(di-cyclohexylphosphanyl)ethan, \text{Cp}^*=\text{Me}_5\text{C}_5$; 2.327(2) und 2.335(2) Å). Diese Verbindung weist jedoch eine zusätzliche Pt-Al-π-Rückbindung auf, die den geringen Pt-Al-Abstand bewirkt.^[18]

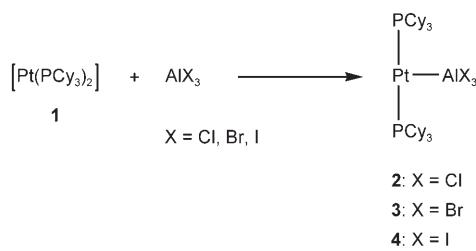
* Prof. Dr. H. Braunschweig, K. Gruss, K. Radacki
Institut für Anorganische Chemie
Julius-Maximilians-Universität Würzburg
Am Hubland, 97074 Würzburg (Deutschland)
Fax: (+49) 931-888-4623
E-Mail: h.braunschweig@mail.uni-wuerzburg.de

** Wir bedanken uns für die finanzielle Unterstützung durch den Fonds der Chemischen Industrie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Da es sich bei der hier untersuchten Verbindung um den ersten Platin-Alan-Komplexes handelt, ist es lehrreich, die geometrischen Verhältnisse in der AlCl_3 -Einheit mit denen entsprechender Addukte $[\text{Cl}_3\text{Al}-\text{D}]$ mit Hauptgruppenelement-Basen D zu vergleichen. Für diese Systeme konnte aus den Ergebnissen von theoretischen^[19] und experimentellen Studien eine Korrelation zwischen den Cl-Al-Cl-Winkeln und Al-Cl-Bindungslängen sowie der Stabilität der jeweiligen Addukte abgeleitet werden. Während monomeres AlCl_3 trigonal planar ist, führt die Bildung des Addukts $[\text{AlCl}_3 \cdot (\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3)]$ zu einer signifikanten Verkleinerung der Cl-Al-Cl-Winkel (113.2°) und einer Zunahme der Al-Cl-Bindungslängen (von 2.06 auf 2.107 Å).^[20] Ein ähnlicher Trend konnte für $[\text{AlCl}_3(\text{dmap})]$ (dmap = 4-(Dimethylamino)pyridin) (111.6°, 2.116 Å) beobachtet werden.^[21] Im Vergleich dazu weist **2** noch spitzere Cl-Al-Cl-Winkel (durchschnittlich 105.91°) und weiter verlängerte Al-Cl-Bindungen (durchschnittlich 2.1545 Å) auf, die auf eine starke dative Pt-Al-Bindung hindeuten.

Die $^{31}\text{P}^{\{1\}\text{H}}$ -NMR-spektroskopischen Daten (**3**: $\delta = 51.2$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 3046$ Hz; **4**: $\delta = 46.8$ ppm, $^1J_{\text{PPt}} = 3062$ Hz) zeigen, dass die Reaktionen von **1** mit AlBr_3 bzw. AlI_3 zur Bildung der analogen Alan-Komplexe *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlBr}_3]$ (**3**) und *trans*- $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlI}_3]$ (**4**) führen (Schema 1),



Schema 1. Synthese der Platin-Alan-Komplexe **2–4**.

die in nahezu quantitativen Ausbeuten als hellorangefarbener (**3**) oder rotbrauner Feststoff (**4**) isoliert wurden. Alle Alan-Komplexe **2–4** erwiesen sich als extrem luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Während alle Verbindungen im festen Zustand stabil sind, neigen **3** und **4**, wie $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, in Lösung nach 1–2 Tagen zur Zersetzung unter Bildung von *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{PtX}_2$] und *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}(\text{H})\text{X}$] ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).^[22]

Wir berichteten hier über die ersten Platin-Alan-Komplexe, die sich durch eine unverbrückte Bindung zwischen einem d-Block- und einem p-Block-Metall auszeichnen. Die Strukturdaten von *trans*-[$(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Pt}-\text{AlCl}_3$] (**2**) weisen auf das Vorliegen einer starken dativen Pt-Al-Bindung hin.

Experimentelles

2: In einem Young-NMR-Röhrchen wurde AlCl₃ (0.004 g, 0.026 mmol) zu einer schwach gelben Lösung von **1** (0.020 g, 0.026 mmol) in Benzol (1 mL) gegeben. Nach 24 h bei Raumtemperatur konnte **2** in Form farbloser Kristalle (0.021 g, 93%) isoliert werden. ¹H-NMR (500.1 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 2.60–0.92 ppm (m, 66H, Cy); ¹³C{¹H}-NMR (125.8 MHz, C₆D₆, 25°C): δ = 36.3 (virtuelles Triplet, N¹²³) = 26 Hz, C¹, Cy), 31.6 (s, C³, C⁵, Cy), 27.9 (m, C², C⁶, Cy), 26.6 ppm (s, C⁴, Cy); ³¹P{¹H}-NMR (202.5 MHz, C₆D₆, 25°C): δ =

53.5 ppm ($J_{\text{P}_t,\text{P}} = 3032$ Hz). C,H-Analyse (%) berechnet für $\text{C}_{34}\text{H}_{66}\text{AlCl}_2\text{P}_t\text{Pt}$; C 48.62, H 7.48; gef.: C 48.34, H 7.14.

Eingegangen am 21. Juni 2007
Online veröffentlicht am 5. September 2007

Stichwörter: Alankomplexe · Aluminium · Koordinationschemie · Lewis-Basen · Platin

- [1] M. P. Johnson, D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 301–304.

[2] a) H. Braunschweig, T. Wagner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1613–1614; b) H. Braunschweig, T. Wagner, *Z. Naturforsch. B* **1996**, *51*, 1618–1620; c) H. Braunschweig, C. Kollann, *Z. Naturforsch. B* **1999**, *54*, 839–842.

[3] a) A. F. Hill, G. R. Owen, A. J. P. White, D. J. Williams, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2920–2923; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2759–2761; b) I. A. Crossley, A. F. Hill, A. C. Willis, *Organometallics* **2006**, *25*, 289–299.

[4] a) V. K. Landry, J. G. Melnick, D. Buccella, K. Pang, J. C. Ulichny, G. Parkin, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2588–2597; b) K. Pang, S. M. Quan, G. Parkin, *Chem. Commun.* **2006**, 5015–5017.

[5] a) S. Bontemps, H. Gornitzka, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1641–1644; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1611–1614; b) S. Bontemps, G. Bouhadir, K. Miqueu, D. Bourissou, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12056–12057.

[6] D. J. Mihalcik, J. L. White, J. M. Tanski, L. N. Zakharov, G. P. A. Yap, C. D. Incarvito, A. L. Rheingold, D. Rabinovich, *Dalton Trans.* **2004**, 1626–1634.

[7] Ein aktueller Aufsatz zu Aspekten der Borankomplexchemie: H. Braunschweig, C. Kollann, D. Rais, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 5380–5400; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 5254–5274.

[8] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, G. R. Whittell, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1217–1219; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1192–1194.

[9] a) H. Braunschweig, D. Rais, K. Uttinger, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3829–3832; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3763–3766; b) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, F. Seeler, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1087–1090; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1066–1069; c) H. Braunschweig, C. Burschka, M. Burzler, S. Metz, K. Radacki, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4458–4461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4352–4355; d) H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, K. Uttinger, *Organometallics* **2006**, *25*, 5159–5164; e) H. Braunschweig, K. Radacki, K. Uttinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, DOI: 10.1002/ejic.200700356.

[10] Eine umfassende Übersicht: R. A. Fischer, J. Weiss, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3002–3022; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2830–2850.

[11] J. M. Burlitch, M. E. Leonowicz, R. B. Petersen, R. E. Hughes, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1097–1105.

[12] J. T. Golden, T. H. Peterson, P. L. Holland, R. G. Bergman, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 223–224.

[13] S. Otsuka, T. Yoshida, M. Matsumoto, K. Nakatsu, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5850–5858; die für **2–4** beobachtete deutlich verringerte Pt-P-Kopplung lässt sich vermutlich auf die Zunahme der Koordinationzahl am Platinzentrum zurückführen.

[14] a) Erst kürzlich wurde durch oxidative Addition von BCl_3 *trans*- $[\text{PtCl}(\text{BCl}_2)(\text{PPh}_3)_2]$ synthetisiert; $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR: $\delta = 23 \text{ ppm}$, $^1J_{\text{P},\text{Pt}} = 3046 \text{ Hz}$; J. P. H. Charmant, C. Fan, N. C. Norman, P. G. Pringle, *Dalton Trans.* **2007**, 114–123. Auf weitere Beispiele für die Bor-Halogen-Addition an Pt^0 -Zentren wird in der folgenden Übersicht verwiesen; b) G. J. Irvine, G. Lesley, T. B. Marder, N. C. Norman, C. R. Rice, E. G. Robins, W. R. Roper, G. R. Whitell, L. J. Wright, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2685–2722; c) S. Aldridge, D. L. Coombs, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 535–559;

- d) H. Braunschweig, M. Colling, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 223, 1–51; e) H. Braunschweig, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1882–1898; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1786–1801.
- [15] Die Kristalldaten von **2** wurden mithilfe eines Bruker-X8APEX-Diffraktometers mit CCD-Flächenzähler und Mehrschichtspiegel unter Verwendung monochromatischer Mo_{Kα}-Strahlung ermittelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst, mit dem Shelx-Softwarepaket (G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**) verfeinert und durch Fourier-Techniken erweitert. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierten Positionen in die Strukturfaktorenberechnungen einbezogen. Kristalldaten für **2**: C₅₁H₈₁AlCl₃P₂Pt, $M_r = 1084.52$, farbloser Block, $0.35 \times 0.25 \times 0.08 \text{ mm}^3$, trikline Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 11.0306(5)$, $b = 19.0585(9)$, $c = 24.4351(12) \text{ \AA}$, $\alpha = 86.181(2)$, $\beta = 84.304(2)$, $\gamma = 87.857(2)^\circ$, $V = 5097.7(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.413 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 3.023 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 2236$, $T = 100(2) \text{ K}$, $R_1 = 0.0365$, $wR^2 = 0.0755$, 29252 unabhängige Reflexe [$2\theta = 64.06^\circ$] und 1195 Parameter. CCDC-651210 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] J. M. Ritchey, D. C. Moody, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2276–2280.
- [17] H. Braunschweig, K. Radacki, D. Rais, D. Scheschkewitz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5796–5799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5651–5654.
- [18] D. Weiss, T. Steinke, M. Winter, R. A. Fischer, *Organometallics* **2000**, *19*, 4583–4588.
- [19] A. Y. Timoshkin, A. V. Suvorov, H. F. Bettinger, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5687–5699.
- [20] S. Tragl, K. Gibson, H.-J. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 470–472.
- [21] F. Thomas, T. Bauer, S. Schulz, M. Nieger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2018–2027.
- [22] ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von *trans*-[(Cy₃P)₂Pt(H)X] (X = Br, I):
a) N. A. Jasmin, R. N. Perutz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8685–8693; ³¹P{¹H}-NMR-Spektren von *trans*-[(Cy₃P)₂PtX₂] (X = Br, I); b) T. S. Cameron, H. C. Clark, A. Linden, A. M. Nicholas, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1683–1688; c) I. M. Al-Najjar, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *128*, 93–104.
- [23] $N = |^1J_{PC} + ^3J_{PC}|$. Weitere Details zur virtuellen Kopplungskonstante N : J. P. Fackler, Jr., J. A. Fetchin, J. Mayhew, W. C. Seidel, T. J. Swift, M. Weeks, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1941–1947.