Darstellung von $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$ und $\text{[PtCl}_5\text{Br]}^{2-}$ durch oxidative Addition an $\text{[PtCl}_4\text{]}^{2-}$

Preparation of $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$ and $\text{[PtCl}_5\text{Br]}^{2-}$ by Oxidative Addition to $\text{[PtCl}_4\text{]}^{2-}$

W. Preetz* und G. Rimkus

Institut für anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität,
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

Z. Naturforsch. **38b**, 442–445 (1983); eingegangen am 8. Dezember 1982

Oxidative Addition, $\text{trans-Tetrachlorodibromoplatinate(IV)}$,
 $\text{Pentachlorobromoplatinate(IV)}$, IR Spectra, Raman Spectra

The oxidative addition of Br_2 to $\text{[PtCl}_4\text{]}^{2-}$ in HBr yields almost pure $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$, in HCl nearly pure $\text{[PtCl}_5\text{Br]}^{2-}$, and in CH_2Cl_2 by a quantitative and stereospecific reaction completely pure $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$. This is confirmed by ion exchange chromatography on diethylaminoethyl cellulose and by analysis of the vibrational spectra in comparison with the IR and Raman spectra of the well-known species of the series $\text{[PtCl}_n\text{Br}_{6-n}\text{]}^{2-}$, $n = 0-6$. The literature concerning $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$ and other mixed ligand complexes is critically discussed.

Einleitung

Oxidative Additionsreaktionen werden häufig in der Synthese angewendet, um aus quadratisch planaren Komplexen (d^8) die entsprechenden oktaedrisch koordinierten Verbindungen (d^6) aufzubauen. So sind teilweise schon im vergangenen Jahrhundert die Platinkomplexe des Typs $\text{[Pt}^{IV}\text{L}_4\text{]}^{2+}$, $\text{L} = \text{CN}, \text{NH}_3, \text{NO}_2, \text{Cl}$, in wäßriger Lösung mit Halogenen X_2 behandelt worden, wobei sich $\text{trans-[Pt}^{IV}\text{L}_4\text{X}_2\text{]}^{2+}$ bilden soll [1–3]. Wegen der großen Geschwindigkeit, mit der Oxidationsreaktionen verlaufen, waren Untersuchungen zur Kinetik und zum Mechanismus erst in den letzten Jahren möglich [4].

Nachdem kürzlich alle Spezies der Reihe $\text{[PtCl}_n\text{Br}_{6-n}\text{]}^{2-}$, $n = 0-6$, einschließlich der für $n = 2, 3, 4$ existierenden Stereoisomeren in reiner Form isoliert und durch die Schwingungs- und Elektronenspektren charakterisiert worden sind [5, 6], läßt sich zeigen, daß die Umsetzung von $\text{[PtCl}_4\text{]}^{2-}$ mit Br_2 in unpolaren organischen Solventien stereospezifisch zu $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$ führt, während in wäßriger Lösung durch inter- und intramolekulare Umlagerungen alle denkbaren Gemischtligandkomplexe nebeneinander entstehen.

Ergebnisse und Diskussion

Gegen die von Miolati [1] und Klement [2] angegebene Bildung von reinem $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$ bei

der Oxidation von $\text{[PtCl}_4\text{]}^{2-}$ mit Br_2 in Wasser sprachen die an dem auf diesem Weg erhaltenen Produkt festgestellten Bandenaufspaltungen im IR- und Raman- [7], das Auftreten von 10 Signalen im ^{195}Pt -NMR- [8] und das breite uncharakteristische UV/VIS-Spektrum [9]. Die Auftrennung an einem DEAE-Cellulose-Ionenaustauscher unter den früher beschriebenen Bedingungen [5] zeigt unmißverständlich, daß tatsächlich alle Spezies der Reihe $\text{[PtCl}_n\text{Br}_{6-n}\text{]}^{2-}$ nebeneinander gebildet werden. Die sich bei der oxidativen Addition in verschiedenen Medien einstellenden Produktverteilungen sind in Tab. I zusammengefaßt.

Tab. I. Produktverteilung [%] bei der Umsetzung von $\text{[PtCl}_4\text{]}^{2-}$ mit Br_2 in verschiedenen Medien.

	H_2O	$4\text{N H}_2\text{SO}_4$	6N HCl	6N HBr	CH_2Cl_2
$\text{[PtCl}_6\text{]}^{2-}$	5	5			
$\text{[PtCl}_5\text{Br]}^{2-}$	20	20	> 95	< 5	
$\text{[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$	50	50	< 5	> 95	100(<i>trans</i>)
$\text{[PtCl}_3\text{Br}_3\text{]}^{2-}$	10	15			
$\text{[PtCl}_2\text{Br}_4\text{]}^{2-}$	5	10			
$\text{[PtClBr}_5\text{]}^{2-}$	5				
$\text{[PtBr}_6\text{]}^{2-}$	5				

In Übereinstimmung mit den kinetischen Untersuchungen zur oxidativen Addition an $\text{[Pt(en)}_2\text{]}^{2+}$, $\text{[Pt(NH}_3\text{)}_4\text{]}^{2+}$ und $\text{[Pt(CN)}_4\text{]}^{2-}$ [10–14] muß auch für die Reaktion von $\text{[PtCl}_4\text{]}^{2-}$ mit Br_2 in wäßriger Lösung ein mehrstufiger Mechanismus angenommen werden:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Wilhelm Preetz.

Nach der schnellen Oxidation des Zentralions wird nur eines der beiden entstehenden Br^- -Ionen sofort koordiniert, während sich das zweite weiter entfernte in der Konkurrenz mit den in großem Überschuß vorhandenen nukleophilen Solvensmolekülen H_2O befindet. Im ersten Schritt (1) wird daher bevorzugt der Aquakomplex gebildet und nur in geringem Umfang $\text{trans-[PtCl}_4\text{Br}_2\text{]}^{2-}$ durch gleichzeitige Addition beider Br^- -Ionen. Der im Protolysegleichgewicht (2) vorliegende Hydroxokomplex ist kinetisch wenig stabil und erlaubt gemäß (3) schnelle intra- und intermolekulare Umlagerungen der Liganden. Dabei dürften Pt(II)-Pt(IV) -Brückenkomplexe eine katalysierende Wirkung ausüben [10, 12]. Die mit den Hydroxokomplexen im protolytischen Gleichgewicht befindlichen gemischten Aquakomplexe (4) unterliegen im letzten Schritt der langsamen Anation (5), die also geschwindigkeitsbestimmend ist.

Der Vergleich der Schwingungsspektren der aus den verschiedenen Zonen am Celluloseionenaustauscher isolierten Substanzen mit den IR- und Raman-signalen der reinen Stereoisomeren zeigt eindeutig, daß es sich bei den mittleren Gliedern der Reihe um *cis/trans*- bzw. *fac/mer*-Komplexbgemische handelt. Bei der oxidativen Addition in Wasser entstehen also tatsächlich alle denkbaren Gemischtligandkomplexe. Das IR- bzw. Raman-Spektrum des Reaktionsgemisches, Abb. 1a, ist also die Überlagerung der Spektren von 10 verschiedenen Verbindungen.

Bei Umsetzung in 4 N H_2SO_4 wird das Protolysegleichgewicht (2) auf die Seite des stabileren Aquakomplexes verschoben. Da aber die Anation nur sehr langsam erfolgt, kommt es auch unter diesen Bedingungen noch zu erheblichen Austausch- und Umlagerungsreaktionen, so daß im Gemisch 8 Komponenten nachweisbar sind, Tab. I. Die IR- und Ramansignale sind bis auf geringe Intensitätsunterschiede mit denen in Abb. 1a identisch.

Sehr viel übersichtlicher verläuft die Reaktion in HCl bzw. HBr , weil während des oxidativen Angriffs durch Br_2 neben den Wassermolekülen die stärker nukleophilen Halogenidionen in großer Menge vorhanden sind, so daß (1) weitgehend durch die folgende Reaktion abgelöst wird:

Abb. 1. IR- und Raman-Spektren der Reaktionsprodukte von $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ mit Br_2 ; a) in H_2O : Komplexbgemisch; b) in HCl : $\text{K}_2[\text{PtCl}_5\text{Br}]$; c) in HBr bzw. CH_2Cl_2 : $\text{trans-K}_2[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]$.

Die Trennung der Oxidationsprodukte ergibt, daß in Salzsäure zu mehr als 95% [PtCl₅Br]²⁻, in HBr zu über 95% [PtCl₄Br₂]²⁻ entsteht, Tab. I. Wird die Oxidationsreaktion sehr schnell bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt und durch sofortiges Abschrecken der Lösung die Ausfällung erzwungen, so entstehen die praktisch reinen Komplexsalze. Bei der Trennung am Ionenaustauscher sind dann keine Fremdionen mehr feststellbar. Die kleinen Maxima im IR- bei 250 cm⁻¹ und im Raman-Spektrum bei 209 cm⁻¹ des K₂[PtCl₅Br], Abb. 1 b, zeigen jedoch, daß ein geringer Anteil von *trans*-K₂[PtCl₄Br₂] vorhanden ist. Demnach lassen sich im wäßrig-sauren Milieu in Gegenwart von Halogenidionen Umlagerungen zwar weitgehend, aber nicht völlig ausschalten. Der streng stereospezifische Verlauf der oxidativen Addition ist bei Ausschluß eines nukleophilen Lösungsmittels zu erwarten.

Wird gänzlich auf ein Solvens verzichtet und das feste K₂[PtCl₄] mit einigen Tropfen Br₂ im Mörser zerrieben, so bildet sich zwar ausschließlich *trans*-K₂[PtCl₄Br₂], die Feststoffreaktion verläuft allerdings sehr langsam. Auch nach längerer Behandlung läßt sich das Edukt noch IR-spektroskopisch nachweisen. Unter drastischeren Bedingungen treten Umlagerungen ein.

Die quantitative Bildung von *trans*-[PtCl₄Br₂]²⁻ erreicht man in organischen Solventien, in die sich Komplexanionen mit Hilfe langkettiger Alkylammoniumionen extrahieren lassen [15]. Da die Lösungsmittelmoleküle selbst nicht donorfähig sind, werden beide durch Oxidation des Zentralions entstehende Br⁻-Ionen, ohne daß sich die planare Komplexebene umorientiert, addiert. Bei Zugabe von Kaliumtrichloracetat, gelöst in Methanol, fällt reines *trans*-K₂[PtCl₄Br₂] aus, dessen IR- und Raman-Spektrum Abb. 1 c zeigt.

Zur Beurteilung der Reinheit der Produkte eignen sich vor allem die Raman-Spektren. Die Kaliumsalze ergeben ähnlich scharfe Banden wie die früher untersuchten Tetrabutylammonium(TBA)-Verbindungen. Die IR-Schwingungen weisen dagegen größere Halbwertsbreiten auf. In beiden Fällen sind die Maxima um etwa 3–5% zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Als Ergebnis dieser Untersuchungen bleibt festzuhalten, daß die oxidative Addition von Br₂ an [PtCl₄]²⁻ in nicht donorfähigen organischen Solventien stereospezifisch zu *trans*-[PtCl₄Br₂]²⁻ führt. In

ähnlicher Weise ist die Darstellung der Komplexe des Typs *trans*-[Pt(ox)₂X₂]²⁻, X = Cl, Br, I, SCN, OH und fluorhaltiger Halogenokomplexe nur in wenig polaren organischen Lösungsmitteln möglich [15, 16]. Bei der oxidativen Addition in wäßriger Lösung entstehen dagegen Gemische mit verschiedenen Chloro-Bromo-Platinaten(IV). Die an derartigen Produkten, die lange Zeit als einheitliche Verbindungen angesehen wurden, durchgeführten Untersuchungen [7–9, 17–19] sind in gleicher Weise kritisch zu beurteilen, wie das bezüglich ähnlicher Gemischligandkomplexe früher ausgeführt worden ist [5, 20]. Die gleiche Skepsis ist gegenüber jüngsten Berichten [21–23] zur Darstellung von Gemischligandkomplexen von Sb(III), Co(II) und Ni(II) angebracht, zumal in diesen Fällen mit erheblich größerer kinetischer Labilität zu rechnen ist. Der Nachweis für die Einheitlichkeit und Reinheit von Gemischligandkomplexen läßt sich wegen der großen Ähnlichkeiten innerhalb der Reihen erst dann durch physikalische Untersuchungen erbringen, wenn die genauen Daten an den reinen Spezies ermittelt worden sind. Das erfordert die Isolierung der einzelnen Komplexe aus ihren Gemischen durch wirksame Trennmethoden.

Experimentelles

Die oxidative Addition von Br₂ an K₂[PtCl₄] in wäßriger Lösung erfolgt nach der Vorschrift von Klement [2]. Für die Oxidation in 4 N H₂SO₄ werden in dieser 100 mg K₂[PtCl₄] bei Raumtemperatur gelöst und mit einigen Tropfen einer gesättigten Lösung von Brom in 4 N H₂SO₄ versetzt. Beim Abkühlen mit flüssigem Stickstoff fällt das Komplexgemisch mikrokristallin aus. Nach dem Waschen mit Ethanol und Trocknen im Vakuum wird es unter den früher beschriebenen Bedingungen [5] an einem DEAE-Cellulose-Ionenaustauscher aufgetrennt.

Darstellung von *trans*-K₂[PtCl₄Br₂]

1. in HBr: Eine konzentrierte wäßrige Lösung von K₂[PtCl₄] wird bei Raumtemperatur mit einigen Tropfen bromgesättigter 6 N HBr versetzt. Nach dem Durchmischen wird sofort mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt, wobei fast reines *trans*-K₂[PtCl₄Br₂] ausfällt.

2. in CH₂Cl₂: Zunächst wird in 6 N HCl gelöstes K₂[PtCl₄] unter Zugabe von Tetrabutylammonium-(TBA)Cl in CH₂Cl₂ extrahiert. Die mit H₂O gewaschene und mit Na₂SO₄ sorgfältig getrocknete organische Phase wird am Rotationsverdampfer im Vakuum eingedampft. Aus dem mit Aceton aufgenommenen Rückstand fällt nach Zugabe von Di-

ethylether beim Stehen im Gefrierschrank kristallines, rotbraunes (TBA)₂[PtCl₄] aus. Für die oxidative Addition löst man 82 mg (0,1 mmol) (TBA)₂[PtCl₄] in einigen ml wasserfreiem CH₂Cl₂ und fügt bei Raumtemperatur 24 mg (0,015 mmol) Br₂, gelöst in 5 ml CH₂Cl₂, hinzu. Die Lösung wird sofort mit Diethylether überschichtet, und beim Stehen im Gefrierschrank kristallisiert quantitativ *trans*-(TBA)₂[PtCl₄Br]²⁻ aus, das mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Beim Versetzen des in CH₂Cl₂ gelösten (TBA)-Komplexes mit einer Lösung von Kaliumtrichloracetat in Methanol fällt *trans*-K₂[PtCl₄Br]²⁻ aus.

Darstellung von K₂[PtCl₅Br]

Eine gesättigte Lösung von K₂[PtCl₄] in 6 N HCl wird bei Raumtemperatur mit bromgesättigter 6 N

HCl versetzt und sofort mit flüssigem Stickstoff abgeschreckt. Es fällt fast reines K₂[PtCl₅Br]²⁻ aus.

Spektren

Die Registrierung der FIR-Spektren erfolgt mit einem FT-IR-Spektrometer NIC 7002 der Fa. Nicolet, Offenbach/M., an Polyethylen-Preßlingen. Die Raman-Messungen werden an einem Cary 82 der Fa. Varian, Darmstadt, mit einem Argonlaser an rotierenden Proben bei etwa 80 K durchgeführt [24, 25]. Dazu preßt man mit 10 t/cm² etwa 20 mg Komplexsalz in die ringförmige Vertiefung (ø 8 mm, 2 mm breit) einer Messingscheibe.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

-
- [1] A. Miolati, Z. Anorg. Allg. Chem. **14**, 237 (1897).
 - [2] R. Klement, Z. Anorg. Allg. Chem. **164**, 195 (1927).
 - [3] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Platin Teil C, Verlag Chemie, Berlin 1939, Platin Teil D, Verlag Chemie, Weinheim 1957.
 - [4] A. Peloso, Coord. Chem. Rev. **10**, 123 (1973).
 - [5] W. Preetz und G. Rimkus, Z. Naturforsch. **37b**, 579 (1982).
 - [6] P. S. Pregosin, M. Kretschmer, W. Preetz und G. Rimkus, Z. Naturforsch. **37b**, 1422 (1982).
 - [7] D. M. Adams und D. M. Morris, J. Chem. Soc. A **1967**, 1666.
 - [8] J. A. Creighton u. K. J. Timmins, Proc. Int. Conf. Raman Spectrosc. 5th, 122 (1976).
 - [9] C. K. Jørgensen, Acta Chem. Scand. **17**, 1043 (1963).
 - [10] C. E. Skinner und M. M. Jones, J. Am. Chem. Soc. **91**, 4405 (1969).
 - [11] W. R. Mason, Inorg. Chem. **10**, 1914 (1971).
 - [12] K. A. Morgan und M. M. Jones, J. Inorg. Nucl. Chem. **34**, 275 (1972).
 - [13] L. I. Elding und L. Gustafson, Inorg. Chim. Acta **19**, 165 (1976).
 - [14] C. P. J. Vuk und A. Poë, Inorg. Chim. Acta **34**, 129 (1979).
 - [15] A. K. Shukla und W. Preetz, Angew. Chem. **91**, 160 (1979), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 151 (1979).
 - [16] G. Rimkus und W. Preetz, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
 - [17] V. I. Dubinskii und E. A. Ranneva, Russ. J. Inorg. Chem. **16**, 1451 (1971).
 - [18] I. V. Lipnitskii, N. M. Ksenofontova, A. B. Kovrikov, A. M. Prima und D. S. Umreiko, Koord. Khim. **1**, 220 (1975).
 - [19] L. I. Elding und L. Gustafson, Inorg. Chim. Acta **24**, 239 (1977).
 - [20] W. Preetz und H. Kühl, Z. Anorg. Allg. Chem. **425**, 97 (1976).
 - [21] N. K. Jha, R. S. Prasad und A. Kumari, J. Inorg. Nucl. Chem. **43**, 3095, 3404 (1981).
 - [22] N. K. Jha, R. S. Prasad und A. Kumari, Indian J. Chem. **20A**, 1122 (1981).
 - [23] N. K. Jha und R. S. Prasad, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. **12**, 173 (1982).
 - [24] H. Homborg und W. Preetz, Spectrochim. Acta **32A**, 709 (1976).
 - [25] H. Homborg, Z. Anorg. Allg. Chem. **460**, 17 (1980).