

Thiemo Marx: Zur Chemie eines Gruppe (IV)-Heteroborats. 2001

Im Zuge der Bemühungen, $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$ -substituierte Gruppe(VIII)-Übergangsmetallkomplexe aufzubauen, gelang in nucleophilen Substitutionsreaktionen die Darstellung von $[\text{L}_2\text{M}(\text{Y})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{L}_2 = 2 \text{PEt}_3, 2 \text{PPh}_3, \text{dppe}, \text{bipy}'$; $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{Y} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{H}$) aus den entsprechenden Chloridvorstufen. Für den Fall $\text{Y} = \text{Cl}$ wurde statt $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{L}_2 = \text{dppe}, 2 \text{PEt}_3, 2 \text{PPh}_3$) stets eine 1:1-Mischung aus L_2PtCl_2 und $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_2]^{2-}$ erhalten, wobei für letztere Verbindungsklasse die Reindarstellung durch gezielte 1:2-Umsetzung von L_2PtCl_2 und $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ gelang. Durch Reaktion von PtCl_2 mit vier Äquivalenten des Stannaborats war die Darstellung der hochgeladenen Verbindung $[\text{Pt}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]^{6-}$ möglich, die trotz der hohen Ladung und der sterischen Ansprüche der Liganden vollständig planar im Festkörper vorliegt. Durch Oxidation von $[(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{R})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ mit Alkylhalogeniden $\text{R}'\text{-X}$ konnten die anionischen Platin(IV)-Verbindungen $[(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{R})(\text{R}')(\text{X})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Bz}$; $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) synthetisiert werden. Durch Enthaloxygenierung von $[(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{Br})(\text{Bz})(\text{Ph})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ und Absättigung der freigewordenen Valenz mit $t\text{-Bu-NC}$, py' und PhPMe_2 konnte eine neue Verbindungsklasse organometallischer Zwitterionen erschlossen und ihr Kristallisationsverhalten wie auch ihre Eigenschaften erstmals studiert werden. Durch $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(t\text{-Bu-NC})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]$, dargestellt aus $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$, HBF_4 und $t\text{-Bu-NC}$, wurde der erste Pt(II)-Vertreter dieser inneren Salze zugänglich, der analog zum Pt(IV)-Ylid untersucht werden konnte. Eine einstufige Synthese derartiger Ylide konnte durch die Umsetzung der organometallischen Kationen $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(t\text{-Bu-NC})(\text{Cl})][\text{ClO}_4]$, $[(\text{triphos})\text{Pt}(\text{Cl})][\text{BF}_4]$ und $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{bipy}')(\text{Cl})][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) vorgestellt werden, die anschließend ebenfalls hinsichtlich ihrer Eigenschaften und ihres Kristallisationsverhaltens untersucht wurden. Zur näheren Beleuchtung der chemischen Eigenschaften Stannaborat-substituierter Platin-Komplexe wurde zunächst $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ mit 2e-Donoren wie Olefinen, CO , oder $t\text{-Bu-NC}$ umgesetzt, wobei für das Isonitril als Reagenz überraschenderweise die fünffachkoordinierte Pt(II)-Verbindung $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_2(t\text{-Bu-NC})]^{2-}$ isoliert werden konnte, während die anderen unter den gewählten Bedingungen keine Reaktivität zeigten. Da die weiteren Reaktionsprodukte nicht identifiziert werden konnten und Unklarheit über den Mechanismus dieser Bildung herrscht, wurden als Vergleich $[\text{trans}-(\text{PR}_3)_2\text{Pt}(\text{Ph})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) und $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{Ph})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ unter analogen Bedingungen mit $t\text{-Bu-NC}$ versetzt, wobei nach Aufarbeitung die Substanzen $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-t\text{-Bu})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$, $[\text{trans}-(\text{PPh}_3)(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})\text{Pt}(\text{C}(\text{Ph})=\text{NH}-t\text{-Bu})(t\text{-Bu-NC})]$ und $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{C}(\text{Ph})=\text{NH}-t\text{-Bu})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]$ resultierten, deren Bildung nach einem Substitutions-Insertions-Mechanismus erfolgt. Abschließend gelang über ^{31}P -NMR-, ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie wie auch durch Analyse von Bindungslängen aus Kristallstrukturuntersuchungen hinsichtlich der Ligandeigenschaften eine Klassifizierung von $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ im Vergleich zu bereits bekannten Liganden.

In the course to synthesize new organometallic group(VIII) transition metal compounds bearing $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ as a ligand it was possible to get $[\text{L}_2\text{M}(\text{Y})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{L}_2 = 2 \text{PEt}_3, 2 \text{PPh}_3, \text{dppe}, \text{bipy}'$; $\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}$; $\text{Y} = \text{Me}, \text{Ph}, \text{H}$) as products from a simple nucleophilic substitution reaction of the respective metal chlorides. In the case of $\text{Y} = \text{Cl}$ surprisingly instead of the desired $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{Cl})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{L}_2 = 2 \text{PEt}_3, 2 \text{PPh}_3, \text{dppe}$) a 1:1 mixture of L_2PtCl_2 and $[\text{L}_2\text{Pt}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_2]^{2-}$ was obtained; for a 1:2-ratio of the educts as expected only the disubstituted compounds were formed cleanly. In the reaction of PtCl_2 and the stannaborate in the ration 1:4 the

highly-charged square-planar $[\text{Pt}(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})_4]^{6-}$ resulted. By oxidizing $[(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{R})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$) with MeI or BzBr the anionic $[(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{R})(\text{R}')(\text{X})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{Bz}$; $\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) was formed and in the case of $[(\text{bipy}')\text{Pt}(\text{Br})(\text{Bz})(\text{Ph})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ it was possible to realize the first compound of a new class of organometallic zwitterions by dehalogenation of the complex and saturating the free position with *t*-Bu-NC, *py'* and PhPMe_2 . Concerning this type of molecules it was of interest to study the chemical and physical properties as well as the crystallization behavior. By reacting $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ with HBF_4 and *t*-Bu-NC the first Pt(II)-derivative of this new inner-salt compounds was synthesized and subsequently studied relating to its chemical and physical properties. A one step synthesis for such new ylides was shown by the reaction of the cationic organometallic compounds $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{t-Bu-NC})(\text{Cl})][\text{ClO}_4]$, $[(\text{triphos})\text{Pt}(\text{Cl})][\text{BF}_4]$ and $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{bipy}')(\text{Cl})][\text{BF}_4]$ ($\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$) with $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$. In order to learn more about the reactivity of stannaborate platinum(II) complexes relating to two electron donors the reaction of different olefines, CO and *t*-Bu-NC with $[\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{H})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ was performed. Only in the case of the isonitrile reactivity was observed under the selected conditions and a rare example of a five-coordinated Pt(II) species was isolated and characterized. The other products of this reaction are unknown. In order to clear up this unexpected result the same reaction was carried out with $[\text{trans}-(\text{PR}_3)_2\text{Pt}(\text{Ph})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$ ($\text{R} = \text{Et}, \text{Ph}$) and $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{Ph})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]^-$. In these cases resulted after recrystallisation the compounds $[(\text{trans}-(\text{PEt}_3)_2\text{Pt}(\text{C}(\text{Ph})=\text{N}-\text{t-Bu})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}))]^-$, $[\text{trans}-(\text{PPh}_3)(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})\text{Pt}(\text{C}(\text{Ph})=\text{NH}-\text{t-Bu})(\text{t-Bu-NC})]$ and $[(\text{dppe})\text{Pt}(\text{C}(\text{Ph})=\text{NH}-\text{t-Bu})(\text{SnB}_{11}\text{H}_{11})]$, which were formed by an substitution-insertion mechanism. Finally it was of interest to classify $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ concerning its ligand properties. This examination was performed by studying and comparing ^{31}P -NMR-, ^1H -NMR-, IR-data and bond length of suitable Pt- $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]$ complexes with data of published molecules.