

Fluorierung von Platin(IV)amminkomplexen in wäßriger Lösung

Fluorination of Ammine Complexes
of Platinum(IV) in Aqueous Solution

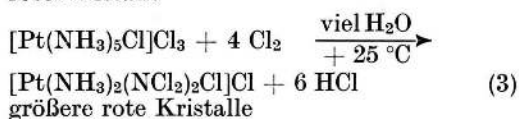
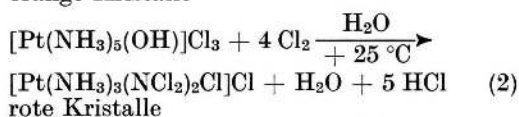
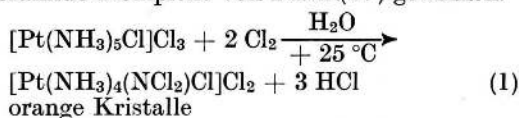
Jochen Jander und Hans Otto Mayer
Anorganisch-Chemisches Institut
der Universität Heidelberg

Z. Naturforsch. **33b**, 1561–1562 (1978);
eingegangen am 1. September 1978

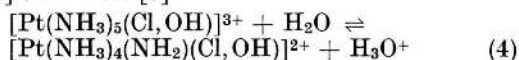
Fluorination, Ammine Complexes, Platin(IV)

Unlike chlorination fluorination of ammine complexes of platinum(IV) in aqueous solution does not lead to haloamido complexes. Instead, the triammine complexes $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ yield no definite main product, and the tetrammine and pentammine complexes *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NCl}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_3$ form the sparingly soluble complex *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ as the main product.

Kukushkin [1] konnte durch Einleiten von Chlor in wäßrige Lösungen von Platin(IV)ammin-Komplexen gemäß den Gln. (1) und (2) Mono- und Bis-dichloramido-Komplexe von Platin(IV) gewinnen.



Wir konnten durch Reaktion nach Gl. (3) die Darstellung der roten Kristalle vereinfachen und verbessern [2] und durch eine Röntgenstrukturanalyse [3] ihre Identität als Bis-dichloramido-platin(IV)-Komplex beweisen. Der elektrophile Angriff des Chlors am Ammoniak in der Kukushkin-Reaktion wird durch die Solvation des Chlors und die saure Reaktion der Ausgangskomplexe [4] nach Gl. (4) stark begünstigt, ein Zerfall des Chloramido-Komplexes unter Bildung von Chlorid durch die relativ große Elektronegativität des Platin(IV) von 2,7 [5] erschwert [6].



Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Jander, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg.

Wir hielten daher eine analoge Reaktion mit Fluor zu Fluoramido-Komplexen des Platins für möglich.

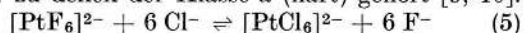
Die Reaktion tritt jedoch nicht ein. Leitet man in Lösungen von 1,5 g Komplex in 150 ml Wasser bei +1 bis +3 °C unter starkem Rühren (700 bis 900 U/min) ein Fluor-Stickstoff-Gemisch 1:5 so ein, daß stündlich ca. 2 l Fluor durch die Lösung strömen, so wird zunächst aus den Chloridionen der Komplexe Chlor freigesetzt, das Lösung und Gasraum leicht grün färbt und nach mehreren Minuten vom Gasstrom wieder ausgetrieben ist. Dann schlägt die Farbe der Lösungen in ein intensives Gelb um, das vermutlich von den als Nebenprodukte gebildeten Hydroxo-fluoro-platin-Komplexen herrührt, die gelbe bis braune Farbe aufweisen, wenn sie zu mehrkernigen Komplexen oligomerisieren. Bei Reaktionsende nach 6 h zeigt sich im Falle des Einsatzes der Komplexe.

1. $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$ oder $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3(\text{NCl}_2)_2\text{Cl}]\text{Cl}$ keine weitere Veränderung. Die Lösungen erstarren beim Einengen zu einer öligen, dunkelroten Paste, die weder mittels KBr- noch mit Nujol-Technik IR-spektroskopisch untersucht werden kann und wahrscheinlich eine Mischung der schon erwähnten Hydroxo-fluoro-platin-Komplexe darstellt.

2. *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ (Einsatz wegen geringer Löslichkeit nur 0,15 g in 200 ml Wasser), $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NCl}_2)\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$ oder $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})]\text{Cl}_3$ ein feinkristalliner, hellgelber Niederschlag, der in der 4. und 5. Fluorierungsstunde mit 60–70% Ausbeute ausfällt. Nach dem Umkristallisieren aus heißem Wasser (Löslichkeit ca. 0,15 g/l bei 25 °C) und Trocknen bei 75 °C zeigen die Kristalle plättchen- oder würfelförmige Gestalt mit Kantenlängen von einigen Zehntel mm. Sie lassen sich als die bisher nicht bekannte Verbindung *trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2](\text{H}_2\text{F}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ identifizieren.

Ein Fluoramidokomplex des Platins in Analogie zum Chloramidokomplex entsteht in der wäßrigen Lösung offenbar deshalb nicht, weil die Elektrophilie des Fluors durch Solvation und die Stabilität des Fluoramido-Komplexes gegenüber Fluorid- bzw. Fluoramidoanion-Abspaltung durch das relativ elektronegative Platin wegen der größeren Elektronegativität des Fluors nicht so groß sind wie bei den entsprechenden Chlor-Species bei der Kukushkin-Reaktion.

Gegen die hauptsächliche Bildung von Fluoro-Komplexen des Platins in wäßriger Lösung sprechen die Gleichgewichtslage der Gl. (5) [7, 8] und die große Hydratationsenthalpie des Fluoridions, die um 138 kJ mol⁻¹ größer ist als die des Chloridions und damit die um 63 kJ mol⁻¹ größere Bindungsenthalpie der PtF-Bindung weit überkompensiert. In wäßriger Lösung wird also leichter Fluorid gegen Chlorid ausgetauscht als umgekehrt. Es sei in diesem Zusammenhang daran erinnert, daß Platin zu den Reaktionspartnern der Klasse b (weich), Fluor zu denen der Klasse a (hart) gehört [9, 10].



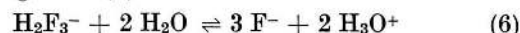
Man muß davon ausgehen, daß das *trans*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺-Kation in wäßriger Lösung im Gleichgewicht sowohl mit den [Pt(NH₃)₄(NCl₂)Cl]²⁺- als auch mit den Pentammin-platin(IV)-Kationen steht [2, 11, 12]. Durch die Fluoridierung der wäßrigen Lösung wird eine so große Fluoridkonzentration erzeugt, daß sich das (H₂F₃)⁻-Anion bildet, das mit dem *trans*-[Pt(NH₃)₄Cl₂]²⁺-Kation eine schwerlösliche Verbindung eingeht. Dem starken Bestreben des zentralen Fluoridions im [F(HF)₂]⁻-Anion, sich vierfach mit Wasserstoff zu koordinieren [13], kann das Anion in der vorliegenden Verbindung *trans*-[Pt(NH₃)₄Cl₂](H₂F₃)₂ · 2 H₂O durch Koordination mit den zwei Kristallwassermolekülen nachkommen. Eine Röntgenstrukturanalyse zur Bestätigung scheiterte bis jetzt an den bei Intensitätsmessungen auftretenden Doppelreflexen.

Experimentelles

Elementaranalyse (Mittelwert aus 7 Bestimmungen): Pt 40,04% (ber. 40,01%), N 11,52 (ber. 11,48), H 2,98 (durch H₂O-Absorption an MgClO₄, wird in Gegenwart von F⁻ gestört) (ber. 4,14), F 23,31 (durch Schöniger-Verbrennung [14] und anschließende Fluoridtitration gegen eine ionenselektive Elektrode [15]) (ber. 23,36), Cl 14,43 (ber. 14,53), O nicht bestimmt (ber. 6,56).

HF-Bestimmung (Mittelwert aus 4 Bestimmungen): 4,08 mol Säure/mol Komplex (ber. 4 mol/mol Komplex).

¹⁹F-NMR (CFCl₃ ext. Stand., H₂O, 25 °C, Gerät JEOL-6-OHL): 126,7 ppm, charakteristisch für einfache F⁻-Ionen [16], in wäßriger Lösung plausibel wegen Gl. (6).



IR-Spektrum (KBr-Preßling, 25 °C, Gerät Beckman IR 20 A): 3600 w, 3200 breit s, 2800 w, 2740 m, 2540 w, 2460 w, 2310 w, 2240 m, 1780 breit m, 1575 s, 1375 s, 1170 breit m, 955 sh, 940 s, 730 breit s, 555 w, 525 w, 480 s, 355 w, 290 cm⁻¹ w. Das Spektrum zeigt mit den dafür typischen Banden bei 3200 (νNH₃), 1575 (δ_{as} NH₃), 1375 (δ_s NH₃), 955, 940 (ρNH₃), 555, 525 (νPtN) und 290 cm⁻¹ (δNPtN) das Vorhandensein des [Pt(NH₃)₄]-Gerüsts. Ebenso einwandfrei läßt sich mit der Bande bei 355 cm⁻¹ νPtCl identifizieren [17]. Die Banden bei 1780 (ν_s FHF), 1770 (δFHF) und 480 cm⁻¹ (ν_s FF) entsprechen den Schwingungen des [F(HF)₂]⁻-Ions [18–20]; die zusätzlichen, relativ unbedeutenden Absorptionen im Gebiet 2800 bis 2240 cm⁻¹ sind Obertönen aus νHF und νFF zuzuordnen [13]. Die Banden bei 3600 und 730 cm⁻¹ schließlich könnten auf νH₂O und δFO einer [F(H₂O)₂]-Baugruppe zurückzuführen sein [21].

Wir danken Herrn Dr. V. Münch, Universität Heidelberg, für präparative Hilfe bei den Fluorierungen; der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie gebührt unser Dank für finanzielle Unterstützung.

- [1] Y. N. Kukushkin, *J. Inorg. Chem. (USSR)* **5**, 1943 (1960).
 [2] J. Jander u. G. Ohler, unveröffentlicht.
 [3] M. Zipprich, H. Pritzkow u. J. Jander, *Angew. Chem.* **88**, 225 (1976).
 [4] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Aufl., Band Platin D, Verlag Chemie, Weinheim 1957.
 [5] C. K. Jørgensen, *Orbitals in Atoms and Molecules*, Academic Press, London 1962.
 [6] J. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **280**, 276 (1955).
 [7] A. J. Poe u. M. S. Vaidya, *J. Chem. Soc.* **1960**, 3431.
 [8] A. J. Poe u. M. S. Vaidya, *J. Chem. Soc.* **1961**, 1023.
 [9] I. Chatt, N. R. Davies u. S. Ahrlund, *Quart. Rev.* **12**, 265 (1958).
 [10] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3533 (1963).
 [11] M. Zipprich, Dissertation, Universität Heidelberg 1975.
 [12] I. I. Cernajaev, *Izv. Plat.* **11**, 55 (1933).
 [13] I. Gennick, K. M. Harmon u. M. M. Potoin, *Inorg. Chem.* **16**, 2033 (1977).
 [14] W. Schöniger, *Mikrochem. Acta [Wien]* **1956**, 869.
 [15] Orion Research, *Analytical Methods Guide*, 7. Aufl., Mai 1975, durch: Colora Meßtechnik, Postfach 1240, D-7073 Lorch/Württ.
 [16] C. H. Dungan u. J. R. van Wazer, *Compilation of Reported ¹⁹F NMR Chemical Shifts*, Wiley Interscience, New York 1970.
 [17] H. Poulet, P. Delormé u. J. P. Mathieu, *Spectrochim. Acta* **20**, 305 (1964).
 [18] A. Azuman, A. Ozoirk, D. Hadzi, P. A. Giguère u. M. Schneider, *Can. J. Chem.* **45**, 1347 (1967).
 [19] J. D. Domijan, *Inorg. Chem.* **8**, 1534 (1969).
 [20] I. Gennick u. K. M. Harmon, *J. Mol. Structure* **38**, 97 (1977).
 [21] I. Gennick u. K. M. Harmon, *Inorg. Chem.* **16**, 2241 (1977).