

Synthese und Charakterisierung neuer Trifluormethyl-Platinate und -Iridate

Dissertation

Zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich
Mathematik und Naturwissenschaften
der Bergischen Universität
in Wuppertal

Genehmigte Dissertation

von

Stefan Balters

aus Krefeld

Wuppertal 2005

Die Dissertation kann wie folgt zitiert werden:

urn:nbn:de:hbz:468-20050702

[<http://nbn-resolving.de/urn/resolver.pl?urn=urn%3Anbn%3Ade%3A468-20050702>]

Referent: Prof. Dr. Helge Willner

Korreferent: Prof. Dr. Reint Eujen

Tag der mündlichen Prüfung: 29. September 2005

Die vorliegende Arbeit wurde vom April 2000 bis September 2003 im Fach Anorganische Chemie der Universität Duisburg und vom Oktober 2003 bis Juli 2004 im Fachbereich C, Anorganische Chemie der Bergischen Universität Wuppertal angefertigt.

Bei Herrn Prof. Dr. Helge Willner möchte ich mich an dieser Stelle für die Themenstellung und die freundliche und tatkräftige Unterstützung bedanken.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Dr. Eduard Bernhardt für die zahlreichen Anregungen und Ideen und für seine tatkräftige Unterstützung bedanken.

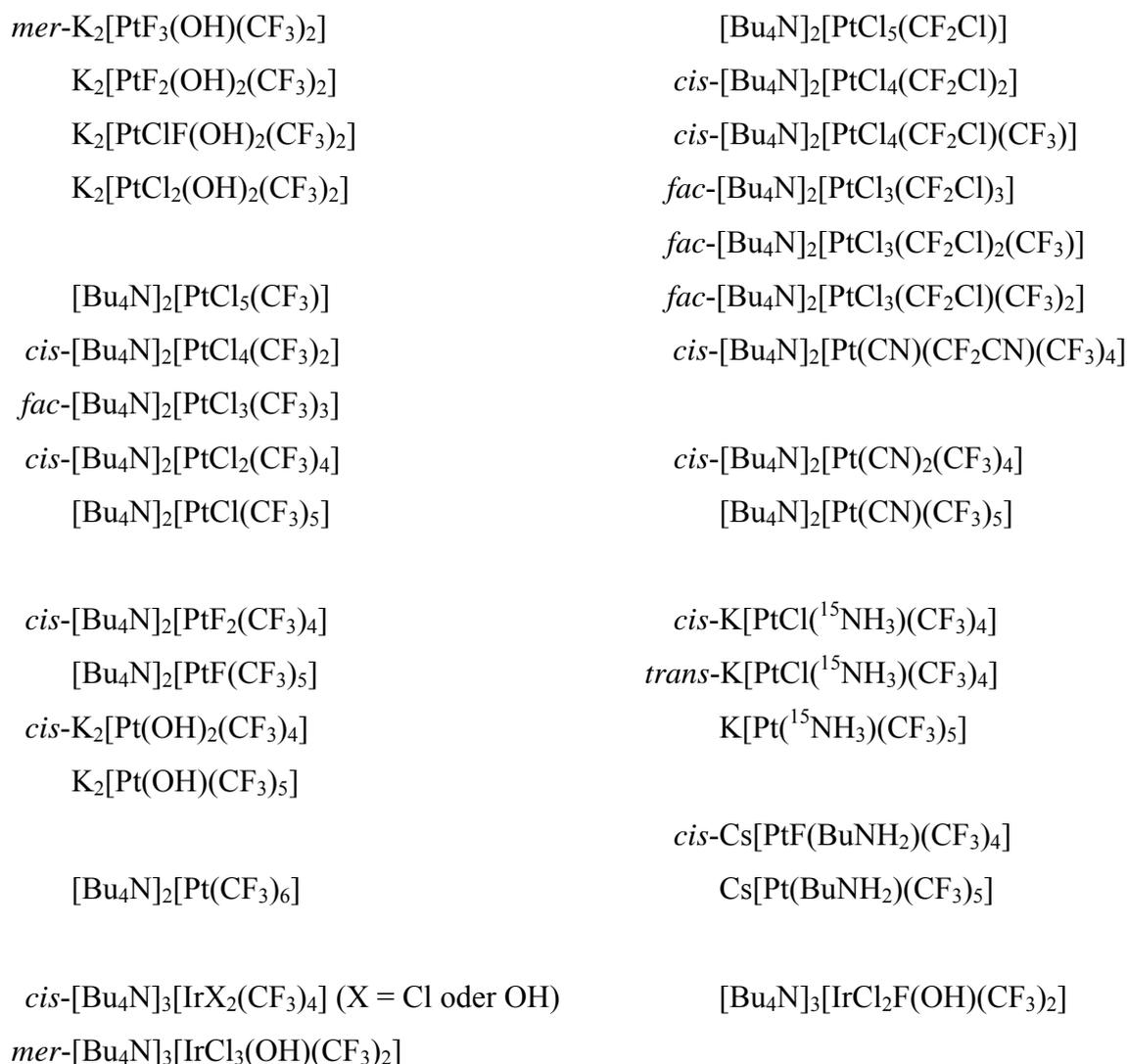
Allen Mitarbeitern des Faches Anorganische Chemie im Arbeitskreis möchte ich für ihre freundliche Hilfestellung und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken: Prof. Dr. Reint Eujen, Prof. Dr. David Brauer, Prof. Dr. Klaus Burczyk, Prof. Dr. Hans Bürger, Dr. Gottfried Pawelke, Dr. Maik Finze, Placido Garcia, Dr. Stephan von Ahsen, Britta von Ahsen, Holger Pernice, Dr. Michael Berkei, Dr. Rodion Kopitzky, Torsten Küppers, Andreas Hufschmidt, Beate Römer, Dr. German Bissky, Andriy Kucheryna, Dr. Helmut Beckers, Friedbert Lücker, Erwin Petrauskas, Marion Litz, Dr. Simone Hoppmann, Anton Myalitsin, Dhana Barabula.

Weiteren Dank gilt Thorsten Berends (Universität Dortmund) für die Messung der Röntgenstrukturen, Dr. Michael Mehring (Universität Dortmund) und Marc Schellenträger für die Messung der Massenspektren und Manfred Zähres (Universität Duisburg) und Ilka Polanz für die Messung von NMR-Spektren.

Bei meinen Eltern und meiner Schwester bedanke ich mich für ihre Hilfe und Unterstützung während meiner Promotion.

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden durch Fluorierung der Cyanoplatinate $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ mit ClF in wasserfreiem HF Platinate mit zwei CF_3 -Gruppen erhalten, während in Dichlormethan Platinate mit bis zu sechs CF_3 -Gruppen entstanden. Aus dem Cyanoiridat $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ bildeten sich in Dichlormethan Iridate mit bis zu vier CF_3 -Gruppen. Erstmals wurden folgende Verbindungen synthetisiert und hauptsächlich ^{195}Pt -, ^{19}F -, ^1H - und ^{15}N -NMR-spektroskopisch untersucht:



Die Trifluormethylplatinate in der Oxidationsstufe +IV mit mehr als drei CF_3 -Gruppen und die Trifluormethyliridate in der Oxidationsstufe +III mit mehr als einer CF_3 -Gruppe sind die ersten ihrer Art. In den NMR-Spektren stehen die zunehmenden $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten der CF_3 -Gruppen *trans* zu den Liganden X im Einklang, mit dem erwarteten Verlauf durch den abnehmenden Transeinfluß der Liganden X in der Reihenfolge: $\text{CF}_3^- > \text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$. Von den reinen Feststoffen $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ konnten auch Schwingungs- (Raman, IR) und Massen- (ESI) Spektren erhalten werden. Die Zersetzungspunkte ließen sich für $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ durch DSC-Analysen bestimmen.

Die Kristallstruktur des $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OD})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2] \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ wurde durch Röntgenstrahlbeugung an einem Einkristall aufgeklärt.

Summary

Fluorination of the cyanoplatinates $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ and $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ with ClF in anhydrous HF has yielded platinates with two CF_3 groups, while in dichloromethane platinates containing up to six CF_3 groups have been obtained. In dichloromethane fluorination of the cyanoiridate $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ has formed iridates with up to four CF_3 groups. Thus the following new compounds were synthesized and they were characterized mainly by ^{195}Pt -, ^{19}F -, ^1H - und ^{15}N -NMR-spectroscopy:

<i>mer</i> - $\text{K}_2[\text{PtF}_3(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]$	$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]$
$\text{K}_2[\text{PtF}_2(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_2]$	<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})_2]$
$\text{K}_2[\text{PtClF}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_2]$	<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]$
$\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_2]$	<i>fac</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]$
	<i>fac</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]$
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]$	<i>fac</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]$
<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4(\text{CF}_3)_2]$	<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]$
<i>fac</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]$	
<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]$	<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]$
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]$	$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$
<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]$	<i>cis</i> - $\text{K}[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]$	<i>trans</i> - $\text{K}[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$
<i>cis</i> - $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]$	$\text{K}[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$
$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]$	
	<i>cis</i> - $\text{Cs}[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]$
$[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$	$\text{Cs}[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]$
<i>cis</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{IrX}_2(\text{CF}_3)_4]$ (X = Cl oder OH)	$[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]$
<i>mer</i> - $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{IrCl}_3(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]$	

The trifluoromethylplatinates in the oxidation state +IV with more than three CF_3 groups and the trifluoromethyliridates in the oxidation state +III with more than one CF_3 group are the first of their kind. In the NMR spectra the increasing $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ coupling constants of the CF_3 groups *trans* to the ligands X are consistent with the expected trend through the decreasing *trans*-influences of the ligands X in the order: $\text{CF}_3^- > \text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^- > \text{OH}^-$. Pure samples of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ and $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ also allowed recording of vibrational (Raman, IR) and mass (ESI) spectra. The decomposition points of $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ and $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ were obtained by DSC analysis.

The crystal structure of $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OD})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2] \cdot 2\text{D}_2\text{O}$ was determined by single crystal X-ray diffraction.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Summary

Inhaltsverzeichnis **I**

Abkürzungsverzeichnis **VII**

1	Einleitung und Problemstellung	1
1.1	Trifluormethyl-Komplexe der d-Block Metalle	1
1.2	Methoden zur Einführung von CF ₃ -Gruppen	9
1.3	Aufgabenstellung	12
2	Experimentelles	13
2.1	Instrumentelles	13
2.2	Chemikalien	15
2.3	Röntgenstrukturanalyse	17
2.4	Synthesen	17
2.4.1	Reinigung von Dichlormethan	17
2.4.2	Darstellung von [Bu ₄ N] ₂ [Pt(CN) ₄] und [Bu ₄ N] ₂ [Pt(CN) ₆]	18
2.4.3	Reaktion von K ₂ [Pt(CN) ₄] und K ₂ [Pt(CN) ₆] mit ClF in aHF: Bildung von Fluorhydroxo(trifluormethyl)platinaten	18
2.4.4	Reaktion von [Bu ₄ N] ₂ [Pt(CN) ₄] und [Bu ₄ N] ₂ [Pt(CN) ₆] mit ClF in CH ₂ Cl ₂ /KF: Bildung von Fluoro- und Hydroxo- (trifluormethyl)platinaten	19
2.4.5	Reaktion der Trifluormethylkomplexe [Bu ₄ N] ₂ [PtX _n (CF ₃) _{6-n}] (X = F, OH; n = 0-2) mit (CH ₃) ₃ SiCl: Darstellung der Chloro- (trifluormethyl)platinate, Chloro(difluorchlormethyl)platinate und Chloro(difluorchlormethyl)(trifluormethyl)platinate	20

2.4.6	Reaktion der Trifluormethylkomplexe $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}; n = 0-2$) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$: Darstellung der Cyano(trifluormethyl)platinate und eines Cyano(difluorcyanomethyl)-(trifluormethyl)platinales	21
2.4.7	Darstellung von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und Umsalzung zum Cs-Salz	21
2.4.8	Reaktion der Fluorotrifluormethylplatinate mit $^{15}\text{NH}_3$ in THF	24
2.4.9	Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$	26
2.4.10	Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$	27
2.4.11	Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$	28
2.4.12	Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	28
2.4.13	Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$	29
2.4.14	Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$	29
2.4.15	Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$	31
2.4.16	Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$	32
2.4.17	Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$	33
2.4.18	Darstellung der $\text{DSO}_3\text{F}/\text{HSO}_3\text{F}$ -Lösung (2:1)	34
2.4.19	Darstellung der $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]$ -Lösung	34
3	Diskussion der Synthesen	35
3.1	Überblick über die durchgeführten Synthesen und die dabei erhaltenen Produkte	35
3.2	Synthesen der Trifluormethylplatinate in wasserfreiem HF	37
3.3	Synthesen der Trifluormethylplatinate in Dichlormethan	39
3.4	Reaktion der Trifluormethylplatinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	40
3.5	Reaktion der Trifluormethylplatinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$	41
3.6	Reaktion der Trifluormethylplatinate mit $^{15}\text{NH}_3$	43
3.7	Reaktion der Trifluormethylplatinate mit Butylamin	43
3.8	Synthese der Trifluormethyliridate in Dichlormethan	44
3.9	Versuchte Synthesen der Trifluormethyl-Ferrate, -Nickelate und -Palladate in Dichlormethan	44
3.10	Zusammenfassende Diskussion der Synthesen und Bindungsverhältnisse in Trifluormethylplatinaten	44

4	NMR-Spektren	49
4.1	NMR-Spektren der in wasserfreiem Fluorwasserstoff dargestellten Bis(trifluormethyl)platinate	49
4.1.1	NMR-Spektren von $K_2[PtCl_2(OD)_2(CF_3)_2]$	51
4.1.2	NMR-Spektren von $K_2[PtClF(OD)_2(CF_3)_2]$	53
4.1.3	NMR-Spektren von $K_2[PtF_2(OD)_2(CF_3)_2]$	55
4.1.4	NMR-Spektren von <i>mer</i> - $K_2[PtF_3(OD)(CF_3)_2]$	57
4.2	NMR-Übersichtsspektren der in Dichlormethan dargestellten Trifluormethylplatinate	63
4.2.1	Fluoro(trifluormethyl)platinate	63
4.2.2	Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $(CH_3)_3SiCl$	65
4.2.3	Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $(CH_3)_3SiCN$	67
4.2.4	Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $^{15}NH_3$	69
4.2.5	Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit <i>n</i> -Bu-NH ₂	78
4.3	NMR-Spektren von $[Bu_4N]_2[Pt(CF_3)_6]$	80
4.4	NMR-Spektren von $[PtX(CF_3)_5]^{n-}$ (X = F, OH, Cl, CN, $^{15}NH_3$, BuNH ₂ , n = 1,2)	81
4.4.1	NMR-Spektren von $K_2[PtF(CF_3)_5]$	81
4.4.2	NMR-Spektren von $K_2[Pt(OH)(CF_3)_5]$	84
4.4.3	NMR-Spektren von $[Bu_4N]_2[PtCl(CF_3)_5]$	87
4.4.4	NMR-Spektren von $[Bu_4N]_2[Pt(CN)(CF_3)_5]$	89
4.4.5	NMR-Spektren von $K[Pt(^{15}NH_3)(CF_3)_5]$	92
4.4.6	NMR-Spektren von $Cs[Pt(BuNH_2)(CF_3)_5]$	96
4.5	NMR-Spektren von <i>cis</i> - $[PtX_2(CF_3)_4]^{2-}$ (X = F, OH, Cl, CN)	98
4.5.1	NMR-Spektren von <i>cis</i> - $[Bu_4N]_2[PtF_2(CF_3)_4]$	98
4.5.2	NMR-Spektren von <i>cis</i> - $K_2[Pt(OH)_2(CF_3)_4]$	100
4.5.3	NMR-Spektren von <i>cis</i> - $[Bu_4N]_2[PtCl_2(CF_3)_4]$	103
4.5.4	NMR-Spektren von <i>cis</i> - $[Bu_4N]_2[Pt(CN)_2(CF_3)_4]$	105
4.6	NMR-Spektren von <i>cis</i> - und <i>trans</i> - $[PtXY(CF_3)_4]^{n-}$ (X = F, Cl, CN; Y = CF ₂ CN, $^{15}NH_3$, BuNH ₂ ; n = 1, 2)	108
4.6.1	NMR-Spektren von <i>cis</i> - $[Bu_4N]_2[Pt(CN)(CF_2CN)(CF_3)_4]$	108
4.6.2	NMR-Spektren von <i>cis</i> - $K[PtCl(^{15}NH_3)(CF_3)_4]$	112

4.6.3	NMR-Spektren von <i>trans</i> -K[PtCl(¹⁵ NH ₃)(CF ₃) ₄]	116
4.6.4	NMR-Spektren von <i>cis</i> -Cs[PtF(BuNH ₂)(CF ₃) ₄]	118
4.7	NMR-Spektren von [PtCl _n (CF ₃) _{6-n}] ²⁻ (n = 3-5)	122
4.7.1	NMR-Spektrum von <i>fac</i> -[Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₃ (CF ₃) ₃]	122
4.7.2	NMR-Spektren von <i>cis</i> -[Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₄ (CF ₃) ₂]	123
4.7.3	NMR-Spektren von [Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₅ (CF ₃)]	124
4.8	NMR-Spektren von [PtCl _n (CF ₂ Cl) _{6-n}] ²⁻ (n = 3-5)	125
4.8.1	NMR-Spektren von <i>fac</i> -[Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₃ (CF ₂ Cl) ₃]	125
4.8.2	NMR-Spektren von <i>cis</i> -[Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₄ (CF ₂ Cl) ₂]	126
4.8.3	NMR-Spektren von [Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₅ (CF ₂ Cl)]	127
4.9	NMR-Spektren von [PtCl _x (CF ₂ Cl) _y (CF ₃) _z] ²⁻ (x = 3-4; y = 1, 2; z = 1, 2)	129
4.9.1	NMR-Spektren von <i>fac</i> -[Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₃ (CF ₂ Cl) ₂ (CF ₃)]	129
4.9.2	NMR-Spektren von <i>fac</i> -[Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₃ (CF ₂ Cl)(CF ₃) ₂]	130
4.9.3	NMR-Spektren von <i>cis</i> -[Bu ₄ N] ₂ [PtCl ₄ (CF ₂ Cl)(CF ₃)]	133
4.10	NMR-Spektren der in Dichlormethan dargestellten Trifluormethyliridate	135
4.10.1	¹⁹ F-NMR-Übersichtsspektrum der in Dichlormethan dargestellten Trifluormethyliridate	135
4.10.2	NMR-Spektren von <i>cis</i> -[Bu ₄ N] ₃ [IrX ₂ (CF ₃) ₄] (X = Cl oder OH)	137
4.10.3	NMR-Spektren von <i>mer</i> -[Bu ₄ N] ₃ [IrCl ₃ (OH)(CF ₃) ₂]	138
4.10.4	NMR-Spektren von [Bu ₄ N] ₃ [IrCl ₂ F(OH)(CF ₃) ₂]	139
4.11	Zusammenfassende Diskussion der NMR-Daten	141
5	Schwingungsspektren	149
5.1	Schwingungsspektren von Cs ₂ [Pt(CF ₃) ₆] und M ₂ [Pt(CN)(CF ₃) ₅] (M = K, Cs)	149
6	DSC-Analysen	153
6.1	DSC-Analysen von K ₂ [Pt(CN)(CF ₃) ₅] und Cs ₂ [Pt(CN)(CF ₃) ₅]	153

7	Massenspektren	155
7.1	Massenspektrum von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$	155
7.2	Massenspektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$	158
7.3	Massenspektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$	160
7.4	Diskussion der Massenspektren	162
8	Röntgenstrukturanalysen	163
8.1	Röntgenstruktur von $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	163
8.2	Röntgenstrukturen von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$	167
9	Ausblick	169
10	Literaturverzeichnis	171
	Lebenslauf	177
	Publikationen	179

Abkürzungsverzeichnis

acac	Acetylaceton, 2,4-Pentandion, $\text{H}_3\text{CC}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$
AcO	Acetat, CH_3COO^-
äq	äquatorial
ax	axial
aHF	anhydrous hydrogenfluoride, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl-, $\text{H}_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
COD	Cyclooctadien
Cp	Cyclopentadienyl-
d	Tag oder Tage
Diglyme	Dimethyl-diglycol, Diethylenglycoldimethylether, $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
DME	Dimethoxyethan (Glyme), $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
DMF	Dimethylformamid, $\text{HC}(\text{O})\text{N}(\text{CH}_3)_2$
DMSO	Dimethylsulfoxid, $\text{H}_3\text{CS}(\text{O})\text{CH}_3$
en	Ethylendiamin, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
Et	Ethyl-, H_3CCH_2-
FID	free induction decay, freier Induktionsabfall
Glyme	Dimethoxyethan (DME), Ethylenglycoldimethylether, $\text{H}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$
HMPA	Hexamethylphosphortriamid, HMPT, HPT
IR	Infrarot
L	Liter
NBD	Norbornadien
NCR	Acetonitril NCMe oder Benzonitril NCPH
NMR	nuclear magnetic resonance (KMR: kernmagnetische Resonanz)
PE	Polyethylen
PFA	Perfluoralkoxy-Polymer
PPh ₃	Triphenylphosphan
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon)
Py	Pyridin
RF	Radiofrequenz
RT	Raumtemperatur

TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin, $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
THF	Tetrahydrofuran
Triglyme	Triethylenglycoldimethylether
Me	Methyl-, CH_3 -
tmen	1,2-Bis(dimethylamino)ethan (TMEDA, TEMED), $(\text{H}_3\text{C})_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$
UV	ultraviolett
δ	chemische Verschiebung in ppm
$\nu_{1/2}$	Linienbreite auf halber Signalhöhe

1 Einleitung und Problemstellung

Verbindungen mit CF₃-Gruppen finden zahlreiche Anwendungen unter anderem in Farbstoffen, Pharmazeutika, Anästhetika, Agrochemikalien, Polymeren, Beschichtungen, Flüssigkristallen und Membranen [1]. CF₃-Gruppen verleihen vielen Molekülen eine erhöhte chemische und thermische Stabilität und Polymeren besondere Eigenschaften [2].

Übergangsmetallkomplexe mit CF₃-Liganden sind seit etwa 40 Jahren bekannt und werden intensiv untersucht [3, 4]. An ihnen besteht großes wissenschaftliches Interesse. Sie können auch als CF₃-Überträger für die anorganische und organische Synthese und somit zur Herstellung zahlreicher industrieller Produkte dienen [5].

1.1 Trifluormethyl-Komplexe der d-Block Metalle

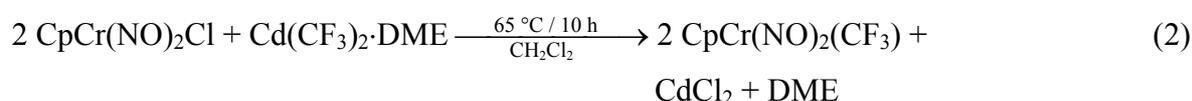
Im Folgenden soll ein kurzer Überblick über Trifluormethyl-Komplexe der d-Block Metalle gegeben werden:

Während in der Scandiumgruppe (Gruppe 3) und Vanadiumgruppe (Gruppe 5) keine Trifluormethyl-Komplexe bekannt sind, wird in der Titangruppe (Gruppe 4) ein hellgelber Feststoff aus Cp₂Ti(CF₃)F durch Umsetzung von Cp₂TiF₂ mit Me₃SiCF₃ in Gegenwart von CsF in THF erhalten [6]:



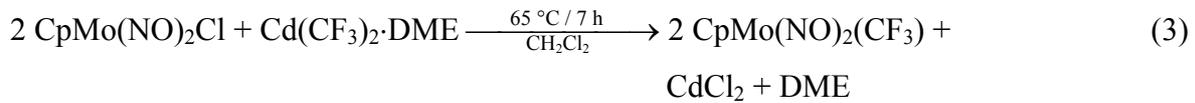
Eine erste kurzlebige Hf-CF₃-Verbindung ließ sich ¹⁹F-NMR-spektroskopisch nachweisen [7].

In der Chromgruppe (Gruppe 6) wird CpCr(NO)₂(CF₃) durch Umsetzung von CpCr(NO)₂Cl mit Cd(CF₃)₂·DME in CH₂Cl₂ hergestellt. Das erhaltene Produkt ist ein thermisch stabiler, oxidationsbeständiger, grüner Feststoff [8]:

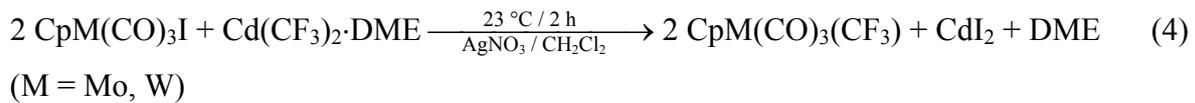


Seine Ausbeute kann durch Zugabe von AgNO₃ auf 94 % gesteigert werden [9].

Grünes $\text{CpMo}(\text{NO})_2(\text{CF}_3)$ wird aus $\text{CpMo}(\text{NO})_2\text{Cl}$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2\cdot\text{DME}$ in CH_2Cl_2 in 44 %-iger Ausbeute erhalten [8]:

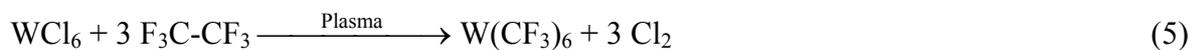


$\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{CF}_3)$ und $\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{CF}_3)$ lassen sich durch Reaktion von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{I}$ bzw. $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{I}$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2\cdot\text{DME}$ in Gegenwart von AgNO_3 in CH_2Cl_2 herstellen [9]:



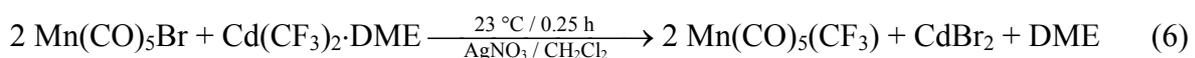
Höhere Ausbeuten an den leuchtend gelben Komplexen entstehen durch thermische Decarbonylierung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{COCF}_3)$ und $\text{CpW}(\text{CO})_3(\text{COCF}_3)$ in geschlossenen Gefäßen und aprotischen Lösemitteln [10].

Das homoleptische $\text{W}(\text{CF}_3)_6$ soll durch Umsetzung von WX_6 (X = Cl, Br, CO) mit CF_3 -Radikalen aus einer RF-Glimmentladung entstehen [11, 12]:



Eine unabhängige Bestätigung und eindeutige Charakterisierung dieser interessanten Verbindung ist nicht bekannt.

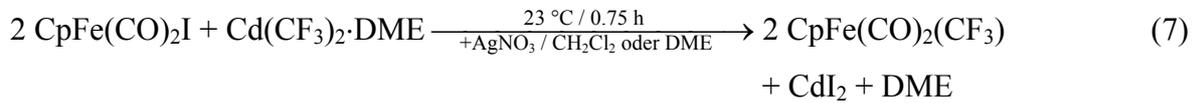
In der Mangangruppe (Gruppe 7) wird $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{CF}_3)$ durch Umsetzung von $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2\cdot\text{DME}$ und AgNO_3 mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Br}$ in CH_2Cl_2 synthetisiert. AgNO_3 bildet möglicherweise AgCF_3 als Trifluormethylierungs-Reagenz oder es spaltet Bromid als AgBr ab und ermöglicht dem $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2\cdot\text{DME}$ eine leichtere Reaktion, mit dem verbliebenen reaktiven und koordinativ ungesättigten Metall-Zentralatom [9]:



Das gleiche Produkt wird auch durch Decarbonylierung von $\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{COCF}_3)$ erhalten [13].

Die bisher synthetisierten Trifluormethylverbindungen der Metalle der Gruppen 8-10 können wie folgt zusammengefasst werden:

In der Eisengruppe (Gruppe 8) entsteht $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CF}_3)$ durch Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ und äquimolarer Menge AgNO_3 [9]:

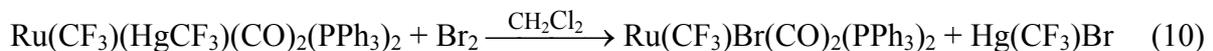
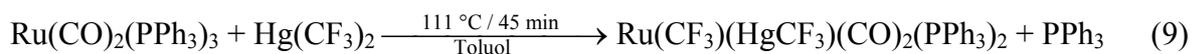


$\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{CF}_3)$ läßt sich ebenfalls durch Photolyse von $\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{COCF}_3)$ darstellen [14]. $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4(\text{CF}_3)_2$ entsteht in einem geschlossenen Reaktor durch Erhitzen von $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4(\text{COCF}_3)_2$ in CH_2Cl_2 [9, 15]:

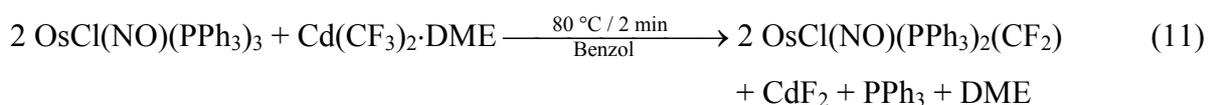


Durch Umsetzung von $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Br}_2$ oder $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{I}_2$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in CH_2Cl_2 kann ebenfalls $\text{cis-Fe}(\text{CO})_4(\text{CF}_3)_2$ dargestellt werden [9]. Einen Hinweis auf das *trans*-Isomer gibt es nicht.

Mit $\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3$ als Ausgangsstoff kann durch Reaktion mit $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ $\text{Ru}(\text{CF}_3)(\text{HgCF}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ als weißer kristalliner Feststoff erhalten werden, der mit Br_2 in Dichlormethan $\text{Ru}(\text{CF}_3)\text{Br}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ bildet [16, 17]:



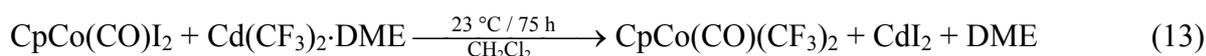
Der Osmium(0)-Komplex $\text{OsCl}(\text{NO})(\text{PPh}_3)_3$ reagiert in einer Stickstoffatmosphäre, mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in Benzol zu einem Difluorcarbenkomplex [18, 19]:



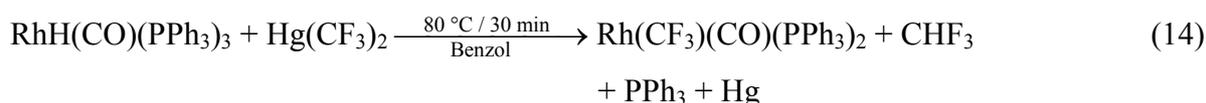
der mit Cl_2 oder I_2 gelöst in CCl_4 und in Gegenwart von LiF zum blassgelben $\text{OsCl}_2(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2(\text{CF}_3)$ oxidiert wird [18]:



In der Cobaltgruppe (Gruppe 9) bildet sich unter Stickstoffatmosphäre aus $\text{CpCo}(\text{CO})\text{I}_2$ durch Reaktion mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in CH_2Cl_2 $\text{CpCo}(\text{CO})(\text{CF}_3)_2$ [20]:



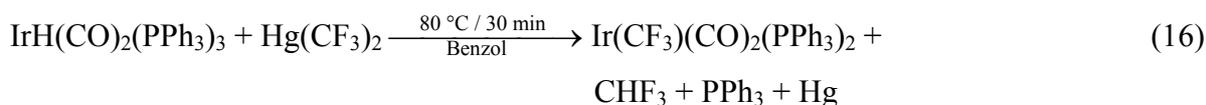
Der Rh(I)-Komplex $\text{Rh}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ wird aus einer Suspension von $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ und $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ in Benzol als gelber kristalliner Feststoff erhalten [21]:



Der Vaska-Komplex, $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, addiert leicht CF_3I [22]:



Zur Synthese des Ir(I)-Komplexes $\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ gibt es mehrere Möglichkeiten [23]:

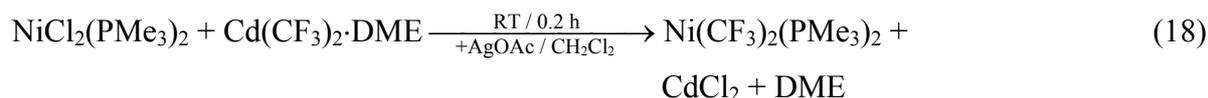


oder durch Thermolyse (Decarbonylierung) von $\text{Ir}(\text{COCF}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ in Benzol [14].

Durch Sublimation von $\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ im Vakuum entsteht der gelbe Feststoff $\text{Ir}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ in guten Ausbeuten [23]:



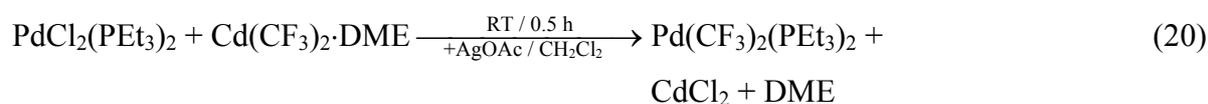
In der Nickelgruppe (Gruppe 10) kann $\text{Ni}(\text{CF}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$ durch Reaktion von $\text{NiCl}_2(\text{PMe}_3)_2$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in Gegenwart von AgOAc , gelöst in CH_2Cl_2 dargestellt werden [9]:



und in Gegenwart von PMe_3 wird dieses addiert:

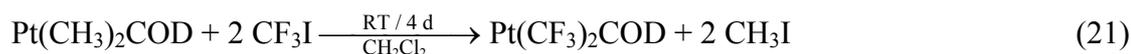


$\text{Pd}(\text{CF}_3)_2(\text{PEt}_3)_2$ wird analog zu $\text{Ni}(\text{CF}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$ durch Umsetzung von in CH_2Cl_2 gelöstem $\text{PdCl}_2(\text{PEt}_3)_2$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in Gegenwart von AgOAc erhalten [9]:

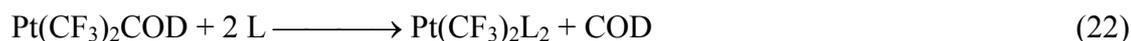


Die Synthese der bisher bekannten Platin(II)- und Platin(IV)-Komplexe mit CF_3 -Gruppen erfolgt nach den folgenden fünf Verfahren:

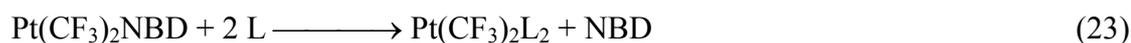
- (i) Durch Ligandenaustausch von CH_3 -Gruppen gegen CF_3 -Gruppen kann das $\text{Pt}(\text{CH}_3)_2\text{COD}$ in CH_2Cl_2 mit CF_3I zu $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{COD}$ umgesetzt werden. Durch Zugabe von Pentan fallen weiße Kristalle von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{COD}$ aus [24]:



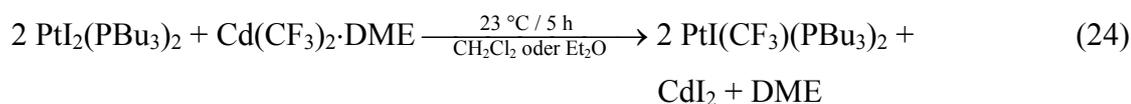
Der zweizählige COD-Ligand lässt sich durch zahlreiche Liganden L ($\text{L} = \text{CNC}_2\text{H}_5$, $\text{P}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$, $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, Bipy, $\text{Sb}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, u. a.) mit unterschiedlichen Transeinflüssen ersetzen [24]:



Der noch schwächer am Platin(II)-Atom gebundene NBD-Ligand lässt sich mit schwächeren Liganden L ($\text{L} = \text{py}$, $\frac{1}{2}\text{tmen}$, $\frac{1}{2}\text{en}$, NH_3 , DMSO , NCR , DMF , CN^- , Γ^- , acac^-) verdrängen [25, 26]:

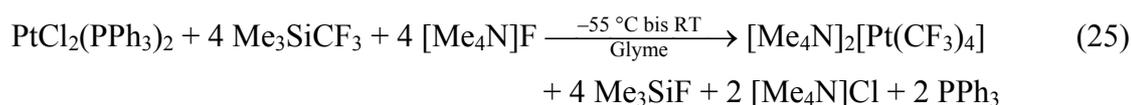


- (ii) Durch Ligandenaustausch von $\text{PtI}_2(\text{PBu}_3)_2$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in Dichlormethan oder Diethylether wird $\text{PtI}(\text{CF}_3)(\text{PBu}_3)_2$ erhalten [27]:

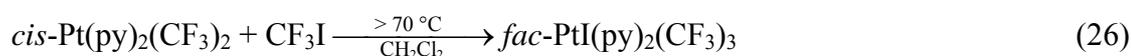


wobei durch die Zugabe von AgOAc die Ausbeute gesteigert wird [9]:

- (iii) Eine weitere Ligandenaustausch-Reaktion wird bei der Synthese von $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]$ aus $\text{PtCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit einem Überschuß an Me_3SiCF_3 und $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ in Glyme angewendet. Aus dem Rohprodukt lässt sich mit Acetonitril das bis $190 \text{ }^\circ\text{C}$ stabile $[\text{Me}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]$ mit dem homoleptischen Anion $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ in 79 % Ausbeute extrahieren [28]:



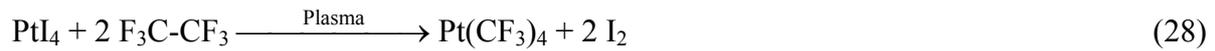
- (iv) Eine andere Möglichkeit zur Trifluormethylierung von Platin(II)-Komplexen besteht in der oxidativen Addition von CF_3I . So addiert CF_3I an $\text{cis-Pt}(\text{py})_2(\text{CF}_3)_2$, unter Bildung von $\text{fac-PtI}(\text{py})_2(\text{CF}_3)_3$. Bei dieser Reaktion wurde die erste Übergangsmetallverbindung mit drei CF_3 -Gruppen erhalten. Höher CF_3 -substituierte Pt-Komplexe waren bisher nicht zugänglich [25, 29]:



- (v) Wie bereits beschrieben, können thermisch labile CO-Einschubliganden, wie CF_3CO , durch Thermolyse in CF_3 -Liganden überführt werden. So entsteht beim Erhitzen von $\text{trans-PtCl}(\text{COCF}_3)(\text{PMePh}_2)_2$ im Vakuum der gewünschte CF_3 -Komplex [30]:



Schließlich wird in zwei Patenten die Darstellung von $\text{Pt}(\text{CF}_3)_4$ durch Reaktion von PtI_4 mit C_2F_6 in einer Glimmentladung beschrieben [11, 12]:

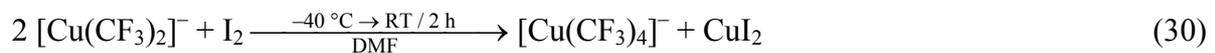


Das Produkt wurde aber weder charakterisiert noch seine Synthese reproduziert.

In der Kupfergruppe (Gruppe 11) wird aus Kupfer(I)-Salzen durch Umsetzung mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ -Diglyme in DMF das $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_2]^-$ -Anion erhalten [31]:

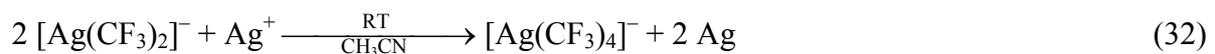
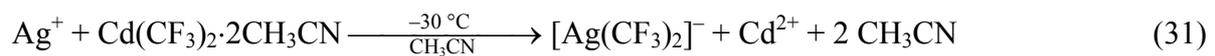


das sich z. B. mit I_2 leicht zum $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ oxidieren läßt [32]:

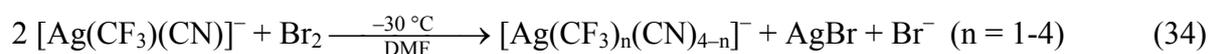
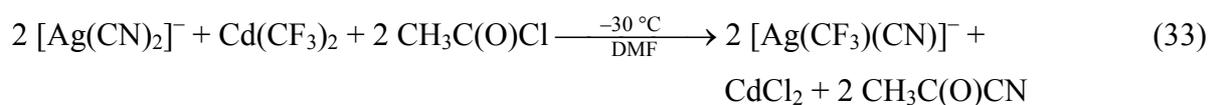


Die Salze mit sterisch anspruchsvollen Kationen sind völlig luft- und hydrolysestabil und zersetzen sich erst oberhalb von 140°C .

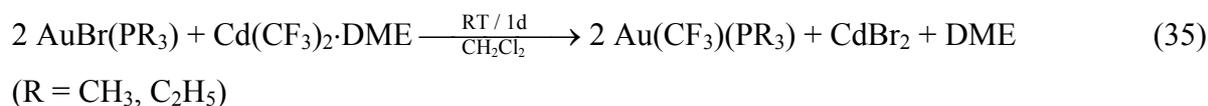
Auf ähnliche Weise ist $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ zugänglich. $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_2]^-$ disproportionierte bereits unter Bildung von $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ [31, 33]:



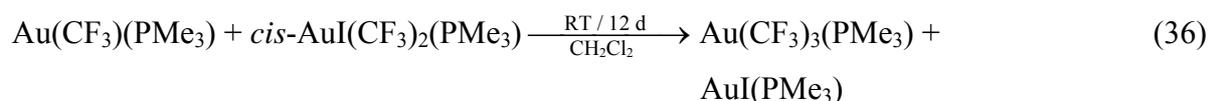
Weitere gemischte Argentate vom Typ $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_n(\text{CN})_{4-n}]^-$ ($n = 1-4$) sind in zwei Schritten in Dimethylformamid zugänglich. Dazu wird zunächst $[\text{Ag}(\text{CF}_3)(\text{CN})]^-$ durch Reaktion von $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$ hergestellt und anschließend mit Br_2 zu $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_n(\text{CN})_{4-n}]^-$ ($n = 1-4$) oxidiert [31]:



$\text{Au}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)$ bzw. $\text{Au}(\text{CF}_3)(\text{PEt}_3)$ bilden sich bei Raumtemperatur aus $\text{AuBr}(\text{PMe}_3)$ bzw. $\text{AuCl}(\text{PEt}_3)$ mit $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ in CH_2Cl_2 in guten Ausbeuten [34]:

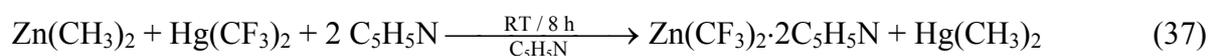


Durch Umsetzung von $\text{Au}(\text{CF}_3)(\text{PMe}_3)$ mit *cis*- $\text{AuI}(\text{CF}_3)_2(\text{PMe}_3)$ in CH_2Cl_2 entsteht $\text{Au}(\text{CF}_3)_3(\text{PMe}_3)$ [34]:



Das homoleptische $[\text{Au}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion wird erstmals 1995 in dem Salz $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{Au}(\text{CF}_3)_4]$ beschrieben [35, 36].

In der Zinkgruppe (Gruppe 12) lässt sich $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2 \cdot 2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ durch Zugabe von $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ zu einer Lösung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ in trockenem Pyridin synthetisieren [37]:

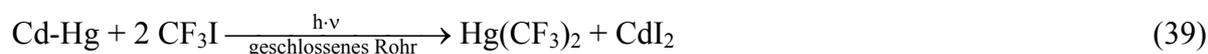


Das gebräuchlichste Trifluormethylierungsreagenz $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$ wird als luftstabiler, farbloser Feststoff durch Umsetzung von $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ mit CF_3I in Lösemitteln wie Glyme, Diglyme, TEMED, Pyridin und Acetonitril erhalten [38]:



Das auch aus $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ mit $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ in Glyme entsteht [39].

Das $\text{HgI}(\text{CF}_3)$ bzw. $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ sind erstmals durch Reaktion von Quecksilber bzw. eines Cadmiumamalgams mit CF_3I in einem geschlossenen Rohr durch Lichteinwirkung gewonnen worden [40-43]:



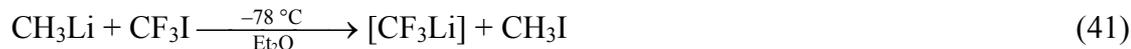
Sehr viel besser verläuft die Decarboxylierung von $\text{Hg}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ mit Na_2CO_3 gemischt im Vakuum [44]:



1.2 Methoden zur Einführung von CF_3 -Gruppen

Die Synthese von Trifluormethylübergangsmetallkomplexen erfolgt in den meisten Fällen durch die Übertragung von CF_3 -Gruppen mit Trifluormethylierungsreagenzien wie $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{DME}$, $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, Me_3SiCF_3 oder CF_3I , oder durch thermische oder photochemische Umwandlung von CF_3CO - bzw. CF_3CO_2 -Liganden in CF_3 -Gruppen. Die Bedeutungen der wichtigsten Trifluormethylierungsreagenzien sind im Folgenden zusammengefasst:

- (i) Trifluormethyl lithium ist sehr reaktiv und zersetzt sich bereits bei niedrigen Temperaturen [45, 46]:

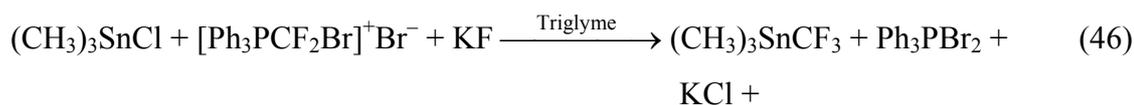


- (ii) Im Gegensatz zu CF_3Li ist Trifluormethylmagnesium wesentlich leichter zu handhaben, zersetzt sich aber bei Raumtemperatur [45, 47]:

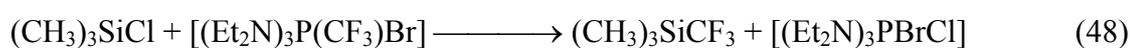
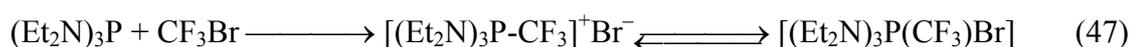


- (iii) Trifluormethyltrimethylstannan $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ ist bei Raumtemperatur stabil und kann außer CF_3 auch Difluorcarben CF_2 übertragen [45, 48]:

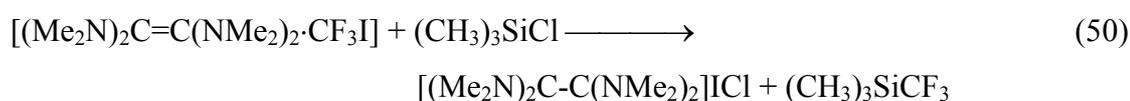




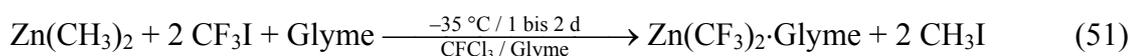
- (iv) Trifluormethyltrimethylsilan, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$, benötigt im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_3\text{SnCF}_3$ eine Aktivierung mit Fluorid-Donoren wie $[\text{Me}_4\text{N}]\text{F}$ um CF_3 -Gruppen zu übertragen [19, 20]. Zwei Methoden zur Darstellung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCF}_3$ sind die Verfahren von Ruppert [49-51]:



und von Pawelke [50, 52]:

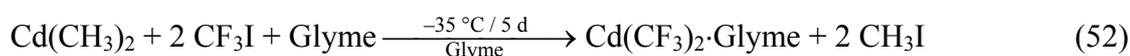


- (v) Bis(trifluormethyl)zink kann durch Umsetzung von $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ oder $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ mit CF_3I in CFCl_3 und Lewis-basischen Lösemitteln wie Glyme, Diglyme oder Pyridin als luftempfindliches Lewis-Base Solvat in quantitativer Ausbeute erhalten werden [53]:

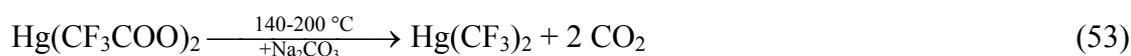


Solvatisiertes Bis(trifluormethyl)zink ist ein schwacher CF_3 -Überträger [45]. Das sehr reaktive unsolvatisierte $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2$ zersetzt sich bereits bei Temperaturen oberhalb -80°C [54].

- (vi) Solvatisiertes Bis(trifluormethyl)cadmium wie $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ ist wesentlich reaktiver als $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ und $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$ [38, 45]:



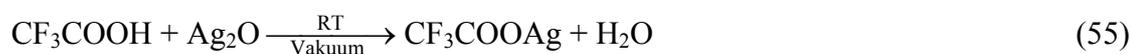
(vii) Bis(trifluormethyl)quecksilber, $\text{Hg}(\text{CF}_3)_2$, ist ein weniger guter CF_3 -Überträger als $\text{Cd}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$, aber deutlich besser als $\text{Zn}(\text{CF}_3)_2 \cdot \text{Glyme}$ [44, 45]:



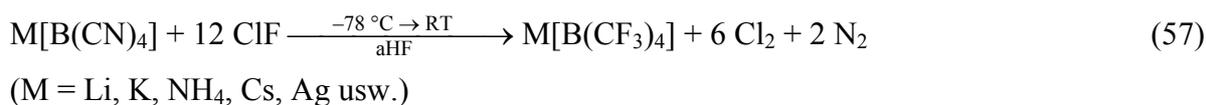
(viii) Trifluormethylkupfer, CuCF_3 , besitzt eine vielseitige chemische Reaktivität und kann für zahlreiche Kupplungsreaktionen eingesetzt werden. Durch Umsetzung von CF_3I mit Kupfer in Lösemitteln mit hoher Dielektrizitätskonstante wie DMF, DMSO, Pyridin oder HMPA, zerfallen die bei der Reaktion gebildeten Ionenpaare in CF_3 -Radikale und CuI . Das CF_3 -Radikal wird an der metallischen Kupferoberfläche durch einen weiteren Elektronentransfer abgefangen und es bildete sich so CuCF_3 [45, 55]:



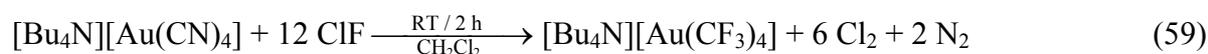
(ix) CF_3I kann durch Substitution, oxidativer Addition oder auf radikalischem Wege CF_3 übertragen und organometallische Trifluormethylübergangsmetallkomplexe bilden [24, 56-60]:



Ein völlig neuer Weg zu Trifluormethylmetallaten wurde kürzlich mit der Synthese von Salzen des Tetrakis(trifluormethyl)aurat-Anions, $[\text{Au}(\text{CF}_3)_4]^-$, gefunden [61]. Die Synthese erfolgte in Anlehnung an die Fluorierung von Tetracyanoboraten, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, [62, 63] zu Tetrakis(trifluormethyl)boraten $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ [64] entsprechend:



Tetrakis(trifluormethyl)aurate [61] bilden sich in CH₂Cl₂-Lösung aus [Bu₄N][Au(CN)₄] mit ClF bei Raumtemperatur:



1.3 Aufgabenstellung

Infolge der großen kinetischen Stabilität der sechsfach koordinierten Platin(IV)- und Iridium(III)-Komplexe wie [PtX₆]²⁻ und [IrX₆]³⁻ (X = F, Cl, Br, I) ist es nicht möglich, die konventionellen CF₃-übertragenden Trifluormethylierungsreagenzien zu verwenden, um Trifluormethyl-Platinate und -Iridate wie [Pt(CF₃)₆]²⁻ und [Ir(CF₃)₆]³⁻ herzustellen. CF₃Li und CF₃MgI sind im Gegensatz zu den klassischen Alkylierungsreagenzien CH₃Li und CH₃MgCl bei Raumtemperatur thermisch instabil. Eine Decarbonylierung von Platin(IV)-Komplexen wie bei der Darstellung von *trans*-PtCl(CF₃)(PMePh₂)₂ aus *trans*-PtCl(COCF₃)(PMePh₂)₂ [30] ist ebenfalls nicht möglich, weil die kinetische Stabilität und sterische Hinderung die Addition von CF₃CO- und CF₃COO-Gruppen verhindert. Als weiteres Hindernis käme bei Platin(IV)-Komplexen die hohe thermische Stabilität dieser Gruppen hinzu, so dass die Abspaltung von CO erst bei Temperaturen oberhalb des Zersetzungspunktes erfolgen würde [3]. Die CF₃-Gruppe müsste dann schließlich in der räumlich engen Umgebung vom sechsfach koordinierten Platin(IV) an das Platin-Zentralatom binden.

In gleicher Weise wie in Reaktion (57-59) sollten auch weitere Trifluormethyl-Komplexe der späten d-Blockmetalle (Gruppe 8-10) zugänglich sein, da die entsprechenden Cyanokomplexe als Ausgangsverbindungen stabil und seit langem bekannt sind [65-83]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit bestand also darin, nach dieser Methode weitere, möglichst homoleptische CF₃-Komplexe herzustellen und umfassend zu charakterisieren. Aus diesem Grunde sollten die Cyanogruppen der Cyanometallate [Fe(CN)₆]³⁻, [Ir(CN)₆]³⁻, [Ni(CN)₄]²⁻, [Pd(CN)₄]²⁻, [Pd(CN)₆]²⁻, [Pt(CN)₄]²⁻ und [Pt(CN)₆]²⁻ durch Umsetzung mit ClF in CF₃-Gruppen überführt werden, wie beispielsweise in folgender Reaktionsgleichung gezeigt:



2 Experimentelles

2.1 Instrumentelles

Apparaturen

Flüchtige Verbindungen wurden an zwei mit Glasventilen und PTFE-Spindeln versehenen Vakuumapparaturen mit einem internen Volumen von 30 bzw. 100 mL gehandhabt. Die Druckmessung innerhalb der Vakuumapparatur erfolgte mit einem elektrischen Membran-Manometer (Medas Typ ME-235) und hinter der Pumpen-Kühlfalle mit einem Pirani-Manometer (Edwards Typ Pirani 501). Die Handhabung der wasserfreien HF (aHF) erfolgte in einer Vakuumapparatur aus Edelstahl mit einem Faltenbalgventil (Balzers, Typ UVH 016K) und einem Kapazitätsmanometer (Setra Typ 205-2, Acton MA) als Druckmesser.

Als Reaktionsgefäße dienten 50 mL Glaskolben mit PTFE-Spindeln (Young, London) und PFA-Kolben (VITLAB) mit Teflon-Stopfen und PFA-Ventil. Gerührt wurde mit PTFE-ummantelten Magnetrührstäben.

Feuchtigkeitsempfindliche Substanzen wie das hygroskopische sprühgetrocknete KF (Aldrich) wurden in einem Handschuhkasten (Braun) gefüllt mit Argon mit einer Restfeuchtigkeit von weniger als 1 ppm gehandhabt.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Messungen erfolgten mit den NMR-Spektrometern DRX-300 bzw. Avance-250 (Bruker) mit einem 5 mm Breitbandprobenkopf 1H/BB bzw. mit einem 10 mm Breitbandprobenkopf 1H/BB mit Deuterium Lock. Gemessen wurden die Proben in 5 mm NMR-Röhrchen (Wilmad, Typ 528PP) in deuterierten Lösemitteln (D₂O (99,9 %) MSD Isotopes, CD₂Cl₂ (99,6 %) Deutero GmbH, CD₃CN (99,0 %) Deutero GmbH). Als externer Platinstandard diente eine 0.2 mol L⁻¹ Na₂[PtCl₆]-Lösung in D₂O und als interner Fluor-Standard CFC₃. Typische Messbedingungen waren bei 24-27 °C für ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektren ein Pulswinkel von 90°, eine Wartezeit von einer Sekunde und eine Aufnahmezeit von 0.22 s sowie für ¹⁹F-NMR-Spektren ein Pulswinkel von 15° und 30°, eine Wartezeit von 7 s und eine Aufnahmezeit von 1.1 s bis 1.6 s.

Die Messfrequenz betrug beim DRX-300 für ¹⁹⁵Pt-Spektren 64.5251 MHz und für ¹⁹F-Spektren 282.4045 MHz. Am AC-250 für ¹⁹⁵Pt 53.7756 MHz und für ¹⁹F 235.3575 MHz.

Von *cis*-K[PtCl(¹⁵NH₃)(CF₃)₄] und K[Pt(¹⁵NH₃)(CF₃)₅] wurden verschiebungskorrelierte COSY 2D-NMR-Spektren aufgenommen. Das ¹⁵N,¹H-verschiebungskorrelierte COSY 2D-NMR-Spektrum wurde mit einer Auflösung von 2.481 Hz für ¹⁵N und 15.625 Hz für ¹H gemessen. Die Detektion des freien Induktionsabfalls (FID: free induction decay) erfolgte über den X-Kanal des Heterokerns ¹⁵N. Bei der inversen Messung des ¹⁵N,¹H-verschiebungskorrelierten COSY 2D-NMR-Spektrums erfolgte die Registrierung des FID über den Protonenkanal mit einer Auflösung von 200.000 Hz für ¹⁵N und 5.051 Hz für ¹H. Das ¹⁹⁵Pt,¹H-verschiebungskorrelierte COSY 2D-NMR-Spektrum wurde mit einer Auflösung von 47.619 Hz für ¹⁹⁵Pt und 2.439 Hz für ¹H gemessen.

Die Simulation von komplizierten ¹⁹⁵Pt- und ¹⁹F-NMR-Spektren erfolgte mit dem Computerprogramm gNMR 5.0.2.0 der Firma Adept Scientific plc [84]. Für die Simulation wurden die gemessenen Verschiebungen, Kopplungskonstanten und Linienbreiten verwendet und die simulierten Spektren den gemessenen gegenüber gestellt.

Schwingungsspektroskopie

Raman-Spektren wurden mit dem Raman-Spektrometer FRA 106/S der Firma Bruker bei Raumtemperatur aufgenommen. Dabei wurden die Proben mit einem Nd/YAG-Laser mit einer Wellenlänge von 1064 nm angeregt. K₂[Pt(CN)(CF₃)₅] und Cs₂[Pt(CN)(CF₃)₅] wurden als Feststoffe in einem Metallteller mit 300 mW Laserleistung und Cs₂[Pt(CF₃)₆] in einer Schmelzpunktkapillare (2 mm Außendurchmesser) mit 120 mW Laserleistung gemessen. Alle Spektren wurden durch Aufaddieren von 512 Messungen (scans), mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ und einem Messbereich von 4000 bis 80 cm⁻¹ erhalten.

Infrarot-Spektren wurden mit dem IR-Spektrometer Tensor 27 der Firma Bruker mit einem DTGS-Detektor und einem KBr-Strahlteiler aufgenommen. Die Feststoffe wurden zwischen zwei AgBr-Scheiben zerrieben und gemessen. Die Messungen erfolgten in dem Messbereich 4000 bis 400 cm⁻¹ mit einer Auflösung von 2 cm⁻¹ und durch Aufaddieren von 512 Messungen (scans).

Differenzkalorimetrie

Die Thermoanalysen erfolgten mit einem DSC204 der Firma Netzsch. Dazu wurden etwa 20 mg Feststoff in ein Aluminiumgefäß eingeschlossen und unter Stickstoffstrom mit einer Heizrate von 10 K min⁻¹ innerhalb von 60 Minuten von Raumtemperatur bis auf 600 °C erhitzt.

Massenspektrometrie

Bei den durchgeführten Untersuchungen wurde ein Elektrosprayionisations-Massenspektrometer (ESI) der Firma Thermoquest-Finnigan verwendet. Dabei wurden die Platinate (Analyte) in einer 1:1 Mischung aus Methanol/Wasser zu etwa 0.1 mmol L^{-1} gelöst und mit einer Dosierpumpe mit $10 \mu\text{L min}^{-1}$ in das Spektrometer eingelassen. Die Kapillarsparspannung betrug 4.5 kV und die Skimmerspannung bei $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ -30 V bzw. bei $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ -44 V . Die Ionenquelle hatte eine Temperatur von $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Die m/z -Werte wurden auf das Intensivste Signal des Isotopenmusters der zugehörigen Spezies bezogen.

2.2 Chemikalien

Für die durchgeführten Versuche wurden folgende Chemikalien laut Tabelle 1 verwendet:

Tab. 1: verwendete Chemikalien

Substanzname	Formel	Reinheit	Hersteller
Acetonitril	CH ₃ CN	99.9 %	Fisher Scientific
Acetonitril-d ₃	CD ₃ CN	99.0 %	Deutero GmbH
Ammoniak- ¹⁵ N	¹⁵ NH ₃	99.9 %	Isotec
Butylamin	C ₄ H ₉ -NH ₂ , Bu-NH ₂	≥ 99.5 %	Fluka
Cäsiumchlorid	CsCl	≥ 99.5 %	Fluka
Celite® 500 Filtrierhilfe	Kieselgur		Fluka
Chlor	Cl ₂	≥ 99.8 %	Messer
Chlormonofluorid	ClF	99 %	ABCR
Deuteriumoxid-d ₂	D ₂ O	99.9 %	MSD Isotopes
Dichlormethan	CH ₂ Cl ₂	≥ 99.8 %	J. T. Baker
Dichlormethan, wasserfrei ^{a)}	CH ₂ Cl ₂	99.8 %	Aldrich
Dichlormethan-d ₂	CD ₂ Cl ₂	99.6 %	Deutero GmbH
Diethylether	(C ₂ H ₅) ₂ O, Et ₂ O	≥ 99 %	Roth
Fluoro(sulfonyl)peroxid	S ₂ O ₆ F ₂		Laborbestand
Fluorsulfonsäure	HSO ₃ F		Bayer
wasserfreie Fluorwasserstoffsäure	HF		Solvay
Kaliumcarbonat, wasserfrei	K ₂ CO ₃		Merck
Kaliumcyanid	KCN	≥ 96 %	Riedel-de Häen
Kaliumfluorid	KF	≥ 99.0 %	Fluka
Kaliumfluorid, sprühgetrocknet	KF	99.0 %	Aldrich
Kaliumhexachloroiridat(III)	K ₂ [IrCl ₆]		Avocado
Kaliumhexacyanoferrat(III)	K ₃ [Fe(CN) ₆]		Laborbestand
Kaliumhexacyanoplatinat ^{b)}	K ₂ [Pt(CN) ₆]		Aldrich
Kaliumhydroxid	KOH	≥ 85 %	Roth
Kaliumperoxidisulfat	K ₂ S ₂ O ₈	≥ 99.0 %	Merck
Kaliumtetracyanoplatinat	K ₂ [Pt(CN) ₄]		Aldrich
Lithiumchlorid	LiCl	≥ 99 %	Merck
Natriumcarbonat, wasserfrei	Na ₂ CO ₃	≥ 98.0 %	Fluka
Natriumtetraphenylborat	Na[BPh ₄]	≥ 98 %	Fluka
Nickelchlorid-6-hydrat	NiCl ₆ ·6H ₂ O	≥ 97 %	Riedel-de Häen
Palladiumpulver	Pd		Laborbestand
Platinpulver	Pt	> 99.9 %	Degussa
konz. Schwefelsäure-d ₂	D ₂ SO ₄	99.5 %	Aldrich
Tetrabutylammoniumbromid	[Bu ₄ N]Br	≥ 98.0 %	Aldrich
Tetrabutylammoniumhydrogensulfat	[Bu ₄ N]HSO ₄	≥ 97 %	Fluka
Tetrahydrofuran	<i>cyclo</i> -(CH ₂) ₄ O, THF	≥ 98.8 %	Fluka
Trimethylsilylchlorid	(CH ₃) ₃ SiCl, Me ₃ SiCl	≥ 98.0 %	Fluka
Trimethylsilylcyanid	(CH ₃) ₃ SiCN, Me ₃ SiCN	> 97.0 %	Fluka

^{a)} Dichlormethan, wasserfrei wurde über 3 Å Molekularsieb getrocknet und gelagert.

^{b)} enthielt laut ¹⁹⁵Pt-NMR wechselnde Mengen an [Pt(CN)₅]²⁻

2.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Röntgenstrukturuntersuchungen der in Glaskapillaren (Durchmesser: 0.5 mm) mit Fett befestigten Einkristalle erfolgten bei $-129\text{ }^{\circ}\text{C}$ bzw. $-163\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit einem Nonius Kappa CCD-Diffraktometer durch Aufnahme von 208 Bildern via ω -Rotation ($\Delta\omega=1^{\circ}$) bei unterschiedlichen κ -Winkeln (5 Sets) und einer Belichtungszeit von 60 s je Bild, bei einem Kristall-zu-Detektor Abstand von 34 mm. Der Vergleich der Intensitäten der Reflexe der wiederholten Startbilder ergab keine Anzeichen auf einen Zerfall der Kristalle. Aus technischen Gründen konnten keine experimentellen Absorptionskorrekturen durchgeführt werden. Jedes Bild wurde durch Vergleich symmetrieäquivalenter Reflexe und unter Verwendung der Datenreduktions-Software SCALEPACK (Minor und Otwinowsy) [85] mit einem Skalierungsfaktor multipliziert. Die Kristallstrukturen wurden durch direkte Methoden (SHELXS97) und nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthesen aufgeklärt [86], wobei die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit anisotropen Auslenkungsparametern für alle Nichtwasserstoffatome (SHELXL97) [87] erfolgte.

2.4 Synthesen

Die aus den ^{19}F -NMR-Spektren bestimmten Ausbeuten, beziehen sich nicht auf die Gesamtzahl der gemessenen Spezies, sondern nur auf die Gesamtmenge der identifizierten Anionen.

2.4.1 Reinigung von Dichlormethan

Um eine unbeabsichtigte Reaktion der Platin-Komplexe, insbesondere der Fluoro- und Hydroxo-Trifluormethylplatinate mit Spuren an HCl und Chlorid im Lösemittel Dichlormethan zu vermeiden, wird das enthaltene HCl mit Na_2CO_3 neutralisiert und das Chlorid dann durch Extraktion mit Wasser entfernt.

2 Liter Dichlormethan werden 15 Minuten mit einer wässrigen Na_2CO_3 -Lösung in einem Scheidetrichter intensiv gemischt. Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase abgelassen und die CH_2Cl_2 -Phase 15 Minuten unter Rühren mit wasserfreiem Na_2CO_3 getrocknet. Nach dem Abfiltrieren des Na_2CO_3 wird als Filtrat HCl-freies Dichlormethan erhalten.

2.4.2 Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$

1.120 g (3.5 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ werden in ca. 10 mL Wasser gelöst und unter Rühren in eine Lösung aus 0.439 g (1.2 mmol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ in ca. 10 mL Wasser gegeben. Die erhaltene weiße Suspension wird eine Stunde gerührt, dann durch einen Glasfaltertiegel D4 filtriert und das Produkt mit 5x 30 mL Wasser gewaschen. Der weiße Rückstand wird im Vakuum getrocknet: 0.513 g $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (56 % Ausbeute).

2.647 g (8.2 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ werden in ca. 10 mL Wasser gelöst und unter Rühren in eine Lösung aus 1.191 g (2.8 mmol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ in ca. 10 mL Wasser gegeben. Die entstandene weiße Suspension wird eine Stunde gerührt, dann durch einen Glasfaltertiegel D4 filtriert und das Produkt mit 5x 30 mL Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum werden 1.893 g $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ (97 % Ausbeute) erhalten. Von dem Produkt wurde in 0.5 mL CD_3CN ein ^{195}Pt -NMR-Spektrum aufgenommen (Tab. 2, 7).

2.4.3 Reaktion von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ und $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in aHF: Bildung von Fluorhydroxo(trifluormethyl)platinaten

In einem 250 ml PFA-Rundkolben werden 0,400 g (1.1 mmol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ vorgelegt und ca. 10 ml aHF kondensiert. Unter Stickstoffkühlung werden zusätzlich 25 mmol ClF (etwa 2,5 bar im Kolben bei Raumtemperatur, zweifacher Überschuß) einkondensiert. Nach dem Auftauen auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ bildet sich eine rotorange Lösung mit gelbem Feststoff, der sich nach einiger Zeit auflöst. Der Ansatz wird über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Ethanol/Trockeneisbad und für einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt (2 Tage Gesamtreaktionszeit). Danach ist die Lösung leicht gelb und der Gasraum darüber gelbgrün. Die flüchtigen Bestandteile und aHF werden langsam im Vakuum vollständig entfernt. Der erhaltene gelbe Feststoff wird in wenig $\text{D}_2\text{O}/\text{CFCl}_3$ gelöst und ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen, in denen die Anionen $\text{mer-}[\text{PtF}_3(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ mit 27 % und $[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ mit 73 % Ausbeute nachweisbar sind (Abb. 7-14, Tab. 2, 3).

Wie oben beschrieben werden 0.298 g (0.4 mmol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ in einem 250 mL PFA-Rundkolben umgesetzt. Danach bildet sich eine farblose klare Lösung, deren flüchtigen Bestandteile langsam im Vakuum entfernt werden und der erhaltene oben weiße und unten gelbe Feststoff wird eine weitere Stunde von HF befreit. Von dem erhaltenen Rückstand werden in $\text{D}_2\text{O}/\text{CFCl}_3$ ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen, wobei die Anionen

mer-[PtF₃(OD)(CF₃)₂]²⁻ mit einer Ausbeute von 27 % und [PtF₂(OD)₂(CF₃)₂]²⁻ mit einer Ausbeute von 73 % nachweisbar sind (Abb. 7-14, Tab. 2, 3).

Nach dem Eintrocknen dieser Lösung werden farblose, plättchenförmige Kristalle von K₂[(CF₃)₂F₂Pt(μ-OD)₂PtF₂(CF₃)₂]·2D₂O erhalten, von denen eine Röntgenstrukturanalysen durchgeführt wird (Abb. 118, 119, Tab. 13, 14).

Um den Einfluß von Fluorid auf die Reaktion zu überprüfen, werden in einem 250 mL PFA-Rundkolben 0.383 g (0.6 mmol) K₂[Pt(CN)₆] und 4.002 g KHF₂ vorgelegt und wie oben beschrieben umgesetzt. Es bildet sich eine leicht gelbgrüne Lösung mit weißem Feststoff, von der die flüchtigen Bestandteile langsam im dynamischen Vakuum entfernt werden. Der erhaltene weiße Feststoff wird in ca. 40 mL Acetonitril suspendiert und das Extrakt durch einen Papierfilter filtriert. Nach dem Entfernen des Acetonitrils im Vakuum wird der Rückstand in wenig D₂O gelöst und ¹⁹⁵Pt- und ¹⁹F-NMR-Spektren gemessen. In den NMR-Spektren sind die Anionen [PtCl₂(OD)₂(CF₃)₂]²⁻ mit 21 %, [PtClF(OD)₂(CF₃)₂]²⁻ mit 9 % und [PtF₂(OD)₂(CF₃)₂]²⁻ mit 70 % Ausbeute erkennbar (Abb. 1-9, Tab. 2, 3).

2.4.4 Reaktion von [Bu₄N]₂[Pt(CN)₄] und [Bu₄N]₂[Pt(CN)₆] mit ClF in CH₂Cl₂/KF: Bildung von Fluoro- und Hydroxo-(trifluormethyl)-platinaten

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden in der Trockenbox 0.512 g (0.7 mmol) [Bu₄N]₂[Pt(CN)₄] und 2 g sprühgetrocknetes KF vorgelegt und 50 mL trockenes Dichlormethan aufkondensiert. Zum vollständigen Auflösen des [Bu₄N]₂[Pt(CN)₄] wird der Ansatz bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird 27 mmol ClF einkondensiert, über Nacht bei -78 °C im Ethanol/Trockeneisbad und einen weiteren Tag bei Raumtemperatur gerührt. Der für Raumtemperatur berechnete Druck des ClF im PFA-Rundkolben beträgt 2.7 bar. Es bildet sich eine gelbgrüne Suspension, deren flüchtige Bestandteile im Vakuum entfernt werden. Der so erhaltene weiße Feststoff wird in ca. 30 mL Dichlormethan suspendiert und durch einen Glasfildertiegel D4 filtriert. Das leicht gelbe Filtrat wird im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur Trockene eingengt und vom erhaltenen weißen Feststoff (0.504 g) in wenig CD₂Cl₂ gelöst, ein ¹⁹⁵Pt- und ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen. In den NMR-Spektren sind *fac*-[PtCl₃(CF₃)₃]²⁻ mit 30 %, *cis*-[PtCl₂(CF₃)₄]²⁻ mit 67 % und [PtCl(CF₃)₅]²⁻ mit 3 % Ausbeute erkennbar (Abb. 39, 40, 59, 60, 82, Tab. 2). Das [PtCl(CF₃)₅]²⁻ stammt aus Verunreinigung des eingesetzten [Bu₄N]₂[Pt(CN)₄] mit [Bu₄N]₂[Pt(CN)₆].

Wie oben beschrieben werden in einem 250 mL PFA-Rundkolben 0.90 g (1.1 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ und 2 g sprühgetrocknetes KF umgesetzt. Es bildet sich eine gelbgrüne Suspension, von der die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt werden und der erhaltene weiße Feststoff in ca. 30 mL Acetonitril suspendiert wird. Das leicht braune Extrakt wird durch einen Glasfiliertiegel D4 mit Filtrierhilfe (Celite[®] 500) filtriert und im Vakuum bei Raumtemperatur bis zur Trockene eingengt. Das erhaltene leicht braune Öl (1.146 g) wird in wenig $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ gelöst und ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. Die Spektren zeigen ein Gemisch aus *cis*- $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 48 %, $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit 48 %, $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ mit 3 %, *cis*- $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit < 1 % und $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit < 1 % Ausbeute (Abb. 15, 16, 31-38, 53-58, Tab. 2, 3).

2.4.5 Reaktion der Trifluormethylkomplexe $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]$ (X = F, OH; n = 0-2) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$: Darstellung der Chloro(trifluormethyl)platinate, Chloro(difluorchlormethyl)platinate und Chloro(difluorchlormethyl)(trifluormethyl)platinate

Zu einem Gemisch der Komplexe der Fluoro- und Hydroxo-(trifluormethyl)platinate $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]$ (X = F, OH; n = 0-2) aus der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, beschrieben wie in der Synthese 2.4.4, werden in einem 50 mL Glaskolben mit Young-Ventil 1 mL trockenes CH_2Cl_2 und 1 mL $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ einkondensiert und einen Tag lang bei Raumtemperatur gerührt. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der braune ölige Rückstand in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ -Lösung ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. In den NMR-Spektren sind die Anionen *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$ mit < 1 %, *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 31 %, $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit 56 %, $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ mit 7 % und $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit 5 % Ausbeute erkennbar (Abb. 15, 16, 31-35, 39, 40, 59, 60, 82, Tab. 2-4).

Die Lösung im NMR-Röhrchen wird vollständig zurück in den Glaskolben mit Young-Ventil gefüllt und bis zur Trockene eingengt. 1 mL trockenes CH_2Cl_2 und 1 mL $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden einkondensiert und fünf Tage lang bei 50 °C gerührt. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und von dem braunen öligen Rückstand (0.575 g) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ -Lösung ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. In den NMR-Spektren sind die Anionen $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]^{2-}$ mit 4 %, *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ mit 7 %, *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$ mit 39 %, $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]^{2-}$ mit 4 %, *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})_2]^{2-}$ mit 2 %, *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]^{2-}$ mit 2 %, *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]^{2-}$ mit 11 %, *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]^{2-}$ mit 11 % und *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ mit 20 % Ausbeute zu erkennen (Abb. 17, 18, 82-99, Tab. 2, 4).

2.4.6 Reaktion der Trifluormethylkomplexe $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}; n = 0-2$) mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$: Darstellung der Cyano(trifluormethyl)platinate und eines Cyano(difluorcyanomethyl)(trifluormethyl)platinates

Die Reaktion erfolgt analog wie unter 2.4.5 beschrieben:

Zu dem Gemisch der Komplexe der Fluoro- und Hydroxo-(trifluormethyl)platinate $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}; n = 0-2$) nach Synthese 2.4.4 wird in einem 50 mL Glaskolben mit Young-Ventil 1 mL Me_3SiCN kondensiert und einen Tag bei 50 °C gerührt. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der braune ölige Rückstand in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ -Lösung ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. Die NMR-Spektren zeigen die Anionen $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 12 %, $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit 83 % und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ mit 5 % Ausbeute (Abb. 19, 20, 31, 41-43, 61, 62, Tab. 2).

Die Lösung im NMR-Röhrchen wird vollständig zurück in den Glaskolben mit Young-Ventil gefüllt und bis zur Trockene eingengt. 1 mL Me_3SiCN werden einkondensiert und fünf Tage lang bei 50 °C gerührt. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum bis zur Trockene eingengt und der braune ölige Rückstand (0.665 g) in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ -Lösung ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-spektroskopisch untersucht. In den NMR-Spektren sind die Anionen $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 23 %, $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit 15 % und $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 62 % Ausbeute zu erkennen (Abb. 19, 20, 41-43, 61-67, Tab. 2, 4).

2.4.7 Darstellung von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und Umsalzung zum Cs-Salz

In drei Ansätzen in drei 250 mL PFA-Rundkolben mit Teflon-Stopfen und PFA-Ventil werden in der Trockenbox jeweils 0.90 g (1.1 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ und 2 g sprühgetrocknetes KF eingewogen. Jeweils etwa 50 mL trockenes Dichlormethan und das 1.5 fache der theoretisch für eine vollständige Fluorierung benötigten Menge an ClF (etwa 29.1 mmol, 2.4 bar im Kolben bei Raumtemperatur) werden einkondensiert. Die drei Ansätze werden über Nacht bei -78 °C und anschließend einen Tag bei Raumtemperatur gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und die erhaltenen weißen Feststoffe mit Acetonitril extrahiert. Die Extrakte werden durch einen Glasfiltertiegel D4 mit Filtrierhilfe Celite[®] 500 (Fluka) filtriert.

Die Filtrate werden bis zur Trockene eingengt und von den leicht gelben Ölen ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Spektren in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ aufgenommen. Alle drei Ansätze enthielten ein Gemisch

aus *cis*-[PtF₂(CF₃)₄]²⁻, [PtF(CF₃)₅]²⁻ und [Pt(CF₃)₆]²⁻ (Abb. 31-35, 53-55, Tab. 2, 3). Gesamtausbeute 1. bis 3. Ansatz: 4.462 g Substanz.

Um die Fluoro-Liganden gegen CN-Gruppen auszutauschen werden die drei Ansätze in einem 50 mL Glaskolben mit Young-Ventil vereinigt, mit ca. 8 mL Me₃SiCN gelöst und 17 Stunden unter Rühren auf 45 °C erwärmt. Das Me₃SiCN wird dann entfernt und das erhaltene braune Öl gewogen: 3.760 g Substanz.

Von dem braunen Öl wird in CD₃CN/CFCl₃ ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen, das ein Gemisch aus *cis*-[Pt(CN)₂(CF₃)₄]²⁻, [Pt(CN)(CF₃)₅]²⁻ und [Pt(CF₃)₆]²⁻ (Abb. 31, 41-43, 61, 62, Tab. 2, 3) zeigt.

Das braune Öl wird in Acetonitril gelöst und in einen 250 mL PFA-Rundkolben überführt. Das Acetonitril wird vollständig entfernt und der erhaltene braune Feststoff getrocknet. Um die CN-Gruppen in CF₃-Gruppen umzuwandeln werden in der Trockenbox 2 g sprühgetrocknetes KF zugegeben und erneut über Nacht in 30 mL trockenem Dichlormethan mit 23.2 mmol ClF bei -78 °C umgesetzt.

Nach Entfernung aller flüchtigen Bestandteile wird der zunächst gelbe, dann rote Feststoff mit Acetonitril extrahiert und durch einen Glasfiliertiegel D4 mit Filtrierhilfe filtriert. Das orange Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt und vom erhaltenen Feststoff in CD₃CN/CFCl₃ ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen, in dem die Anionen [PtF(CF₃)₅]²⁻ und [Pt(CF₃)₆]²⁻ zu erkennen sind (Abb. 31-35, Tab. 2, 3): 3.370 g oranger Feststoff.

Der orange Feststoff wird erneut im 50 mL Glaskolben mit Young-Ventil in ca. 8 mL Me₃SiCN gelöst und 17 Stunden bei 45 °C gerührt, um den Fluoroliganden von [PtF(CF₃)₅]²⁻ gegen die CN-Gruppe auszutauschen. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und von dem erhaltenen braunen Öl wird in CD₃CN/CFCl₃ ein ¹⁹F-NMR-Spektrum aufgenommen, welches nahezu ausschließlich [Pt(CN)(CF₃)₅]²⁻ und wenig *cis*-[Pt(CN)(CF₂CN)(CF₃)₄]²⁻ zeigt (Abb. 41-43, 63-67, Tab. 2, 4): 4.103 g Substanz.

Das beige Produkt wird zum Umsalzen zu Kalium-Salzen in ca. 50 mL HCl-freiem Dichlormethan gelöst und unter Rühren zu einer Lösung von 3.845 g (11.2 mmol) Na[BPh₄] in 150 mL Wasser zugegeben. Dadurch soll [Bu₄N][BPh₄] in die CH₂Cl₂-Phase übergehen und die Platinate in der wässrigen Phase verbleiben. Es bildet sich eine obere, dunkelbraune, wässrige Phase und eine untere, hellbraune Dichlormethan-Phase. Nach dem Abpipettieren der Dichlormethan-Phase, wird die wässrige Phase mit weiteren ca. 5x 50 mL HCl-freiem

Dichlormethan extrahiert. Zu der schwarzen wässrigen Phase wird unter Rühren 1.327 g (22.8 mmol) KF zugegeben um das überschüssige $[\text{BPh}_4]^-$ als $\text{K}[\text{BPh}_4]$ zu fällen und abzufiltrieren.

Um die schwarzen Produkte durch Fällung mit Ag^+ zu entfernen wird das schwarze wässrige Filtrat bis auf 20 mL eingengt und mit einer Lösung aus 1.223 g (7.2 mmol) AgNO_3 in 10 mL Wasser tropfenweise versetzt. Nach einiger Zeit ist ein dunkelbrauner Feststoff zu erkennen, der mit einem Glasfildertiegel D4 mit Filtrierhilfe Celite[®] 500 abfiltriert wird. Das hellbraune Filtrat wird mit 0.913 g (12.3 mmol) KCl, gelöst in 20 mL Wasser versetzt, um das überschüssige Ag^+ als AgCl zu fällen. Das ausgefallene AgCl wird mit einem Glasfildertiegel D4 mit Filtrierhilfe abfiltriert. Das leicht braune, klare Filtrat wird bis zur Trockene eingengt. Der hellbraune Rückstand wird mit Acetonitril extrahiert. Das Extrakt wird mit einem Glasfildertiegel D4 mit Filtrierhilfe (Celite[®] 500) filtriert und das hellbraune Filtrat bis zur Trockene eingengt. Von dem erhaltenen 1.137 g hellbraunen Feststoff wird in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum mit einer Zusammensetzung von 5 % $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$, 76 % $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und 19 % $\text{cis}-[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ aufgenommen (Abb. 41-43, 61-67, Tab. 2, 4).

Kristallzüchtung:

1,137 g (1.8 mmol) $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ werden mit wenig Acetonitril gelöst und vollständig in ein Reagenzglas gefüllt. Das Reagenzglas wird zwei Wochen lang in eine PE-Flasche mit Dichlormethan gestellt, um durch Eindiffundieren des Dichlormethans in die Acetonitril-Lösung ein langsames Auskristallisieren des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ zu ermöglichen. Nach zwei Wochen wird die erhaltene hellbraune Lösung vorsichtig in ein anderes Reagenzglas gefüllt und die an der Reagenzglaswand verbliebenen Kristalle werden zur Vermeidung von Hydratwasserbildung unter Luftfeuchtigkeitsausschluß geschlossen gelagert.

Von den Kristallen wurde mehrfach versucht die Struktur durch Röntgenstrahlbeugung zu bestimmen, jedoch ist dies bisher nicht gelungen (Tab. 15).

30 mg der $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ -Kristalle werden einen Tag lang bei 100 °C im Vakuum getrocknet, um anhaftende Acetonitrilreste zu entfernen. Von dem getrockneten Feststoff wird eine DSC-Analyse (ca. 10 mg $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$) durchgeführt (Abb. 107), sowie Raman- (Tab. 10), IR- (Tab. 10) und Massen- (Abb. 109-111, Tab. 11) Spektren aufgenommen.

Umsalzung zum Cs-Salz

Zum Umsalzen in das Cäsium-Salz werden 1.107 g (1.7 mmol) $K_2[Pt(CN)(CF_3)_5]$ in ca. 10 mL Wasser gelöst und unter Rühren in eine Lösung aus 1.812 g (5.3 mmol) $Na[BPh_4]$ in 20 mL Wasser gegeben. Der schwerlösliche $K[BPh_4]$ -Niederschlag wird mit einem Glasfildertiegel D4 abfiltriert. Das klare, farblose Filtrat wird unter Rühren mit einer Lösung von 1.355 g (8.1 mmol) $CsCl$ in ca. 10 mL Wasser versetzt, um das überschüssige $[BPh_4]^-$ als $Cs[BPh_4]$ zu fällen. Nach 20 Minuten Rühren wird $Cs[BPh_4]$ abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Das farblose, klare Filtrat wird bis zur Trockene eingeeengt. Der erhaltene weiße Feststoff, bestehend aus dem Cs-Salz des Cyano-Trifluormethylplatinate und $CsCl$ wird mit Acetonitril extrahiert und das Extrakt durch einen kleinen Papierfilter in ein 10 mL Becherglas filtriert. Das farblose, klare Filtrat wird zum Eintrocknen stehen gelassen, wobei 0.495 g $Cs_2[Pt(CN)(CF_3)_5]$ als weißer Feststoff erhalten wird.

Kristallzüchtung:

0.495 g (0.6 mmol) $Cs_2[Pt(CN)(CF_3)_5]$ werden in ca. 40 mL Wasser gelöst und bei Raumtemperatur eingetrocknet.

Von dem erhaltenen kristallinen Feststoff wird eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der erhaltene Datensatz ist wegen Fehlordnungen im Kristall nicht ausreichend aussagekräftig (Tab. 15). Eine DSC-Analyse (ca. 21 mg $Cs_2[Pt(CN)(CF_3)_5]$) (Abb. 108) wird durchgeführt und Raman- (Abb. 106, Tab. 10), IR- (Abb. 106, Tab. 10) und Massen- (Abb. 112-114, Tab. 11) Spektren werden aufgenommen.

2.4.8 Reaktion der Fluorotrifluormethylplatinate mit $^{15}NH_3$ in THF

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden in der Trockenbox 0.717 g (0.9 mmol) $[Bu_4N]_2[Pt(CN)_6]$ und 2 g sprühgetrocknetes KF eingewogen. Anschließend werden ca. 50 mL trockenes Dichlormethan einkondensiert und auf Raumtemperatur aufgetaut und geschüttelt, um das $[Bu_4N]_2[Pt(CN)_6]$ vollständig aufzulösen. Anschließend werden ca. 24.1 mmol (2.4 bar im Kolben bei Raumtemperatur) CIF einkondensiert. Der Ansatz wird 20 min bei $-95\text{ }^\circ\text{C}$ gehalten und dann über Nacht in einem Ethanol/Trockeneisbad bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden entfernt und aus der gelbgrünen Suspension wird ein weißer Feststoff erhalten. Die Platinkomplexe werden durch Extraktion mit HCl-freiem Dichlormethan vom KF abgetrennt.

Um das K-Salz zu erhalten wird die CH_2Cl_2 -Lösung mit einer Lösung von 0.770 g (2.3 mmol) $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ in Wasser intensiv gerührt. In der oberen wässrigen Phase bildet sich $\text{K}[\text{BPh}_4]$ vermutlich aus mitgeschlepptem KF. Die untere organische Phase wird abpipettiert und die wässrige Phase wird mit 5x ca. 40 mL HCl-freiem Dichlormethan extrahiert.

Zum Ausfällen des überschüssigen $[\text{BPh}_4]^-$ als $\text{K}[\text{BPh}_4]$ in der wässrigen Phase werden 1.194 g (20.6 mmol) in Wasser gelöstes KF unter Rühren zugegeben und 10 Minuten intensiv gerührt. Der sich bildende weiße Niederschlag aus $\text{K}[\text{BPh}_4]$ wird mit einem Glasfiltertiegel D4 abfiltriert. Das braune Filtrat wird im dynamischen Vakuum bis zur Trockene eingengt und der erhaltene braune Feststoff gewogen (1.144 g).

Der braune Feststoff wird mit 6x ca. 5 mL Acetonitril extrahiert und das erhaltene grüne Extrakt durch einen kleinen Papierfilter in einen 50 ml Glasrundkolben mit Young-Ventil filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingengt und der Rückstand über Nacht im Vakuum getrocknet. Der Feststoff wird gewogen (0.744 g) und nach Lösen in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen, das ein Gemisch aus Fluoro- und Hydroxo-Trifluormethylplatinaten zeigt: *cis*- $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$, $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ (Abb. 31-38, Tab. 2, 3).

Der Inhalt des NMR-Röhrchens wird in einen 50 mL Glasrundkolben mit Young-Ventil bis zur Trockene eingengt (0.769 g), anschließend in ca. 10 mL trockenem THF gelöst und mit ca. 1.7 mmol (0.846 bar im Kolben) $^{15}\text{NH}_3$ versetzt. Die dunkelbraune Lösung wird 3 Stunden bei Raumtemperatur und 17 Stunden bei 45 °C gerührt. Nach Entfernung der flüchtigen Bestandteile werden vom braunen Feststoff ^{195}Pt -, $^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$ -, ^{19}F -, ^1H -, $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - und 2D-NMR-Spektren in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ aufgenommen, die ein Gemisch aus 48 % *cis*- $[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$, 2 % *trans*- $[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$, 38 % $[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^-$, 4 % $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$, 5 % $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und 3 % $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ zeigen (Abb. 21-28, 31-35, 39, 40, 44-49, 68-76, Tab. 2, 3, 5, 6).

2.4.9 Darstellung von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

In der Trockenbox werden in einem 250 mL PFA-Rundkolben 0.500 g (0.6 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ und 2 g sprühgetrocknetes KF vorgelegt. Ca. 50 mL trockenes Dichlormethan werden einkondensiert und anschließend aufgetaut um das $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ vollständig zu lösen. 29.1 mmol ClF (berechneter Druck: 2.9 bar im Kolben bei Raumtemperatur) werden einkondensiert und anschließend über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ im Ethanol/Trockeneisbad gerührt. Die gelbgrüne Suspension wird weitere fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur Trockene eingengt. Der erhaltene weiße Feststoff wird mit 4x 15 mL Acetonitril extrahiert und durch einen Glasfiliertiegel D5 filtriert. Das hellbraune Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und gewogen: 0.668 g hellbraunes Öl. Von dem Öl wird in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen, in dem die Anionen *cis*- $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$, $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ erkennbar sind (Abb. 31-35, 53-55, Tab. 2, 3).

Um die Fluorokomplexe abzutrennen werden diese nun in die etherlöslichen BuNH_2 -Komplexe überführt. Dazu wird das Produktgemisch in Acetonitril gelöst und in einem 50 mL Glasrundkolben mit Young-Ventil überführt. Nach vollständiger Entfernung des Acetonitrils wird 12 mL n-Bu-NH₂ einkondensiert und die hellbraune Lösung sechs Tage unter Rühren auf $80\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Überschüssiges n-Bu-NH₂ wird im Vakuum entfernt und der erhaltene hellbraune ölige Feststoff gewogen: 0.942 g. Von dem Feststoff werden ^{195}Pt -, ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren aufgenommen, die die Anionen *cis*- $[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]^-$, $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ und andere Anionen zeigen (Abb. 31, 50-52, 77-81, Tab. 2, 3).

Zur Gewinnung der Cäsium-Salze wird der hellbraune ölige Feststoff mit HCl-freiem Dichlormethan in ein 400 ml Becherglas überführt und mit einer wässrigen Lösung von 1.023 g $\text{Na}[\text{BPh}_4]$ (3.0 mmol) intensiv gerührt. In der oberen wässrigen Phase bildet sich wenig weißer Feststoff und in der unteren hellbraunen CH_2Cl_2 -Phase eine leichte Trübung. Die CH_2Cl_2 -Phase wird abpipettiert und die wässrige Phase erneut mit 2x 40 mL HCl-freiem Dichlormethan extrahiert. Die leicht trübe wässrige Phase wird durch einen Glasfiliertiegel D5 filtriert. Um das überschüssige $[\text{BPh}_4]^-$ als schwerlösliches $\text{Cs}[\text{BPh}_4]$ zu fällen, wird zum Filtrat unter Rühren eine wässrige Lösung von 0.847 g (5.0 mmol) CsCl zugegeben, woraufhin die sich bildende hellbraune Trübung mit einem Glasfiliertiegel D5 abfiltriert wird. Das farblose Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und der erhaltene graue Feststoff mit 3x 10 mL Acetonitril extrahiert und durch einen kleinen Papierfilter filtriert. Das hellbraune Filtrat wird zum Eintrocknen stehen gelassen und der verbliebene braune Feststoff gewogen:

0.150 g. In $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ werden ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren aufgenommen. Dabei können die Anionen $\text{cis}[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ neben anderen Anionen nachgewiesen werden (Abb. 31, 50-52, 77-81, Tab. 2, 3).

Der Feststoff wird zur Anreicherung von $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ mit Diethylether extrahiert, wonach 0.057 g eines weißen Feststoffs als Rückstand verbleiben von dem ein ^{19}F -NMR-Spektrum in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ aufgenommen wird. Der Feststoff enthält 4 % $\text{cis}[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]^-$, 15 % $[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]^-$, 5 % $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$, 7 % $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und 69 % $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ (Abb. 31, 36-40, 50-52, 77-81, Tab. 2, 3).

Kristallzüchtung:

Der weiße Feststoff wird vollständig in Wasser gelöst und zum Eintrocknen stehen gelassen. Unter dem Mikroskop sind sechseckige Kristalle erkennbar.

Von den sechseckigen Kristallen wird eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Der erhaltene Datensatz ist aber wegen Fehlordnungen im Kristall nicht aussagekräftig (Tab. 15). Der Feststoff wird zur weiteren Anreicherung des $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ erneut mit Diethylether extrahiert und vom Rückstand werden Raman- (Abb. 105, Tab. 10), IR- (Abb. 105, Tab. 10) und Massen- (Abb. 115-117, Tab. 12) Spektren aufgenommen.

2.4.10 Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$

In einem 100 mL Becherglas werden 2.842 g (43.7 mmol) KCN eingewogen und in etwa 20 mL Wasser gelöst. 1.997 g (5.3 mmol) $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden in 20 mL Wasser gelöst und unter Rühren in die KCN-Lösung gegeben. Es bildet sich zunächst ein blaugrüner Feststoff, der unter Rühren nach 30 Minuten bei Raumtemperatur in Lösung geht (orange Lösung).

Eine Lösung aus 8.500 g (25.0 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$ und 2.514 g (44.8 mmol) KOH in Wasser wird unter Rühren zugegeben. Die Bildung eines weißen Feststoffs ist zu beobachten, der sich aber wieder auflöst. Zur Lösung wird 50 mL Dichlormethan zugegeben und intensiv gerührt. Die CH_2Cl_2 -Phase färbt sich durch den Komplex orange und wird nach dem Abpipettieren in ein anderes Becherglas mit 100 mL Wasser intensiv gerührt (gewaschen). Die CH_2Cl_2 -Phase wird in ein anderes Becherglas überführt und die CH_2Cl_2 -Extraktion ein weiteres mal wiederholt. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden zum Eintrocknen über Nacht stehen gelassen. Um das Ausfällen zu beschleunigen wird zu den 20 mL CH_2Cl_2 -Phase etwa 40 mL

Diethylether zugegeben. Es fällt ein hellbrauner Feststoff aus, der abfiltriert und 2x mit 20 mL Diethylether gewaschen wird. Der Feststoff wird im dynamischen Vakuum getrocknet und durch Vergleich mit Daten von Schwingungsspektren aus der Literatur [88] Raman-spektroskopisch als $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ identifiziert. Ausbeute: 5.223 g (11.5 mmol, 96 %).

2.4.11 Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden 0.500 g (1.1 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ und 2 g sprühgetrocknetes KF vorgelegt. Etwa 50 mL trockenes Dichlormethan und nach dessen Auftauen 8.9 mmol ClF werden einkondensiert. Der Ansatz wird nach Einbringen in das Ethanol/Trockeneisbad schwarz und wird über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Anschließend wird die weißen Feststoff enthaltende grüne Lösung bis zur Trockene eingengt. Der verbliebene weiße Feststoff wird mit 4x 20 mL Dichlormethan extrahiert und mit einem Glasfiltertiegel D4 filtriert. Das klare, grüne Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und gewogen: 0.479 g grünes Öl. Vom erhaltenen grünen Öl wird in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen, das keine Hinweise auf Ni- CF_3 -Komplexe zeigt.

Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird das $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ mit 5.2 mmol ClF umgesetzt. Neben dem weißen Feststoff wird nach Einengen des Reaktionsansatzes ein am Rührkern anhaftender grauer Feststoff erhalten. Da im ^{19}F -NMR-Spektrum breite Signale erhalten werden, wird das grüne, ölige Produkt mit 50 mL Dichlormethan und 50 mL Wasser intensiv gerührt. Die obere wässrige Phase wird grünblau (paramagnetisches Ni^{2+}) und die untere CH_2Cl_2 -Phase wird orange. Die CH_2Cl_2 -Phase wird abgetrennt und zum Eintrocknen stehen gelassen. Das erhaltene orange Öl (0.134 g) zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum einige nicht zuzuordnende Singulets im typischen Bereich von metallgebundenen CF_3 -Gruppen von -10 bis -60 ppm.

2.4.12 Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Analog zu einer bereits beschriebenen Synthese [65] werden in einem 250 mL Becherglas 1.020 g (3.1 mmol) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in etwa 30 mL Wasser gelöst. Eine Lösung aus 3.765 g (11.1 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$ und 1.627 g (29.0 mmol) KOH in etwa 50 mL Wasser wird unter Rühren zur $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Lösung zugegeben. Die gelbgrüne, klare Lösung wird zwei Stunden

gerührt und anschließend mit 5x 40 mL Dichlormethan extrahiert (intensiv gerührt). Die untere gelbgrüne CH_2Cl_2 -Phase wird in einen 250 mL Rundkolben pipettiert, im dynamischen Vakuum zur Trockene eingengt und über Nacht getrocknet. 2.605 g (2.8 mmol) gelbgrünes $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (90 % Ausbeute) wird erhalten. Von dem Feststoff wird ein Raman-Spektrum aufgenommen und durch Vergleich mit dem Literaturspektrum [70] als $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ identifiziert.

2.4.13 Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ mit CIF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden 0.500 g (0.5 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und 2 g sprühgetrocknetes KF eingewogen. In den Kolben werden ca. 30-40 mL trockenes Dichlormethan einkondensiert. Nach dem Auftauen bildet sich eine gelbe Suspension. 4.1 mmol CIF (0.4 bar im Kolben bei Raumtemperatur) wird einkondensiert und der Ansatz anschließend in ein Ethanol/Trockeneisbad eingebracht. Nach dem Auftauen des Ansatzes bildet sich eine schwarze Suspension, die über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wird. Die erhaltene grüne Lösung mit weißbraunem Feststoff wird bis zur Trockene eingengt. Der gelbbraune Rückstand wird 1x mit 20 mL und 4x mit 10 mL Dichlormethan extrahiert und mit einem Glasfiliertiegel D4 filtriert. Das braune Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und vom erhaltenen gelbbraunen Feststoff in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Um ein besseres NMR-Spektrum zu erhalten, wird nach Entfernen des $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ der gelbbraune Feststoff mit 50 mL Dichlormethan und 50 mL Wasser intensiv gerührt. Die braune CH_2Cl_2 -Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase erneut mit 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden zum Eintrocknen stehen gelassen. Vom gelbbraunen Rückstand (0.248 g) wird in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen, das keine Hinweise auf Fe- CF_3 -Komplexe ergibt.

2.4.14 Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$

Darstellung von $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$

Ähnlich einer in der Literatur beschriebenen Synthese [77] erfolgte die Darstellung von $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$. In einem 250 mL Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Gaseinleitungsrohr und Rührkern werden 5.013 g (47.0 mmol) Palladium, 7 g (93.9 mmol) KCl und 150 mL Wasser vorgelegt. Der Ansatz wird unter Rühren zum Sieden erhitzt ($100\text{ }^\circ\text{C}$) und dann langsam

Chlor eingeleitet. Nach etwa 1 ¼ Stunden wird die schwarze Suspension leicht rot. Nach 3 ¼ Stunden wird das Einleiten unterbrochen, um weitere 14 g KCl (94.0 mmol) gelöst in Wasser hinzuzugeben. Die rote Suspension färbt sich nach weiteren 20 Minuten Einleiten von Chlor unter Eisbadkühlung intensiver rot. Anschließend wird die rote Suspension zum Abkühlen im Eisbad gerührt. Das rote Produkt wird mit einem Glasfiltertiegel D4 abfiltriert und mit KCl-gesättigtem Wasser und mit 50 mL einer 1:1 Mischung aus Ethanol und Wasser gewaschen. Im Vakuum wird der rote Feststoff von $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ getrocknet und anschließend gewogen: 17.012 g (42.8 mmol) $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ (91 % Ausbeute).

Darstellung von $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$

Nach einer bereits beschriebenen Synthesevorschrift [78] werden 28.000 g (429.9 mmol) KCN und 11.5 g (42.5 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in 2.3 L Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird langsam eine rote Suspension aus 17.012 g (42.8 mmol) $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$, 1.3 g (4.8 mmol) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und 250 mL Wasser zugegeben. Nach kurzer Zeit bildet sich eine farblose Lösung, die dann einen Tag lang gerührt wird. Die Lösung wird im Vakuum bei 40 °C eingengt. Bei der stattfindenden fraktionierenden Kristallisation wird zunächst K_2SO_4 , dann $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ und schließlich $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ verunreinigt mit wenig $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ erhalten.

Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$

Das $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ wird in 200 mL Wasser gelöst und mit 200 mL Dichlormethan und 4 g $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ versetzt und einen Tag intensiv gerührt. Die wässrige Phase wird abgetrennt und mit 3x 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Phasen werden im dynamischen Vakuum bis zur Trockenen eingengt und so der weiße Feststoff von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ erhalten. Der Nachweis erfolgte mit Raman-Spektroskopie.

Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$

In einem 100 mL Becherglas werden 0.429 g (1.3 mmol) $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ in etwa 10 mL Wasser gelöst und unter Rühren eine Lösung von 1.220 g (3.8 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ in 10 mL Wasser zugegeben. Es bildet sich sofort ein weißer Feststoff und der Ansatz wird eine Stunde gerührt. Der weiße Feststoff wird mit einem Glasfiltertiegel D4 abfiltriert und auf dem Tiegel mit 3x 10 mL Wasser $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ -frei gewaschen. Das weiße $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ wird im dynamischen Vakuum getrocknet und gewogen: 0.505 g (0.7 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$, weißer Feststoff (54 % Ausbeute). Anhand des Raman-Spektrums kann das gewünschte Produkt nachgewiesen werden.

2.4.15 Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ mit CIF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$

Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ mit CIF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden in der Trockenbox 0.501 g (0.7 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und 2.003 g sprühgetrocknetes KF eingewogen. Ca. 50 mL trockenes Dichlormethan werden einkondensiert und zum Auflösen des $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ aufgetaut. 26.3 mmol CIF (2.6 bar im Kolben bei Raumtemperatur) werden einkondensiert und der Ansatz wird in ein Ethanol/Trockeneisbad eingebracht. Es bildet sich nach dem Auftauen sofort eine dunkelrote Suspension, die über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wird. Die erhaltene orange Suspension wird 14 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur Trockene eingeengt. Der orange Rückstand wird mit 1x 20 mL und 4x 10 mL Dichlormethan extrahiert und durch einen Glasfiltertiegel D4 filtriert. Das rote Filtrat wird bis zur Trockene eingeengt und vom erhaltenen dunkelroten, öligen Feststoff (0.468 g) wird in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Im Spektrum ist kein Hinweis auf Pd- CF_3 -Komplexe erkennbar.

Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ mit CIF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden in der Trockenbox 0.507 g (0.7 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ und 2.006 g sprühgetrocknetes KF eingewogen. Ca. 50 mL trockenes Dichlormethan wird einkondensiert und zum Auflösen des $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ aufgetaut. 26.3 mmol CIF werden einkondensiert und der Ansatz wird in ein Ethanol/Trockeneisbad eingebracht. Es bildet sich nach dem Auftauen sofort eine dunkelrote Suspension, die über Nacht bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt wird. Die erhaltene rotorange Suspension wird 14 Tage lang bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bis zur Trockene eingeengt. Der orange Rückstand wird zum Schutz vor Hydrolyse unter N_2 -Schutzgas mit 1x 20 mL und 5x 10 mL Dichlormethan extrahiert und durch eine Schlenkfritte D4 filtriert. Das rote Filtrat wird bis zur Trockene eingeengt und vom erhaltenen dunkelroten, öligen Feststoff (0.420 g) wird in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Im Spektrum ist kein Hinweis auf Pd- CF_3 -Komplexe erkennbar.

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden in der Trockenbox 0.400 g (0.5 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ und 2.000 g sprühgetrocknetes KF eingewogen. Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird mit 10.9 mmol CIF (1.1 bar im Kolben bei Raumtemperatur) umgesetzt. Die fast schwarze Lösung bei Beginn der Reaktion wird über Nacht grün-braun

und es verbleibt nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile ein orangebrauner Feststoff. Dieser wird mit 4x 20 mL Dichlormethan extrahiert, durch einen Glasfiliertiegel D4 filtriert und das orangebraune Filtrat bis zur Trockene eingengt. Von dem erhaltenen orangebraunen Öl (0.388 g) werden in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen, die aber keine Hinweise auf Pd- CF_3 -Komplexe liefern.

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden in der Trockenbox 0.403 g (0.5 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ und 2.012 g sprühgetrocknetes KF eingewogen. Unter sonst gleichen Reaktionsbedingungen wird mit 4.4 mmol ClF (0.4 bar im Kolben bei Raumtemperatur) umgesetzt. Die rotbraune Suspension bei Beginn der Reaktion wird über Nacht orange und es verbleibt nach dem Entfernen aller flüchtigen Bestandteile ein gelbbrauner Feststoff. Dieser wird mit 1x 20 mL und 4x 10 mL Dichlormethan extrahiert, durch einen Glasfiliertiegel D4 filtriert und das orange Filtrat bis zur Trockene eingengt. Von dem erhaltenen orangen Öl werden in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ^{19}F -NMR-Spektren aufgenommen. Um die Signalverbreiterung im NMR-Spektrum durch Verunreinigungen zu verhindern, wird das orange Öl mit 50 mL Dichlormethan und 50 mL Wasser intensiv gerührt. Die orange CH_2Cl_2 -Phase wird abgetrennt und zum Eintrocknen stehen gelassen. Vom orangen Rückstand (0.256 g) wird in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen, das keine Hinweise auf Pd- CF_3 -Komplexe ergibt.

2.4.16 Darstellung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$

In einen Porzellantiegel wird in der Trockenbox nach vorheriger Mischung im Mörser ein Gemisch aus 0.505 g (1.1 mmol) $\text{K}_2[\text{IrCl}_6]$, 1.502 g (23.1 mmol) KCN und 0.973 g (23.0 mmol) LiCl eingefüllt und mit einem Nickeldeckel abgedeckt. Der Ansatz wird eine Stunde lang im Ofen auf 300 °C erhitzt und dann zum Abkühlen stehen gelassen und gewogen: 2.880 g Substanz. Der entstandene teils weiße und graue Feststoffklumpen wird in einem 100 mL Becherglas in etwa 40 mL Wasser gelöst. Die erhaltene leicht braune Lösung wird mit einem Glasfiliertiegel D4 filtriert, um den metallisch glänzenden unlöslichen Rückstand abzutrennen. Der Glasfiliertiegel wird mit 3x 30 mL Wasser nachgewaschen. Für das Umsalzen zum $[\text{Bu}_4\text{N}]$ -Salz und zur Abtrennung des $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anions vom KCN und LiCl wird das hellbraune Filtrat in einem 250 mL Rundkolben mit einer Lösung aus 2.914 g (8.6 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]\text{HSO}_4$ und 0.948 g (16.9 mmol) KOH in 50 mL Wasser versetzt und mit 1x 80 mL und 2x 50 mL Dichlormethan gerührt (extrahiert). Die untere farblose CH_2Cl_2 -Phase

wird jeweils in einen 250 mL Rundkolben pipettiert und zur Trockene eingengt. 2.011 g weißer, öliges Feststoff wird erhalten und im Raman-Spektrum [73] als $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ mit wenig KCN identifiziert. Der Feststoff wird zur Abtrennung von verbliebenem KCN und LiCl bis auf eine kleine Menge weißen Feststoffs in 100 mL Dichlormethan gelöst und durch ein Papierfilter filtriert. Das hellbraune Filtrat wird unter Rühren mit K_2CO_3 getrocknet, durch ein Papierfilter filtriert und zum Eintrocknen stehen gelassen. Der erhaltene braune Feststoff mit einigen farblosen Kristallen wird mit 50 mL Wasser versetzt und die dabei entstehende braune Emulsion wird mit 1x 100 mL und 2x 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten CH_2Cl_2 -Extrakte werden bis zur Trockene eingengt und der erhaltene braune Feststoff im Raman-Spektrum durch Vergleich mit den Literaturdaten [73] als $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ identifiziert: 0.969 g (0.9 mmol) brauner Feststoff (93 % Ausbeute).

2.4.17 Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ mit CIF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$

In einem 250 mL PFA-Rundkolben werden in der Trockenbox 0.550 g (0.5 mmol) $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ und 2.011 g sprühgetrocknetes KF vorgelegt. Etwa 50 mL trockenes Dichlormethan werden einkondensiert und nach dem Auftauen eine gelborange Suspension erhalten. 18.6 mmol CIF (1.8 bar im Kolben bei Raumtemperatur) werden einkondensiert und der Ansatz in ein Ethanol/Trockeneisbad gestellt. Nach dem Auftauen bildet sich sofort eine rote Suspension, die über Nacht bei -78°C gerührt wird. Am folgenden Tag wird die gelbe Suspension bei Raumtemperatur weitergerührt, die dann am Abend dunkelbraun wird. Am nächsten Morgen wird die rote Suspension bis zur Trockene eingengt. Der grüne Rückstand im PFA-Rundkolben wird mit 5x 30 mL Dichlormethan extrahiert und durch ein Glasfildertiegel D4 filtriert. Das schwarze Filtrat wird bis zur Trockene eingengt und vom erhaltenen zunächst schwarzgrünen, dann braunen Öl, in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ ein ^{19}F -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Spektrum zeigt zahlreiche Singulets, die nicht charakterisiert werden können. Das braune Öl wird mit einem Gemisch aus 50 mL Dichlormethan und 50 mL Wasser extrahiert (intensiv gerührt). Die untere, braune CH_2Cl_2 -Phase wird bis zur Trockene eingengt und 0.139 g braunes Öl erhalten (in der wässrigen Phase ist 0.321 g brauner Feststoff enthalten). Das dann in $\text{CD}_3\text{CN}/\text{CFCl}_3$ gelöste braune Öl zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum mehrere Ir- CF_3 -Komplexe, von denen sich aber nur *cis*- $[\text{IrX}_2(\text{CF}_3)_4]^{3-}$ (X = Cl oder OH) mit 10 %, *mer*- $[\text{IrCl}_3(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$ mit 77 % und $[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$ mit 13 % Ausbeute eindeutig zuordnen lassen (Abb. 100-104, Tab. 8, 9).

2.4.18 Darstellung der DSO₃F/HSO₃F-Lösung (2:1)

In 18.239 g (182.3 mmol, 9.712 ml) D₂SO₄ werden ca. 5 ml HSO₃F einkondensiert. Die Mischung wird unter Rühren in 45 min auf Raumtemperatur erwärmt. Die erhaltene DSO₃F/HSO₃F-Lösung (2:1) wird unter Stickstoffkühlung im statischen Vakuum in einen anderen Glaskolben mit PTFE-Spindeln (Young, London) umkondensiert (7.317 g (4.198 ml) DSO₃F/HSO₃F-Lösung (2:1), Ausbeute: ca. 92 %)

2.4.19 Darstellung der H₂[Pt(SO₃F)₆]-Lösung

Die Synthese erfolgt nach dem Verfahren von Lee und Aubke [89]: In einem 50 mL Glasrundkolben mit PTFE-Spindel (Young, London) werden 0.392 g (2.0 mmol) Platinpulver zusammen mit 3.588 g (2.058 ml) DSO₃F/HSO₃F-Lösung (2:1) und 3.271 g (16.5 mmol, 1.988 ml) S₂O₆F₂ sieben Tage unter Rühren auf 100 °C erhitzt. Überschüssiges S₂O₆F₂ und gebildetes S₂O₅F₂ werden im Vakuum aus der rotorangen Lösung entfernt. Von der Lösung werden ¹⁹⁵Pt und ¹⁹F NMR-Spektren aufgenommen, in denen das [Pt(SO₃F)₆]²⁻-Anion nachweisbar ist (Tab. 7).

3 Diskussion der Synthesen

3.1 Überblick über die durchgeführten Synthesen und die dabei erhaltenen Produkte

Nach der Reaktion von $K_2[Pt(CN)_4]$ und $K_2[Pt(CN)_6]$ mit ClF in aHF bilden sich nach dem Auflösen des erhaltenen Feststoffs in D_2O die Anionen $mer-[PtF_3(OD)(CF_3)_2]^{2-}$ mit 27 % und $[PtF_2(OD)_2(CF_3)_2]^{2-}$ mit 73 % Ausbeute (Abb. 1, 7-14, Tab. 2, 3):

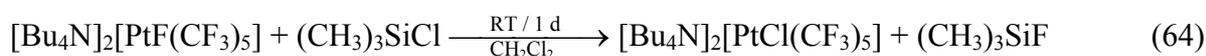


Die Umsetzung von $K_2[Pt(CN)_6]$ mit ClF in aHF in Gegenwart von KHF_2 zeigt nach der Aufarbeitung ein Gemisch aus den Anionen $[PtCl_2(OD)_2(CF_3)_2]^{2-}$ mit 21 %, $[PtClF(OD)_2(CF_3)_2]^{2-}$ mit 9 % und $[PtF_2(OD)_2(CF_3)_2]^{2-}$ mit 70 % Ausbeute (Abb. 1-9, Tab. 2, 3):

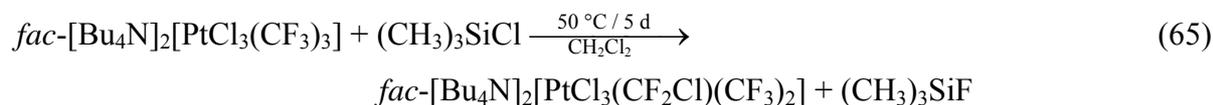
Durch Umsetzung von $[Bu_4N]_2[Pt(CN)_6]$ mit ClF in Dichlormethan werden Gemische mit unterschiedlichen Zusammensetzungen an $[PtF(CF_3)_5]^{2-}$ mit einem Anteil von etwa 40-80 %, $cis-[PtF_2(CF_3)_4]^{2-}$ mit etwa 10-40 % und $[Pt(CF_3)_6]^{2-}$ mit etwa 5-20 % gebildet (Abb. 15, 16, 31-35, 53-55, Tab. 2, 3):



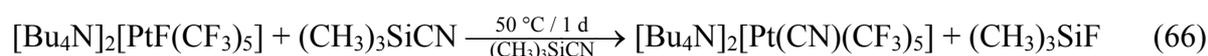
Bei der Reaktion des Gemisches der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $(CH_3)_3SiCl$ bei Raumtemperatur sind die Anionen $fac-[PtCl_3(CF_3)_3]^{2-}$ mit < 1 %, $cis-[PtCl_2(CF_3)_4]^{2-}$ mit 31 %, $[PtCl(CF_3)_5]^{2-}$ mit 56 %, $[Pt(CF_3)_6]^{2-}$ mit 7 % und $[PtF(CF_3)_5]^{2-}$ mit 5 % Ausbeute erkennbar (Abb. 17, 18, 31-35, 39, 40, 59, 60, 82, Tab. 2-4):



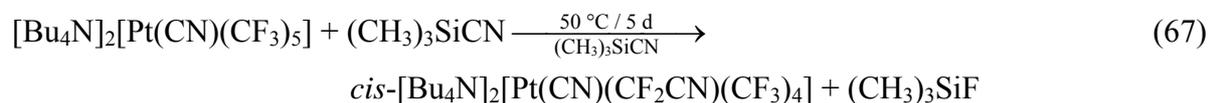
Wird dieses Gemisch für fünf Tage auf 50 °C erwärmt, sind die Anionen $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]^{2-}$ mit 4 %, $\text{cis-}[\text{PtCl}_4(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ mit 7 %, $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$ mit 39 %, $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]^{2-}$ mit 4 %, $\text{cis-}[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})_2]^{2-}$ mit 2 %, $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]^{2-}$ mit 2 %, $\text{cis-}[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]^{2-}$ mit 11 %, $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]^{2-}$ mit 11 % und $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ mit 20 % Ausbeute zu erkennen (Abb. 17, 18, 82-99, Tab. 2, 4):



Nach eintägigem Erwärmen des Gemisches der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ bei 50 °C werden die Anionen $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 12 %, $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit 83 % und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ mit 5 % Ausbeute erhalten (Abb. 19, 20, 31, 41-43, 61, 62, Tab. 2):



Wird der beschriebene Ansatz fünf weitere Tage bei 50 °C gerührt entstehen die Anionen $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 23 %, $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit 15 % und $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ mit 62 % Ausbeute (Abb. 19, 20, 41-43, 63-67, Tab. 2, 4):



Zur Anreicherung von $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ werden die Ansätze der Fluoro(trifluormethyl)platinate mehrmals abwechselnd 17 Stunden bei 45 °C mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ und anschließend einen Tag mit ClF in Dichlormethan umgesetzt. Nach dem Umsalzen zum Kalium-Salz und dem Entfernen der schwarzen Nebenprodukte durch Fällung mit AgNO_3 wird ein Gemisch mit der Zusammensetzung von 5 % $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$, 76 % $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und 19 % $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ erhalten (Abb. 19, 20, 41-43, 63-67, Tab. 2, 4).

Durch 17 Stunden Erwärmen des Gemisches der Kalium-Salze der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $^{15}\text{NH}_3$ in THF bei 45 °C bildet sich ein Gemisch aus 48 % $\text{cis-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$, 2 % $\text{trans-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$, 38 % $[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^-$, 4 % $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$, 5 % $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und 3 % $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ (Abb. 21-28, 31-35, 39, 40, 44-49, 68-76, Tab. 2, 3, 5, 6):

Möglicherweise wird die Löslichkeit von Cl_2 in dem Reaktionsgemisch erhöht, so dass es zur Spaltung von Pt-CN kommt:



3.3 Synthesen der Trifluormethylplatinate in Dichlormethan

Um mehr CF_3 -Gruppen am Platin zu erhalten, wird ein anderes Lösemittel benötigt. Dieses Lösemittel muss wenig koordinierend wirken, die Ausgangsstoffe $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ lösen und beständig gegenüber ClF sein. Bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in Dichlormethan wird als Hauptprodukt $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ mit einem Anteil von ca. 40-80 % erhalten. Desweiteren wird *cis*- $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ zu ca. 10-40 % und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ zu ca. 5-20 % gebildet. Das KF dient als HF-Fänger, wobei sich KHF_2 bildet.

Durch Änderung der Reaktionszeiten bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und Raumtemperatur können keine deutlichen Veränderungen des Verhältnisses der Produkte zueinander festgestellt werden. Eine Erhöhung des Überschusses an ClF führt zu einem deutlich höheren Anteil an $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ von bis zu 20 %. Selbst geringe Feuchtigkeitsmengen im Lösemittel führen während der Aufarbeitung, bei der Extraktion nach einigen Stunden zur Hydrolyse der Fluoro(trifluormethyl)platinate unter Bildung von Hydroxo(trifluormethyl)platinaten wie z. B. $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$.

Bei der Synthese und Aufarbeitung der Ansätze darf auch kein Chlorid vorhanden sein, da sich sonst leicht die sehr stabilen Chloro(trifluormethyl)platinate bilden. Dies ist besonders bei der Aufarbeitung mit kommerziellem Dichlormethan zu beachten, das HCl enthalten kann.

3.4 Reaktion der Trifluormethylplatinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Durch die in Dichlormethan enthaltenen geringen HCl-Mengen kann bereits bei Raumtemperatur in den Anionen $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 1-2$, $X = \text{F}, \text{OH}$) ein Austausch der Liganden F^- und OH^- gegen Chlorid erfolgen. Durch die Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ lassen sich gezielt Chloro(trifluormethyl)platinate erzeugen und so die Zuordnung der NMR-Signale bestätigen. Bei der Reaktion der Trifluormethylplatinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ werden zuerst die F-Liganden gegen Cl-Liganden ausgetauscht:



Außerdem zeigt sich, dass durch zusätzliches fünftägiges Erwärmen auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ die CF_3 -Gruppen zunächst in CF_2Cl -Gruppen umgewandelt und schließlich gegen Cl-Liganden ausgetauscht werden können. Als Mechanismus ist vorstellbar, dass in einem konzertierten Prozess gleichzeitig Cl von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ auf die CF_3 -Gruppe übertragen und F von der CF_3 -Gruppe zum $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ unter Bildung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiF}$ übergeht:



Die im Gegensatz zur CF_3 -Gruppe weniger stabile CF_2Cl -Gruppe kann anschließend durch Einwirkung von $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ ein weiteres F^- verlieren, wobei eine CFCl -Gruppe gebildet wird, die dann leicht abgespalten werden kann:



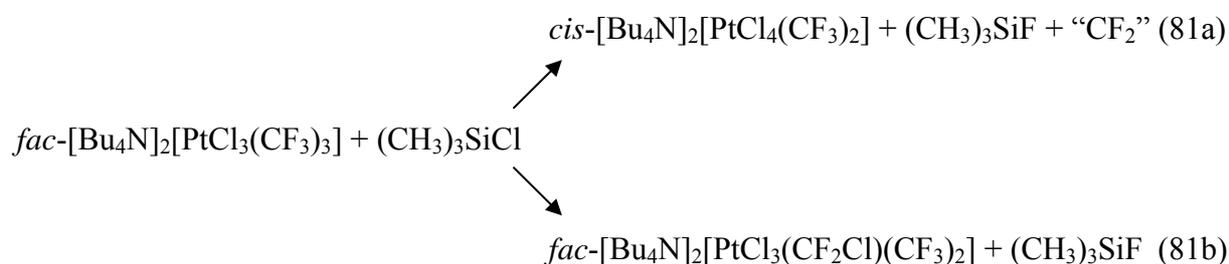
Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ Chlorid auf die CFCl -Gruppe überträgt und die gebildete CFCl_2 -Gruppe rasch mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ zu einer CCl_2 -Gruppe umgesetzt wird. Die CCl_2 -Gruppe ist noch schwächer als die CF_2 - und CFCl -Gruppe an Platin gebunden und kann somit noch leichter durch Cl^- verdrängt werden. Ob eine CFCl - oder CCl_2 -Gruppe abgespalten wird, konnte anhand der aufgenommenen NMR-Spektren nicht unterschieden und nachgewiesen werden:





Weiterhin ist zu beobachten, dass die CF_2Cl -Gruppen nicht gegenüber Liganden mit starkem Transseinfluß wie den CF_3 -Gruppen auftreten. Aus diesem Grunde werden nur maximal drei facial angeordnete CF_2Cl -Gruppen mit *trans*-ständigen Cl-Liganden mit schwachem Transseinfluß beobachtet. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass die CF_2Cl -Gruppen deutlich instabiler als die CF_3 -Gruppen sind.

fac- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]$ ist gegen CF_3 -Abspaltung so stabil, dass es nach folgenden zwei Reaktionswegen zu den gemischten CF_3 - / CF_2Cl -Komplexen reagieren kann (Gl. 81a, 81b):

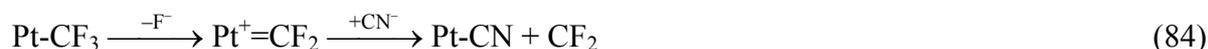


3.5 Reaktion der Trifluormethylplatinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$

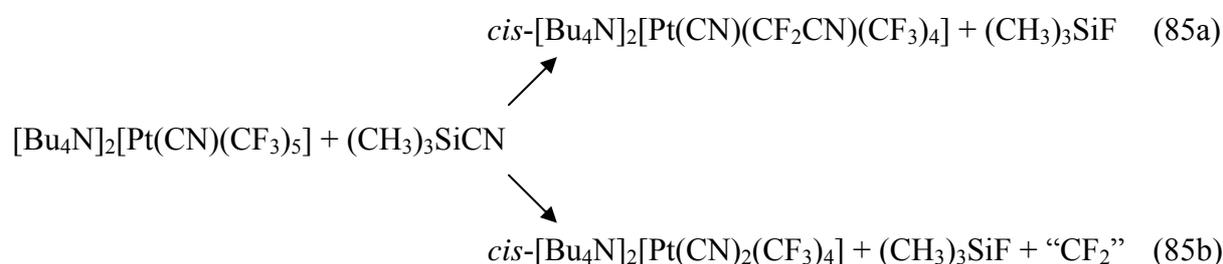
Um schließlich aus den komplexen Produkten der Fluorierung von $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ mit ClF in CH_2Cl_2 die Ausbeute an dem homoleptischen $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ zu erhöhen, war die Idee alle gemischten Spezies in $[\text{Pt}(\text{CN})_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 3-5$) zu überführen und diese nachzufluorieren. Dies war letzten Endes nicht erfolgreich, dafür konnten aber neue Platinate erhalten und die Reaktivität der Trifluormethylplatinat-Anionen $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($X = \text{F}, \text{OH}$; $n = 0-2$) gegenüber $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ studiert werden. Wie bei der Umsetzung mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ die Chloro(trifluormethyl)platinate, können bei der Reaktion mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ die erhaltenen Anionen den Cyano(trifluormethyl)platinaten zugeordnet werden. Auch hier werden zuerst die Fluoroliganden gegen CN-Gruppen ausgetauscht:



Wird länger als ein Tag auf 50 °C erwärmt, so werden auch die CF₃-Gruppen unter Bildung von CF₂CN-Gruppen angegriffen. Bei [Pt(CF₃)₆]²⁻ wird wahrscheinlich zunächst durch die Häufung der sterisch anspruchsvollen CF₃-Gruppen, eine CF₃-Gruppe abgespalten und durch eine CN-Gruppe ersetzt. Dabei wird F⁻ abgespalten und die an Platin verbleibende CF₂-Gruppe tritt als Difluorcarben aus. Ein Hinweis auf [Pt(CF₂CN)(CF₃)₅]²⁻ kann in den NMR-Spektren nicht gefunden werden. Anschließend wird eine *cis* zur CN-Gruppe stehende CF₃-Gruppe in eine CF₂CN-Gruppe umgewandelt. Als Nebenprodukt wird (CH₃)₃SiF erhalten. Den Mechanismus der Reaktion zur CF₂CN-Gruppe im *cis*-[Bu₄N]₂[Pt(CN)(CF₂CN)(CF₃)₄] kann ähnlich der Bildung von CF₂Cl erklärt werden. Auch hier wird zunächst F⁻ unter Bildung einer CF₂-Gruppe abgespalten und anschließend hauptsächlich durch CN⁻ ersetzt oder zu einem geringen Teil die gesamte CF₂-Gruppe abgespalten und durch CN⁻ mit seinem starken Transeinfluß ersetzt. Im Unterschied zur CF₂Cl-Gruppe ist die CF₂CN-Grupper stabiler als die CF₃-Gruppe, weil das CN in der CF₂CN-Gruppe die negative Ladung stärker delokalisiert als F. Deshalb wird es wahrscheinlich nur bei noch längerer Reaktionsdauer und Temperaturen oberhalb von 50 °C möglich sein, die CF₂CN-Gruppe abzuspalten und gegen CN⁻ zu ersetzen:



[Bu₄N]₂[Pt(CN)(CF₃)₅] kann nach den folgenden beiden Reaktionswegen reagieren (Gl. 85a, 85b):



3.6 Reaktion der Trifluormethylplatinate mit $^{15}\text{NH}_3$

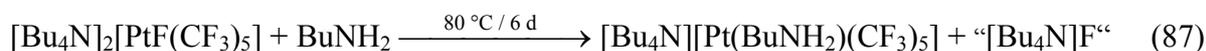
Für die Untersuchung der Reaktivität der Trifluormethylplatinate gegenüber neutralen N-Donor-Liganden, wird $^{15}\text{NH}_3$ wegen seiner geringen Größe und seiner Spin $\frac{1}{2}$ Kerne ausgesucht. Allgemein zeigen Platinkomplexe eine hohe Affinität zu stickstoffkoordinierenden Liganden. Wie erwartet können durch Reaktion der Trifluormethylplatinat-Anionen $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($X = \text{F}, \text{OH}; n = 1-2$) mit $^{15}\text{NH}_3$ in THF bei 45°C entsprechend *cis*- $\text{K}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$, *trans*- $\text{K}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$ und $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ mit einfach negativ geladenen Anionen nachgewiesen werden:



Der Cl-Ligand wurde wahrscheinlich bei der Extraktion aus dem Dichlormethan in Form von HCl eingetragen. Durch diese Synthese kann gezeigt werden, dass es prinzipiell möglich sein sollte, mit Hilfe von monoalkylierten Aminen lange hydrophobe und unpolare Alkylketten in die Trifluormethylplatin-Komplexen einzuführen.

3.7 Reaktion der Trifluormethylplatinate mit Butylamin

Zur Anreicherung des $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Anions wird das Gemisch der Fluoro- und Hydroxo-(trifluormethyl)platinate $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0-2, X = \text{F}, \text{OH}$) sechs Tage lang bei 80°C mit Butylamin zu einem Gemisch aus *cis*- $[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]^-$, $[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]^-$ und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ umgesetzt:



Da Butylamin ein neutraler Ligand ist, verringert sich die negative Ladung der Butylamin-Komplexe von zwei- auf einfach. Dadurch und durch die lange hydrophobe Butylkette des Butylamins werden somit die Cäsium-Salze leichter durch weniger koordinierende, unpolare Lösemittel wie Dichlormethan und Diethylether extrahierbar. Diethylether extrahiert die Butylamin-Trifluormethylplatinate besser, löst aber auch im Gegensatz zu Dichlormethan einen geringen Teil an $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$.

3.8 Synthese der Trifluormethyliridate in Dichlormethan

Das Produktbild der Reaktion $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ mit ClF in Dichlormethan zeigt ein Gemisch aus hauptsächlich Bis(trifluormethyl)iridaten und wenig Tetrakis(trifluormethyl)iridat und ähnelt dem Ergebnis der Reaktion von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ bzw. $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in wasserfreier HF unter Bildung von Bis(trifluormethyl)platinaten. Dies kann als Hinweis darauf gedeutet werden, dass die dreifach negativ geladenen Trifluormethyliridate wesentlich weniger stabil sind als die Trifluormethylplatinate. Spuren an Säuren in den Reaktionsgemischen bauen also eine von zwei zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen leicht ab.

3.9 Versuchte Synthesen der Trifluormethyl-Ferrate, -Nickelate und -Palladate in Dichlormethan

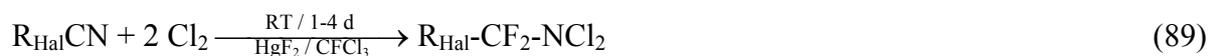
Die Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ mit ClF in trockenem Dichlormethan ergab in einigen Fällen in den ^{19}F -NMR-Spektren nicht zuordnenbare Singulets im typischen Bereich von metallgebundenen CF_3 -Gruppen von -10 bis -60 ppm. Weitere Arbeiten sind notwendig um die Produkte zu identifizieren.

3.10 Zusammenfassende Diskussion der Synthesen und Bindungsverhältnisse in Trifluormethylplatinaten

Nach der Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$, $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pd}(\text{CN})_6]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$ wurden keine Trifluormethylmetallate gefunden. Bei $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ konnten drei Trifluormethyliridate, anhand der ^{19}F -Signale identifiziert werden. Nach der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ und $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF konnten schließlich zahlreiche Trifluormethylplatinate identifiziert werden, jedoch entstand die gewünschte homoleptische Spezies nur in geringen Ausbeuten:

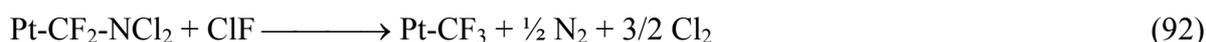


Die Addition von CIF an $R_{\text{Hal}}\text{CN}$ ($R = \text{Alkyl}$; $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) in Gegenwart einer stöchiometrischen Menge an HgF_2 in CFCl_3 erfolgt nach [90]:



Diese Zwischenstufe auf dem Weg zu $R_{\text{Hal}}\text{CF}_3$ wurde umfassend charakterisiert.

Der Reaktionsmechanismus der CIF-Addition an die CN-Dreifachbindung, kann wie folgt angenommen werden:



Wobei keine der Zwischenstufen bisher nachgewiesen werden konnte.

Das Hexamethylplatinat $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ ist im Gegensatz zum $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ schon seit langem bekannt [91]:

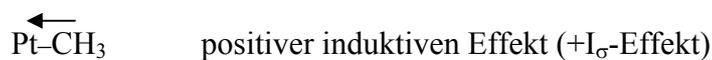


Es bildet sich ohne Nebenprodukte. Möglicherweise ist die sterische Hinderung durch die größeren CF_3 -Gruppen im $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ größer, als die der kleineren CH_3 -Gruppen im $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$ [92-96]. Dadurch könnte im $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ eine CF_3 -Gruppe leicht abgespalten werden. Bei einer stöchiometrisch passenden Menge CIF zur vollständigen Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ zu $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$, wurde kein $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ gebildet. Wurde in den Ansätzen CIF im großen Überschuss eingesetzt, so konnte $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ in Ausbeuten von bis zu 20 % erhalten werden. Die Ursache dafür ist unbekannt. Möglicherweise bewirkt eine höhere Konzentration an CIF eine schnellere Reaktion zur Bildung von $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$, bevor das CIF für andere Nebenreaktionen verbraucht wird.

Im Gegensatz zum $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ mit dem Hauptgruppenelement Bor als Zentralatom, sind die Synthesen der CF_3 -reichen d-Block-Trifluormethylmetallate wie $[\text{Au}(\text{CF}_3)_4]^-$ und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$



Umgekehrt verhält es sich mit der CH_3 -Gruppe. Sie schiebt Elektronendichte durch ihren starken $+I_{\sigma}$ -Effekt auf das Platin-Zentralatom. Zusätzlich liefert sie durch positive Hyperkonjugation Elektronendichte an das Platinatom. Beide Effekte addieren sich und machen die CH_3 -Gruppe zu einem wesentlich stärkeren σ -Donor-Liganden als die CF_3 -Gruppe:



Die CH_3 -Gruppe schiebt mehr Elektronendichte auf das Platin(IV)-Zentralatom als die CF_3 -Gruppe. Dies erklärt die geringe Stabilität gegen Luftfeuchtigkeit von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CH}_3)_6]$ im Gegensatz zu $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$. Für die Trifluormethylplatinate(IV) wie $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ sollte eine höhere Stabilität der $\text{Pt}-\text{CF}_3$ -Bindung zu erwarten sein. Dies sollte sich in einer geringeren Neigung zum Ligandenaustausch (kinetische Stabilität) der CF_3 -Gruppen gegen andere schwache und insbesondere starke σ -Donor-Liganden zeigen.

Die Bindungsverhältnisse im quadratisch-planaren $[\text{Ag}(\text{CF}_3)_4]^-$ wurden mit der Wechselwirkung von ds -Hybridorbitalen vom Silber-Zentralatom mit den zwei Elektronen liefernden sp^3 -Hybridorbital des CF_3^- -Liganden erklärt. Bei den Hauptgruppenmetall-Trifluormethylverbindungen erfolgt die Bindung zu den CF_3 -Gruppen über sp -Hybridorbitale der Hauptgruppenmetalle [31].

Anhand der Produktbilder der untersuchten Ansätze können die Ligandenstabilitäten hinsichtlich ihrer Abspaltung von Platin(IV) in folgender Reihenfolge angenommen werden:



4 NMR-Spektren

Die untersuchten Platinkomplexe enthalten bis zu acht verschiedene NMR-aktive Kerne: ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{35}Cl , ^{37}Cl , ^{17}O und ^{195}Pt . Von diesen sind ^{14}N , ^{35}Cl und ^{37}Cl wegen ihrer Quadrupolmomente und ^{13}C , ^{15}N und ^{17}O wegen ihrer geringen natürlichen Häufigkeit messtechnisch für die untersuchten Proben nur schwer zugänglich. Die Identität der Komplexe lässt sich aber mit Hilfe der ^{195}Pt -, ^{19}F -, ^1H - und bei Isotopenanreicherung mit ^{15}N -NMR-Spektroskopie meist eindeutig aufklären. Bei einigen Komplexen ist es möglich, anhand der $^{35/37}\text{Cl}$ -Isotopenaufspaltungsmuster die Cl-Liganden nachzuweisen [102, 103]. In den abgebildeten Spektren sind meist die dazugehörigen Komplexe eingezeichnet. Der jeweils untersuchte Kern ist durch vergrößerte Schrift fett hervorgehoben. Bei komplizierter aufgebauten ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Spektren sind zur Bestätigung der Interpretation der Spektren, invertiert (nach unten hin) die mit gNMR 5.0.2.0 [84] simulierten Spektren eingefügt. Für die simulierten Spektren sind die verwendeten Linienbreiten in Hz angegeben.

4.1 NMR-Spektren der in wasserfreiem Fluorwasserstoff dargestellten Bis(trifluormethyl)platinate

Im Übersichtsspektrum des Ansatzes von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, gelöst in wasserfreier HF und umgesetzt mit ClF in Gegenwart von KHF_2 , sind in D_2O -Lösung die drei Anionen [OC-6-13]-Dichlorodihydroxo(-d₂)bis(trifluormethyl)platinate(IV) $[\text{PtCl}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$, [OC-6-24]-Chlorofluorodihydroxo(-d₂)bis(trifluormethyl)platinate(IV) $[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ und [OC-6-13]-Difluorodihydroxo(-d₂)bis(trifluormethyl)platinate(IV) $[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ erkennbar (Abb. 1, Tab. 2, 3). Mit Zunahme der Anzahl der Fluoro-Liganden erfolgt eine Verschiebung der ^{19}F -NMR-Signale der CF_3 -Gruppen zu tieferen Frequenzen (hohem Feld), durch die stärker werdende magnetische Abschirmung der Fluoratome der CF_3 -Gruppen. Es ist anzunehmen, dass bei der Fluorierung von $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ in aHF mit ClF zunächst die Anionen $[\text{PtCl}_m\text{F}_n(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ ($m = 0-2$, $n = 2-4$) entstehen. In D_2O -Lösung werden bevorzugt F^- gegen OD^- ausgetauscht, insbesondere wenn F^- *trans* zu CF_3 angeordnet ist. Sowohl das Isomer mit *cis*- als auch das Isomer mit zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen von

$[\text{PtCl}_m\text{F}_n(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ ($m = 0-2$, $n = 0-2$) könnten prinzipiell vorliegen. Dass in der Lösung die Komplexe mit zueinander *cis*-ständigen CF_3 -Gruppen vorliegen, lässt sich anhand des starken *trans*-Einflusses der beiden CF_3 -Gruppen erklären. Wären sie zueinander *trans*-ständig, so würden sie ihre Bindungen zu Platin gegenseitig schwächen. Durch den linearen Verschiebungstrend in den ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Spektren und dem Vergleich mit ähnlichen Verbindungen, die in der Literatur beschrieben werden [102, 103], ist auf das gleich Strukturelement der beiden zueinander *cis*-ständigen CF_3 -Gruppen in den Anionen $[\text{PtCl}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$, $[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ und $[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ zu schließen. Anhand der $^{35/37}\text{Cl}$ -Isotopenverschiebungen in den NMR-Spektren kann auf das Vorhandensein von Cl-Liganden geschlossen werden.

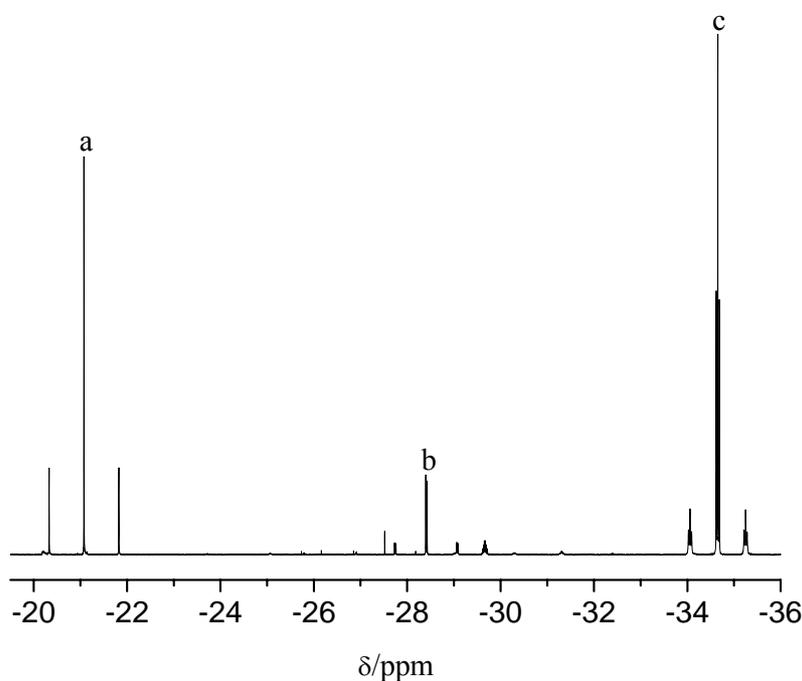
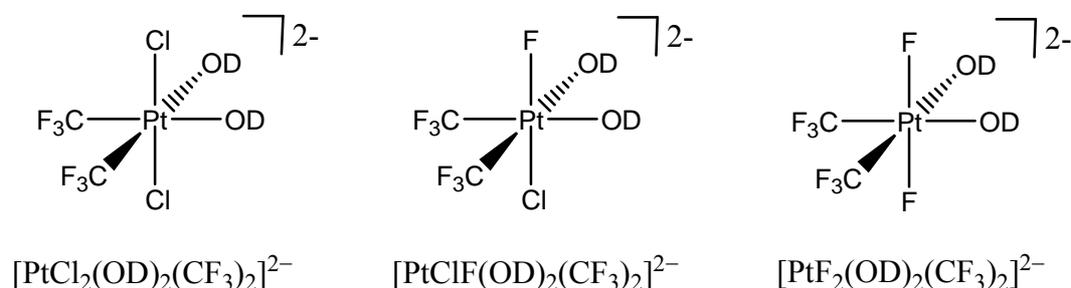
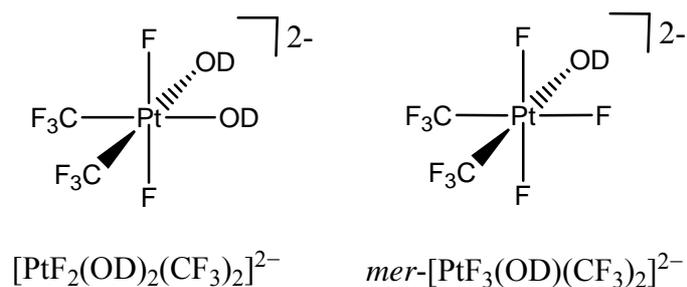


Abb. 1 ^{19}F -NMR-Übersichtsspektrum im Bereich der CF_3 -Signale von den bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in aHF/KHF_2 gebildeten Chlorofluorhydroxo(trifluormethyl)platinaten (gelöst in D_2O):
 a: $[\text{PtCl}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$
 b: $[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$
 c: $[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$

In den Ansätzen in denen $K_2[Pt(CN)_4]$ und $K_2[Pt(CN)_6]$ mit ClF in wasserfreier HF umgesetzt wird, sind nur die Anionen [OC-6-13]-Difluorodihydroxo(-d₂)bis(trifluormethyl)platinat(IV) $[PtF_2(OD)_2(CF_3)_2]^{2-}$ und [OC-6-31-C]-Trifluorhydroxo(-d₂)bis(trifluormethyl)platinat(IV) *mer*- $[PtF_3(OD)(CF_3)_2]^{2-}$ zu beobachten. Dabei bildet sich durch den starken Transeinfluß der CF₃-Gruppen, wahrscheinlich aus *cis*- $[PtF_4(CF_3)_2]^{2-}$ zunächst *mer*- $[PtF_3(OD)(CF_3)_2]^{2-}$ und daraus anschließend $[PtF_2(OD)_2(CF_3)_2]^{2-}$.



4.1.1 NMR-Spektren von $K_2[PtCl_2(OD)_2(CF_3)_2]$

Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum des in D₂O gelösten $K_2[PtCl_2(OD)_2(CF_3)_2]$ erscheint bei -929 ppm durch Kopplung von Platin mit den beiden CF₃-Gruppen ein Septett (Abb. 2a, Tab. 2). Die Cl-Liganden sind anhand der Isotopenverschiebung von $^1\Delta^{195}Pt(^{35/37}Cl) = +0.103$ ppm mit dem Intensitätsmuster von 9:6:1 zu errahnen (Abb. 3, Tab. 2).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind bei -21.1 ppm für die beiden CF₃-Gruppen ein Singulett und die beiden zugehörigen ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen (Abb. 1a, 2b, Tab. 2).

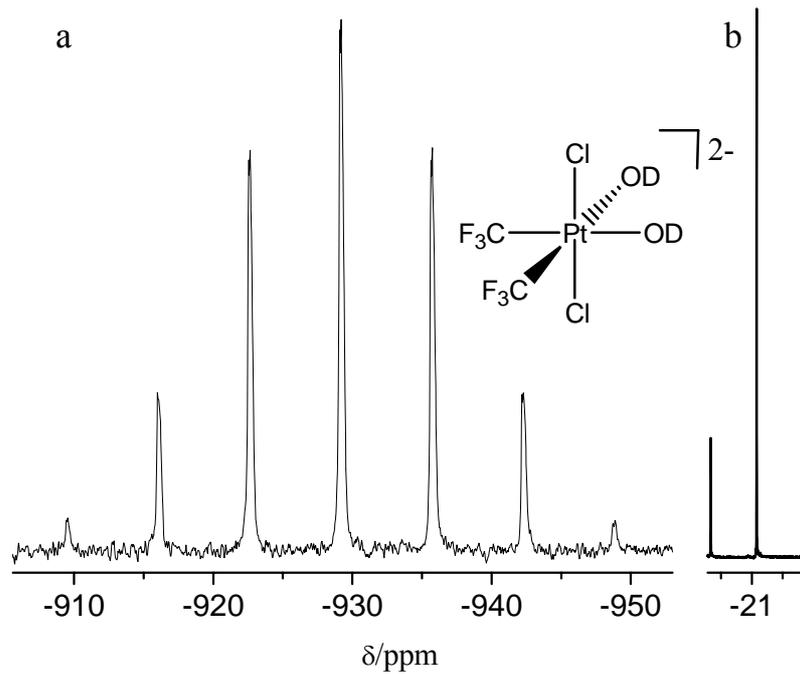


Abb. 2 NMR-Spektren von $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 a: ^{195}Pt -NMR-Spektrum (Septett),
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppen (Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 421.7 \text{ Hz}$ in beiden Spektren

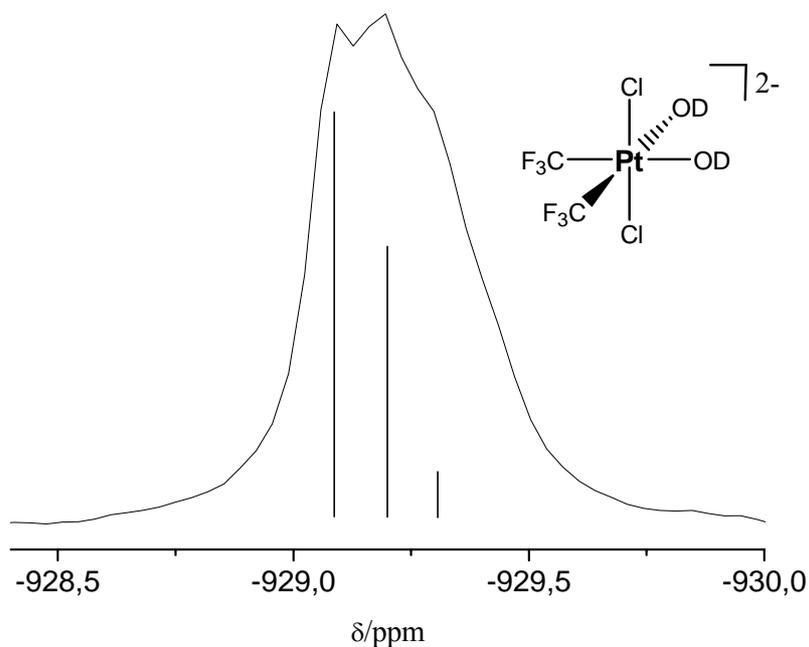


Abb. 3 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtCl}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 Isotopenverschiebung im zentralen Signal des Septetts von $^1\Delta^{195}\text{Pt}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.103 \text{ ppm}$, Isotopenverhältnis von 9:6:1 ($^{35}\text{Cl}_2$: $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$: $^{37}\text{Cl}_2$). Die Auflösung ist gerade ausreichend um das Muster zu erkennen.

4.1.2 NMR-Spektren von $\text{K}_2[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$

Für in D_2O gelöstes $\text{K}_2[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ ist im ^{195}Pt -NMR-Spektrum bei -109 ppm durch die Kopplung des Platins mit dem Fluoro-Liganden und den beiden CF_3 -Gruppen ein Dublett von Septetts erkennbar (Abb. 4, Tab. 2, 3).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind bei -28.4 ppm die Kopplung der beiden CF_3 -Gruppen mit den Fluoro-Liganden als Dublett und die beiden ^{195}Pt -Satelliten ebenfalls als Dublett erkennbar (Abb. 1b, 5, Tab. 2, 3). Bei -287.7 ppm sind der Fluoro-Ligand, der mit den beiden CF_3 -Gruppen zu einem Septett koppelt, und die beiden Platinsatelliten abgebildet (Abb. 6, Tab. 2, 3).

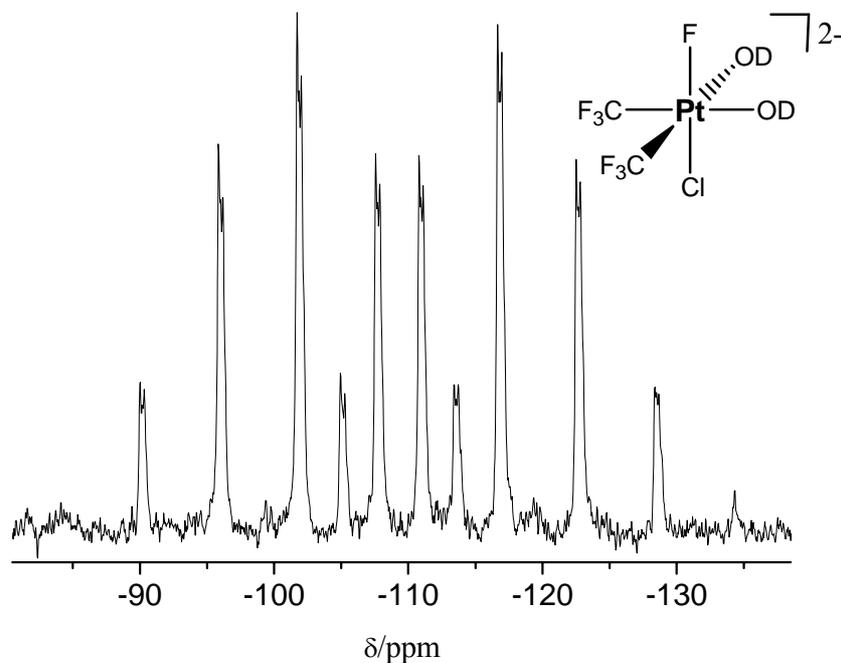


Abb. 4 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O (Dublett von Septetts): $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 964.4$ Hz, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 377.3$ Hz. Die Feinaufspaltung wird durch die $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ Isotopomeren und durch schlechten "shim" verursacht.

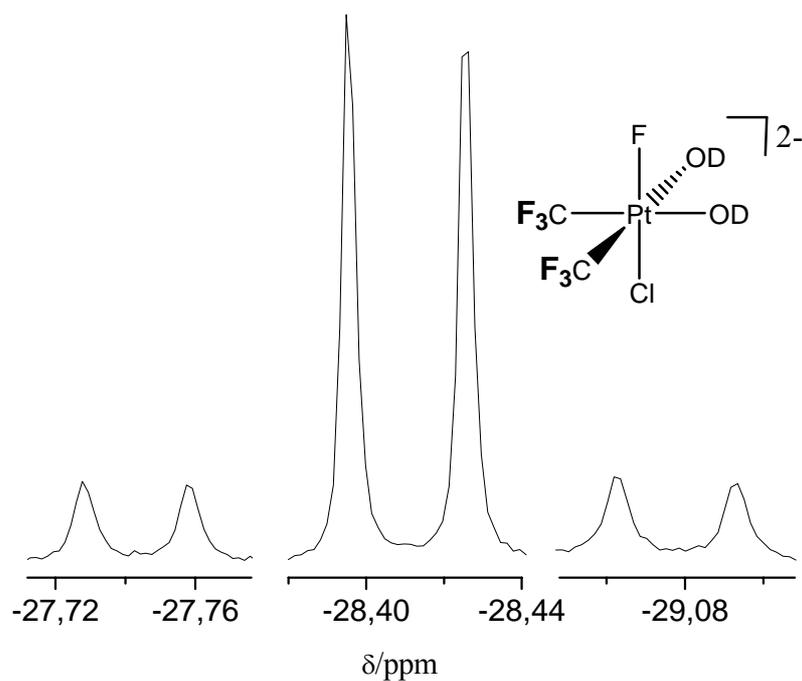


Abb. 5 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppen (Dublett mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 8.5 \text{ Hz}$

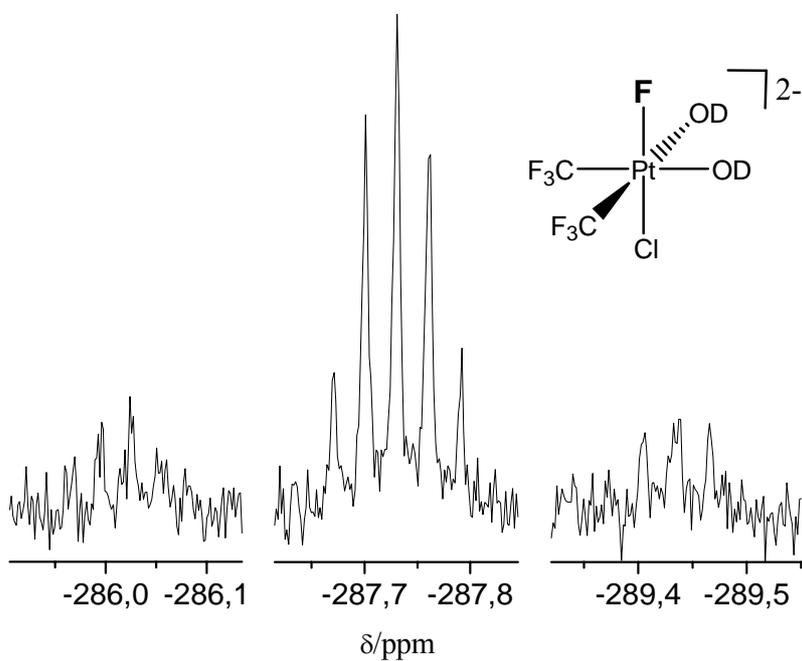


Abb. 6 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum des F-Liganden (Septett mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 8.5 \text{ Hz}$

4.1.3 NMR-Spektren von $\text{K}_2[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$

Für das in D_2O gelöste $\text{K}_2[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ ist im ^{195}Pt -NMR-Spektrum bei +1003 ppm durch die Kopplung des Platins mit den beiden Fluoro-Liganden und den beiden CF_3 -Gruppen ein Triplett von Septetts erkennbar (Abb. 7, Tab. 2, 3).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum ist bei -34.7 ppm die Kopplung der beiden CF_3 -Gruppen mit den beiden Fluoro-Liganden als ein Triplett erkennbar, das durch die Kopplung mit ^{195}Pt zusätzlich zwei Platinsatelliten mit verbreiterten Signalen zeigt (Abb. 1c, 8, Tab. 2, 3). Umgekehrt erkennt man bei -376.8 ppm die beiden Fluoro-Liganden als ein Septett durch die Kopplung mit den beiden CF_3 -Gruppen und die beiden ^{195}Pt -Satelliten mit verbreiterten Signalen (Abb. 9, Tab. 2, 3). Die verbreiterten Satelliten lassen sich durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den monomeren $[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ -Anionen und den dimeren $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ -Anionen erklären.

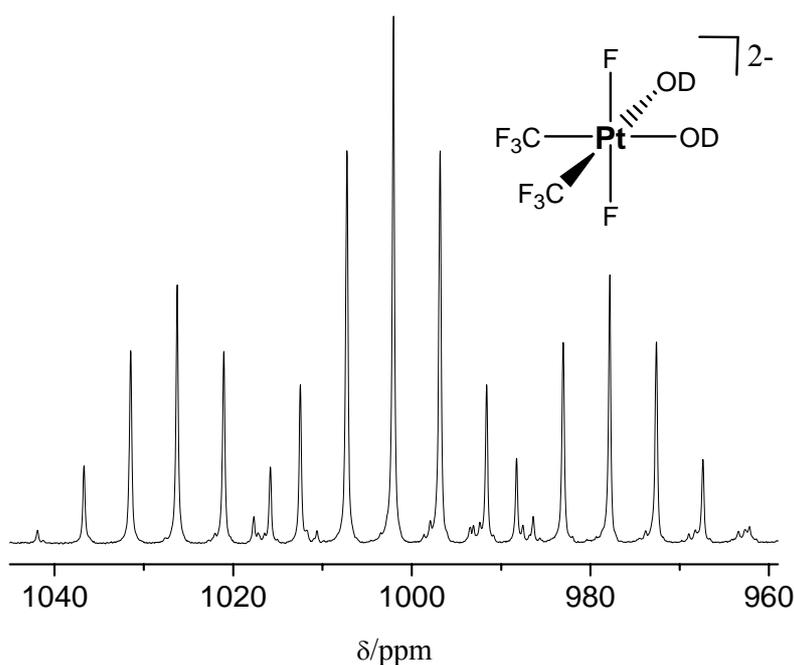


Abb. 7 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O
(Triplett von Septetts): $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 1560.5$ Hz, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 336.6$ Hz

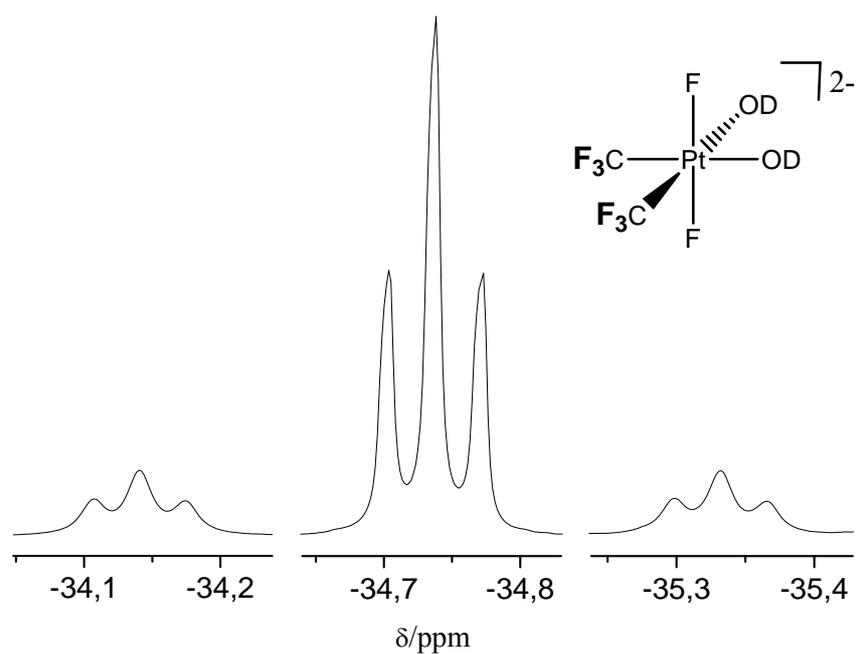


Abb. 8 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppen (Triplet mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9.8 \text{ Hz}$

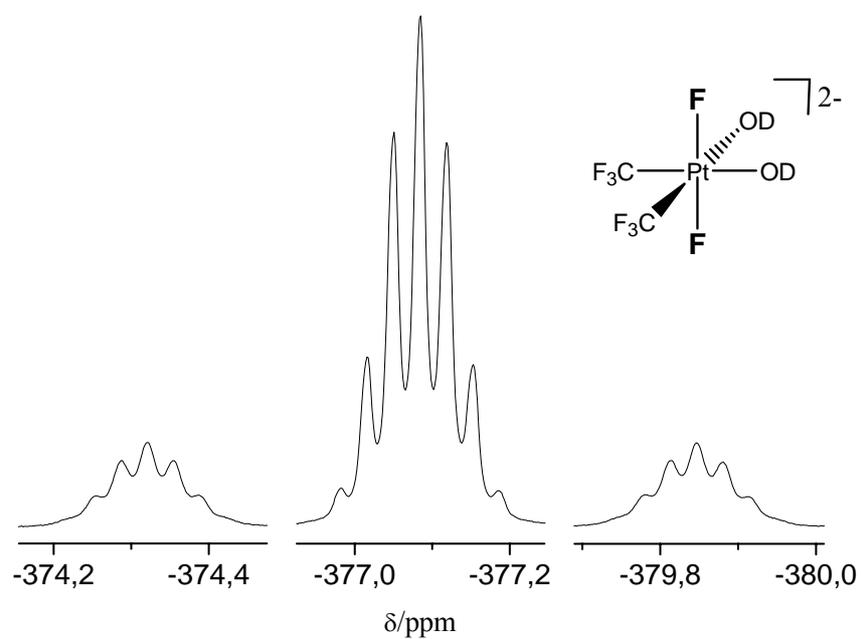


Abb. 9 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der F-Liganden (Septett mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9.8 \text{ Hz}$

4.1.4 NMR-Spektren von *mer*-K₂[PtF₃(OD)(CF₃)₂]

Das in D₂O gelöste *mer*-K₂[PtF₃(OD)(CF₃)₂] zeigt im ¹⁹⁵Pt-Spektrum bei +1184 ppm ein Dublett von Triplets von Septetts durch die Kopplung des Platinatoms mit den beiden verschiedenen Fluoro-Liganden und den CF₃-Gruppen (Abb. 10, Tab.2, 3).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind für die CF₃-Gruppe *trans* zum F-Liganden bei -34.5 ppm ein Dublett von Triplets von Quartetts für die Kopplung mit dem *trans* zur CF₃-Gruppe stehenden F-Liganden, den beiden zueinander *trans*-ständigen F-Liganden, mit der CF₃-Gruppe *trans* zum OH-Liganden und die beiden ¹⁹⁵Pt-Satelliten erkennbar (Abb. 11, Tab. 2, 3). Dabei überlagern sich das Triplett und das Quartett so, das sich ein Pseudooktett ergibt.

Bei -36.1 ppm zeigt die *trans* zum OH-Liganden stehenden CF₃-Gruppe ein Dublett von Triplets von Quartetts mit den beiden Platinsatelliten mit verbreiterten Signalen, für die Kopplung mit dem *trans* zu der anderen CF₃-Gruppe stehenden F-Liganden, mit den beiden zueinander *trans* stehenden F-Ligandenden, der *trans* zum F-Liganden stehenden CF₃-Gruppe und dem Platinzentralatom (Abb. 12, Tab. 2, 3). In diesem Fall überlagern sich das Dublett, das Triplett und das Quartett der Kopplungen zu den Fluoratomen der Nachbarliganden so, dass sich ein Pseudodecett ergibt.

Das Signal bei -236.2 ppm zeigt für den Fluoro-Liganden *trans* zur CF₃-Gruppe ein Triplett von Quartetts von Quartetts, durch die Kopplung mit den zueinander *trans*-ständigen F-Liganden und den beiden verschiedenen CF₃-Gruppen. Dabei ergibt sich durch die Überlagerung und große Linienbreite der Signale (ca. 20 Hz) ein Pseudooktett (Abb. 13, Tab. 2, 3). Die beiden zueinander *trans*-ständigen Fluoro-Liganden zeigen bei -373.6 ppm ein Dublett von Pseudoseptetts durch die Kopplung mit dem Fluoro-Liganden *trans* zur CF₃-Gruppe und mit den beiden unterschiedlichen CF₃-Gruppen, mit allerdings fast identischen Kopplungskonstanten (Abb. 14, Tab. 2, 3).

Zusätzlich sind bei allen ¹⁹F-NMR-Signalen, außer bei dem bei -236.2 ppm, die beiden ¹⁹⁵Pt-Satelliten mit verbreiterten Signalen zu erkennen, die wie beim K₂[PtF₂(OD)₂(CF₃)₂] durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den monomeren *mer*-[PtF₃(OD)(CF₃)₂]²⁻-Anionen und den dimeren [(CF₃)₂F₂Pt(μ-F)(μ-OH)PtF₂(CF₃)₂]²⁻-Anionen bedingt sein können (Abb. 11-14, Tab. 2, 3).

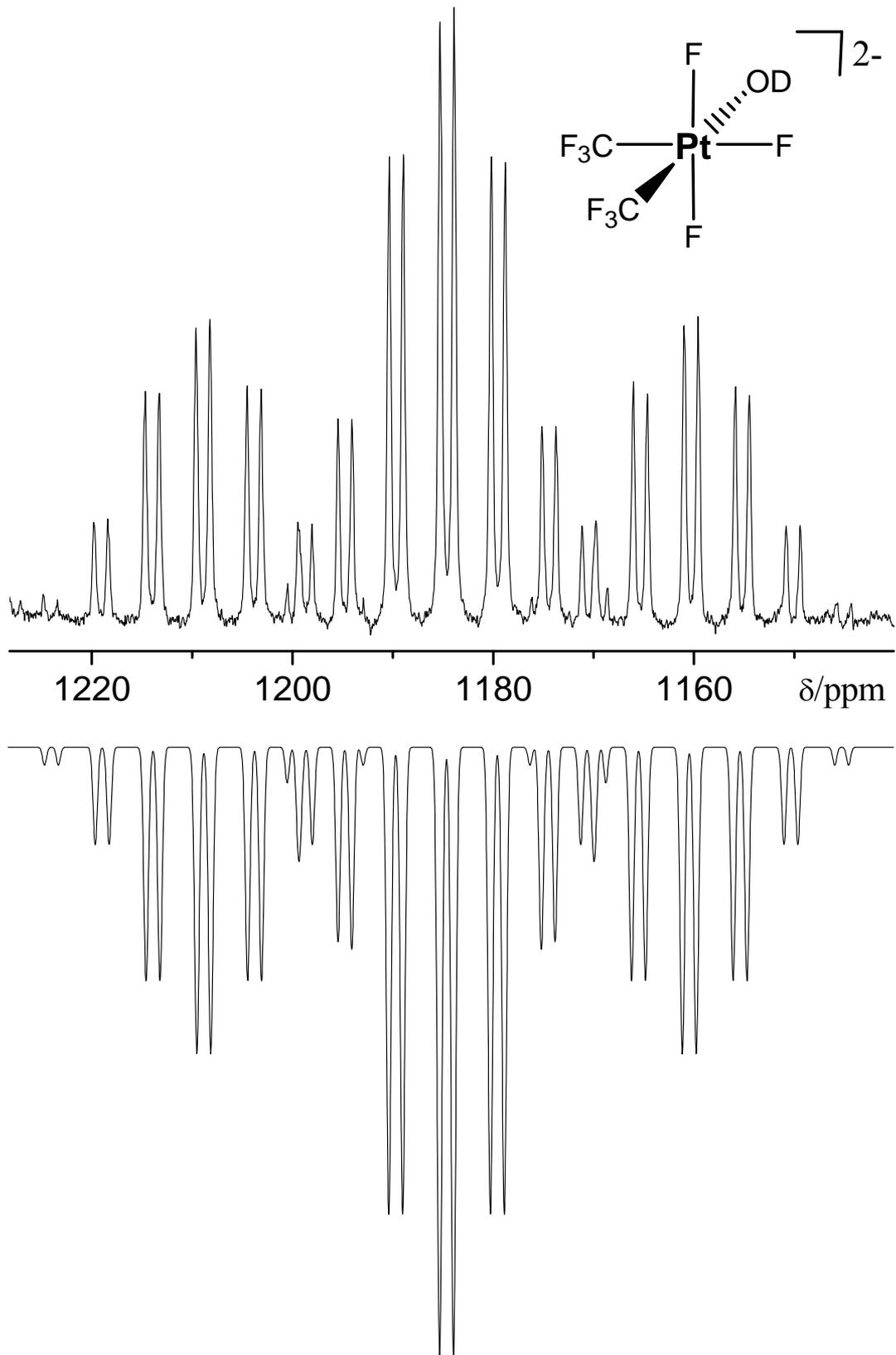


Abb. 10 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{mer-K}_2[\text{PtF}_3(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O (Dublett von Triplets von Septetts):
 $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 89.5 \text{ Hz}$ (F trans zu CF_3), $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 1566.1 \text{ Hz}$ (F trans zu F),
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 322.1 \text{ Hz}$ ($\text{CF}_3 \text{ trans zu F}$), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 333.3 \text{ Hz}$ ($\text{CF}_3 \text{ trans zu OD}$)
 Linienbreite: $\nu_{1/2} = 30 \text{ Hz}$

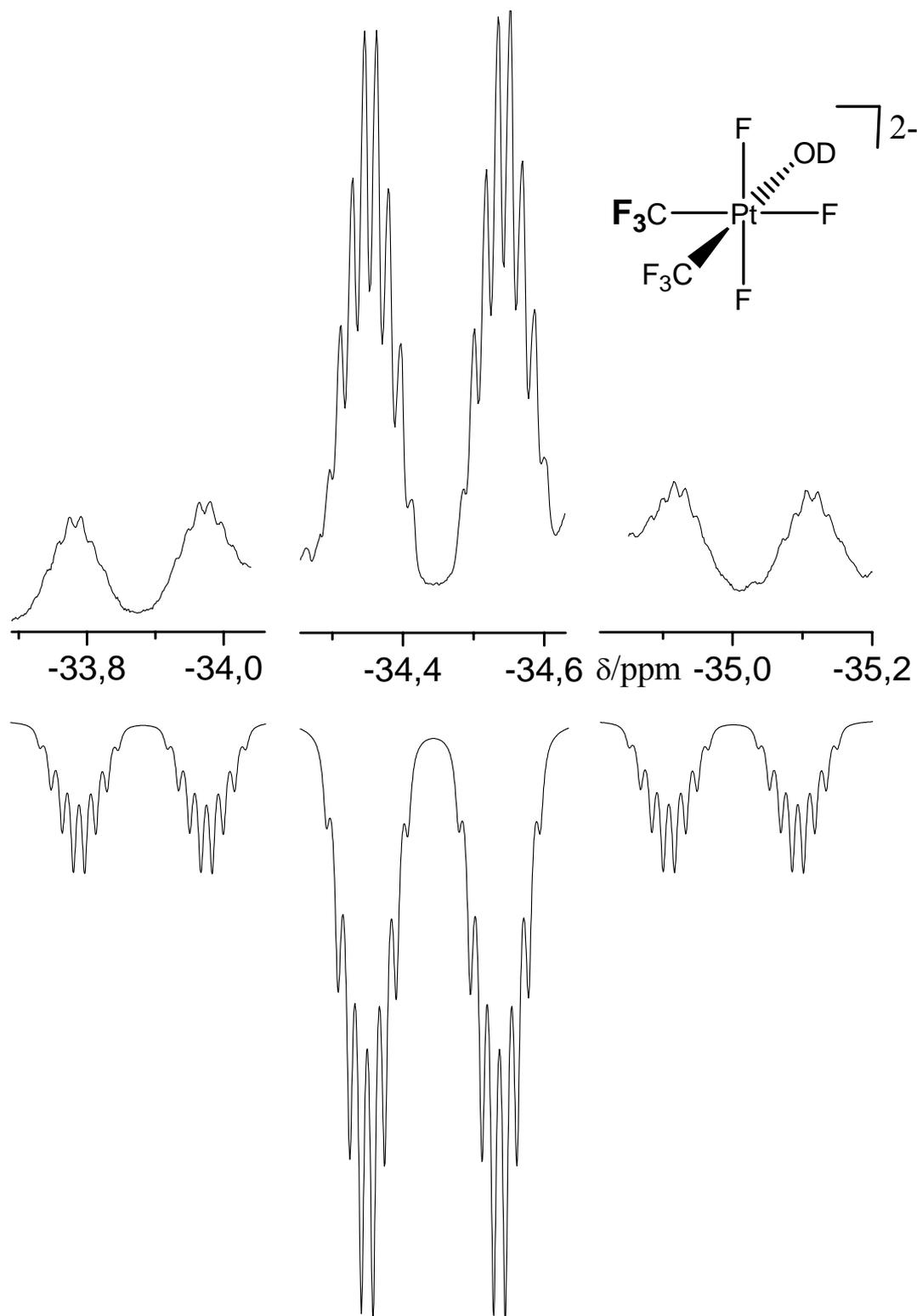


Abb. 11 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{mer-K}_2[\text{PtF}_3(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe *trans* zu F (Dublett von Triplets von Quartetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 53.3 \text{ Hz}$ (F *trans* zu CF_3),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9.4 \text{ Hz}$ (F *trans* zu F), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.7 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu OD)
 Linienbreite: $\nu_{1/2} = 3 \text{ Hz}$

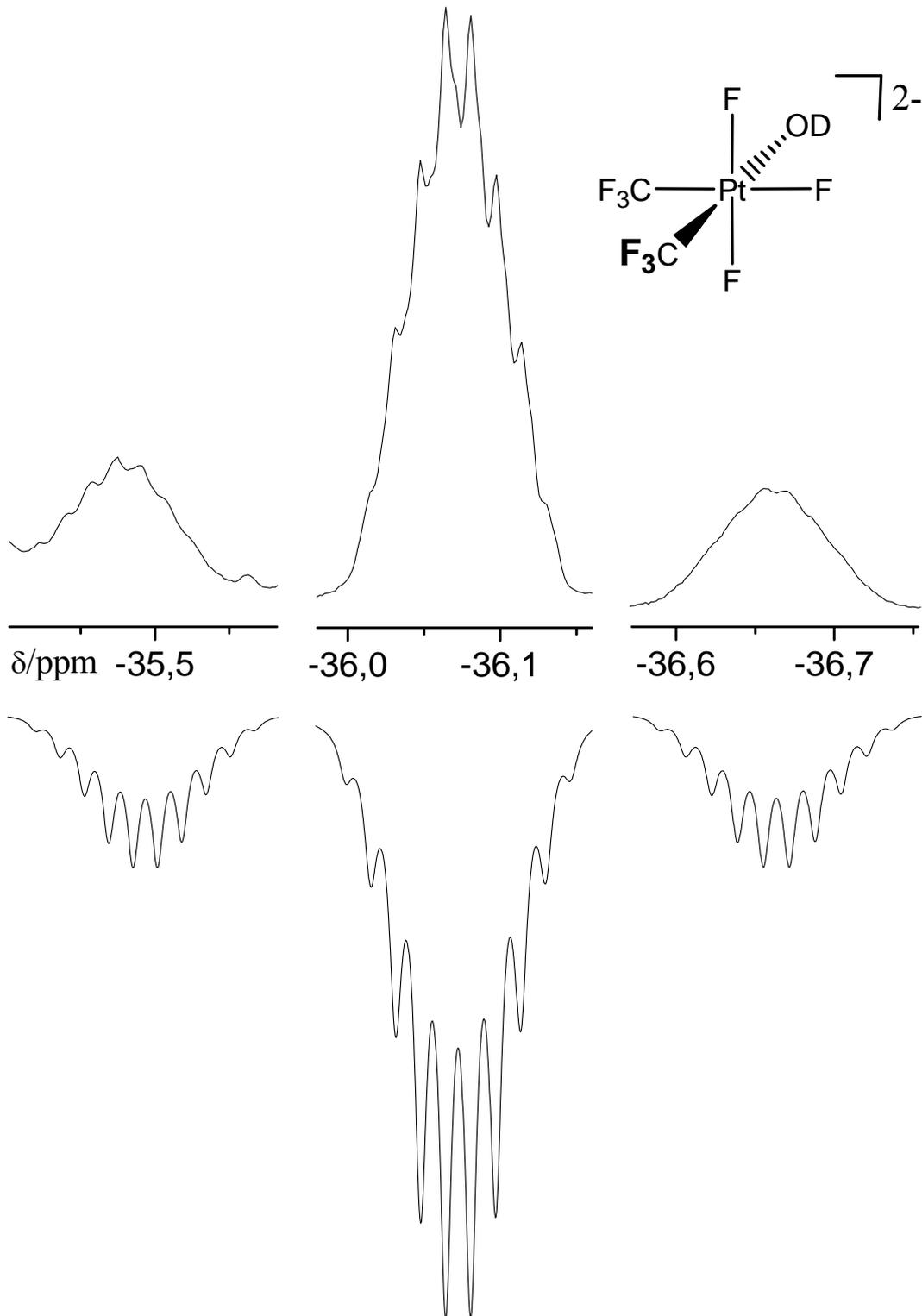


Abb. 12 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{mer-K}_2[\text{PtF}_3(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe *trans* zu OD (Dublett von Triplett von Quartetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9.4$ Hz (F *trans* zu CF_3), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9.4$ Hz (F *trans* zu F), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.7$ Hz (CF_3 *trans* zu F)
 Linienbreite: $\nu_{1/2} = 3$ Hz

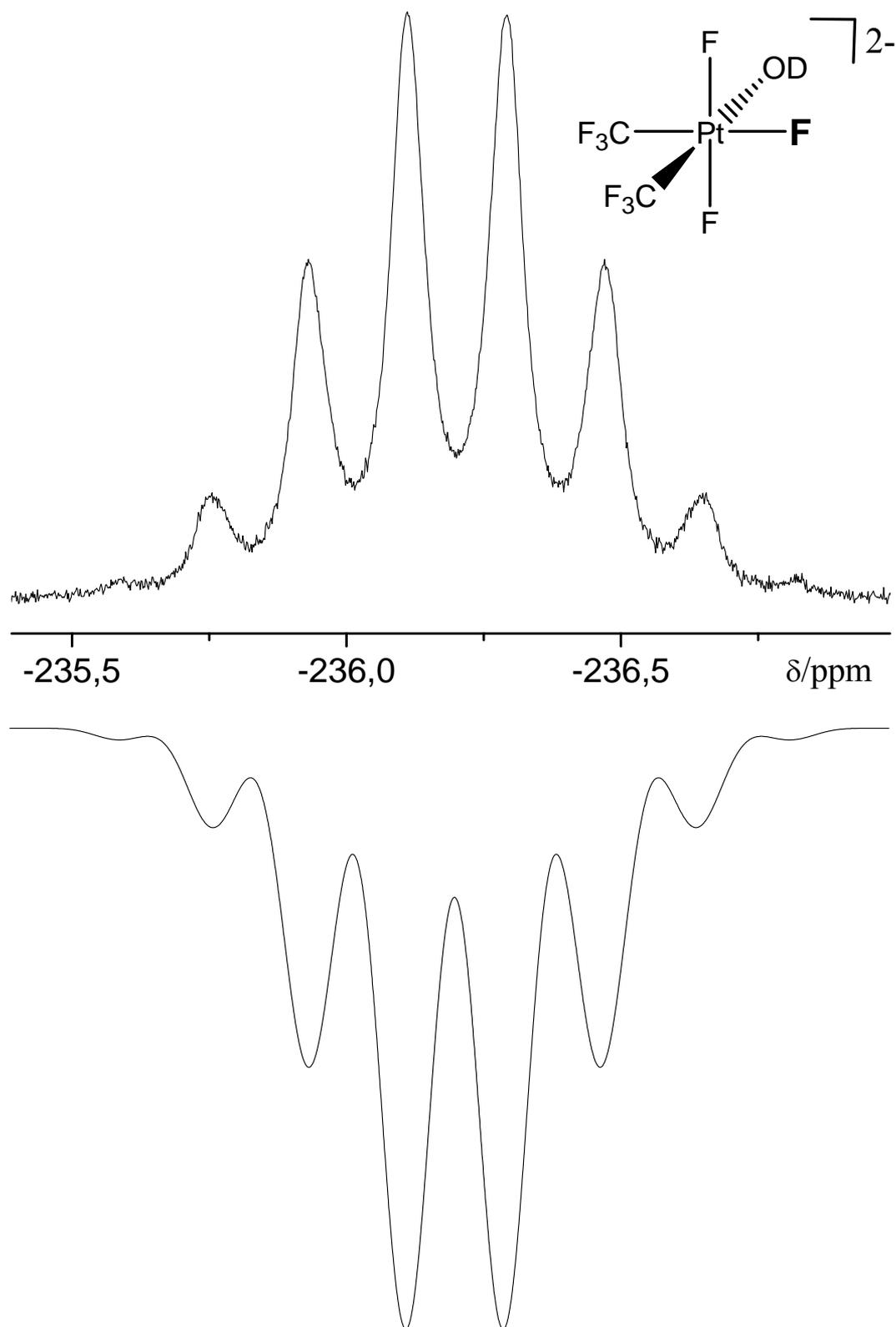


Abb. 13 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{mer-K}_2[\text{PtF}_3(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum des F-Liganden *trans* zur CF_3 -Gruppe (Triplett von Quartetts von Quartetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 53.3$ Hz (CF_3 *trans* zu F), $^2J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 49.6$ Hz (F *trans* zu F), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9.4$ Hz (CF_3 *trans* zu OD)
 Linienbreite: $\nu_{1/2} = 20$ Hz

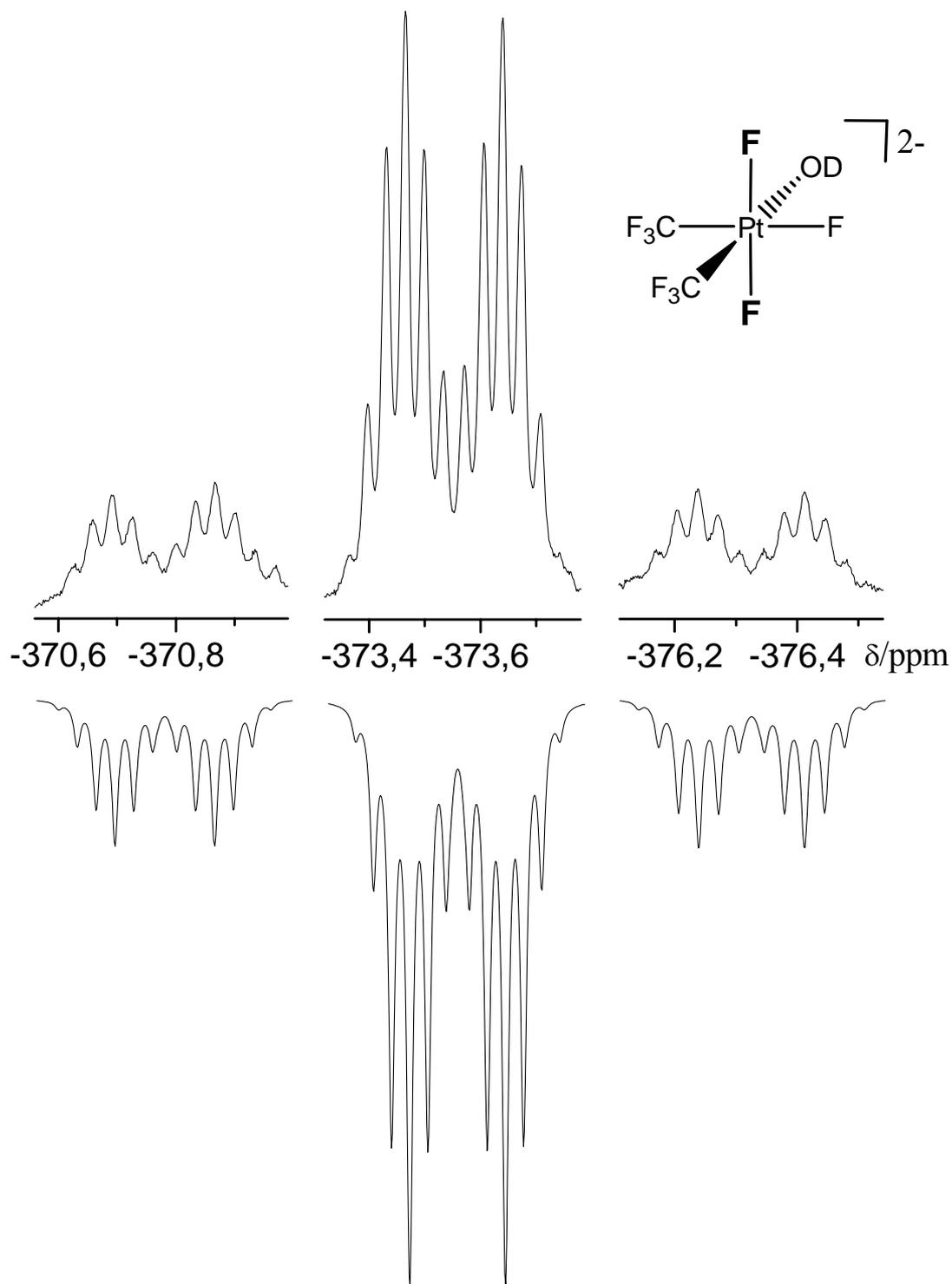


Abb. 14 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{19}F -NMR-Spektrum von *mer*- $\text{K}_2[\text{PtF}_3(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in D_2O :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der zueinander *trans* ständigen F-Liganden (Dublett von Septetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^2J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 49.6 \text{ Hz}$ (F *trans* zu CF_3), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 53.3 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu F), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 9.4 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu OD)
 Linienbreite: $\nu_{1/2} = 4 \text{ Hz}$

4.2 NMR-Übersichtsspektren der in Dichlormethan dargestellten Trifluormethylplatinate

4.2.1 Fluoro(trifluormethyl)platinate

Bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$ wird ein Gemisch mit wechselnder Zusammensetzung an $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$, $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und $\text{cis}-[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ erhalten (Abb. 15, 16). Die Zusammensetzung ist von der Reaktionsführung und der Aufarbeitung abhängig. Werden bei der Aufarbeitung chloridhaltige Lösemittel verwendet, können die Fluoro-Liganden durch die Chloro-Liganden ersetzt werden. Durch kleine Mengen Feuchtigkeit in den Lösemitteln können die Fluoro-Komplexe zu Hydroxo-Komplexe hydrolysieren.

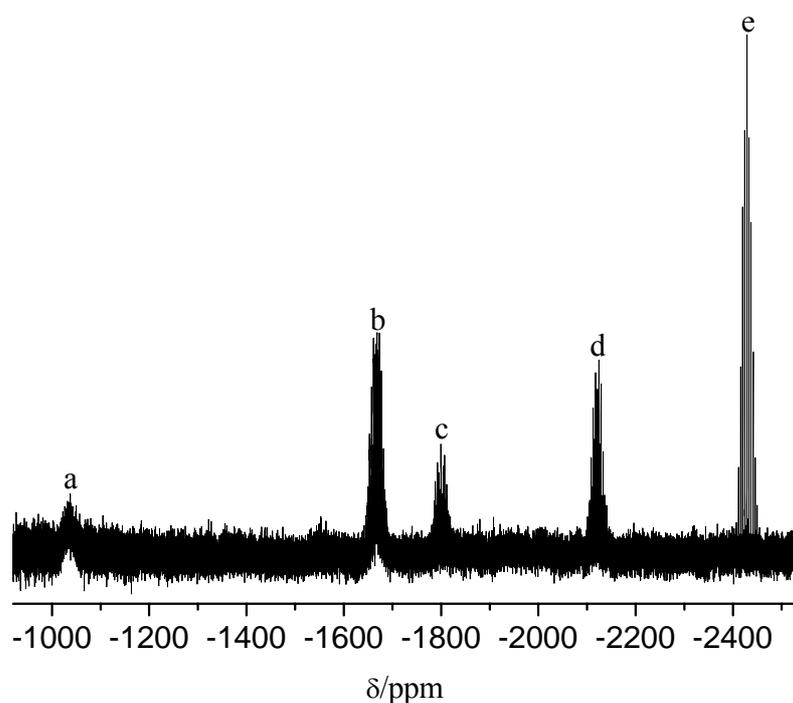


Abb. 15 ^{195}Pt -NMR-Übersichtsspektrum der bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$ gebildeten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):
 a: $\text{cis}-[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$
 b: $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
 c: $\text{cis}-[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$
 d: $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
 e: $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$

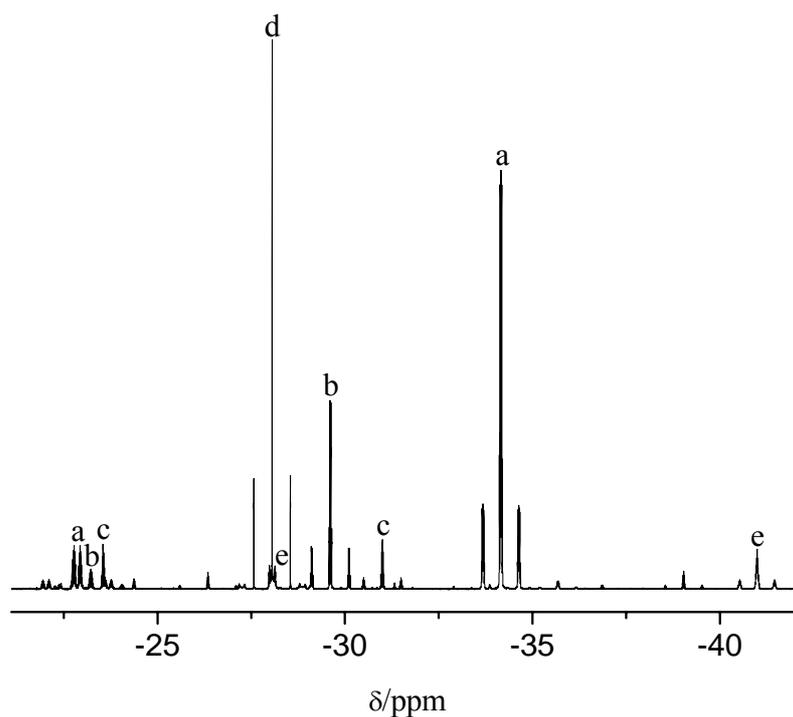


Abb. 16 ^{19}F -NMR-Teilübersichtsspektrum der bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{KF}$ gebildeten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):

- a: $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- b: $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- c: *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$
- d: $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$
- e: *cis*- $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$

4.2.2 Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

Nachfolgend sind die ^{195}Pt - und ^{19}F -Übersichtsspektren der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate abgebildet (Abb. 17, 18).

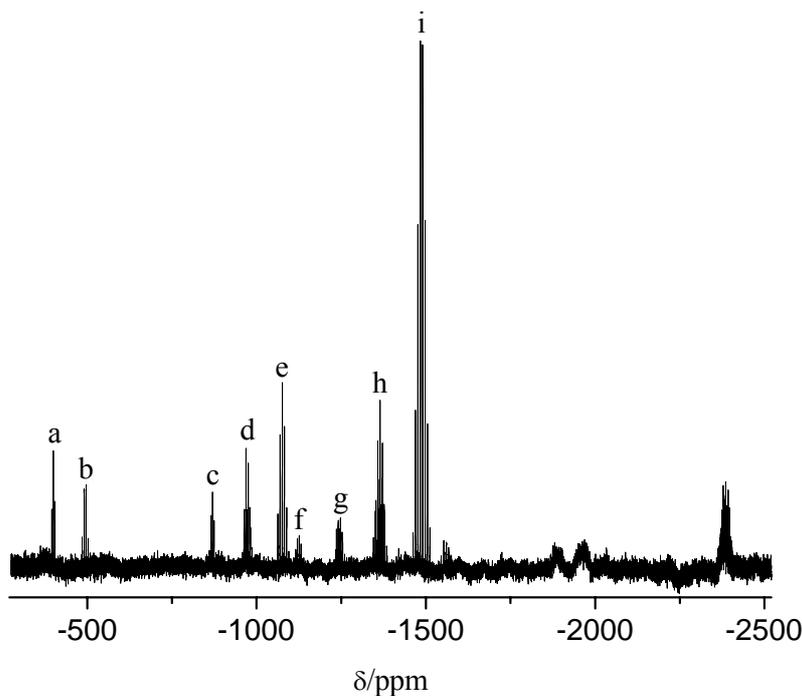


Abb. 17 Typisches ^{195}Pt -NMR-Übersichtsspektrum der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):

- a: $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]^{2-}$
- b: $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]^{2-}$
- c: *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})_2]^{2-}$
- d: *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]^{2-}$
- e: *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_3)_2]^{2-}$
- f: *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]^{2-}$
- g: *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]^{2-}$
- h: *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$
- i: *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$

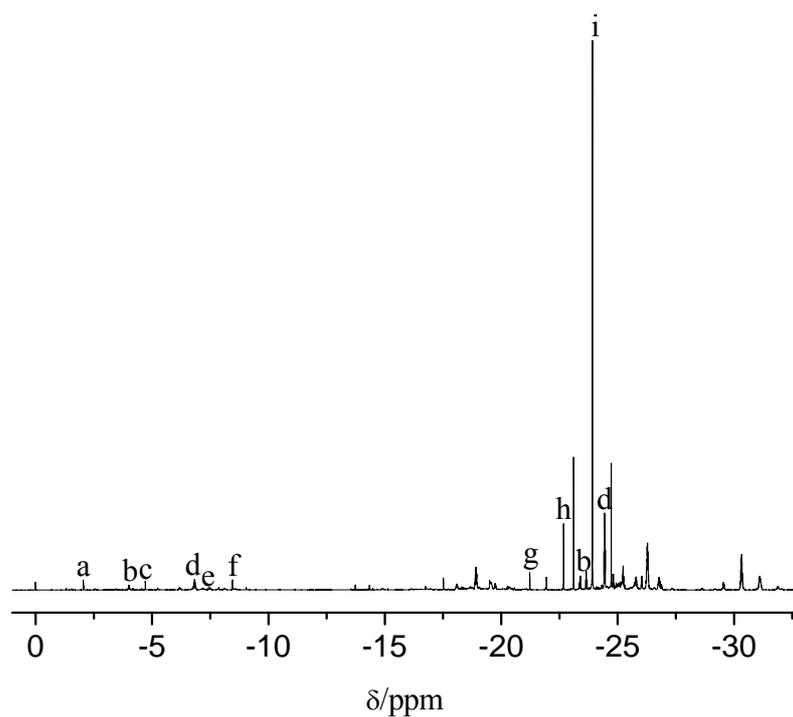


Abb. 18 Typisches ^{19}F -NMR-Übersichtsspektrum der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):

- a: $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]^{2-}$
- b: $\text{cis-}[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]^{2-}$
- c: $\text{cis-}[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})_2]^{2-}$
- d: $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$
- e: $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]^{2-}$
- f: $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]^{2-}$
- g: $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]^{2-}$
- h: $\text{cis-}[\text{PtCl}_4(\text{CF}_3)_2]^{2-}$
- i: $\text{fac-}[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$

4.2.3 Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$

Nachfolgend sind die ^{195}Pt - und ^{19}F -Übersichtsspektren der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate abgebildet (Abb. 19, 20).

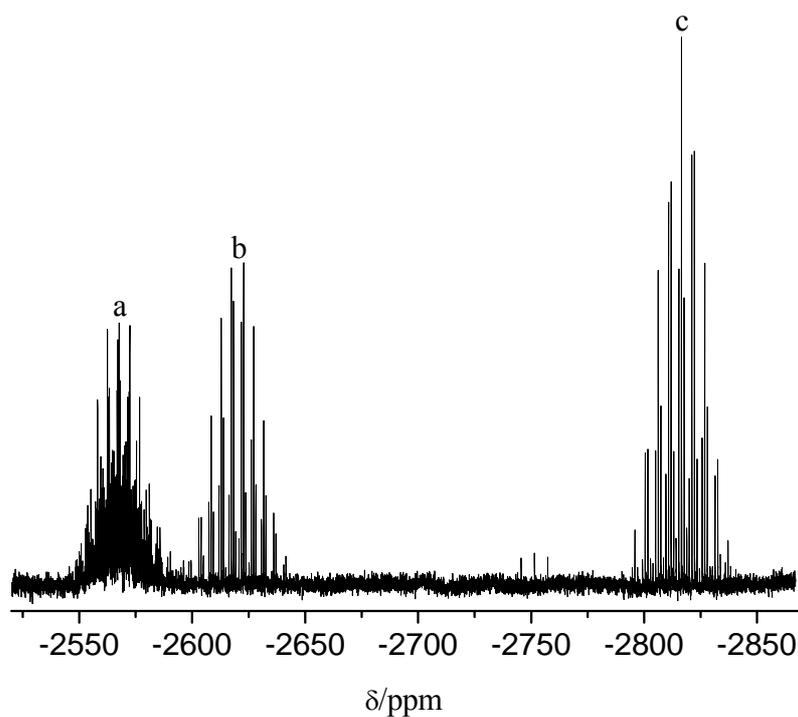


Abb. 19 Typisches ^{195}Pt -NMR-Übersichtsspektrum der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):



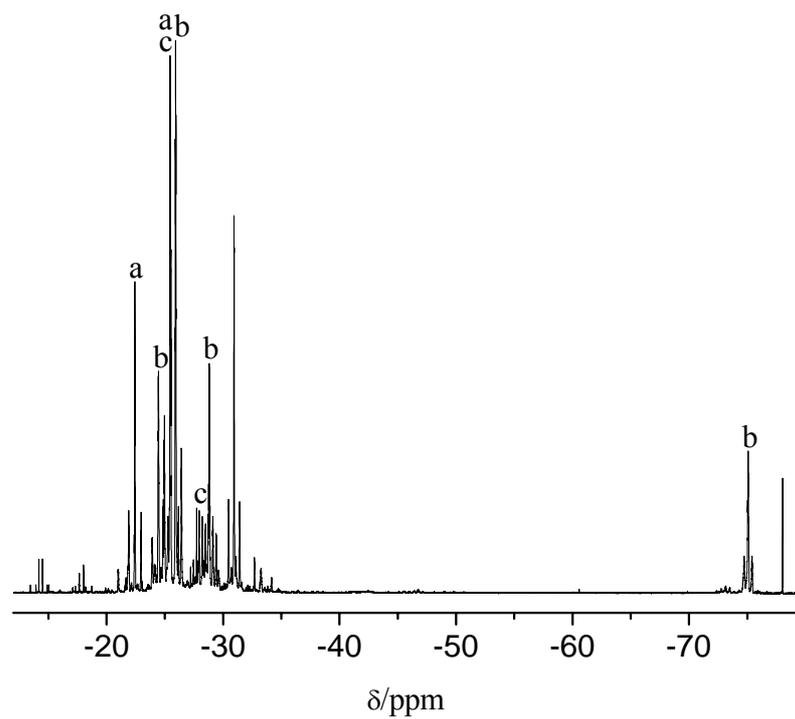


Abb. 20 Typisches ^{19}F -NMR-Übersichtsspektrum der mit $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):
a: $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$
b: $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$
c: $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$

4.2.4 Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit $^{15}\text{NH}_3$

Nachfolgend sind die eindimensionalen ^{195}Pt -, ^{19}F -, $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Übersichtsspektren der mit $^{15}\text{NH}_3$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate abgebildet (Abb. 21-24).

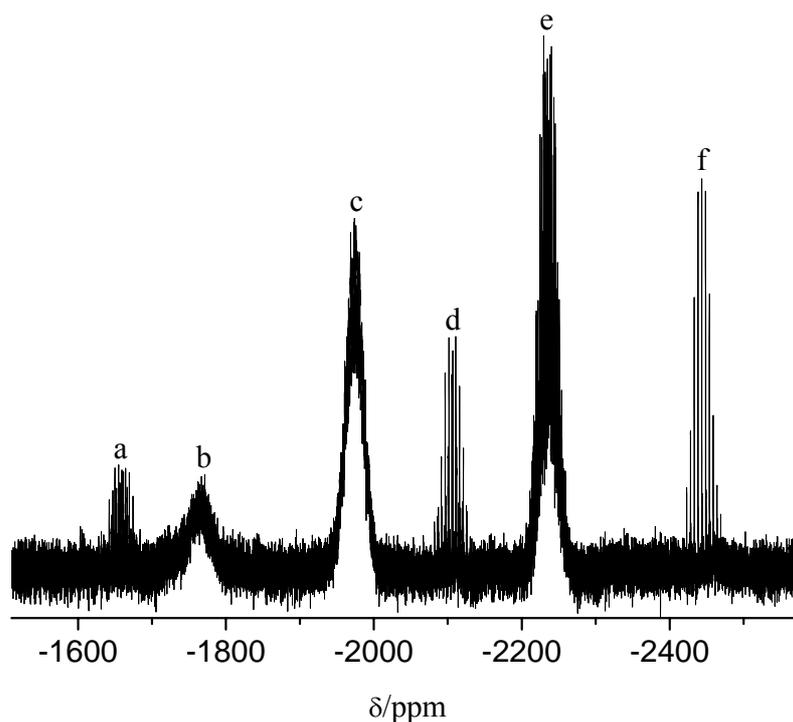


Abb. 21 ^{195}Pt -NMR-Übersichtsspektrum der mit $^{15}\text{NH}_3$ umgesetzten Fluoro-(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):

- a: $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- b: $\textit{trans}\text{-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$
- c: $\textit{cis}\text{-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$
- d: $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- e: $[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^-$
- f: $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$

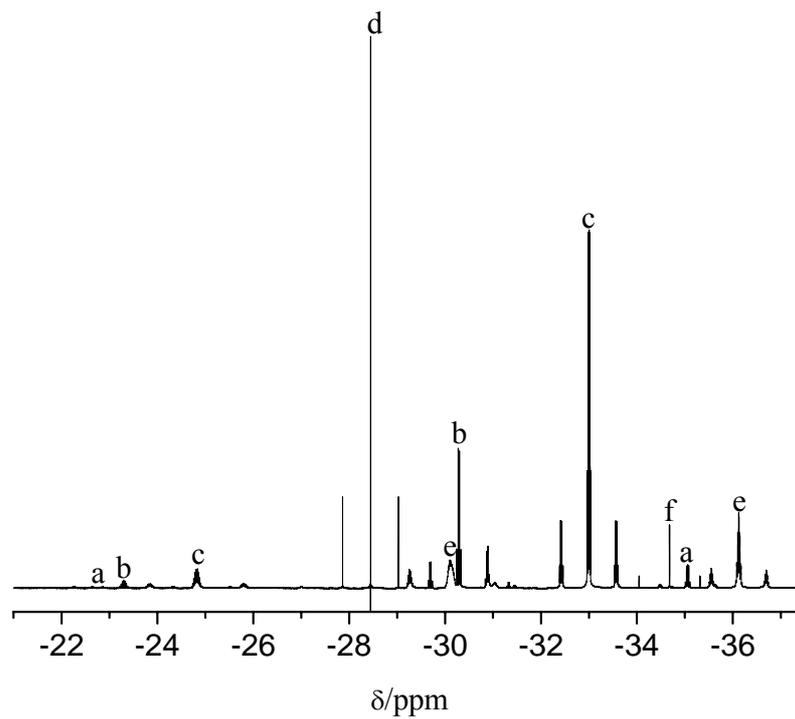


Abb. 22 ^{19}F -NMR-Übersichtsspektrum der mit $^{15}\text{NH}_3$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):

- a: $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- b: $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- c: $[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^-$
- d: $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$
- e: *cis*- $[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$
- f: *trans*- $[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$

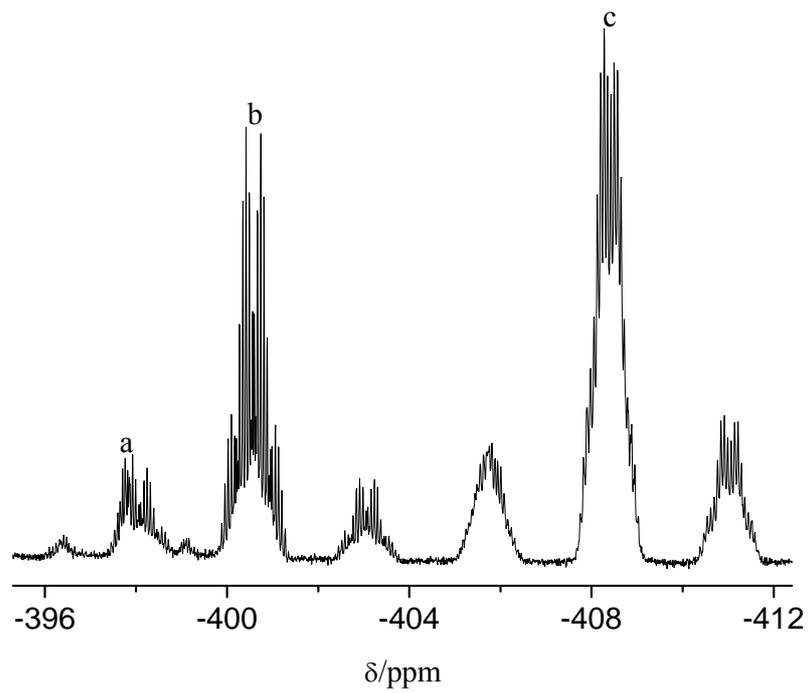


Abb. 23 $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Übersichtsspektrum der mit $^{15}\text{NH}_3$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):
a: $\text{trans-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH})(\text{CF}_3)_4]^-$
b: $[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^-$
c: $\text{cis-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$

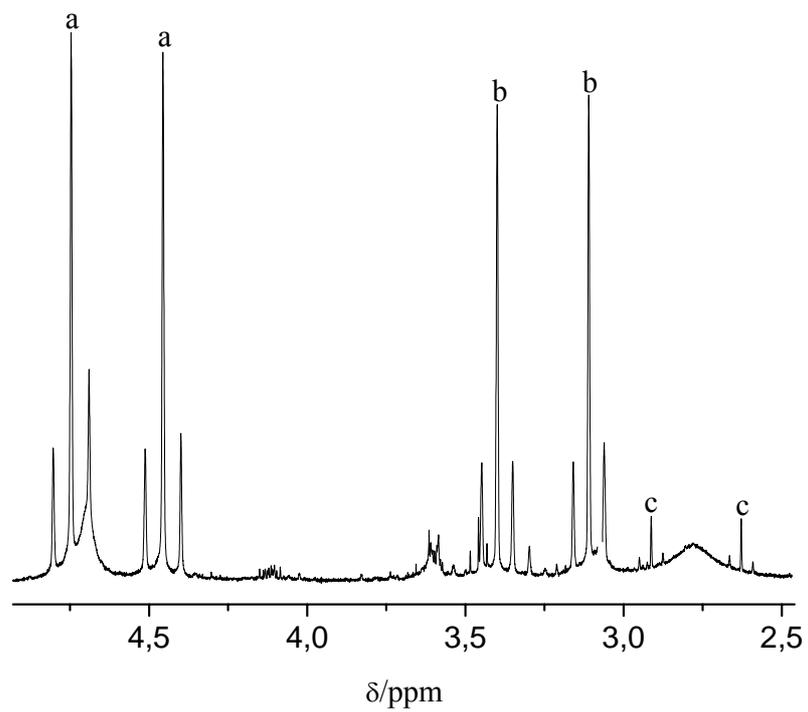


Abb. 24 ^1H -NMR-Übersichtsspektrum der mit $^{15}\text{NH}_3$ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD_3CN):
a: $\text{cis-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$
b: $[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^-$
c: $\text{trans-}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH})(\text{CF}_3)_4]^-$

Das ^{19}F , ^{19}F -verschiebungskorrelierte 2D-NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$], *trans*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] und K[Pt($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_5$] in CD $_3$ CN ermöglicht anhand der Kreuzpeaks (cross-peaks) eine Zuordnung der zu einem Anion gehörenden Signale (Abb. 25).

Durch 2D-NMR-Spektren ist es möglich, durch Kopplung korrelierte Signalgruppen zuzuordnen, z.B. ^{19}F , ^{19}F , ^{15}N , ^1H oder auch ^{195}Pt , ^1H . Im Fall der ^{15}N , ^1H -korrelierten 2D-NMR-Spektren von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$], *trans*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] und K[Pt($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_5$] erfolgt die Detektion über den ^{15}N -Kanal (innere Spule) (Abb. 26) bzw. bei einem weiteren inversen Experiment über den ^1H -Kanal (äußere Spule) (Abb. 27). Beim inversen Experiment wird bei der Detektion, die höhere Empfindlichkeit von ^1H genutzt. Neben den Hauptsignalen sind in den Korrelationssignalen deutlich die ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen. Aus den Steigungen der Verbindungslinien der Platinsatelliten kann auf die relativen Vorzeichen der reduzierten Kopplungskonstanten $K(^{195}\text{Pt}^{15}\text{N})$ und $K(^{195}\text{Pt}^1\text{H})$ geschlossen werden.

Die sich aus Abb. 26 sowohl für *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] als auch K[Pt($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_5$] ergebenden negativen Steigungen implizieren unterschiedliche Vorzeichen für die reduzierten Kopplungskonstanten. Da $\chi(^{195}\text{Pt}) > 0$ und $\chi(^{15}\text{N}) < 0$, resultieren gleich Vorzeichen für $^2J(^{195}\text{Pt}^{15}\text{N})$ und $^1J(^{195}\text{Pt}^1\text{H})$.

Das ^{195}Pt , ^1H -verschiebungskorrelierte und ^{19}F -entkoppelte 2D-NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$], *trans*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] und K[Pt($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_5$] in CD $_3$ CN zeigt anhand der Kreuzpeaks (cross-peaks) die zusammengehörenden Signale aus dem $^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$ -1D-NMR-Spektrum und ^1H -1D-NMR-Spektrum (Abb. 28).

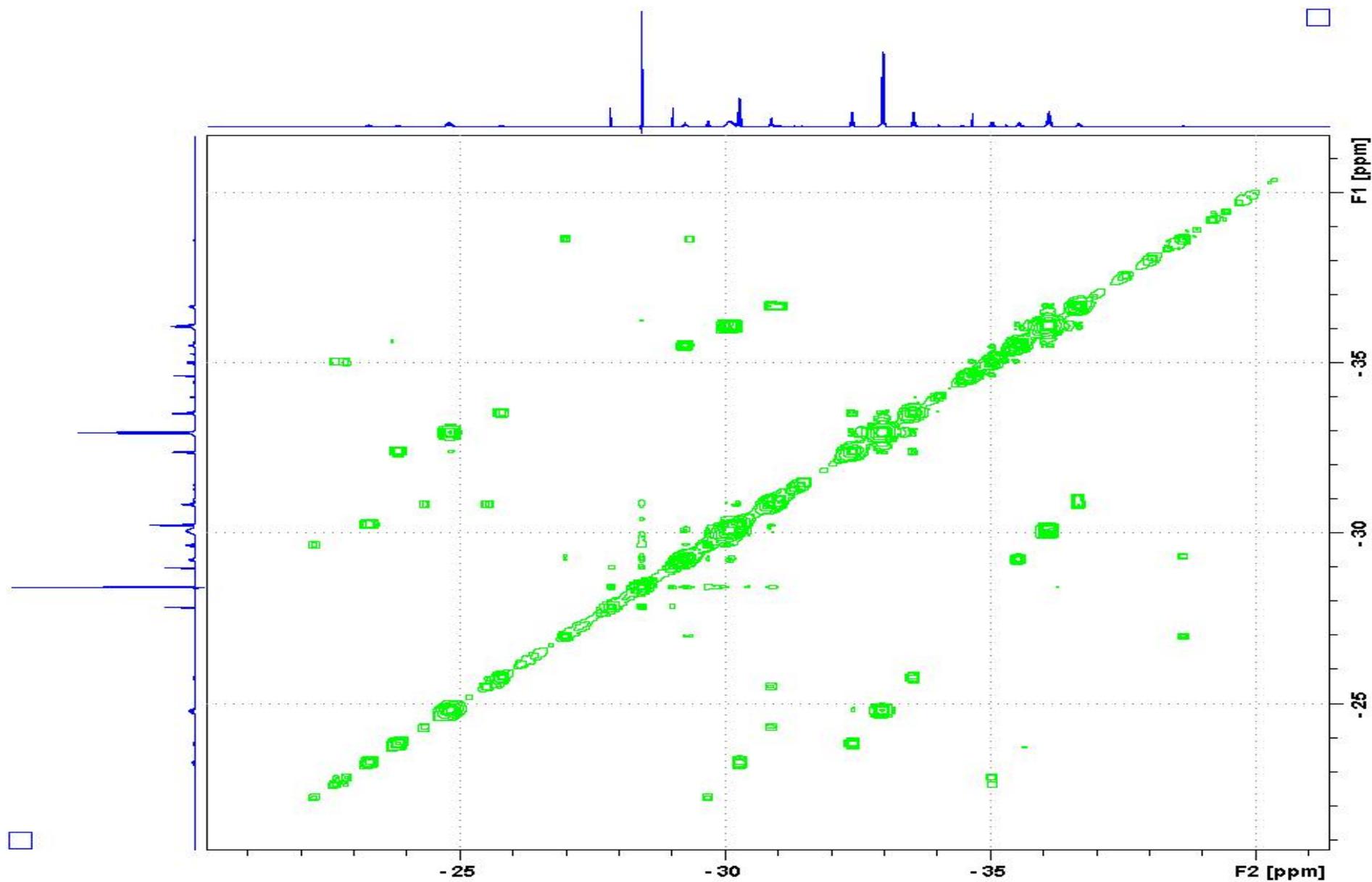


Abb. 25 ^{19}F , ^{19}F - COSY 2D-NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$], *trans*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] und K[Pt($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_5$] in CD $_3$ CN

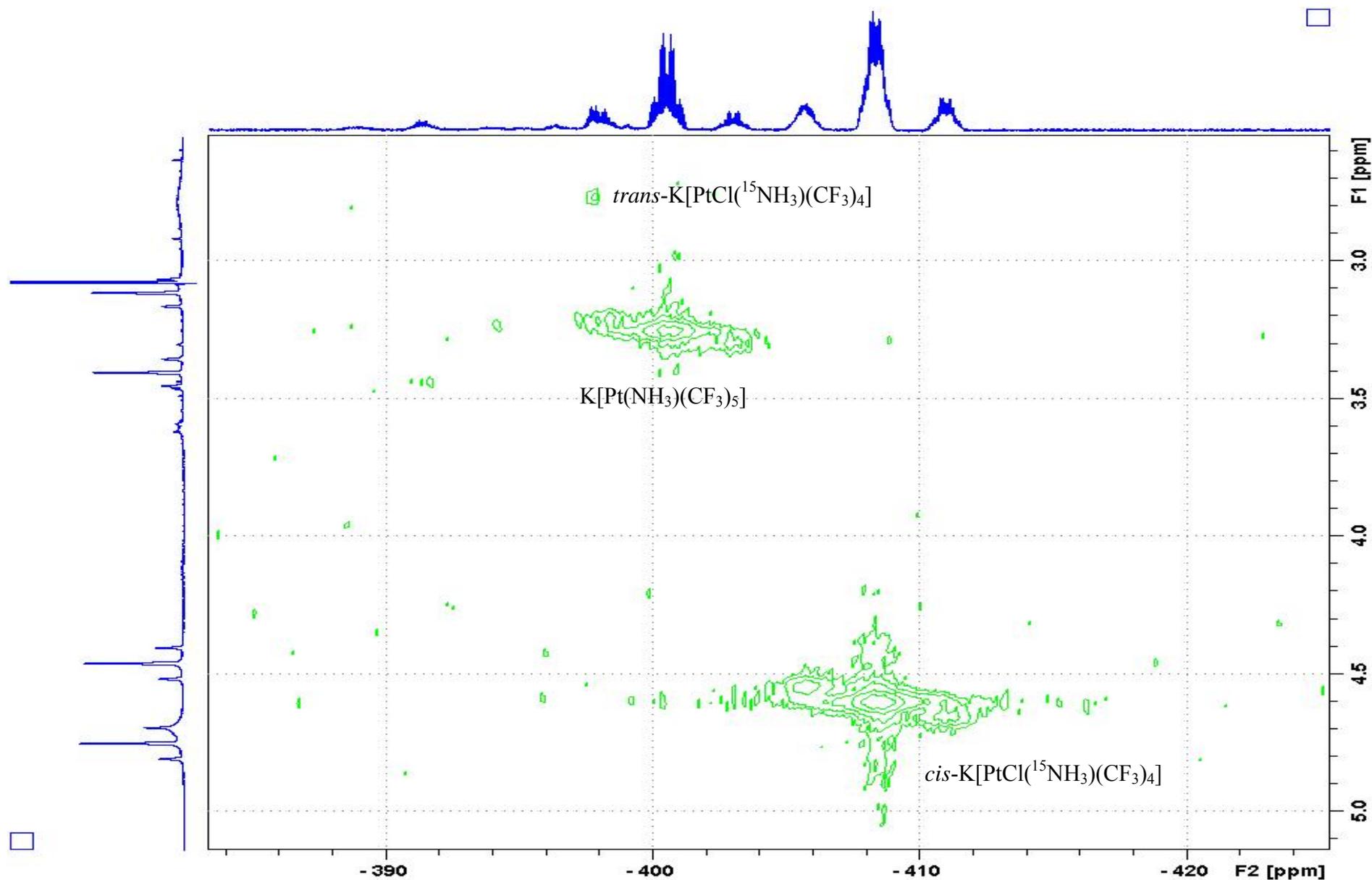


Abb. 26 ^{15}N , ^1H -COSY 2D-NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$], *trans*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] und K[Pt($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_5$] in CD $_3$ CN.

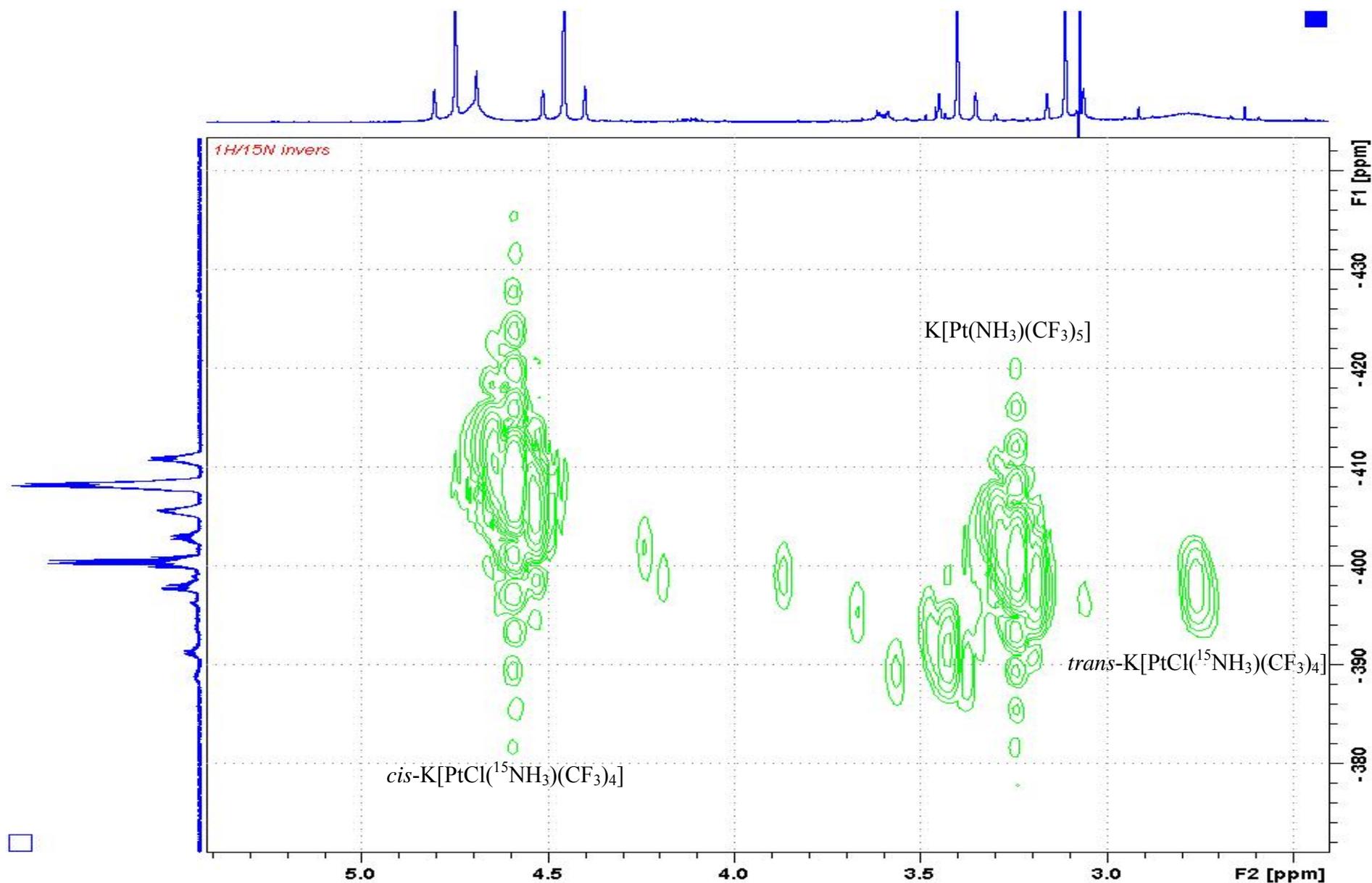


Abb. 27 $^1\text{H}, ^{15}\text{N}$ - inverses COSY 2D-NMR-Spektrum von $\text{cis-K}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$, $\text{trans-K}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$ und $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ in CD_3CN

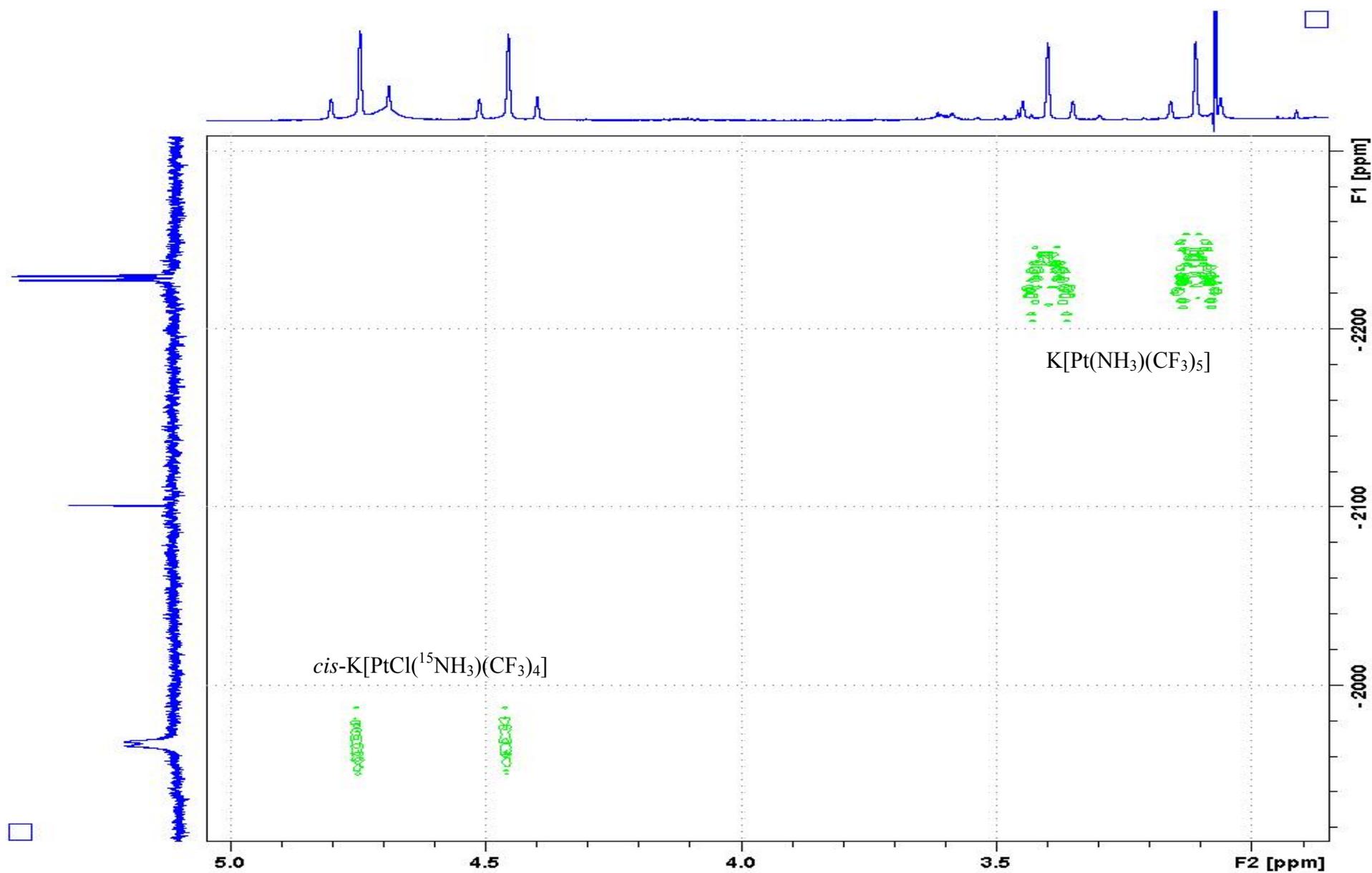


Abb. 28 $^{15}\text{Pt}, ^1\text{H}, \{^{19}\text{F}\}$ - COSY 2D-NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] und K[Pt($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_5$] in CD $_3$ CN

4.2.5 Umsetzung der Fluoro(trifluormethyl)platinate mit n-Bu-NH₂

Nachfolgend sind die ¹⁹⁵Pt-, ¹⁹F-Übersichtsspektren der mit n-Bu-NH₂ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate abgebildet (Abb. 29, 30).

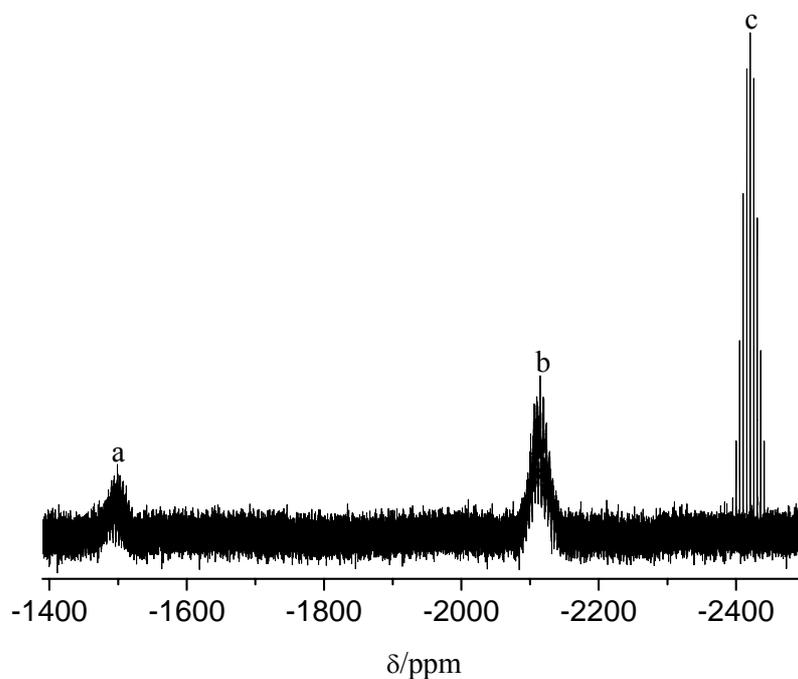
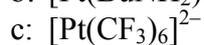


Abb. 29 Typisches ¹⁹⁵Pt-NMR-Übersichtsspektrum der mit n-Bu-NH₂ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD₃CN):



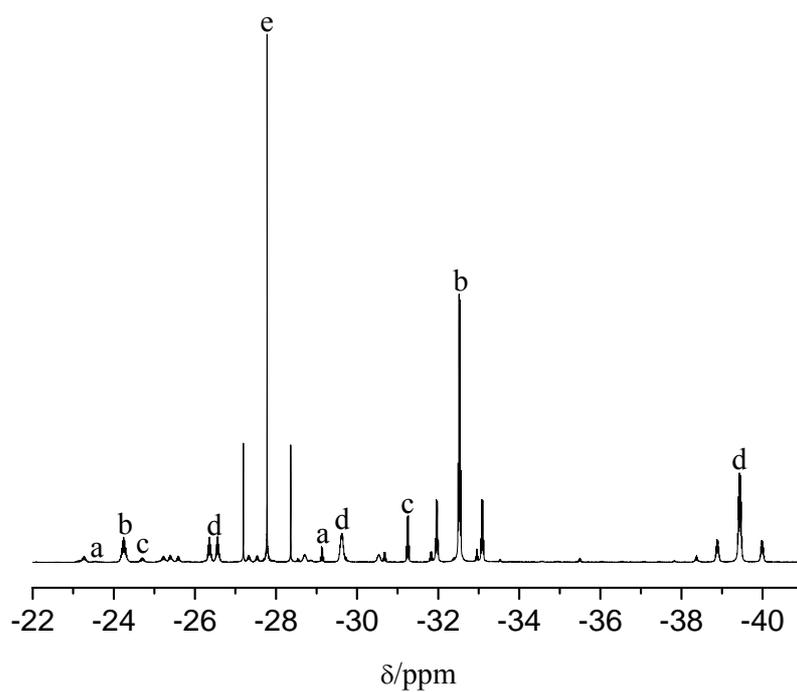


Abb. 30 Typisches ^{19}F -NMR-Übersichtsspektrum der mit n-Bu-NH₂ umgesetzten Fluoro(trifluormethyl)platinate (gelöst in CD₃CN):

- a: $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- b: $[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]^-$
- c: $[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$
- d: *cis*- $[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]^-$
- e: $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$

4.3 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ (gelöst in CD_3CN) ist bei -2437 ppm die Kopplung des Platinatoms mit den sechs CF_3 -Gruppen in Form der elf stärksten Signale eines Nonadecetts (berechnetes Halbmuster: 1:18:153:816:3060:8568:18564:31824:43758:48620) erkennbar (Abb. 31a, Tab. 2, 7).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt bei -28.1 ppm für die sechs äquivalenten CF_3 -Gruppen ein Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten (Abb. 31b, Tab. 2).

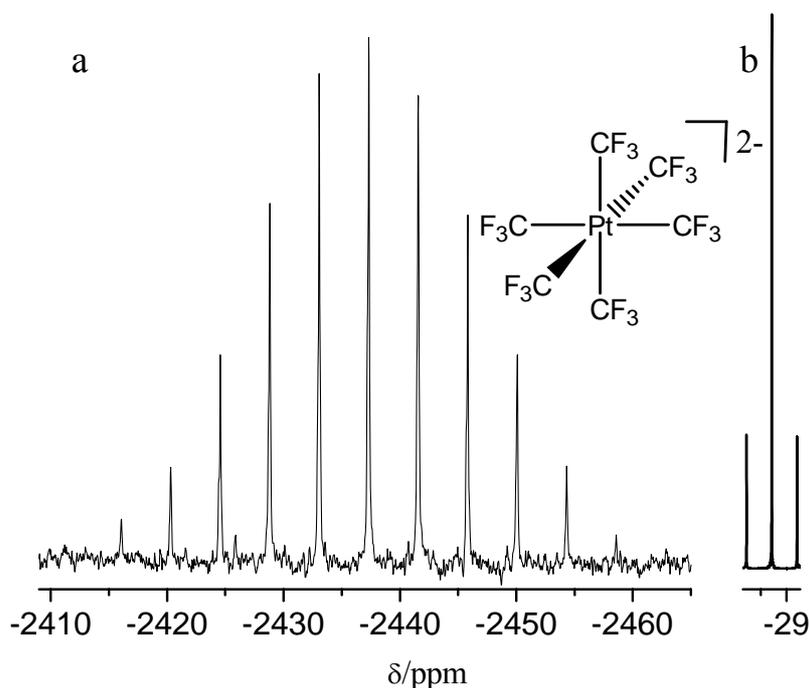


Abb. 31 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ gelöst in CD_2Cl_2 :
 a: ^{195}Pt -NMR-Spektrum (Nonadecett),
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum (Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 274.6$ Hz in beiden Spektren

4.4 NMR-Spektren von $[\text{PtX}(\text{CF}_3)_5]^{n-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{CN}, ^{15}\text{NH}_3, \text{BuNH}_2, n = 1,2$)

4.4.1 NMR-Spektren von $\text{K}_2[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]$

Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]$ (gelöst in CD_3CN) ist bei -1658 ppm durch Kopplung des Platinatoms mit den axialen CF_3 - und F-Liganden und den vier äquatorialen CF_3 -Liganden, ein Dublett von Quartetts von Tridecetts abgebildet (Abb. 32, Tab. 2, 3).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppen *trans* zu F zeigt bei -22.7 ppm die Kopplung zum F-Liganden und den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen als Dublett von Tridecetts. Die Kopplung zum Platin ist in Form der beiden Platinsatelliten erkennbar (Abb. 33, Tab. 2, 3).

Das Dublett von Quartetts bei -35.0 ppm der vier äquivalenten äquatorialen CF_3 -Gruppen entsteht durch die Kopplung mit dem F-Liganden und der *trans* zum F-Liganden befindlichen axialen CF_3 -Gruppe. Die beiden ^{195}Pt -Satelliten sind ebenfalls erkennbar (Abb. 34, Tab. 2, 3).

Bei -302.7 ppm ist der F-Ligand als ein Quartett von Tridecetts durch die Kopplung mit der zu ihm *trans*-ständigen CF_3 -Gruppe und den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen erkennbar. Das Aufspaltungsmuster ist durch die ^{195}Pt -Satelliten gestört (Abb. 35, Tab. 2, 3).

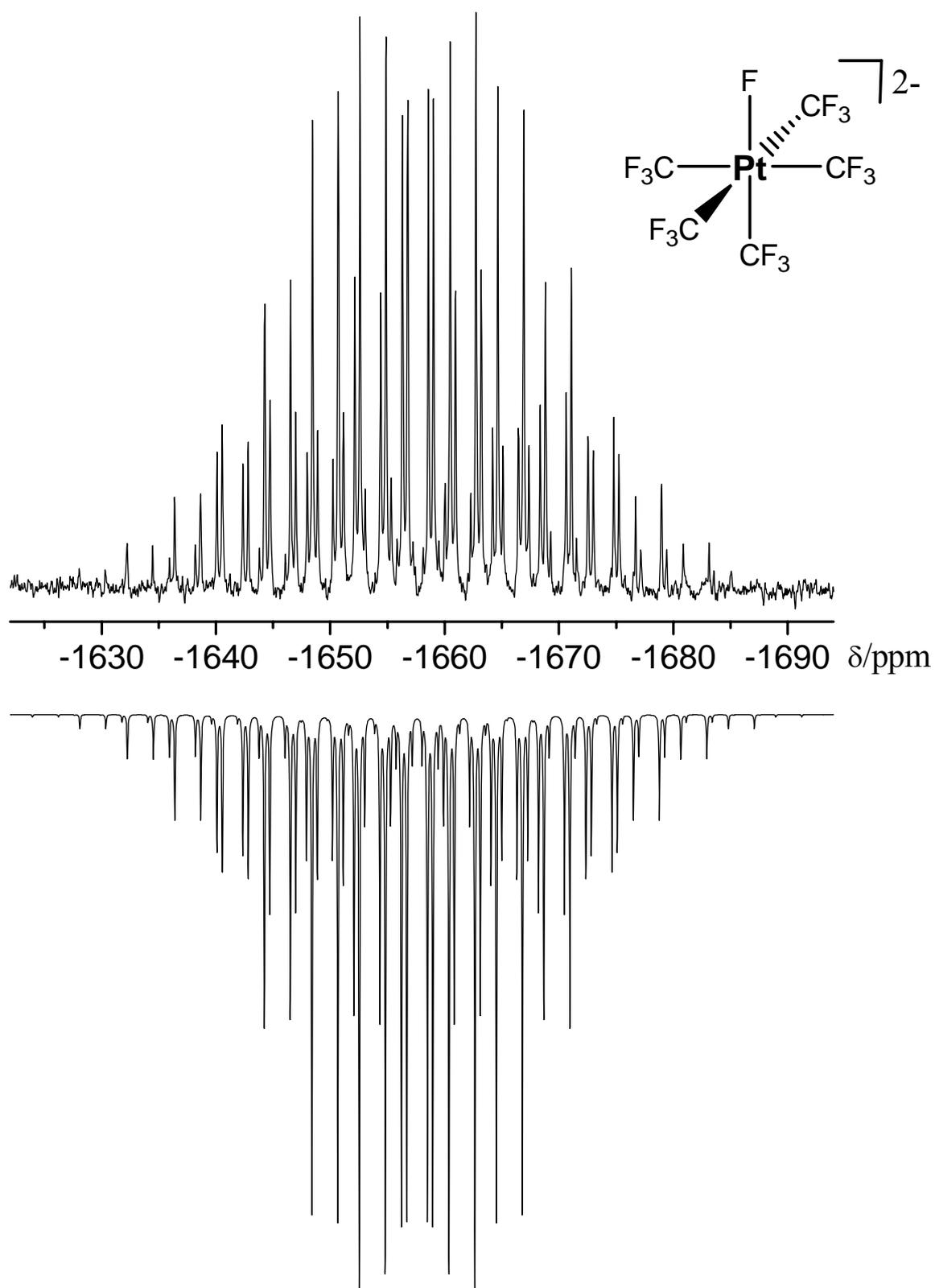


Abb. 32 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]$ in CD_3CN (Dublett von Quartetts von Tridecetts):
 $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 147.0 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 507.2 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{äq}}) = 268.8 \text{ Hz}$
 Linienbreite: $\nu_{1/2} = 6 \text{ Hz}$

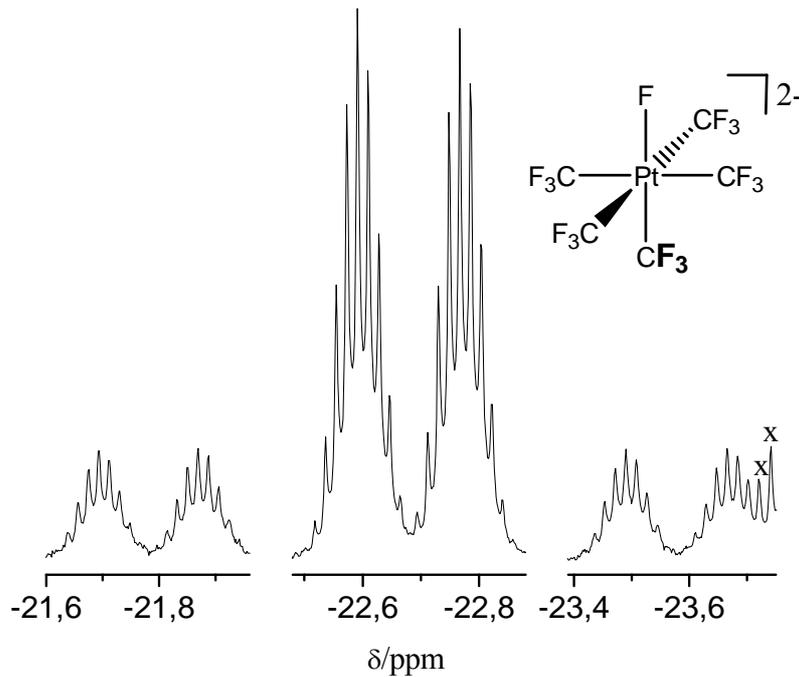


Abb. 33 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]$ in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe *trans* zum F-Liganden (Dublett von
 Tridecetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 49.6 \text{ Hz}$, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.1 \text{ Hz}$
 x: Signale einer anderen Spezies

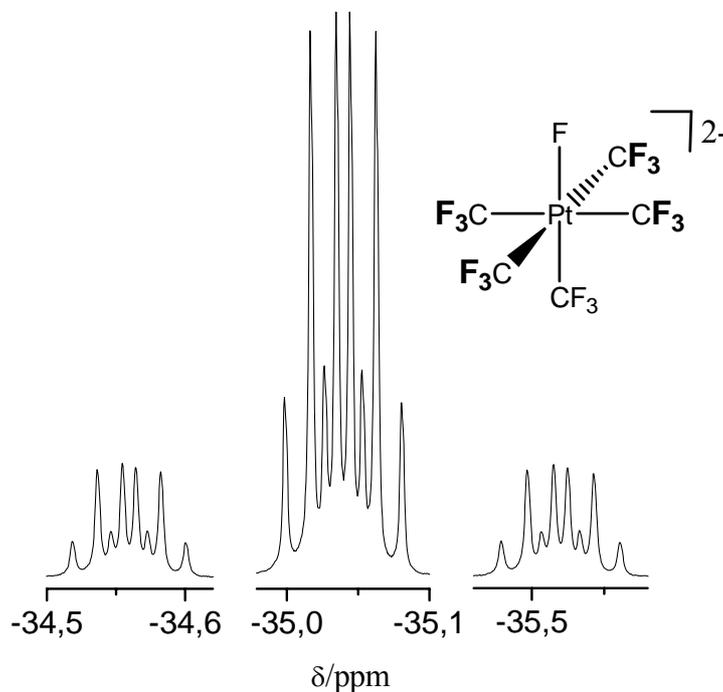


Abb. 34 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]$ in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der vier zueinander *trans*-ständigen äquatorialen CF_3 -
 Gruppen (Dublett von Quartetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.6 \text{ Hz}$,
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.1 \text{ Hz}$

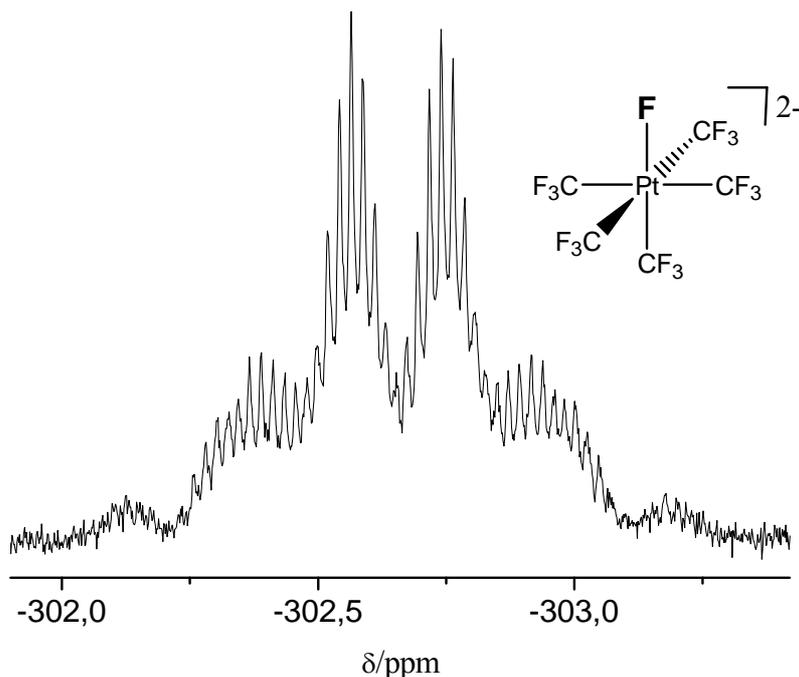


Abb. 35 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]$ in CD_3CN :
 F-Ligand *trans* zur CF_3 -Gruppe (Quartett von Tridecetts mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 49.6 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu F), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.6 \text{ Hz}$ (CF_3 *cis* zu F)

4.4.2 NMR-Spektren von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]$

Für das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von in CD_3CN gelöstem $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]$ wird bei -2080 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit der axialen CF_3 -Gruppe und den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen ein Quartett von Tridecetts erwartet (Abb. 36, Tab. 2). Da aber die $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante für die axiale CF_3 -Gruppe nahezu doppelt so groß wie die $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante der vier äquatorialen CF_3 -Gruppen ist, wird das Quartett der axialen CF_3 -Gruppe durch das Tridecett der äquatorialen CF_3 -Gruppen verdeckt.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind bei -24.7 ppm die Kopplung der axialen CF_3 -Gruppe mit den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen als Tridecett und die ^{195}Pt -Satelliten zu erkennen (Abb. 37, Tab. 2). Bei -31.3 ppm zeigen sich die Kopplungen der vier äquatorialen CF_3 -Gruppen mit der axialen CF_3 -Gruppe als Quartett und die beiden Platinsatelliten (Abb. 38, Tab. 2).

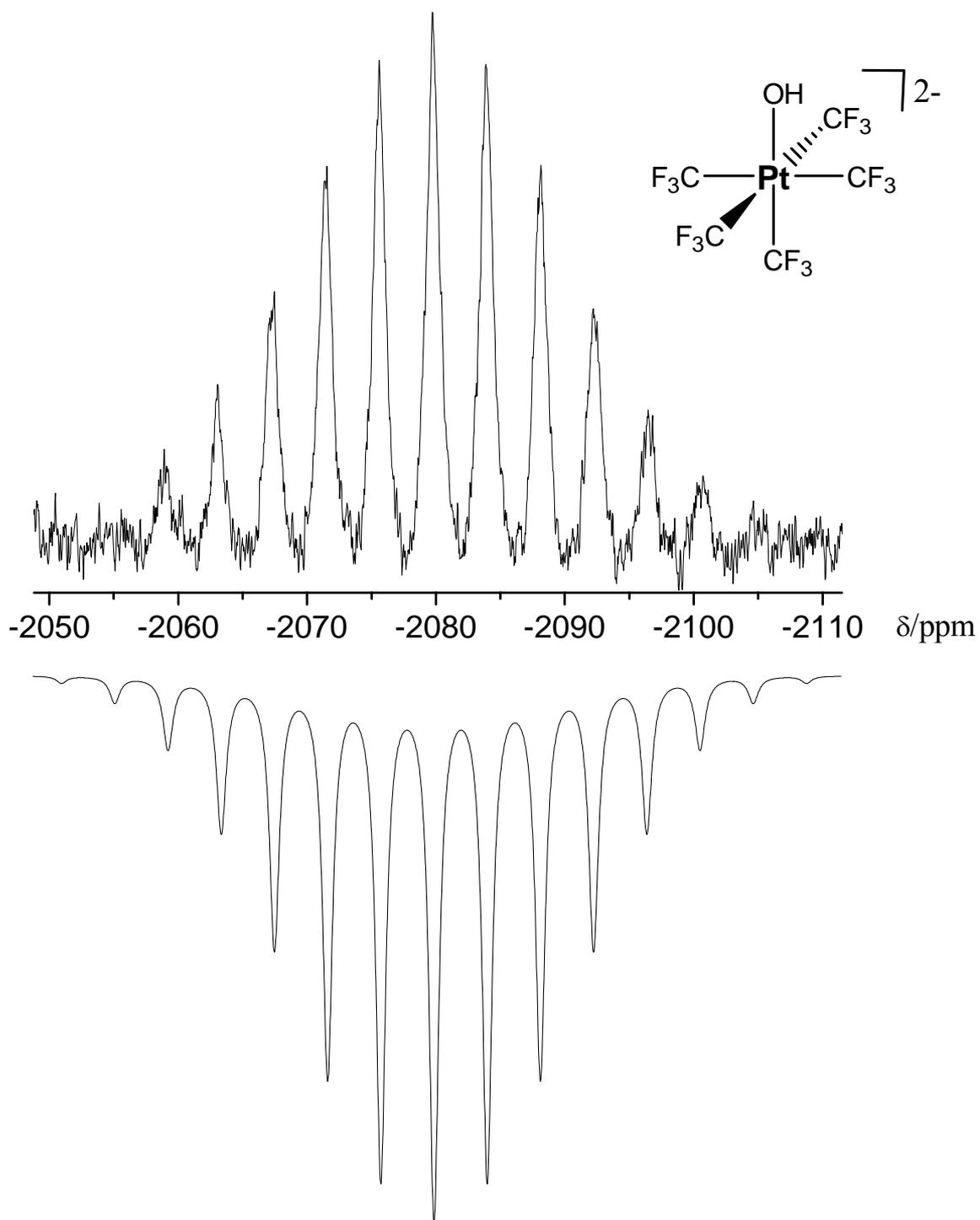


Abb. 36 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN (Quartett von Tridecetts):
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 536.2 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{äq}}) = 269.3 \text{ Hz}$
Linienbreite: $\nu_{1/2} = 60 \text{ Hz}$

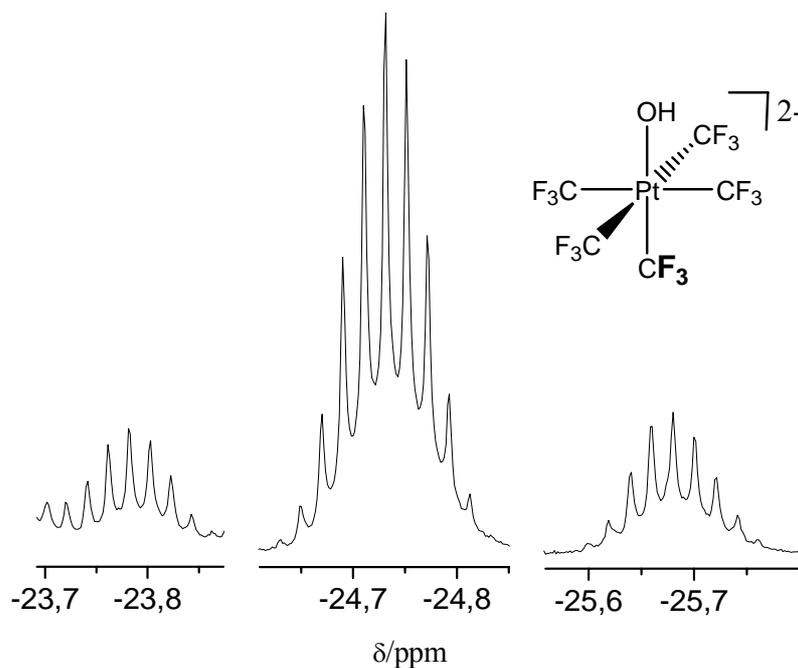


Abb. 37 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der axialen CF_3 -Gruppe *trans* zum OH-Liganden (Tridecett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt}) = 5.6$ Hz

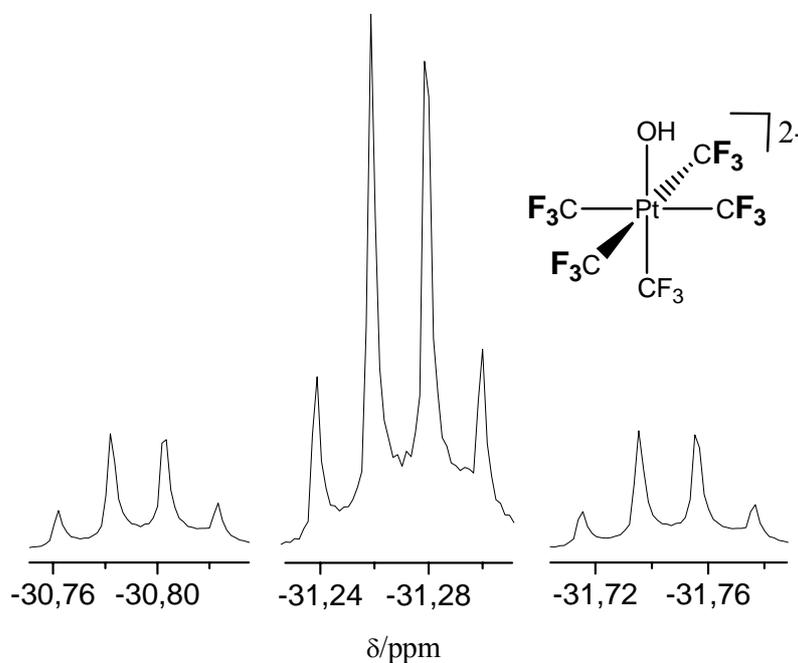


Abb. 38 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der vier zueinander *trans*-ständigen äquatorialen CF_3 -Gruppen (Quartett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.6$ Hz

4.4.3 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]$

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von in CD_2Cl_2 gelöstem $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]$ zeigt bei -2128 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit der axialen CF_3 -Gruppe und den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen ein Quartett von Tridecetts (Abb. 39, Tab. 2).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind für die axiale CF_3 -Gruppe bei -23.8 ppm 9 Peaks eines Tridecetts erkennbar, das durch die Kopplung der axialen CF_3 -Gruppe mit den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen entsteht. Zusätzlich sind die beiden Platinsatelliten vorhanden (Abb. 40a, Tab. 2). Bei -30.3 ppm sind die Kopplung der vier äquatorialen CF_3 -Gruppen mit der axialen CF_3 -Gruppe (CF_3 -Gruppe trans zu Cl) als Quartett und die beiden Platin-Satelliten erkennbar (Abb. 40b, Tab. 2).

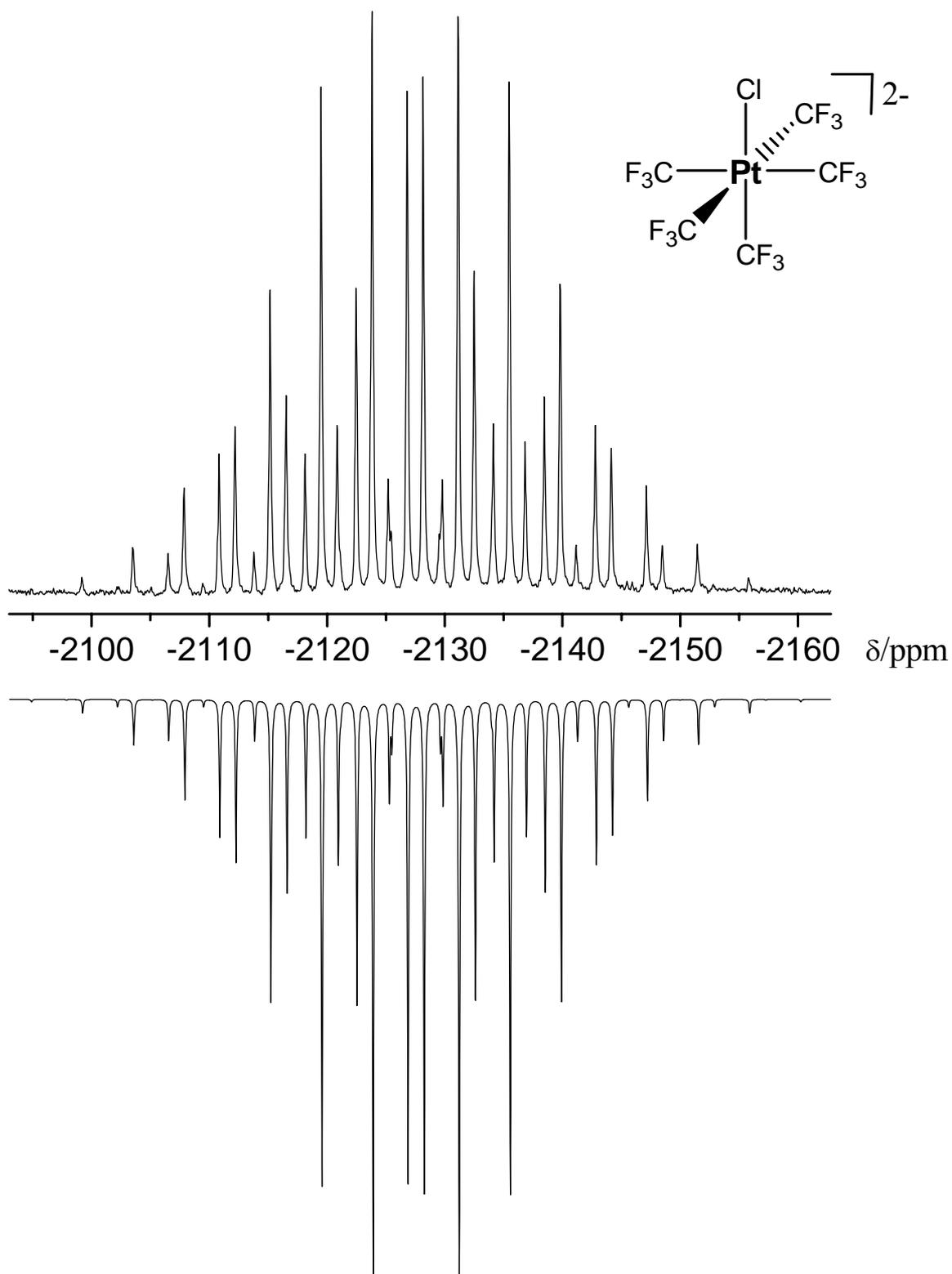


Abb. 39 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_2Cl_2 (Quartett von Tridecetts):
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 471.8 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{äq}}) = 279.7 \text{ Hz}$
Linienbreite: $\nu_{1/2} = 8 \text{ Hz}$

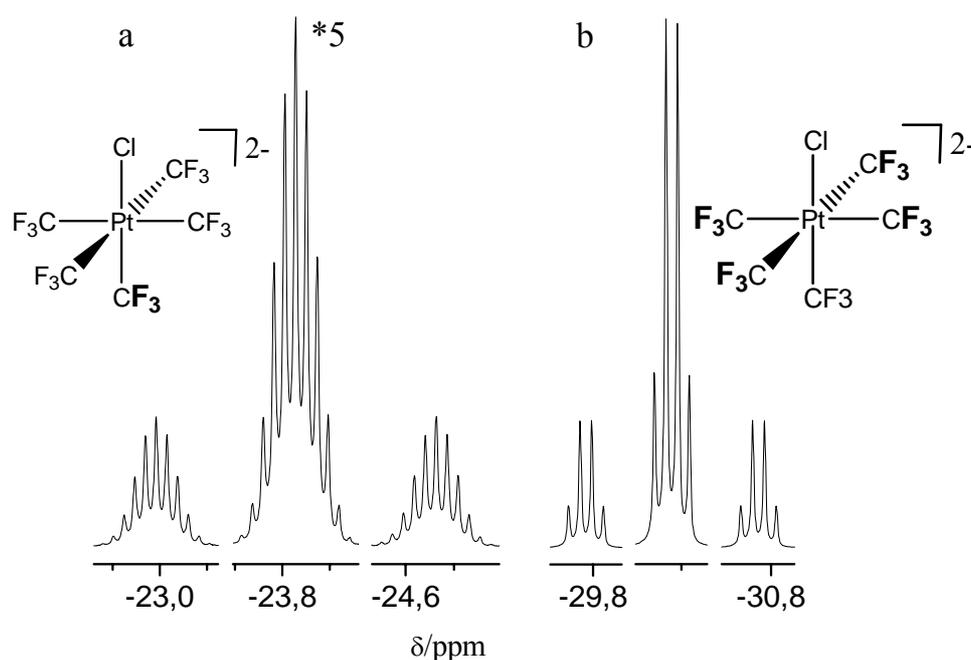


Abb. 40 ^{19}F -NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_2Cl_2 :
 a: ^{19}F -NMR-Spektrum der axialen CF_3 -Gruppe *trans* zum Cl -Liganden (Tridecett mit ^{195}Pt -Satelliten, fünffach vergrößert), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.5 \text{ Hz}$
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum der vier zueinander *trans*-ständigen äquatorialen CF_3 -Gruppen (Quartett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.5 \text{ Hz}$

4.4.4 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ (gelöst in CD_3CN) wird bei -2619 ppm für die Kopplung des Platinatoms mit der axialen CF_3 -Gruppe und den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen ein Quartett von Tridecetts erhalten (Abb. 41, Tab. 2).

Das Signal bei -25.4 ppm zeigt im ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 42, Tab. 2) für die Kopplung der vier äquatorialen CF_3 -Gruppen mit der axialen CF_3 -Gruppe (*trans* zur CN -Gruppe stehende CF_3 -Gruppe) ein Quartett. Umgekehrt ist bei -28.5 ppm für die Kopplung der axialen CF_3 -Gruppe mit den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen ein Tridecett zu erkennen (Abb. 43, Tab. 2). Für beide Signale sind die Platinsatelliten vorhanden.

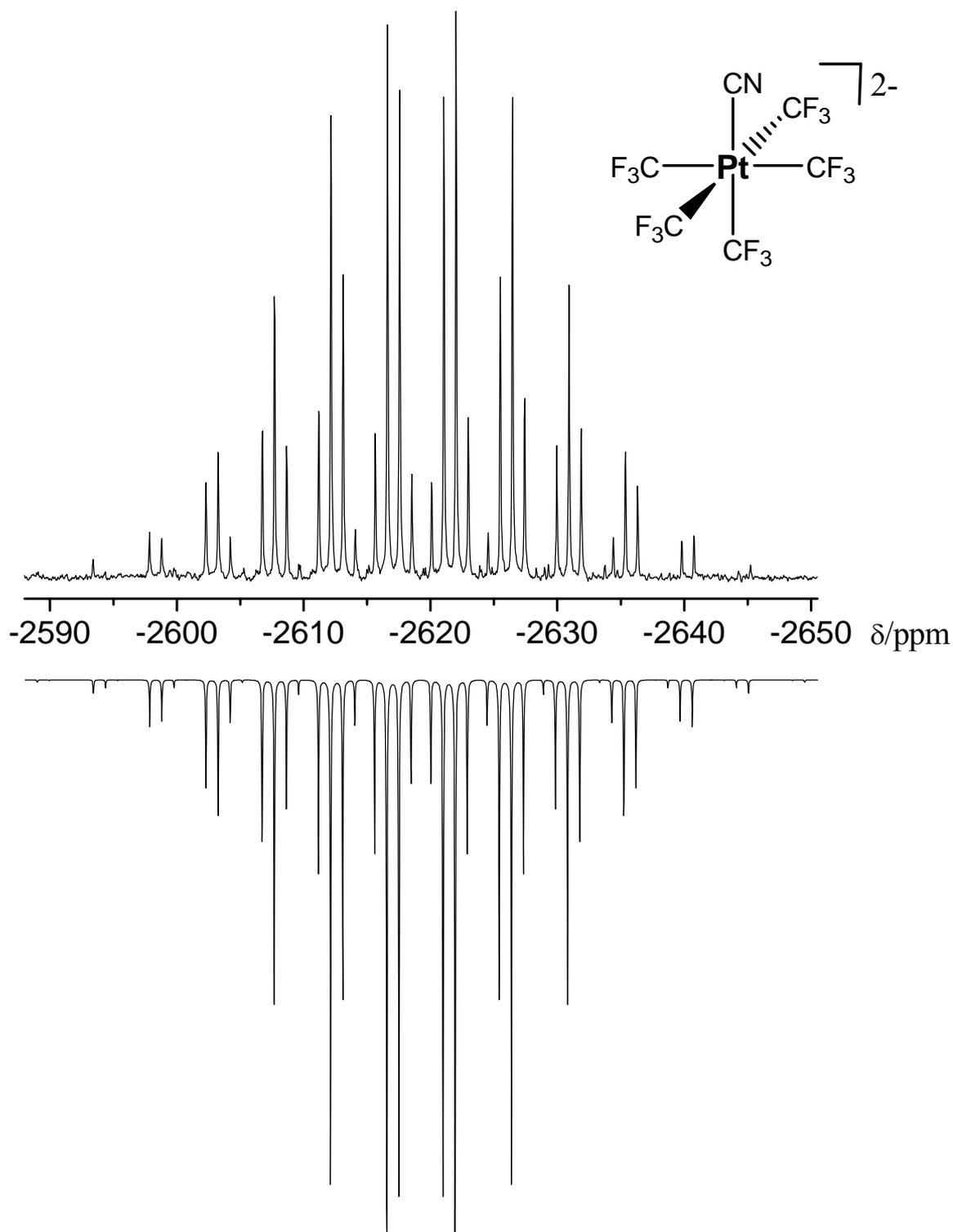


Abb. 41 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN (Quartetts von Tridecetts):
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 348.6 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{äq}}) = 286.8 \text{ Hz}$
Halbwertsbreite: $\nu_{1/2} = 3 \text{ Hz}$

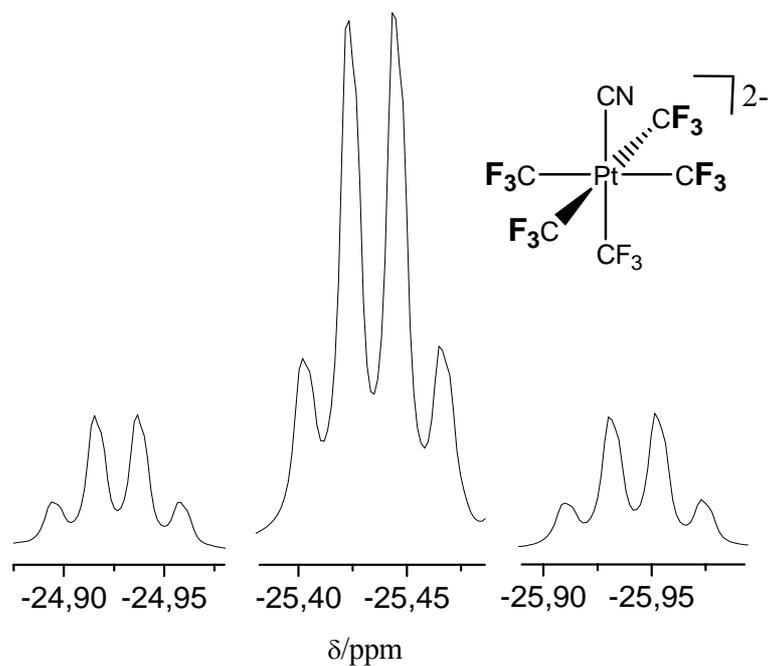


Abb. 42 ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der vier zueinander *trans*-ständigen äquatorialen CF_3 -Gruppen (Quartett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.1$ Hz

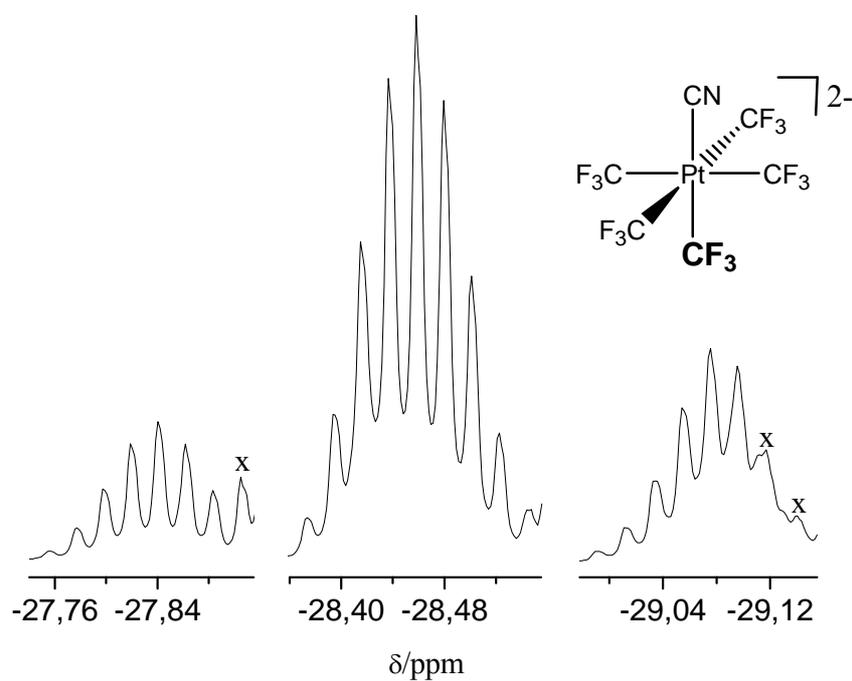


Abb. 43 ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der axialen CF_3 -Gruppe *trans* zur CN-Gruppe (Tridecett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.1$ Hz
 x: Signale einer anderen Spezies

4.4.5 NMR-Spektren von $\text{K}[\text{Pt}({}^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$

Das ${}^{195}\text{Pt}$ -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}({}^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ (gelöst in CD_3CN) zeigt bei -2235 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit der ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe, der axialen *trans* zur ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe stehenden CF_3 -Gruppe und den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen ein Dublett von Quartetts von Tridecetts (Abb. 44, Tab. 2, 5, 6).

Bei -2229 ppm ist im ${}^{195}\text{Pt}\{{}^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum durch Kopplung des Platinatoms mit dem ${}^{15}\text{N}$ -Atom und den drei äquivalenten Wasserstoffatomen der ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe ein Dublett von Quartetts zu erkennen (Abb. 45, Tab. 2, 5, 6).

Im ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektrum ist bei -24.9 ppm durch die Kopplung der *trans* zur ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe stehenden CF_3 -Gruppe mit dem ${}^{15}\text{N}$ und ${}^1\text{H}$ der ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe, den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen und dem Platinzentralatom, ein Dublett von Quartetts von Tridecetts und die beiden Platinsatelliten erkennbar (Abb. 46, Tab. 2, 6).

Bei -33.0 ppm erscheint durch Kopplung der vier äquatorialen CF_3 -Gruppen mit dem ${}^{15}\text{N}$ der ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe, der *trans* zur ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe stehenden CF_3 -Gruppe und dem Platinatom ein Dublett von Quartetts mit ${}^{195}\text{Pt}$ -Satelliten (Abb. 47, Tab. 2, 6).

Das ${}^{15}\text{N}\{{}^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}({}^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ zeigt bei -408.4 ppm durch Kopplung des ${}^{15}\text{N}$ -Atoms der ${}^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe mit der ihr gegenüber liegenden axialen CF_3 -Gruppe, den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen und dem ${}^{195}\text{Pt}$ -Atom ein Quartett von Tridecetts mit den beiden ${}^{195}\text{Pt}$ -Satelliten (Abb. 48, Tab. 5, 6).

Im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei $+3.3$ ppm ist durch die Kopplung der drei äquivalenten ${}^1\text{H}$ -Atome mit dem ${}^{15}\text{N}$ -Atom und dem Platinatom ein Dublett mit Platinsatelliten erkennbar (Abb. 49, Tab. 5).

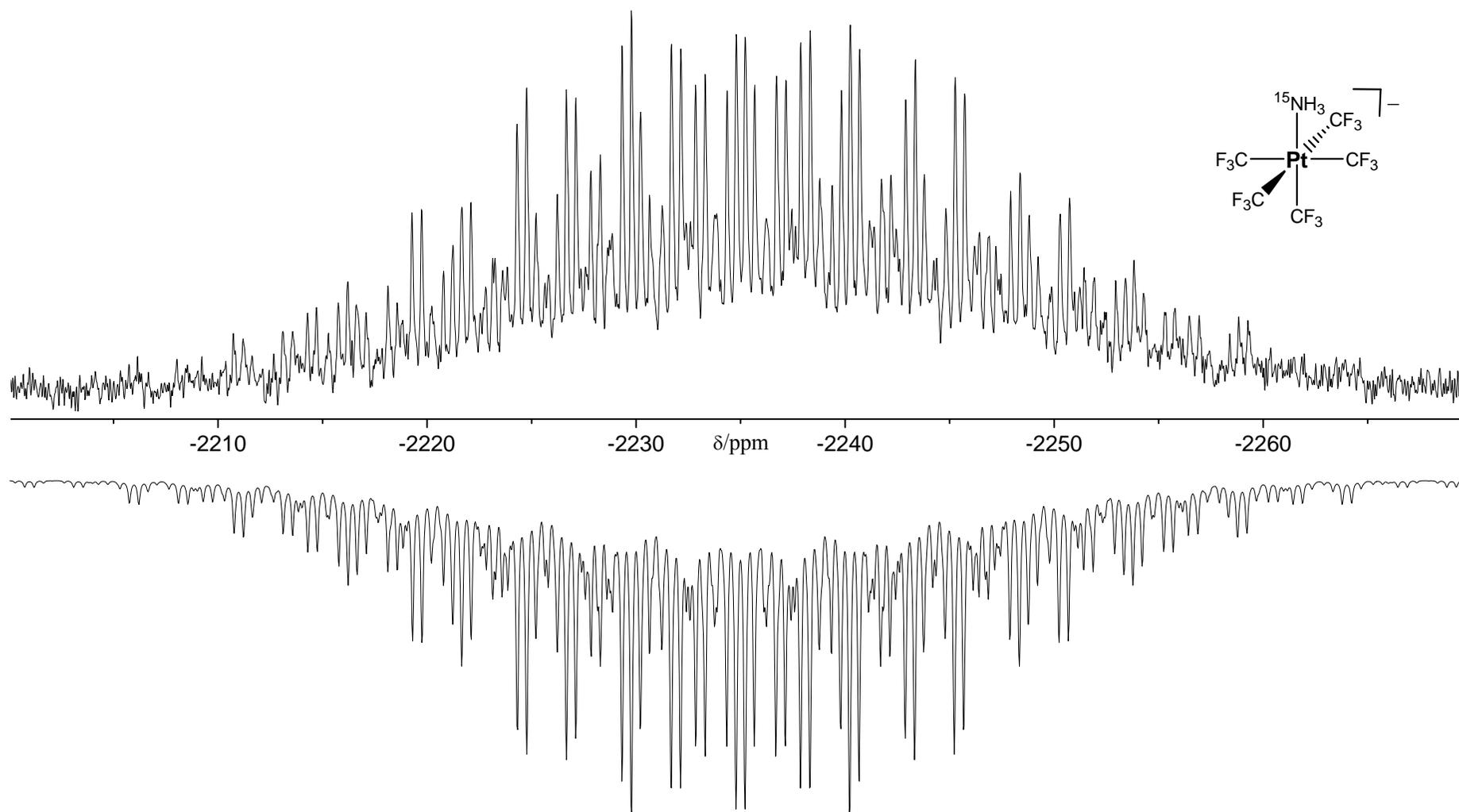


Abb. 44 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN (Dublett von Quartetts von Quartetts von Tridecetts): $^1J(^{195}\text{Pt}^{15}\text{N}) = 126.4 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^1\text{H}) = 24.4 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 459.5 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{äq}}) = 270.0 \text{ Hz}$
Linienbreite: $\nu_{1/2} = 10 \text{ Hz}$

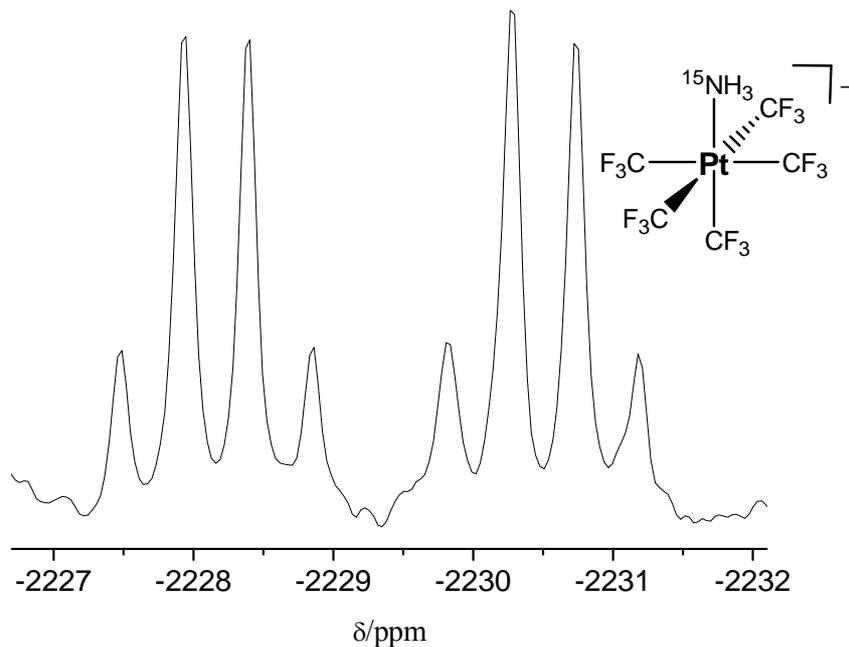


Abb. 45 $^{195}\text{Pt}\{^{19}\text{F}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN (Dublett von Quartetts): $^1J(^{195}\text{Pt}^{15}\text{N}) = 126.5 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^1\text{H}) = 24.4 \text{ Hz}$

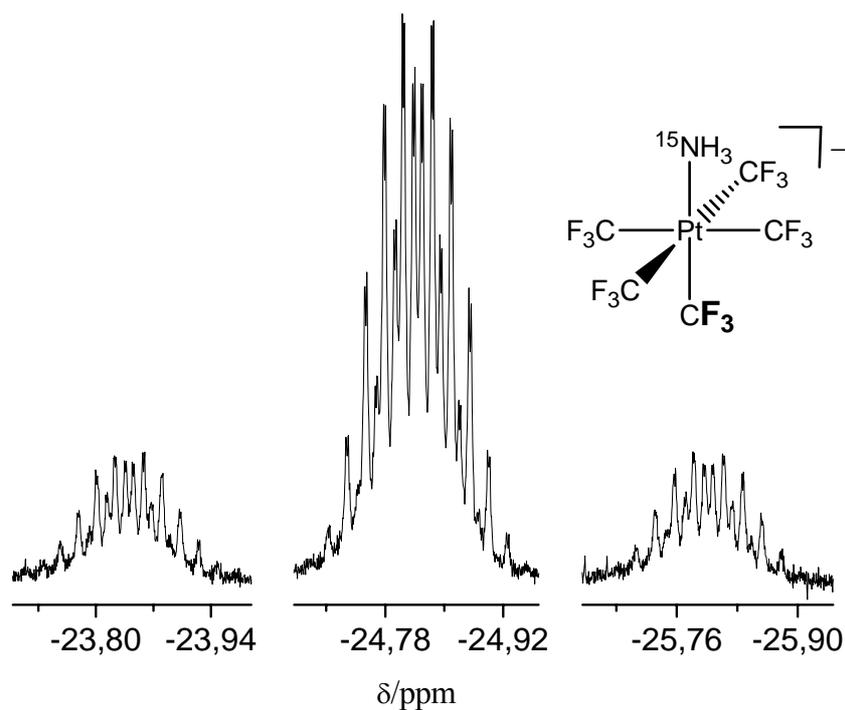


Abb. 46 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der axialen CF_3 -Gruppe *trans* zu $^{15}\text{NH}_3$ (Dublett von Quartetts von Tridecetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}_{\text{ax}}^{15}\text{N}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.3 \text{ Hz}$, $^4J(^{19}\text{F}^1\text{H}) = 0.6 \text{ Hz}$,

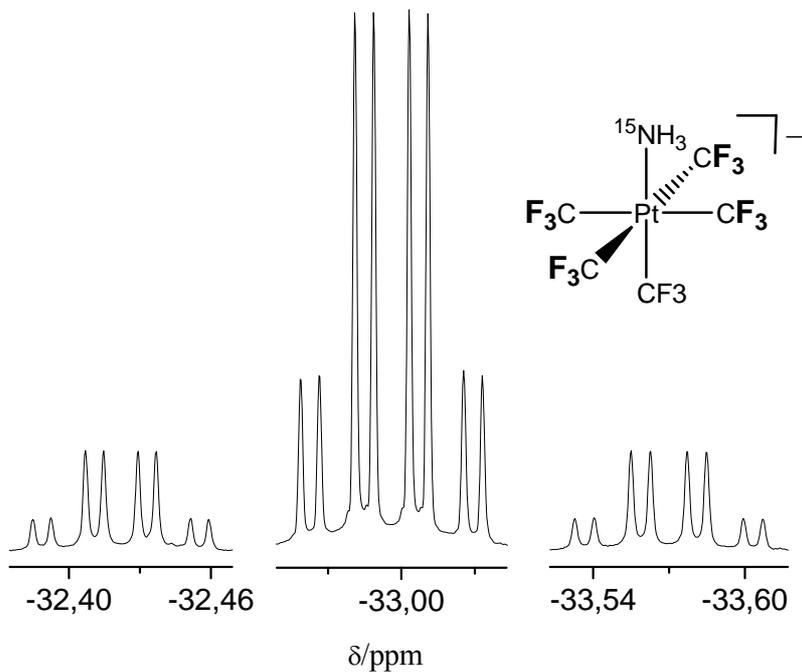


Abb. 47 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der vier zueinander *trans*-ständigen äquatorialen CF_3 -Gruppen *cis* zu $^{15}\text{NH}_3$ (Dublett von Quartetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}_{\text{äq}}^{15}\text{N}) = 1.7 \text{ Hz}$, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.3 \text{ Hz}$

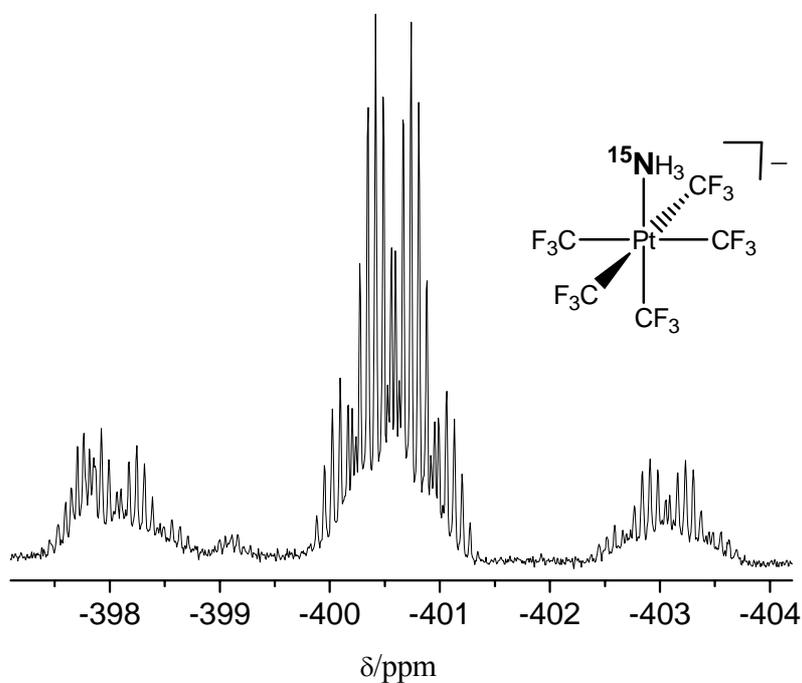


Abb. 48 $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN (Quartetts von Tridecetts mit ^{195}Pt -Satelliten): $^1J(^{15}\text{N}^{195}\text{Pt}) = 126.4 \text{ Hz}$, $^3J(^{15}\text{N}^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 8.2 \text{ Hz}$, $^3J(^{15}\text{N}^{19}\text{F}_{\text{äq}}) = 1.7 \text{ Hz}$

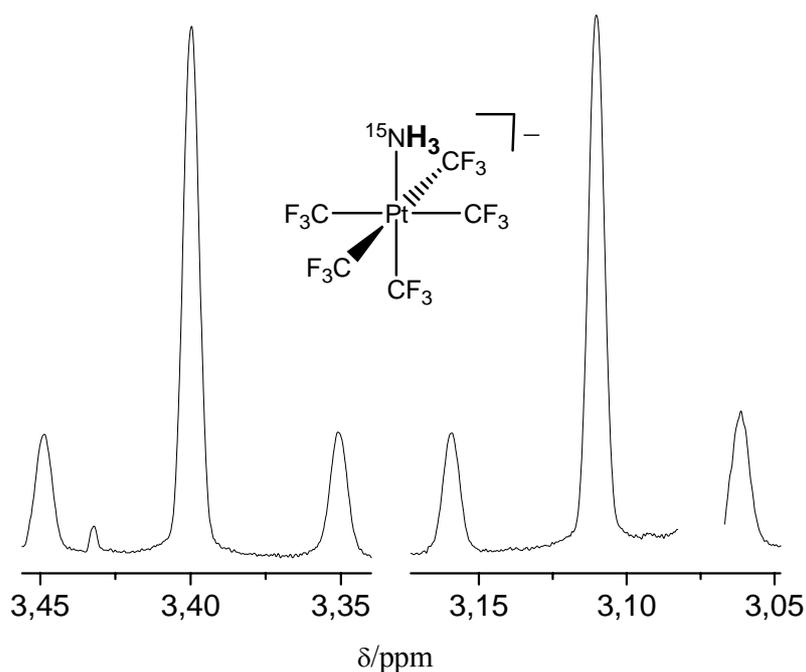


Abb. 49 ^1H -NMR-Spektrum von $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN (Dublett mit ^{195}Pt -Satelliten): $^1J(^1\text{H}^{15}\text{N}) = 72.4 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}^{195}\text{Pt}) = 24.4 \text{ Hz}$

4.4.6 NMR-Spektren von $\text{Cs}[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]$

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]$ in CD_3CN ist bei -2115 ppm als verwaschenes Quartett von Tridecetts zu erkennen (Abb. 50, Tab. 2).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt bei -24.3 ppm durch die Kopplung der axialen CF_3 -Gruppe mit dem Platin-Zentralatom und den vier äquatorialen CF_3 -Gruppen ein Tridecett mit ^{195}Pt -Satelliten (Abb. 51, Tab. 2). Umgekehrt sind bei -32.5 ppm die Kopplung der vier äquatorialen CF_3 -Gruppen mit der axialen CF_3 -Gruppe als Quartett und die beiden Platinsatelliten zu sehen (Abb. 52, Tab. 2).

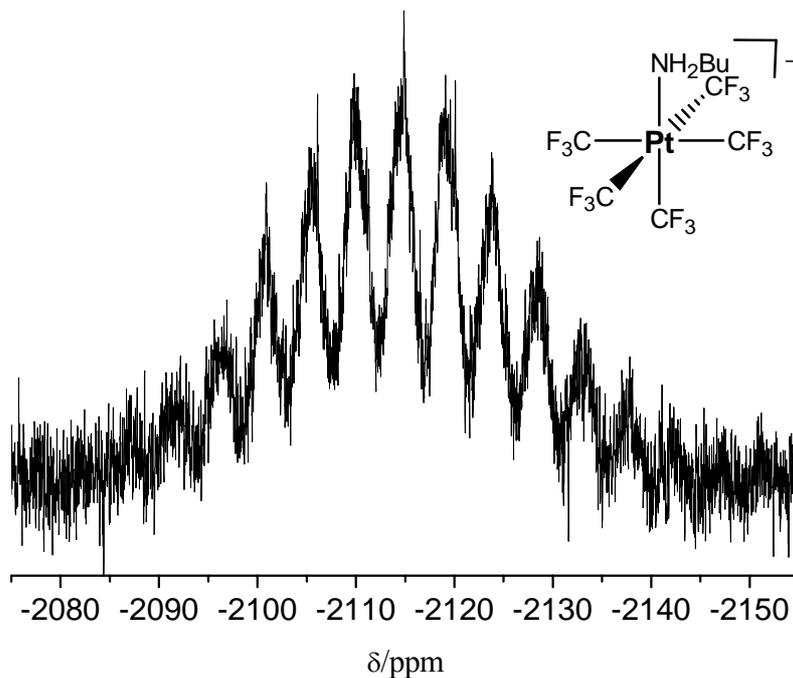


Abb. 50 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{ax}}) = 461.2 \text{ Hz}$, $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}_{\text{äq}}) = 263.9 \text{ Hz}$

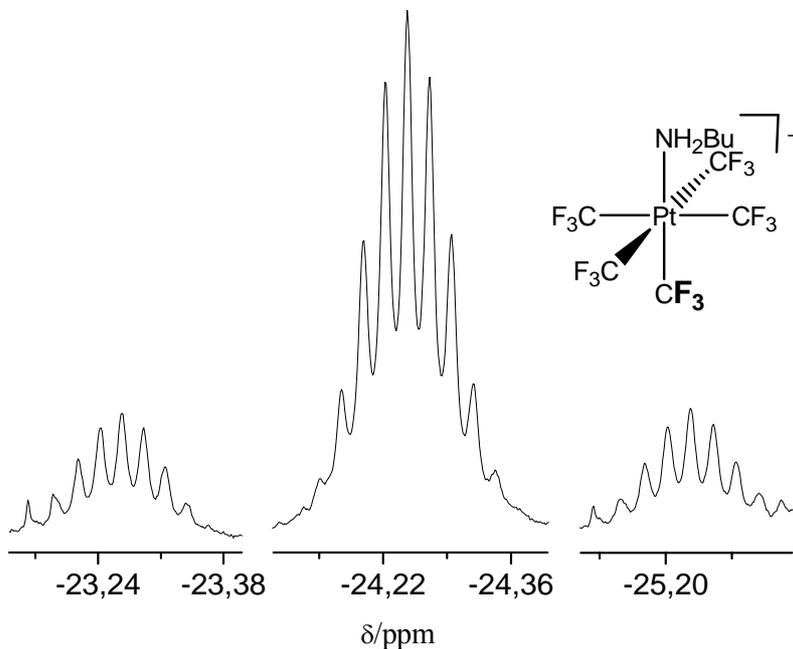


Abb. 51 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der axialen CF_3 -Gruppe *trans* zur BuNH_2 -Gruppe
 (Tridecett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.7 \text{ Hz}$

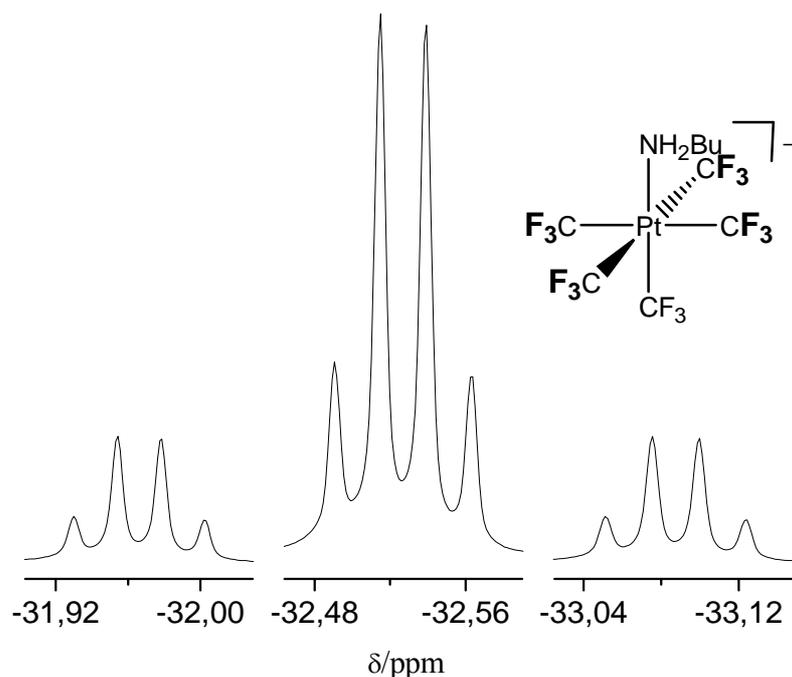


Abb. 52 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{Cs}[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der vier zueinander *trans*-ständigen äquatorialen CF_3 -Gruppen (Quartett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.7 \text{ Hz}$

4.5 NMR-Spektren von $\text{cis}-[\text{PtX}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ ($\text{X} = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{CN}$)

4.5.1 NMR-Spektren von $\text{cis}-[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]$

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{cis}-[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]$ (in CD_3CN) ist als breites unstrukturiertes Signal bei -1035 ppm erkennbar (Tab. 2).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt sich bei -28.1 ppm durch die Kopplung der beiden *trans* zu den F-Liganden stehenden CF_3 -Gruppen mit dem jeweils *trans*-ständigen F-Liganden und den beiden zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen ein Dublett von Septetts (Abb. 53, Tab. 2, 3). Das Dublett entsteht dadurch, da die Kopplung zum *cis*-ständigen F-Liganden nicht erkennbar ist. Das Septett bei -41.0 ppm entsteht durch die Kopplung der beiden *trans* zueinander stehenden CF_3 -Gruppen mit den beiden *trans* zum F-Liganden stehenden CF_3 -Gruppen (Abb. 54, Tab. 2, 3). Bei -278.2 ppm ist das Signal der F-Liganden erkennbar (Abb. 55, Tab. 2, 3). Alle beschriebenen ^{19}F -NMR-Signale bis auf das Signal bei -278.2 ppm zeigen die beiden zugehörigen ^{195}Pt -Satelliten.

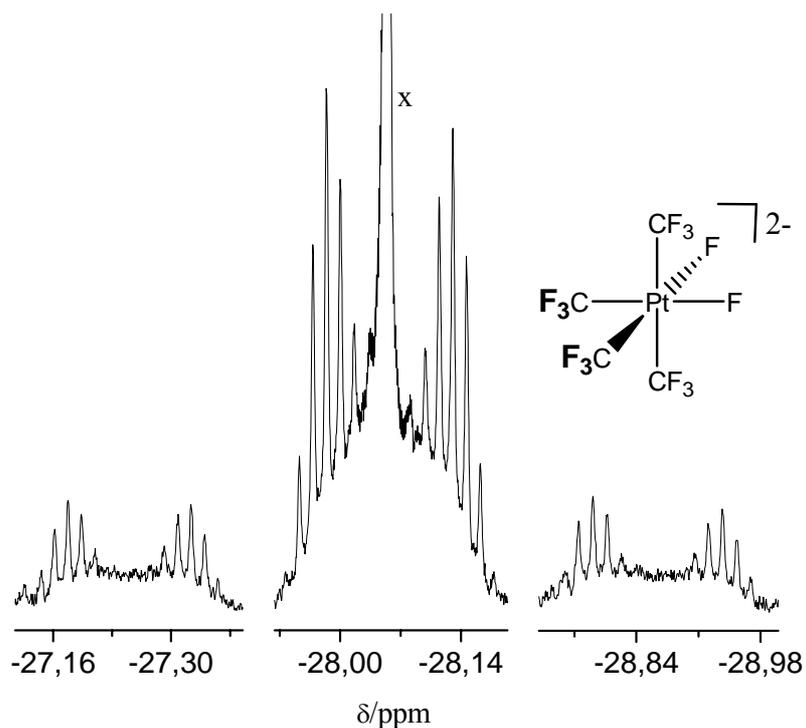


Abb. 53 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppen *trans* zu den F-Liganden (Dublett von Septetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^2J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt}) = 455.6 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 41.5 \text{ Hz}$ (F *trans* zu CF_3), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.5 \text{ Hz}$, x: Signal von $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$

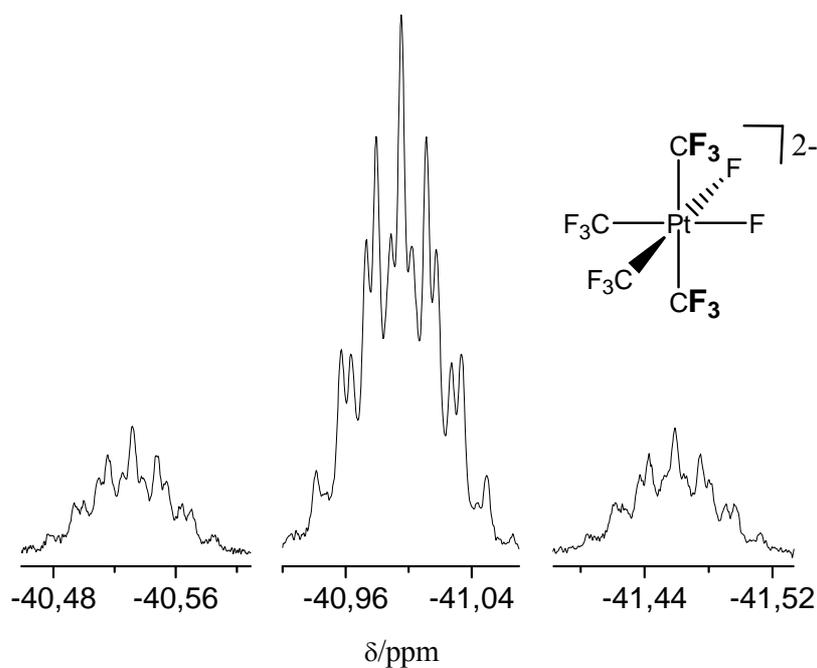


Abb. 54 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen (Dublett von Septetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^2J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt}) = 261.9 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.2 \text{ Hz}$,
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.5 \text{ Hz}$

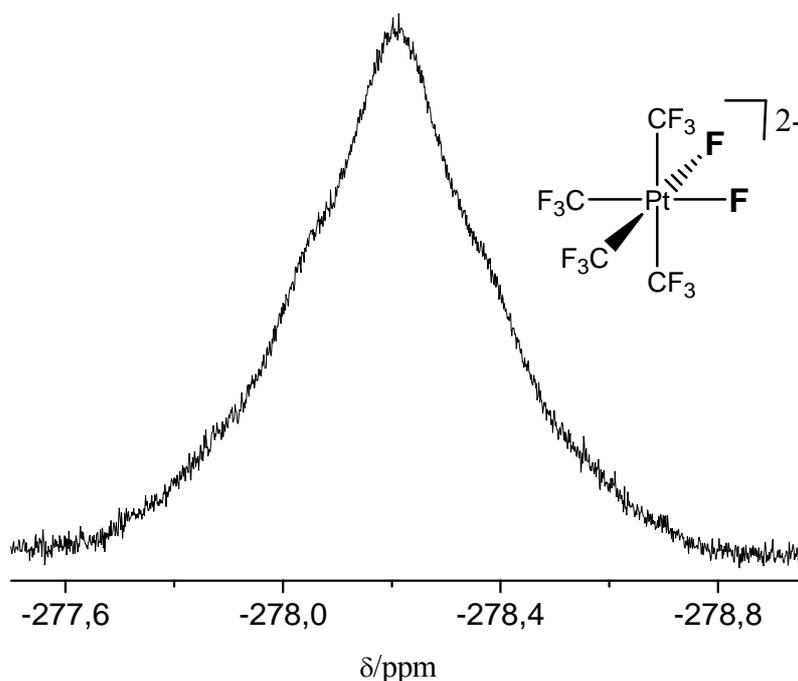


Abb. 55 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*-[Bu_4N] $_2$ [$\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4$] gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der F-Liganden (zu erwarten ist ein Quartett von Septetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^1J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt}) = \text{ca. } 60 \text{ Hz}$, $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 41.5 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu F),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.2 \text{ Hz}$ (CF_3 *cis* zu F)

4.5.2 NMR-Spektren von *cis*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]$

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von in CD_3CN gelöstem *cis*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]$ zeigt bei -1542 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit den *trans* zu den OH-Gruppen stehenden CF_3 -Gruppen und den zueinander *trans* stehenden CF_3 -Gruppen ein Septett von Septetts (Abb. 56, Tab. 2).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind bei -26.5 ppm durch die Kopplung der CF_3 -Gruppen *trans* zu den OH-Gruppen mit den beiden zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen ein Septett und die beiden ^{195}Pt -Satelliten erkennbar (Abb. 57, Tab. 2). Bei -40.3 ppm zeigt sich durch die Kopplung der beiden zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen mit den *trans* zu den OH-Gruppen stehenden CF_3 -Gruppen ein Septett (Abb. 58, Tab. 2). Auch hier sind die zugehörigen Platinsatelliten vorhanden.

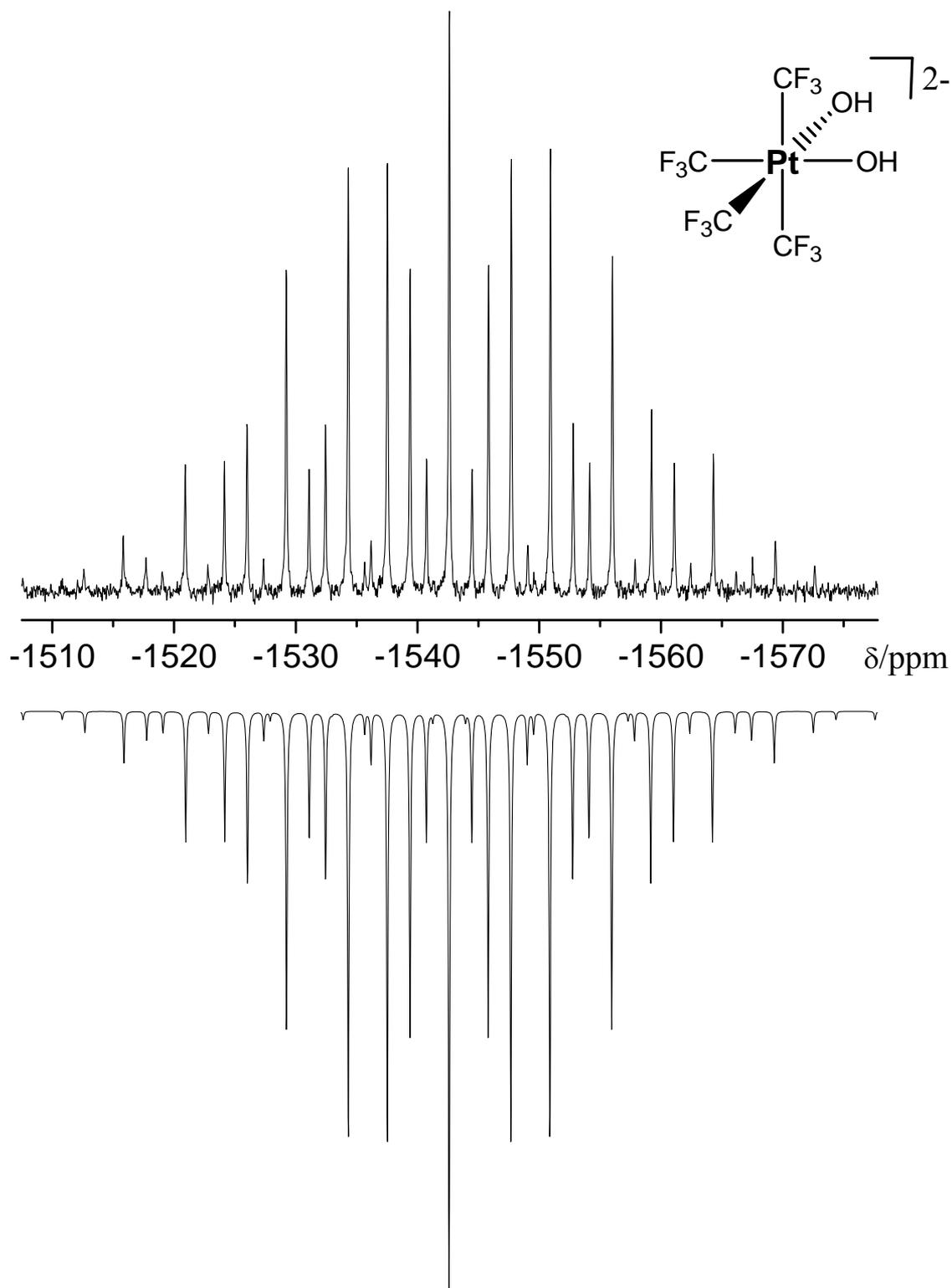


Abb. 56 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{cis-K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN (Septett von Septetts): $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 446.6 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu OH), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 273.6 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu CF_3)
Linienbreite: $\nu_{1/2} = 7 \text{ Hz}$

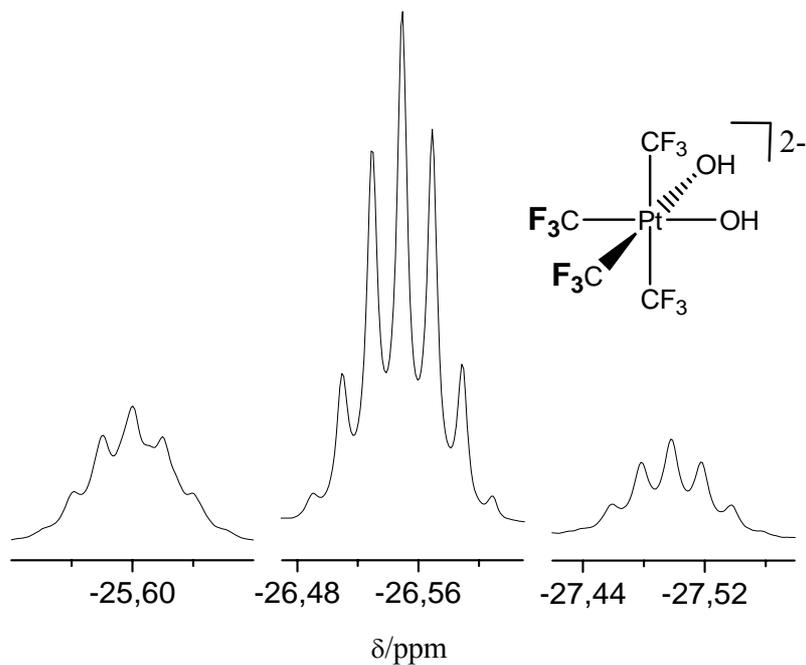


Abb. 57 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppen *trans* zu den OH -Gruppen (Septett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^2J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt}) = 446.6 \text{ Hz}$, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6 \text{ Hz}$

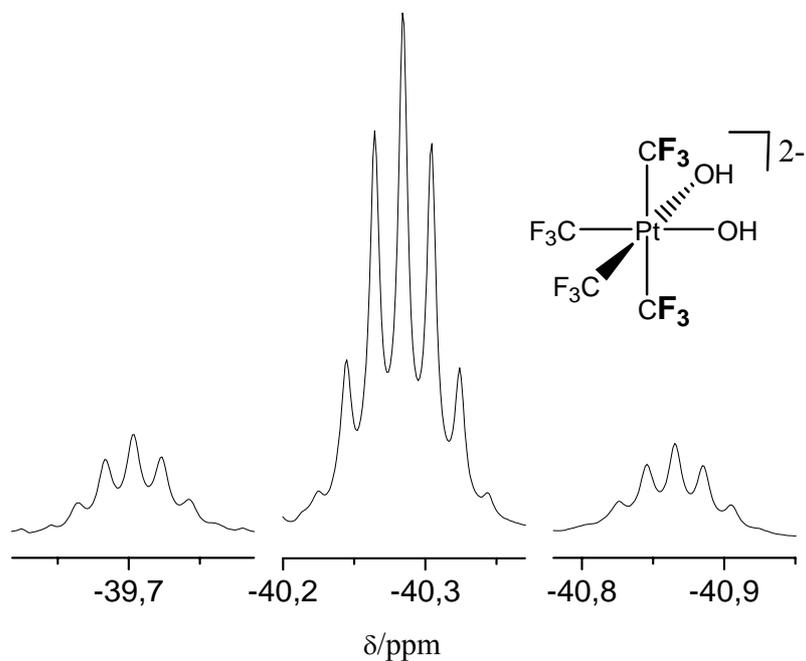


Abb. 58 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen (Septett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6 \text{ Hz}$

4.5.3 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₂(CF₃)₄]

Im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₂(CF₃)₄] (gelöst in CD₂Cl₂) ist bei -1808 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit den *trans* zu den Cl-Liganden stehenden CF₃-Gruppen und den zueinander *trans* stehenden CF₃-Gruppen ein Septett von Septetts zu erkennen (Abb. 59, Tab. 2).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind bei -24.1 ppm die CF₃-Gruppen zu erkennen, die *trans* zu den Cl-Liganden stehen (Abb. 60a, Tab. 2). Bei -31.7 ppm sind die CF₃-Gruppen, die *trans* zu den CF₃-Gruppen stehen abgebildet (Abb. 60b, Tab. 2). Beide Signale sind Septetts mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten.

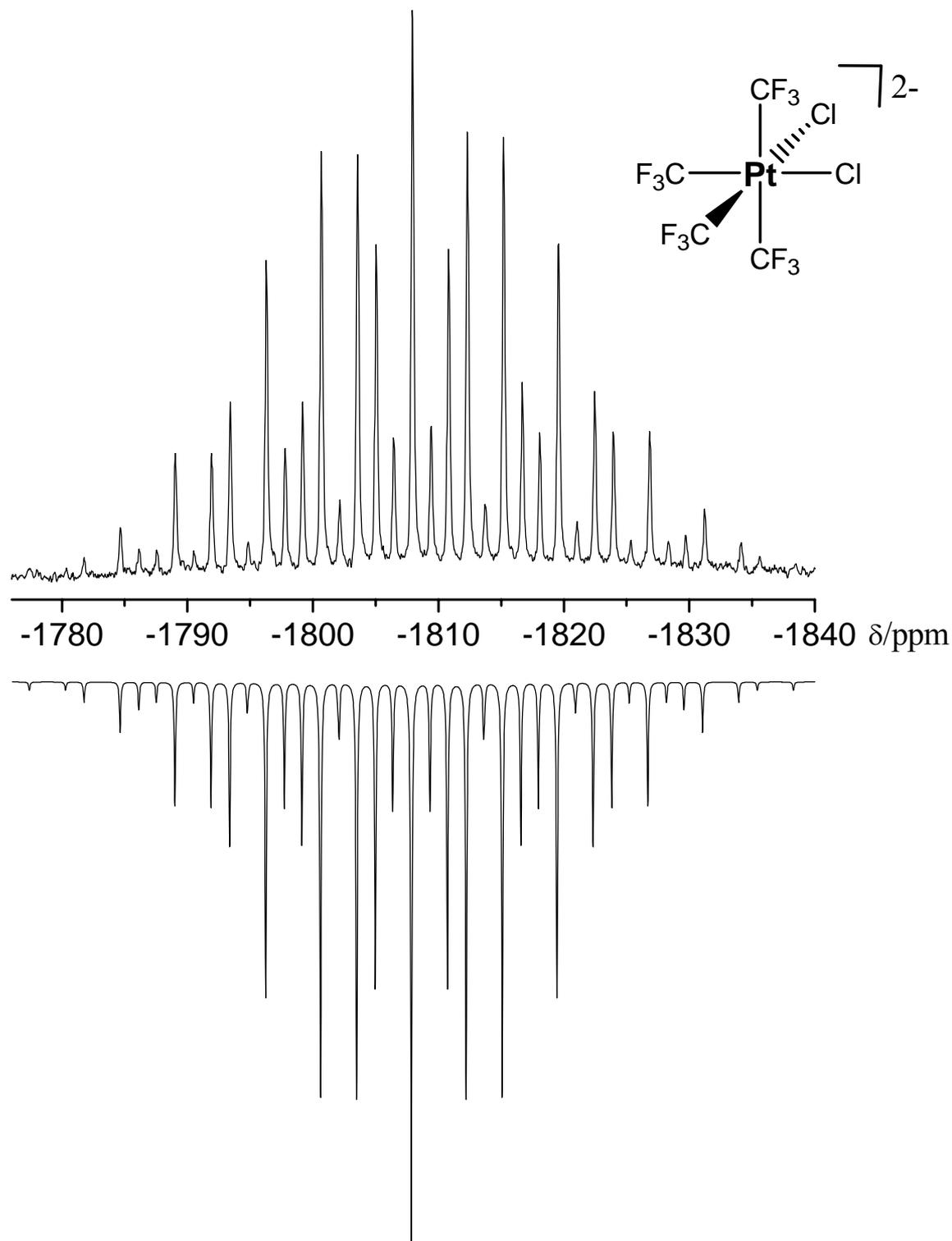


Abb. 59 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_2Cl_2 (Septett von Septetts): $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 468.5 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu Cl), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 282.3 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu CF_3)
Linienbreite: $\nu_{1/2} = 8 \text{ Hz}$

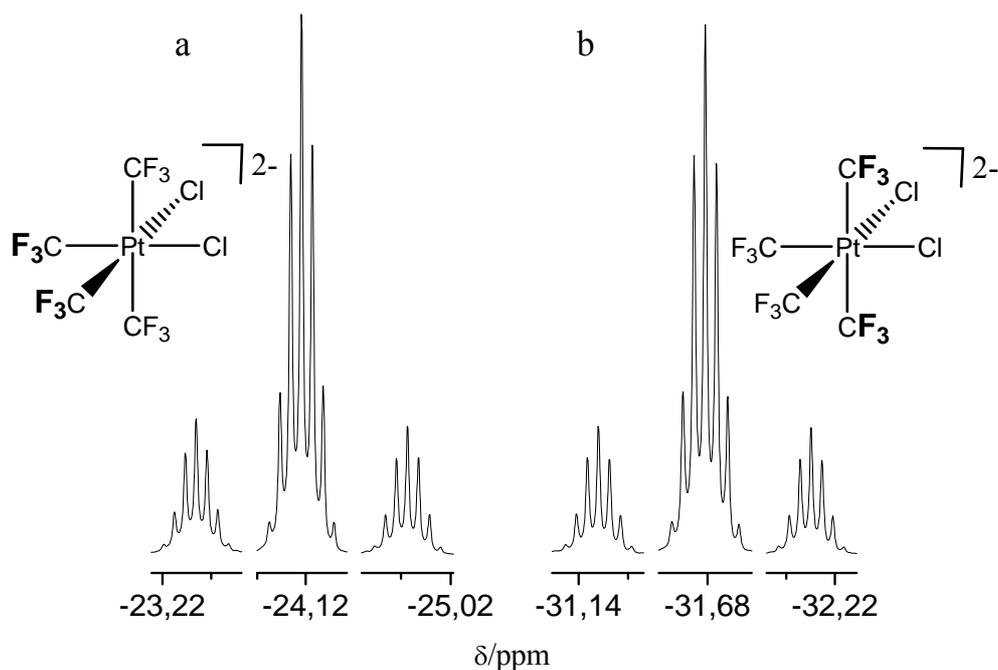


Abb. 60 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₂(CF₃)₄] gelöst in CD₂Cl₂:
 a: ¹⁹F-NMR-Spektrum der CF₃-Gruppen *trans* zu den Cl-Liganden (Septett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten), ⁴J(¹⁹F¹⁹F) = 5.6 Hz
 b: ¹⁹F-NMR-Spektrum der beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen (Septett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten), ⁴J(¹⁹F¹⁹F) = 5.6 Hz

4.5.4 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[Pt(CN)₂(CF₃)₄]

Im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-[Bu₄N]₂[Pt(CN)₂(CF₃)₄] gemessen in CD₃CN ist bei -2816 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit den *trans* zu den CN-Gruppen stehenden CF₃-Gruppen und den zueinander *trans* stehenden CF₃-Gruppen ein Septett von Septetts erkennbar (Abb. 61, Tab. 2).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind bei -22.4 ppm für die Kopplung der beiden *trans* zueinander stehenden CF₃-Gruppen mit den beiden *trans* zu den CN-Gruppen stehenden CF₃-Gruppen ein Septett und die zugehörigen ¹⁹⁵Pt-Satelliten zu sehen (Abb. 62, Tab. 2). Für die Kopplung der *trans* zu den Cyanogruppen stehenden CF₃-Gruppen mit den beiden *trans* zueinander stehenden CF₃-Gruppen ist bei -25.5 ppm ebenfalls ein Septett mit Platinsatelliten zu erwarten (Tab. 2).

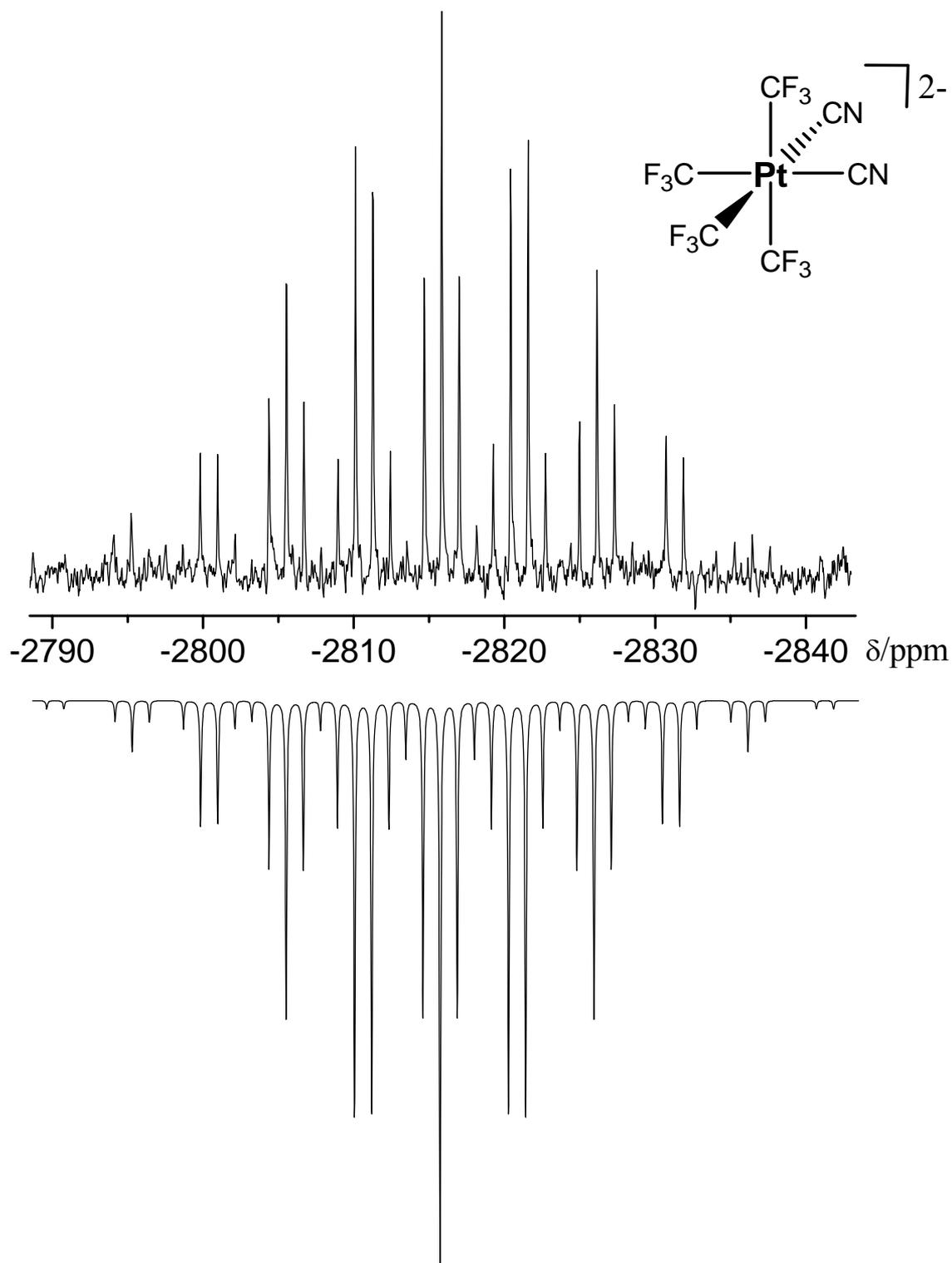


Abb. 61 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN (Septett von Septetts): $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 368.9 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu CN), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 295.0 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu CF_3)
 Linienbreite: $\nu_{1/2} = 7 \text{ Hz}$

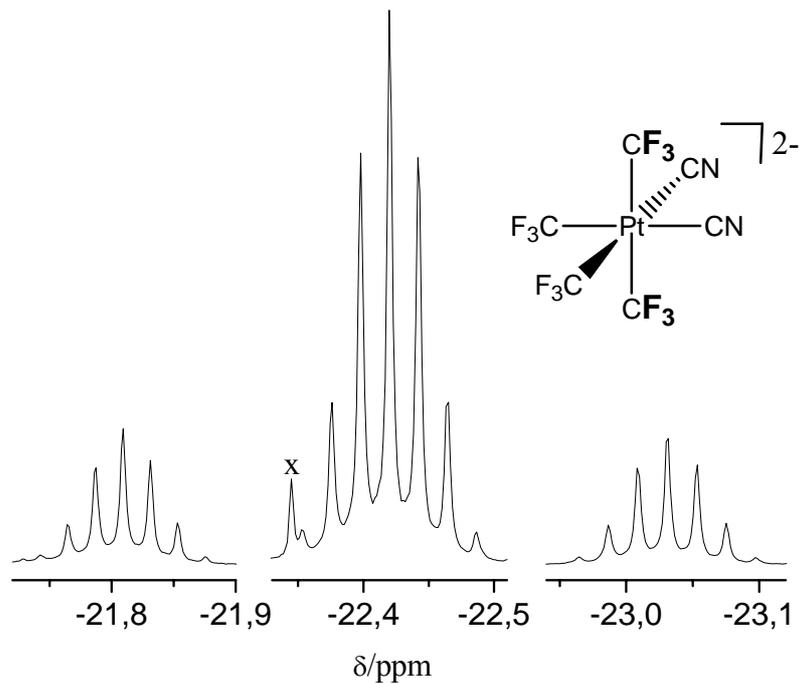


Abb. 62 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen (Septett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.1 \text{ Hz}$
 x: Signal einer anderen Spezies

4.6 NMR-Spektren von *cis*- und *trans*-[PtXY(CF₃)₄]ⁿ⁻ (X = F, Cl, CN; Y = CF₂CN, ¹⁵NH₃, BuNH₂; n = 1, 2)

4.6.1 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[Pt(CN)(CF₂CN)(CF₃)₄]

Im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von in CD₃CN gelöstem *cis*-[Bu₄N]₂[Pt(CN)(CF₂CN)(CF₃)₄] ist bei -2567 ppm durch die Kopplung des Platinzentralatoms mit der CF₂CN-Gruppe, der *trans* zur CF₂CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe, der *trans* zur CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe und den beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen ein Triplett von Quartetts von Quartetts von Septetts zu erwarten (Abb. 63, Tab. 2, 4).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist bei -24.5 ppm für die *trans* zur CF₂CN-Gruppe stehende CF₃-Gruppe die Kopplung mit der CF₂CN-Gruppe, der CF₃-Gruppe *trans* zur CN-Gruppe, den beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen und dem Platinatom als Pseudododecett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten erkennbar. Das Pseudododecett entsteht durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 5.6\text{-}6.1$ Hz der *trans* zur CF₂CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe zu der *trans*-ständigen CF₂CN-Gruppe und den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen. (Abb. 64, Tab. 2, 4).

Bei -25.9 ppm ist durch die Kopplung der beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen mit der CF₂CN-Gruppe, der *trans* zur CF₂CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe und der *trans* zur CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe ein Pseudononett mit den zugehörigen Platinsatelliten erkennbar. Das Pseudononett entsteht durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 5.6\text{-}6.1$ Hz der beiden zueinander *trans* ständigen CF₃-Gruppen zu der CF₂CN-Gruppe und den beiden weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen (Abb. 65, Tab. 2, 4).

Das Signal bei -28.8 ppm zeigt durch die Kopplung der *trans* zur CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe mit der CF₂CN-Gruppe, mit der *trans* zur CF₂CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe und den beiden zueinander *trans* stehenden CF₃-Gruppen ein Pseudododecett mit den beiden ¹⁹⁵Pt-Satelliten. Auch hier entsteht das Pseudododecett durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 5.6\text{-}6.1$ Hz der *trans* zur CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe zu der CF₂CN-Gruppe und den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen (Abb. 66, Tab. 2, 4).

Bei -75.1 ppm zeigt sich durch die Kopplung der CF₂CN-Gruppe mit der *trans* zur CF₂CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe, der *trans* zur CN-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe und den beiden zueinander *trans* ständigen CF₃-Gruppen ein Pseudotridecett mit den zugehörigen Platinsatelliten. Analog den bereits gezeigten ¹⁹F-NMR-Signalen entsteht das Pseudotridecett durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 5.6\text{-}6.1$ Hz der CF₂CN-Gruppe mit der *trans*-ständigen CF₃-Gruppe und den drei *cis*-ständigen CF₃-Gruppen (Abb. 67, Tab. 2, 4).

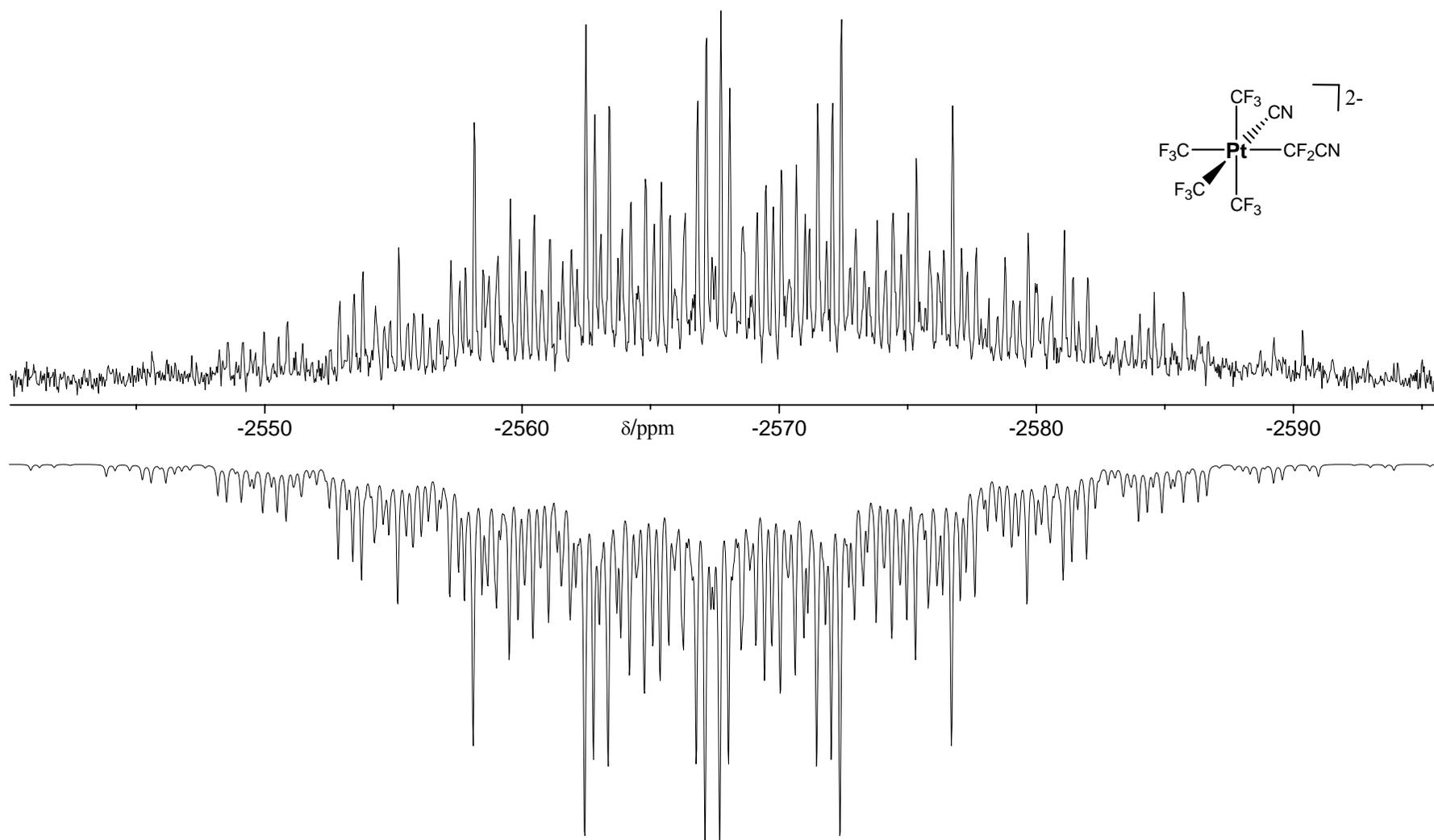


Abb. 63 gemessenes (oben) und simuliertes (unten) ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN (Tripletts von Quartetts von Quartetts von Septetts): $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 189.4 \text{ Hz}$ (CF_2CN), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 302.0 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu CF_2CN), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 338.8 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu CN), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 279.9 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu CF_3), Linienbreite: $\nu_{1/2} = 7 \text{ Hz}$

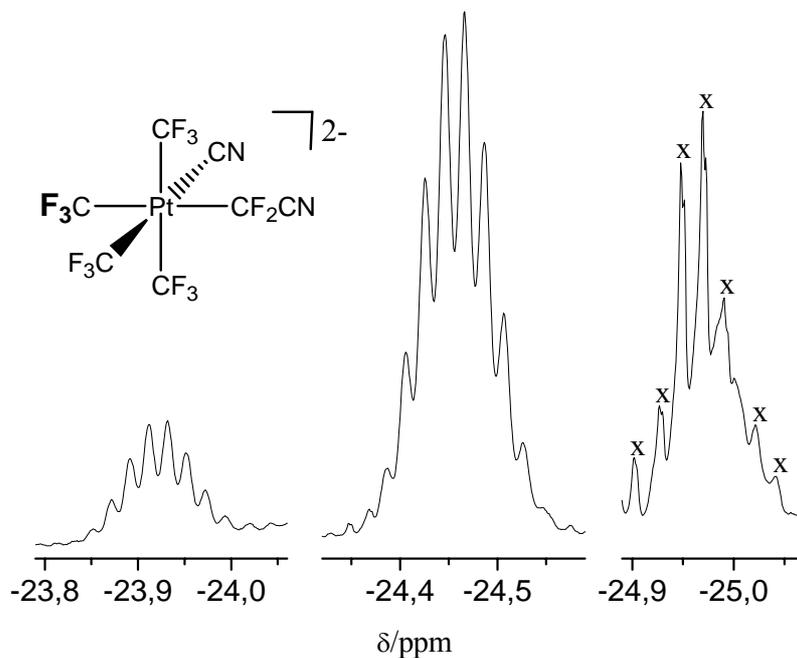


Abb. 64 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe *trans* zur CF_2CN -Gruppe (Pseudododecett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.6\text{-}6.1\text{ Hz}$ (*cis*- und *trans*-Kopplungen sind praktisch gleich)
 x: Signale, die das Spektrum von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ überlagern

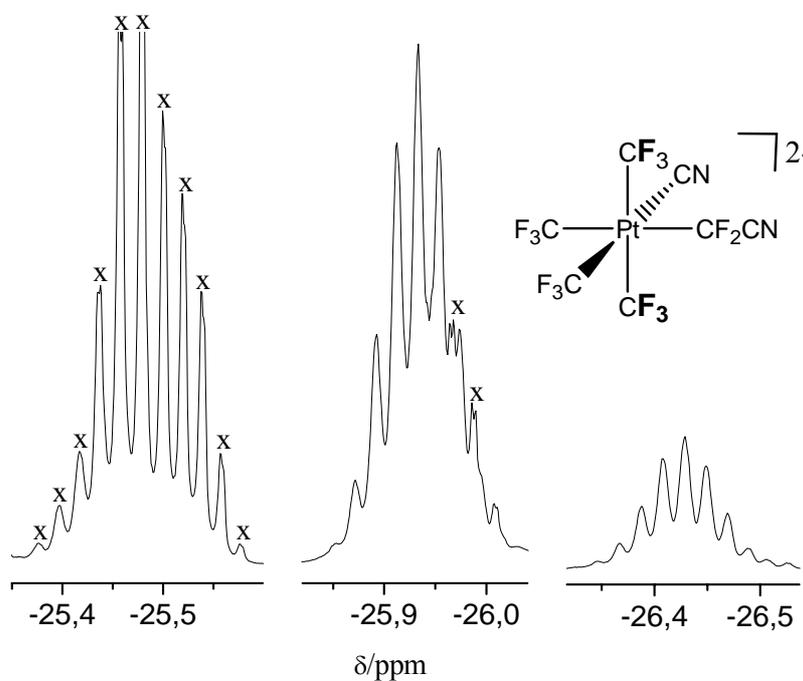


Abb. 65 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen (Pseudononett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.6\text{-}6.1\text{ Hz}$ (*cis*-Kopplungen sind praktisch gleich)
 x: Signale, die das Spektrum von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ überlagern

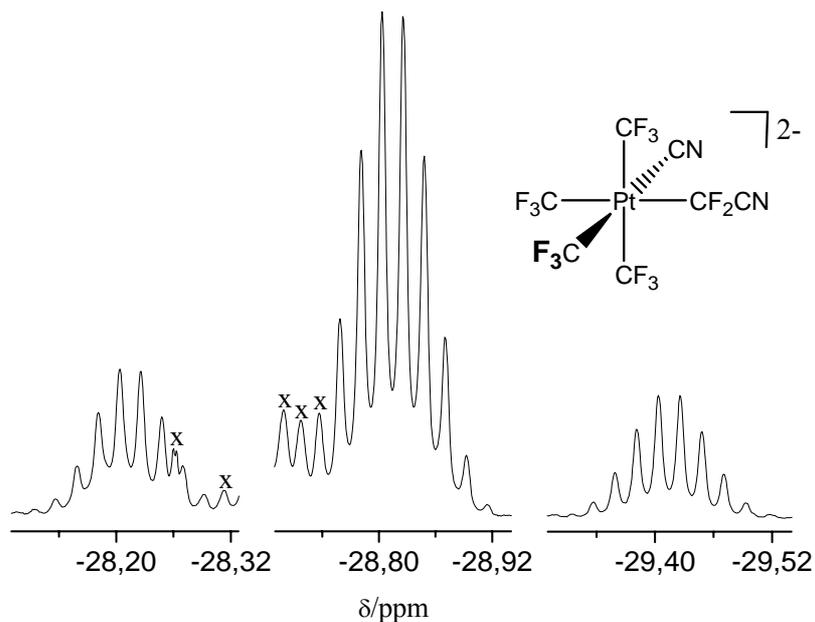


Abb. 66 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe *trans* zur CN -Gruppe (Pseudododecett mit ^{195}Pt -Satelliten), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.6\text{-}6.1\text{ Hz}$ (*cis*-Kopplungen sind praktisch gleich)
 x: Signale, die das Spektrum von $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ überlagern

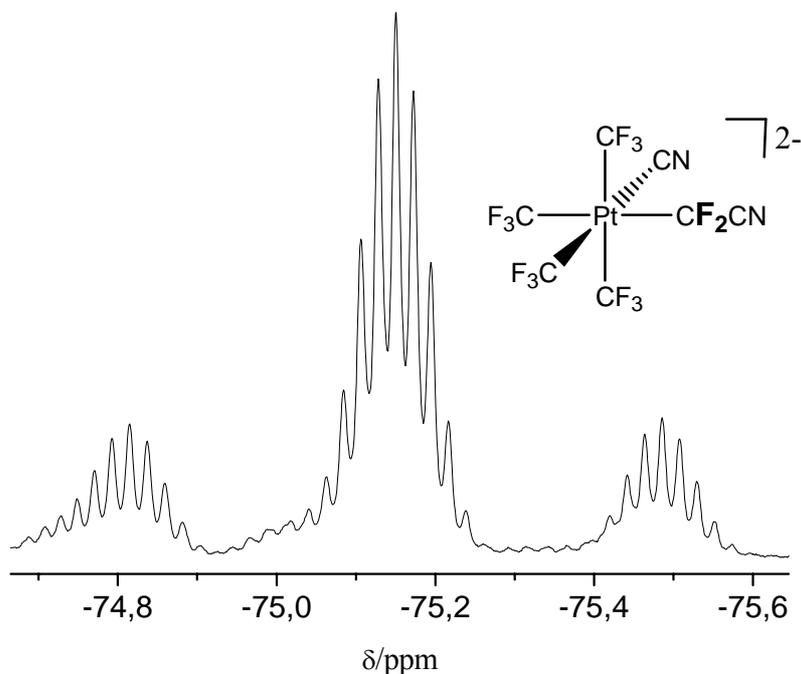


Abb. 67 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-}[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2CN -Gruppe (Pseudotridecett mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.1\text{ Hz}$ (*cis*- und *trans*-Kopplungen sind praktisch gleich)

4.6.2 NMR-Spektren von *cis*-K[PtCl(¹⁵NH₃)(CF₃)₄]

Das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl(¹⁵NH₃)(CF₃)₄] gelöst in CD₃CN zeigt bei -1975 ppm ein Signal mit unaufgelöster Feinstruktur (Abb. 68, Tab. 2, 5, 6).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum der CF₃-Gruppe *trans* zum Cl-Liganden ist bei -30.1 ppm durch die Kopplung mit dem ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe, der *trans* zur ¹⁵NH₃-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe, der zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen und dem Platinatom ein Überlagerungsspektrum zu erkennen. Es besteht aus einem Dublett von Pseudodecetts mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten. Das Pseudodecett entsteht durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 4.9$ Hz der CF₃-Gruppe *trans* zum Cl-Liganden zu den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen. Das Zentralsignal und der Platinsatellit bei höherer Verschiebung werden von dem Signal der CF₃-Gruppe *trans* zum ¹⁵NH₃-Liganden überlagert (Abb. 69, Tab. 2, 5, 6).

Ebenfalls bei -30.1 ppm ist die CF₃-Gruppe *trans* zur ¹⁵NH₃-Gruppe durch die Kopplung mit dem ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe, der *trans* zum Cl-Liganden stehenden CF₃-Gruppe, den zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen und dem Platinatom als Überlagerungsspektrum abgebildet. Es besteht aus einem Dublett von Pseudodecetts mit Platinsatelliten. Das Pseudodecett entsteht durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 4.9$ Hz der CF₃-Gruppe *trans* zur ¹⁵NH₃-Gruppe zu den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen. Das Zentralsignal und der Platinsatellit bei höherer Verschiebung werden von dem Signal der CF₃-Gruppe *trans* zur Cl-Gruppe überlagert (Abb. 70, Tab. 2, 5, 6).

Das Signal bei -36.1 ppm der zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen zeigt ein Aufspaltungsmuster bestehend aus einem Dublett von Pseudoseptetts und den Platinsatelliten, durch die Kopplung mit dem ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe, den beiden *trans* zur ¹⁵NH₃-Gruppe und dem Cl-Liganden stehenden CF₃-Gruppen und zum Platinatom. Das Pseudoseptett entsteht durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 4.9$ Hz der zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen zu den zwei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen (Abb. 71, Tab. 2, 5, 6).

Das ¹⁵N{¹H}-NMR-Spektrum zeigt bei -408.4 ppm durch die Kopplung des ¹⁵N in der ¹⁵NH₃-Gruppe mit der *trans* zur ¹⁵NH₃-Gruppe stehenden CF₃-Gruppe, der *trans* zum Cl-Liganden stehenden CF₃-Gruppe, den zueinander *trans* stehenden CF₃-Gruppen und dem Platinzentralatom ein Quartett von Pseudodecetts mit den ¹⁹⁵Pt-Satelliten. Das Pseudodecett entsteht durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^3J({}^{19}\text{F}{}^{19}\text{F}) = 1.9$ Hz des ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe zu den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen. (Abb. 72, Tab. 5, 6).

Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Signal bei +4.6 ppm zu erkennen, welches durch die Kopplung der drei äquivalenten Wasserstoffatome mit dem ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe und dem Platinatom ein Dublett mit Platinsatelliten zeigt (Abb. 73, Tab. 5, 6).

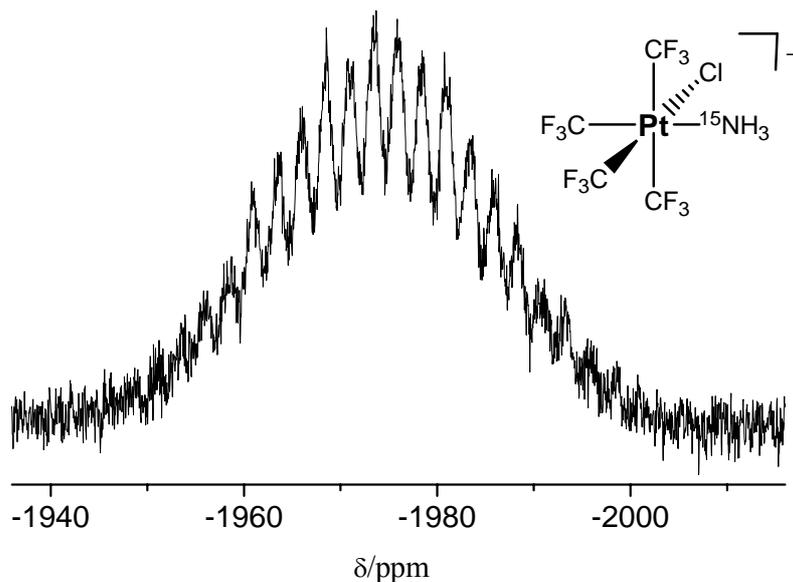


Abb. 68 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] gelöst in CD $_3$ CN
(Dublett von Quartetts von Quartetts von Septetts): $^1J(^{195}\text{Pt}^{15}\text{N}) = 134.1$ Hz,
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 381.8$ Hz (CF $_3$ *trans* zu Cl), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 415.4$ Hz (CF $_3$ *trans*
zu $^{15}\text{NH}_3$), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 268.9$ Hz (CF $_3$ *trans* zu CF $_3$)

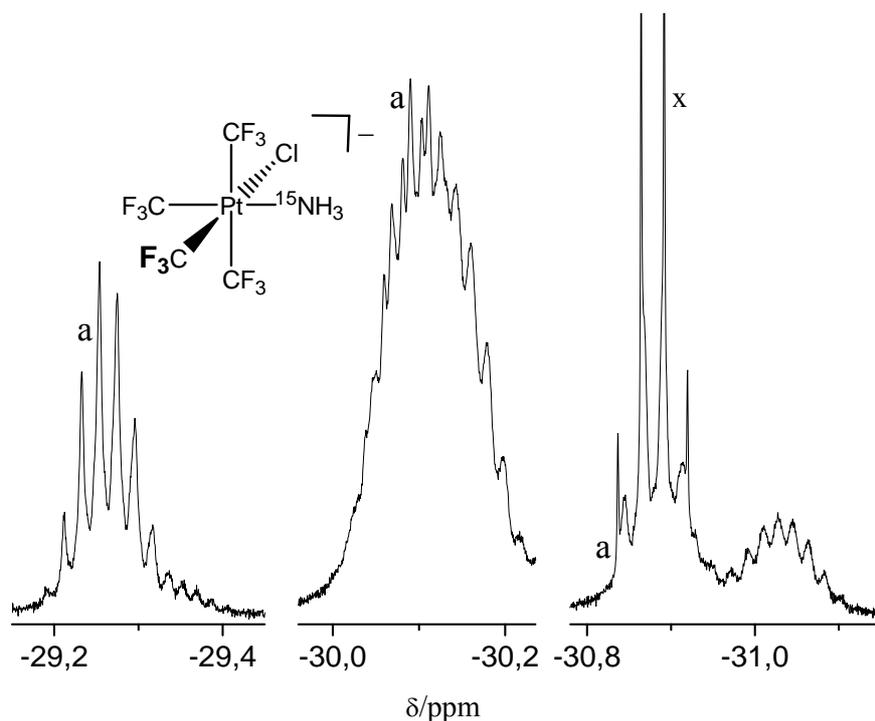


Abb. 69 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] gelöst in CD $_3$ CN:
a: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF $_3$ -Gruppen *trans* zum Cl-Liganden (Dublett von
Pseudodecetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{15}\text{N}) = 1.9$ Hz (^{15}N *cis* zu CF $_3$),
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.9$ Hz (CF $_3$ *cis* zu CF $_3$)
x: Der Platinsatellit bei niedrigerer Verschiebung von *cis*-[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] $^-$
ist von einem Platinsatellit von [PtCl(CF $_3$) $_5$] $^{2-}$ (Quartett) überlagert.

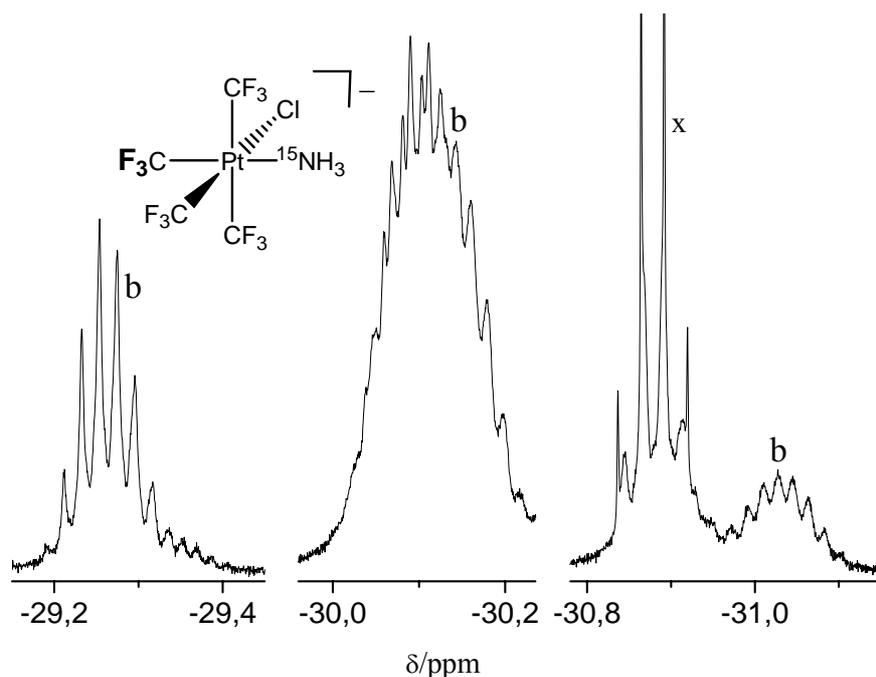


Abb. 70 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-K}[\text{PtCl}(\text{}^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppen *trans* zur $^{15}\text{NH}_3$ -Gruppe (Dublett von Pseudodecetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{15}\text{N}) = 5.6 \text{ Hz}$ (^{15}N *trans* zu CF_3), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.9 \text{ Hz}$ (CF_3 *cis* zu CF_3)
 x: Der Platinsatellit bei niedrigerer Verschiebung von $\text{cis-}[\text{PtCl}(\text{}^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$ ist von einem Platinsatellit von $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ (Quartett) überlagert.

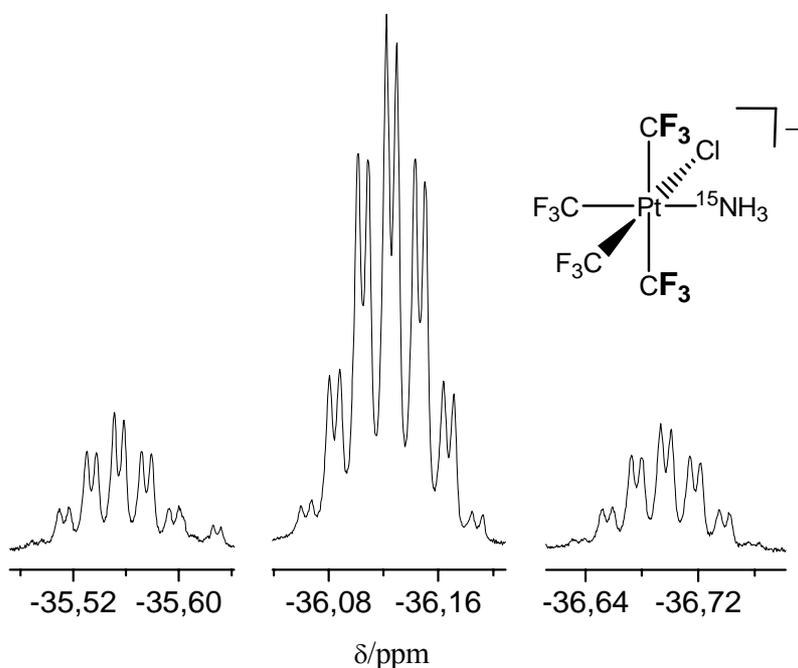


Abb. 71 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-K}[\text{PtCl}(\text{}^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen (Dublett von Pseudoseptetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{15}\text{N}) = 1.9 \text{ Hz}$ (^{15}N *cis* zu CF_3), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.9 \text{ Hz}$ (CF_3 *cis* zu CF_3)

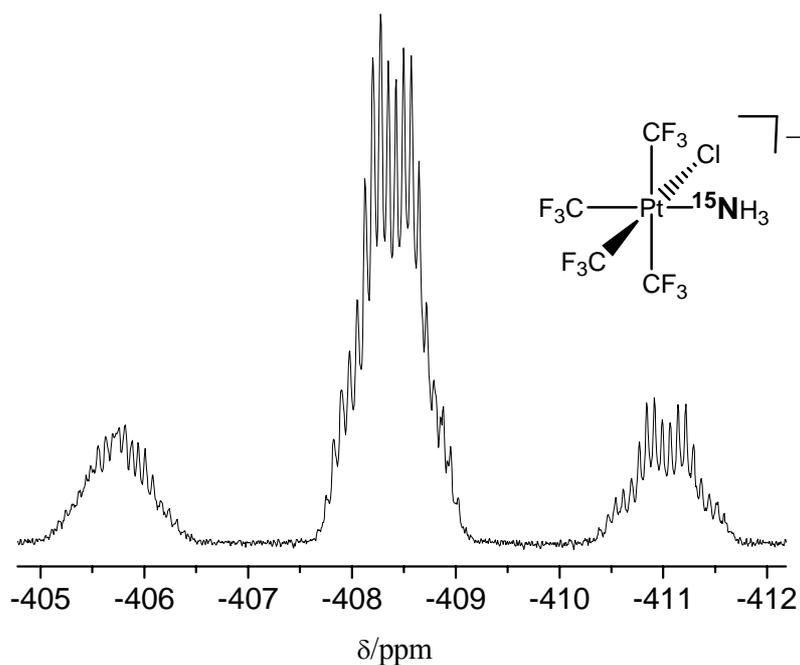


Abb. 72 $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] gelöst in CD $_3$ CN (Quartett von Pseudodecetts mit ^{195}Pt -Satelliten): $^1J(^{15}\text{N}^{195}\text{Pt}) = 134.1$ Hz, $^3J(^{15}\text{N}^{19}\text{F}) = 5.6$ Hz (CF $_3$ *trans* zu ^{15}N), $^3J(^{15}\text{N}^{19}\text{F}) = 1.9$ Hz (CF $_3$ *cis* zu ^{15}N)

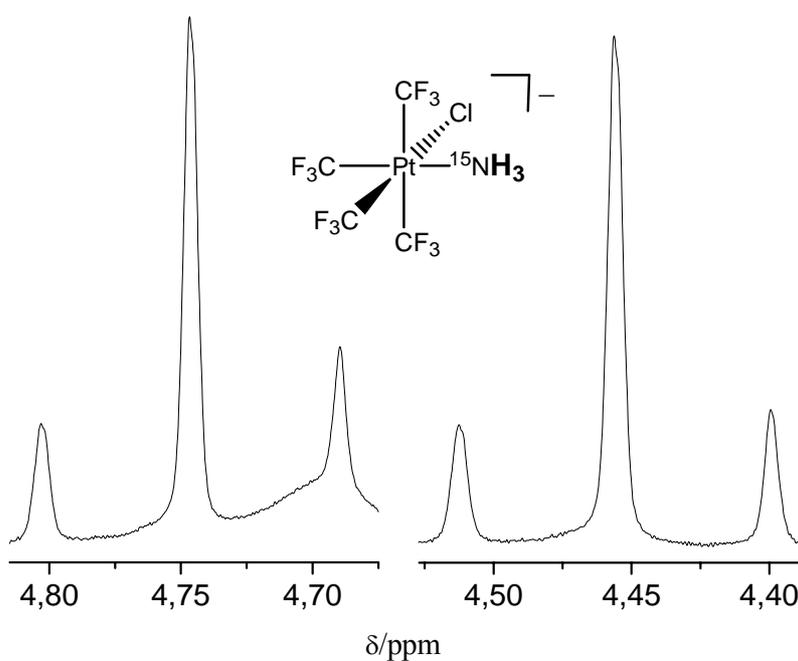


Abb. 73 ^1H -NMR-Spektrum von *cis*-K[PtCl($^{15}\text{NH}_3$)(CF $_3$) $_4$] gelöst in CD $_3$ CN (Dublett mit ^{195}Pt -Satelliten): $^1J(^1\text{H}^{15}\text{N}) = 72.6$ Hz, $^2J(^1\text{H}^{195}\text{Pt}) = 28.3$ Hz

4.6.3 NMR-Spektren von *trans*-K[PtCl(¹⁵NH₃)(CF₃)₄]

Im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *trans*-K[PtCl(¹⁵NH₃)(CF₃)₄] gelöst in CD₃CN ist bei -1975 ppm ein breites Signal vorhanden (Tab. 2, 5, 6).

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt bei -34.7 ppm durch die Kopplung der vier äquatorialen CF₃-Gruppen mit dem ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe und dem Platinatom ein Dublett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten (Abb. 74, Tab. 2, 6).

Im ¹⁵N{¹H}-NMR-Spektrum erscheinen bei -397.8 ppm durch die Kopplung des ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe mit den vier äquatorialen CF₃-Gruppe ein Tridecett und die zugehörigen Platinsatelliten (Abb. 75, Tab. 5, 6).

Durch die Kopplung der drei äquivalenten Protonen mit dem ¹⁵N der ¹⁵NH₃-Gruppe und dem Platinatom entsteht im ¹H-NMR-Spektrum ein Dublett bei +2.8 ppm mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten (Abb. 76, Tab. 5, 6).

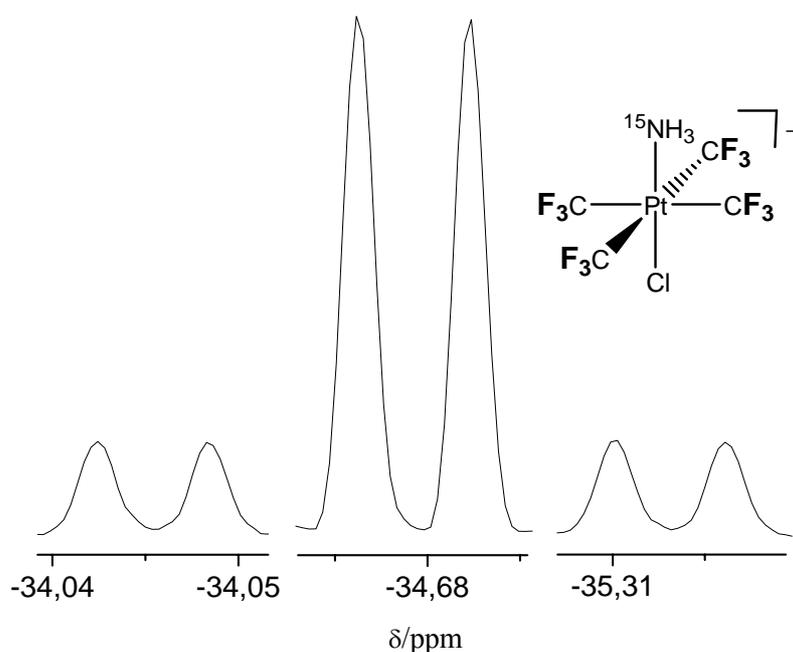


Abb. 74 ¹⁹F-NMR-Spektrum von *trans*-K[PtCl(¹⁵NH₃)(CF₃)₄] gelöst in CD₃CN:
¹⁹F-NMR-Spektrum der vier zueinander *trans*-ständigen äquatorialen CF₃-Gruppen (Dublett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten), ²J(¹⁹F¹⁹⁵Pt) = 298.4 Hz, ³J(¹⁹F¹⁵N) = 1.5 Hz (¹⁵N *cis* zu CF₃)

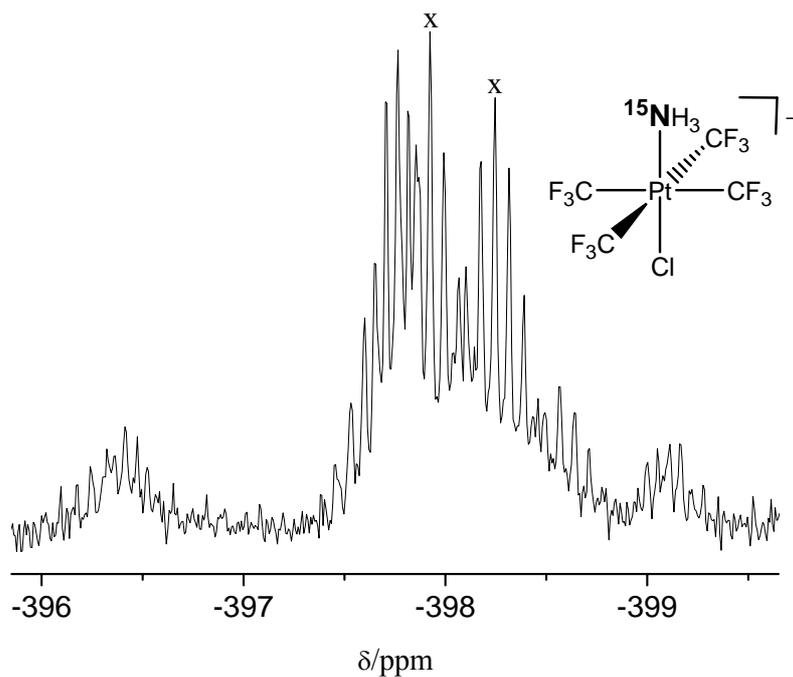


Abb. 75 $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von *trans*- $\text{K}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN (Tridecett mit ^{195}Pt -Satelliten): $^1J(^{15}\text{N}^{195}\text{Pt}) = 68.5 \text{ Hz}$, $^3J(^{15}\text{N}^{19}\text{F}) = 1.5 \text{ Hz}$ (CF_3 *cis* zu ^{15}N)
 x: Hauptsignale des Quartetts vom Platinsatelliten bei höherer Verschiebung von $\text{K}[\text{Pt}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]$

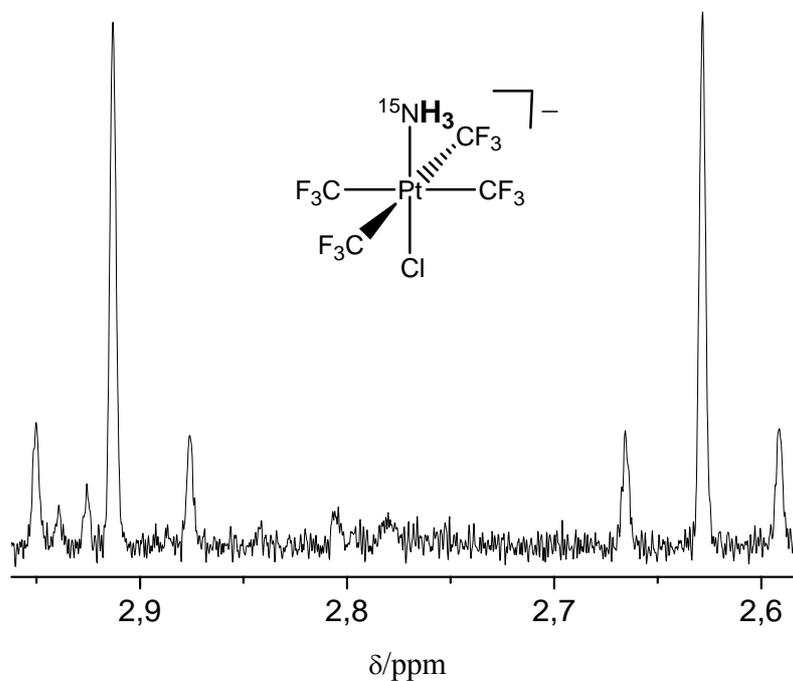


Abb. 76 ^1H -NMR-Spektrum von *trans*- $\text{K}[\text{PtCl}(^{15}\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN (Dublett mit ^{195}Pt -Satelliten): $^1J(^1\text{H}^{15}\text{N}) = 71.2 \text{ Hz}$, $^2J(^1\text{H}^{195}\text{Pt}) = 18.6 \text{ Hz}$

4.6.4 NMR-Spektren von *cis*-Cs[PtF(BuNH₂)(CF₃)₄]

Bei -1499 ppm ist das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-Cs[PtF(BuNH₂)(CF₃)₄] in CD₃CN zu erkennen (Abb. 77, Tab. 2, 3).

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt bei -26.5 ppm durch die Kopplung der CF₃-Gruppe *trans* zum F-Liganden mit dem F-Liganden, der CF₃-Gruppe *trans* zur BuNH₂-Gruppe, den beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen und dem Platin-Zentralatom ein Dublett von Pseudodecetts mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten. Das Pseudodecett entsteht durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6$ Hz der CF₃-Gruppe *trans* zum F-Liganden zu den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen (Abb. 78, Tab. 2, 3).

Das Signal der CF₃-Gruppe *trans* zur BuNH₂-Gruppe bei -29.6 ppm zeigt durch die Kopplung mit dem F-Liganden, mit der CF₃-Gruppe *trans* zu F, den beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen und dem Platinatom ebenfalls ein Dublett von Pseudodecetts mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten. Auch hier wird das Pseudodecett durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6$ Hz der CF₃-Gruppe *trans* zur BuNH₂-Gruppe zu den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen gebildet (Abb. 79, Tab. 2, 3).

Die beiden zueinander *trans*-ständige CF₃-Gruppen führen bei -39.4 ppm, durch die Kopplung zu dem F-Liganden, den beiden weiteren CF₃-Gruppen und dem Platin-Zentralatom zu einem Dublett von Pseudoseptetts mit Platinsatelliten. Das Pseudoseptett lässt sich durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^4J({}^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6$ Hz der beiden zueinander *trans*-ständige CF₃-Gruppen mit den beiden weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen erklären (Abb. 80, Tab. 2, 3).

Schließlich zeigt sich bei -278.2 ppm durch die Kopplung des F-Liganden mit der zum F-Liganden *trans* stehenden CF₃-Gruppe, der zur BuNH₂-Gruppe *trans* stehenden CF₃-Gruppe, den zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen (zum F-Liganden *cis* stehenden CF₃-Gruppen) und dem Platinatom ein oktettartiges Signal. Es besteht aus einem Quartett von Pseudodecetts, das durch seine geringe Auflösung und der Überlagerung des Hauptsignals mit den ¹⁹⁵Pt-Satelliten entsteht. Das Pseudodecett lässt sich durch die identischen Kopplungskonstanten von ${}^3J({}^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.0$ Hz des F-Liganden mit mit den drei weiteren *cis*-ständigen CF₃-Gruppen erklären (Abb. 81, Tab. 2, 3).

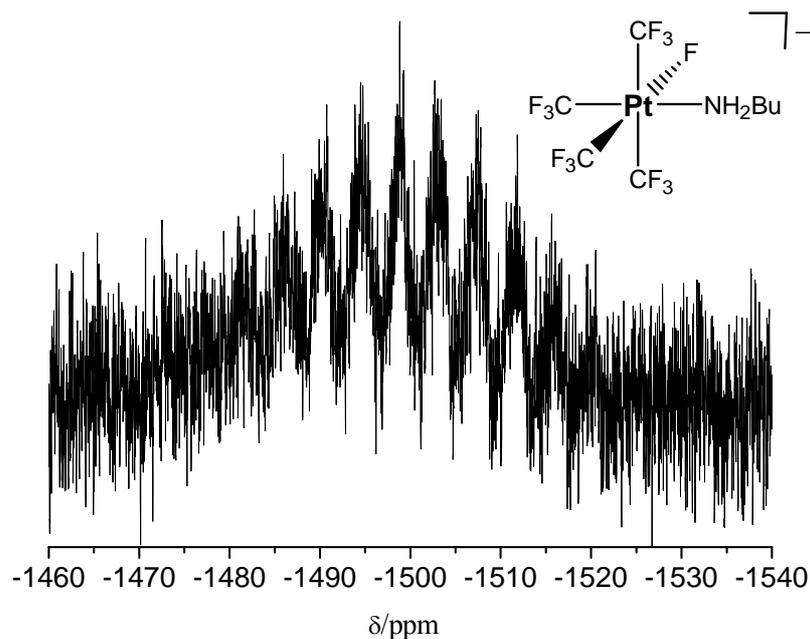


Abb. 77 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von *cis*-Cs[PtF(BuNH₂)(CF₃)₄] gelöst in CD₃CN:
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 457.5 \text{ Hz}$ (CF₃ *trans* zu F), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 429.7 \text{ Hz}$ (CF₃ *trans* zu BuNH₂), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 258.7 \text{ Hz}$ (CF₃ *trans* CF₃)

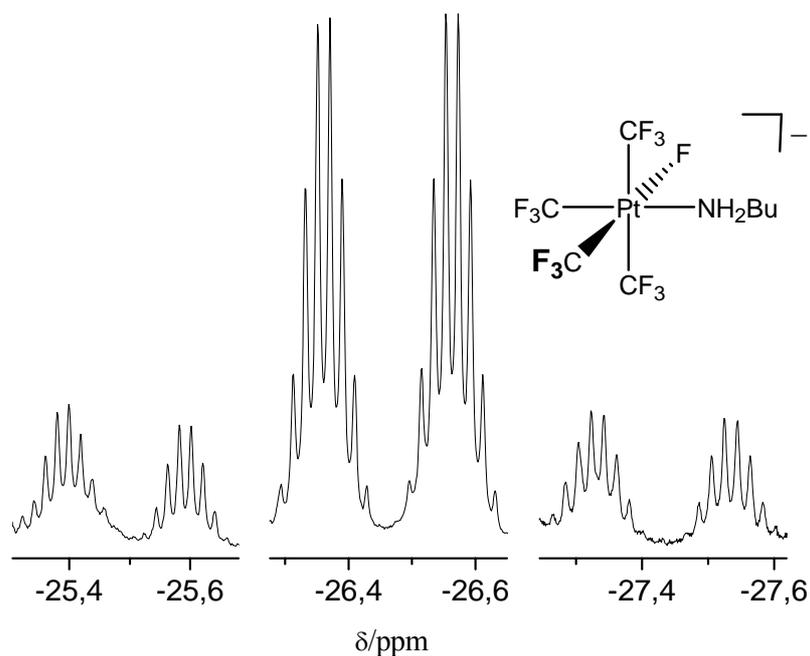


Abb. 78 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*-Cs[PtF(BuNH₂)(CF₃)₄] gelöst in CD₃CN:
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF₃-Gruppe *trans* zum F-Liganden (Dublett von Pseudodecetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 47.6 \text{ Hz}$ (F *trans* zu CF₃),
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6 \text{ Hz}$ (CF₃ *cis* zu CF₃)

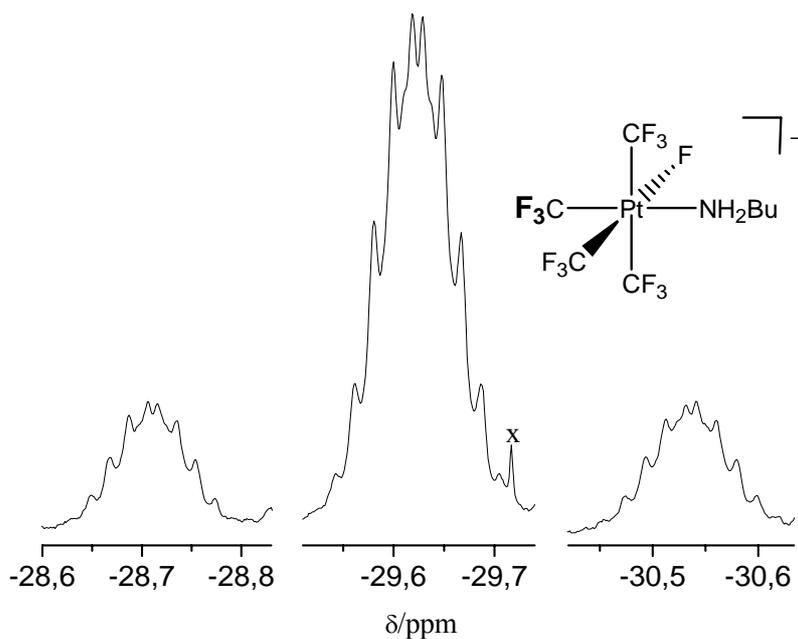


Abb. 79 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*-Cs[PtF(BuNH₂)(CF₃)₄] gelöst in CD₃CN:
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF₃-Gruppe *trans* zur BuNH₂-Gruppe (Dublett von Pseudodoublets mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.0 \text{ Hz}$ (F *cis* zu CF₃),
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6 \text{ Hz}$ (CF₃ *cis* zu CF₃)

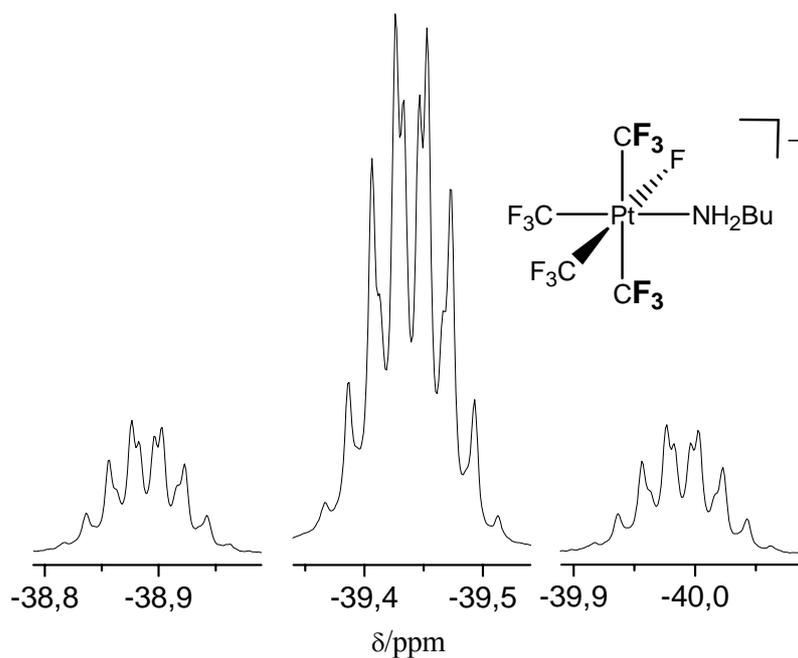


Abb. 80 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*-Cs[PtF(BuNH₂)(CF₃)₄] gelöst in CD₃CN:
 ^{19}F -NMR-Spektrum der beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen (Dublett von Pseudoseptetts mit ^{195}Pt -Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.0 \text{ Hz}$
(F *cis* zu CF₃), $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 4.6 \text{ Hz}$ (CF₃ *cis* zu CF₃)

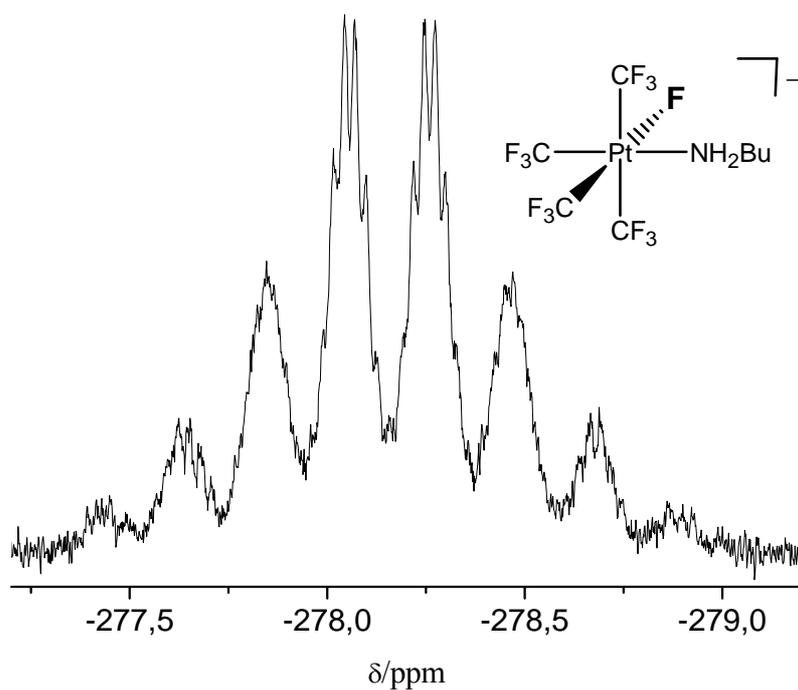


Abb. 81 ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{cis-Cs}[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum des F-Liganden (Quartett von Pseudodecetts mit ^{195}Pt -
Satelliten), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 6.0 \text{ Hz}$ (CF_3 cis zu F), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 47.9 \text{ Hz}$ (CF_3
trans zu F),

4.7 NMR-Spektren von $[\text{PtCl}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 3-5$)

4.7.1 NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]$

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum des in CD_2Cl_2 gelösten *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]$ zeigt bei -1493 ppm die Kopplung des Platinatoms mit den drei facial angeordneten CF_3 -Gruppen zu einem Kopplungsmuster, bei dem die acht intensivsten Peaks eines Decetts erkennbar sind (Abb. 82a, Tab. 2).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum wird für die drei äquivalenten CF_3 -Gruppen ein Singulett bei -24.5 ppm mit zwei Platinsatelliten beobachtet (Abb. 82b, Tab. 2).

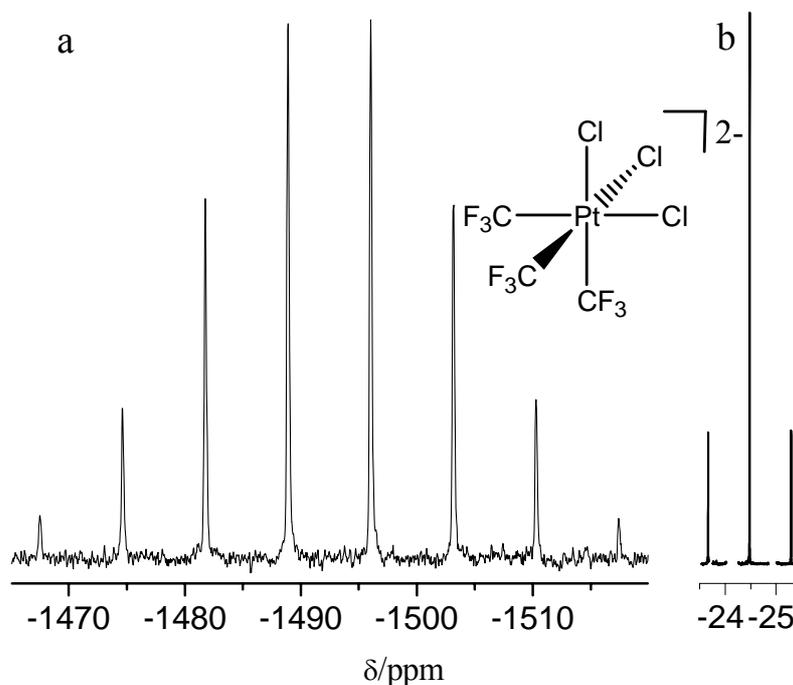


Abb. 82 NMR-Spektren von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]$ gelöst in CD_2Cl_2 :
 a: ^{195}Pt -NMR-Spektrum (Decett),
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum (Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 459.9$ Hz in beiden Spektren

4.7.2 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₃)₂]

Das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₃)₂] (gelöst in CD₃CN) zeigt bei -1076 ppm die Kopplung des Platinatoms mit den beiden äquivalenten zueinander *cis*-ständigen CF₃-Gruppen ein Septett (Abb. 83a, Tab. 2).

Bei -22.7 ppm ist im ¹⁹F-NMR-Spektrum für die beiden äquivalenten CF₃-Gruppen ein Singulett mit den beiden Platinsatelliten erkennbar (Abb. 83b, Tab. 2).

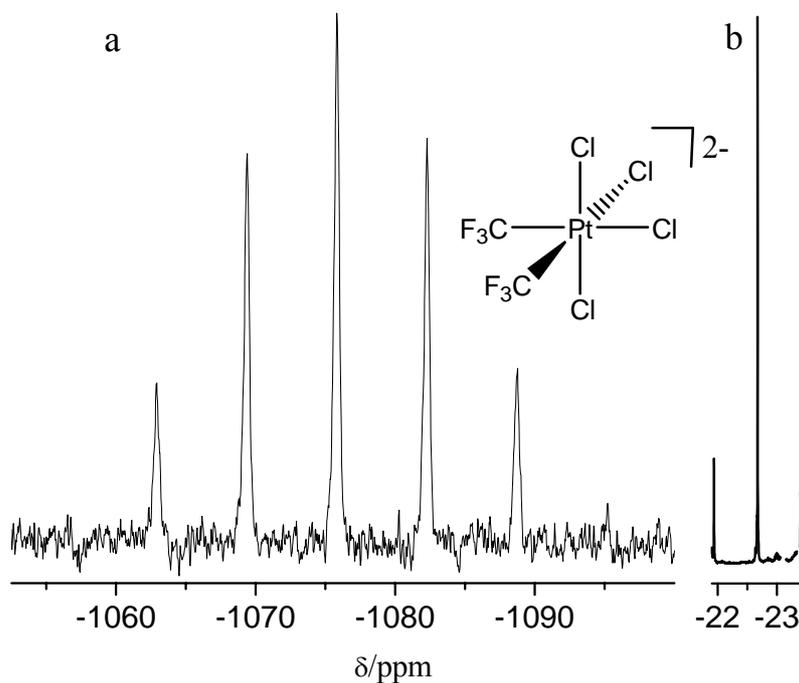


Abb. 83 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₃)₂] gelöst in CD₃CN:
 a: ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum (Septett),
 b: ¹⁹F-NMR-Spektrum der beiden CF₃-Gruppen (Singulett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten)
²*J*(¹⁹⁵Pt¹⁹F) = 415.6 Hz in beiden Spektren

4.7.3 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]$

Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]$ gelöst in CD_3CN ist bei -494 ppm für die Kopplung des Platinatoms mit der CF_3 -Gruppe ein Quartett erkennbar (Abb. 84a, Tab. 2).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt bei -21.2 ppm für die CF_3 -Gruppe ein Singulett und die beiden ^{195}Pt -Satelliten (Abb. 84b, Tab. 2).

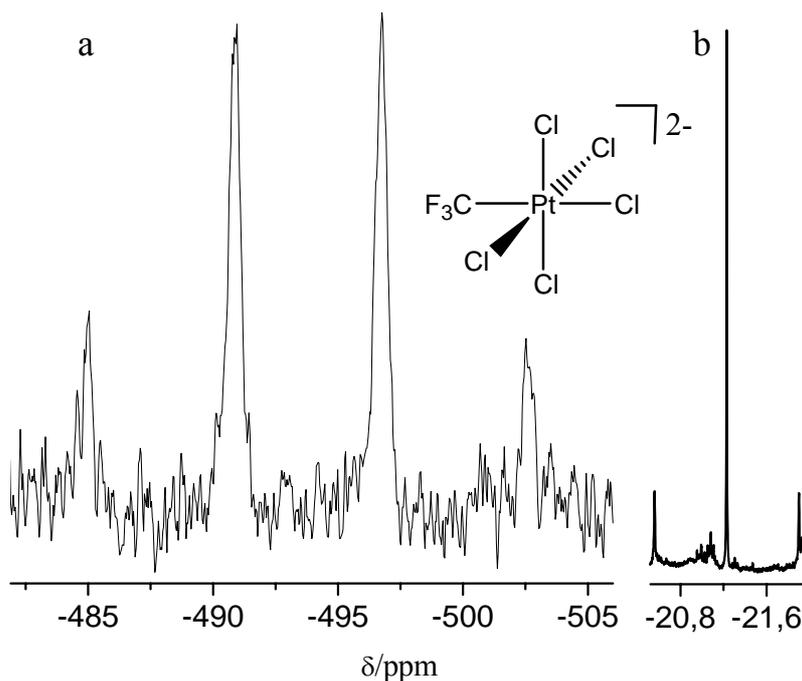


Abb. 84 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]$ gelöst in CD_3CN :
 a: ^{195}Pt -NMR-Spektrum (Quartett),
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe (Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 379.1$ Hz in beiden Spektren

4.8 NMR-Spektren von $[\text{PtCl}_n(\text{CF}_2\text{Cl})_{6-n}]^{2-}$ ($n = 3-5$)

4.8.1 NMR-Spektren von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]$

Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]$ in CD_3CN erscheint bei -1123 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit den drei äquivalenten CF_2Cl -Gruppen ein Septett (Abb. 85a, Tab. 4).

Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt bei -8.5 ppm für die drei äquivalenten CF_2Cl -Gruppen ein Singulett und die beiden dazugehörigen ^{195}Pt -Satelliten (Abb. 85b, Tab. 4).

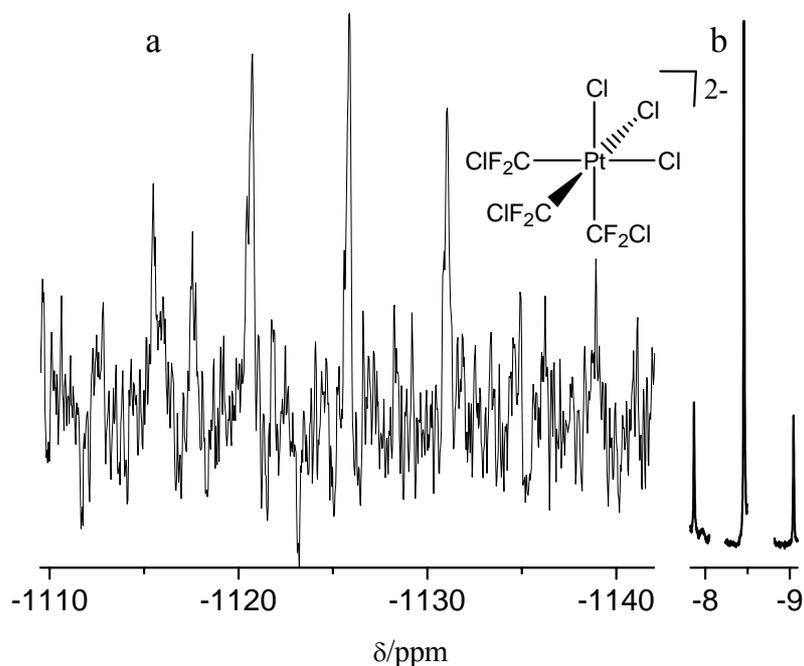


Abb. 85 NMR-Spektren von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]$ gelöst in CD_3CN :
 a: ^{195}Pt -NMR-Spektrum (Septett),
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppen (Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 332.9$ Hz in beiden Spektren

4.8.2 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₂Cl)₂]

Das ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₂Cl)₂] (gelöst in CD₃CN) zeigt bei -870 ppm für die Kopplung des Platinatoms mit den beiden CF₂Cl-Gruppen ein Quintett (Abb. 86a, Tab. 4).

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum sind bei -4.7 ppm für die beiden *cis*-ständigen CF₂Cl-Gruppen das Singulett und die beiden Platinsatelliten erkennbar (Abb. 86b, Tab. 4). Das Singulett zeigt zusätzlich eine Isotopenverschiebung von ${}^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.006 \text{ ppm}$ und ein Isotopenverhältnis von 3:1 für ³⁵Cl/³⁷Cl (Abb. 87, Tab. 4).

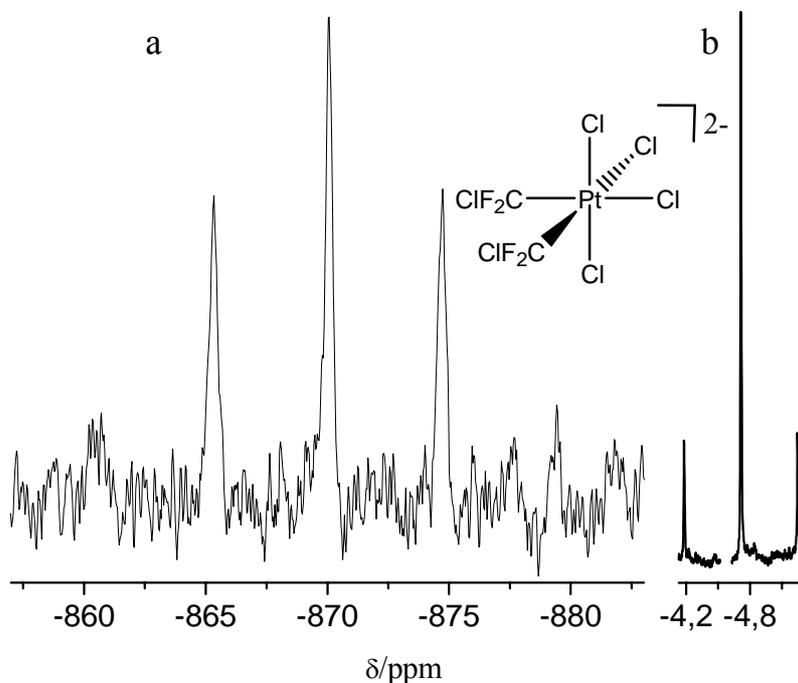


Abb. 86 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₂Cl)₂] gelöst in CD₃CN:
 a: ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum (Quintett),
 b: ¹⁹F-NMR-Spektrum der CF₂Cl-Gruppen (Singulett mit ¹⁹⁵Pt-Satelliten)
 ${}^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 302.0 \text{ Hz}$ in beiden Spektren

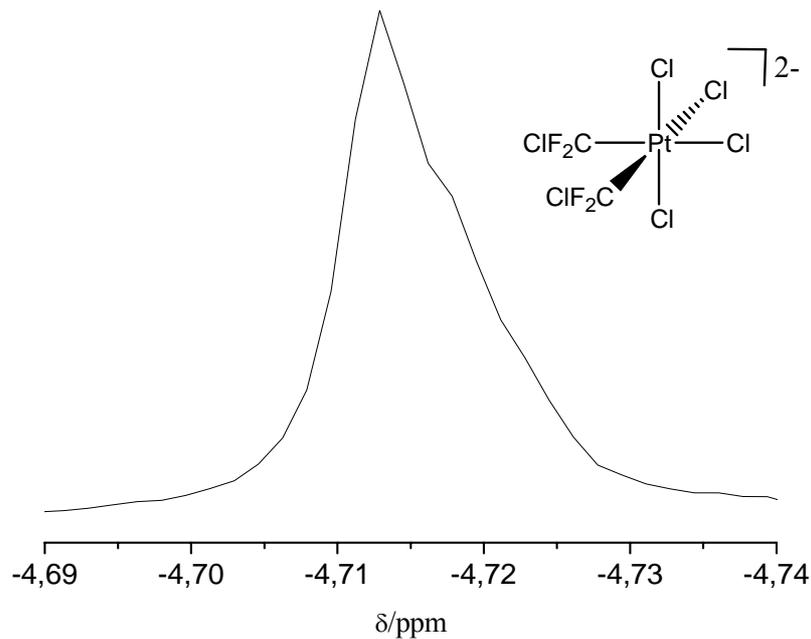


Abb. 87 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})_2]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppen,
 Isotopenverschiebung im zentralen Signal von ${}^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.006$ ppm,
 Isotopenverhältnis von 3:1 für $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$.

4.8.3 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]$

Im ^{195}Pt -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]$ in CD_3CN ist bei -400 ppm die Kopplung des Platinatoms mit der CF_2Cl -Gruppe als Triplett zu erkennen (Abb. 88a, Tab. 4). Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt bei -2.1 ppm für die CF_2Cl -Gruppe ein Singulett und die beiden zugehörigen Platinsatelliten (Abb. 88b, Tab. 4). Das Singulett zeigt zusätzlich eine Isotopenverschiebung von ${}^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.010$ ppm und ein Isotopenverhältnis von 3:1 für $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (Abb. 89, Tab. 4).

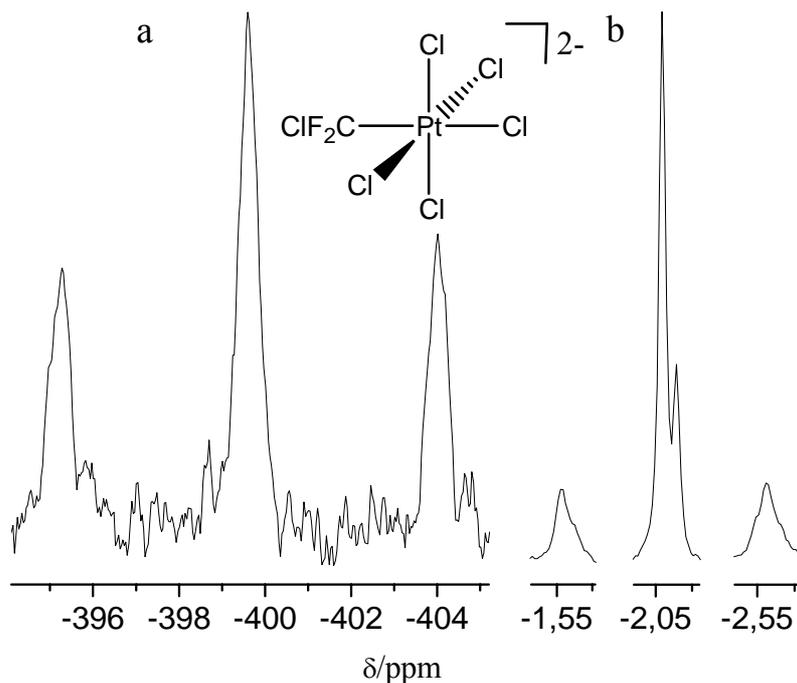


Abb. 88 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]$ gelöst in CD_3CN :
 a: ^{195}Pt -NMR-Spektrum (Triplett),
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppe (Singulett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 282.8$ Hz in beiden Spektren

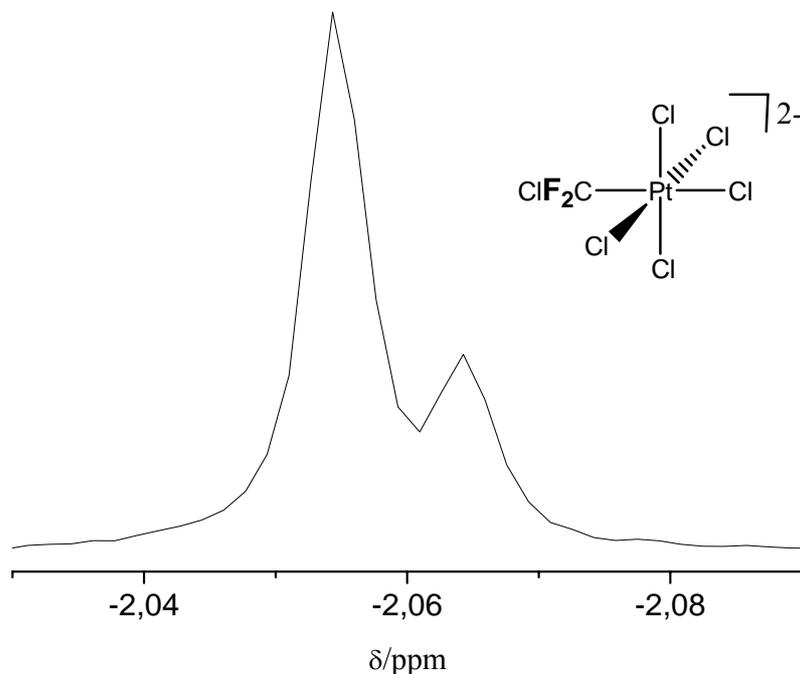


Abb. 89 ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppe,
 Isotopenverschiebung im zentralen Signal von $^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.010$ ppm,
 Isotopenverhältnis von 3:1 für $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$.

4.9 NMR-Spektren von $[\text{PtCl}_x(\text{CF}_2\text{Cl})_y(\text{CF}_3)_z]^{2-}$ ($x = 3, 4$; $y = 1, 2$; $z = 1, 2$)

4.9.1 NMR-Spektren von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]$

Bei -1244 ppm zeigt das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]$ in CD_3CN durch die Kopplung des Platinatoms mit der CF_3 -Gruppe und den beiden äquivalenten CF_2Cl -Gruppen ein Quartett von Quintetts (Abb. 90, Tab. 2, 4).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind bei -6.8 ppm durch die Kopplung der beiden äquivalenten CF_2Cl -Gruppen mit der CF_3 -Gruppe ein Quartett und die beiden ^{195}Pt -Satelliten nachweisbar (Tab. 4). Bei -25.0 ppm erscheint durch die Kopplung der CF_3 -Gruppe mit den beiden CF_2Cl -Gruppen ein Quintett mit den zugehörigen Platinsatelliten (Abb. 91, Tab. 2).

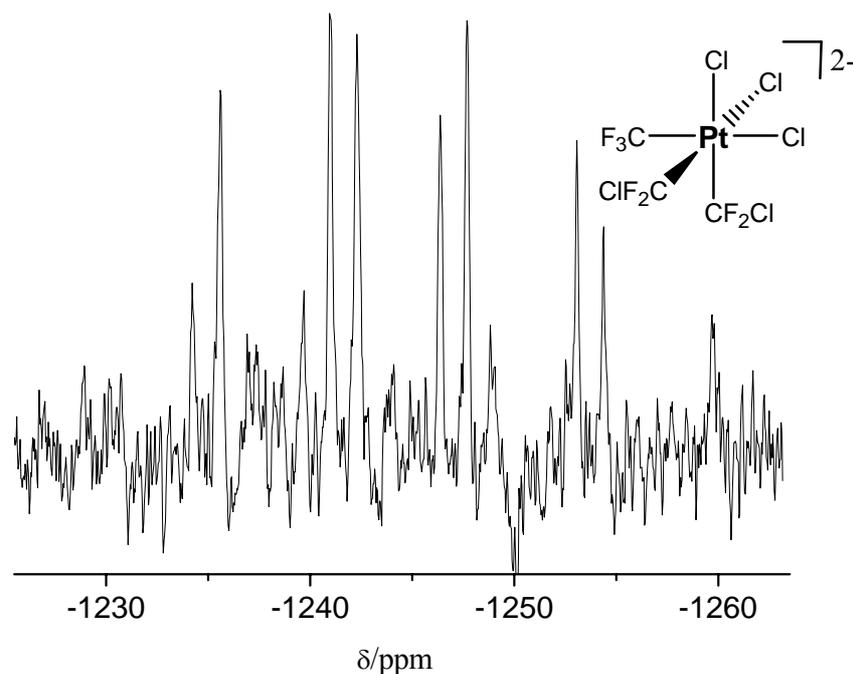


Abb. 90 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]$ gelöst in CD_3CN (Quartett von Quintetts): $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 432.3$ Hz (Pt- CF_3), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 348.3$ Hz (Pt- CF_2Cl)

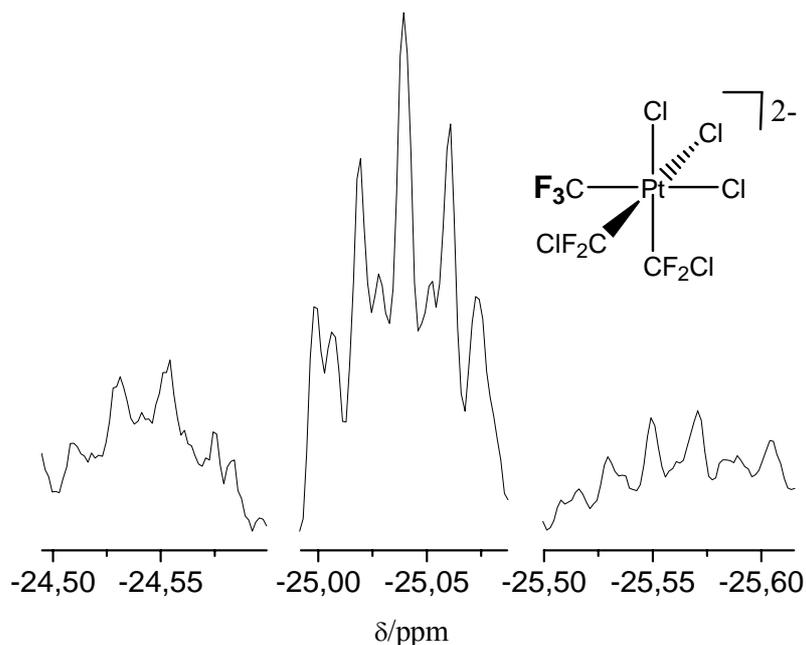


Abb. 91 ^{19}F -NMR-Spektrum von *fac*-[Bu_4N] $_2$ [$\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)$] gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe (Quintett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 10.3 \text{ Hz}$

4.9.2 NMR-Spektren von *fac*-[Bu_4N] $_2$ [$\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2$]

Das ^{195}Pt -NMR-Spektrum von *fac*-[Bu_4N] $_2$ [$\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2$] (gelöst in CD_3CN) zeigt bei -1365 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit der CF_2Cl -Gruppe und den beiden äquivalenten CF_3 -Gruppen ein Triplet von Septetts (Abb. 92, Tab. 2, 4).

Im ^{19}F -NMR-Spektrum sind bei -6.8 ppm die Kopplungen der CF_2Cl -Gruppe mit den beiden äquivalenten CF_3 -Gruppen als Septett und die zugehörigen ^{195}Pt -Satelliten erkennbar (Abb. 93, Tab. 4). Das Septett zeigt zusätzlich eine Isotopenverschiebung von $^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.010 \text{ ppm}$ und ein Isotopenverhältnis von 3:1 für $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ (Abb. 94, Tab. 4).

Bei -24.4 ppm sind durch die Kopplung der beiden äquivalenten CF_3 -Gruppen mit der CF_2Cl -Gruppe ein Triplet und die Platinsatelliten abgebildet (Abb. 95, Tab. 2).

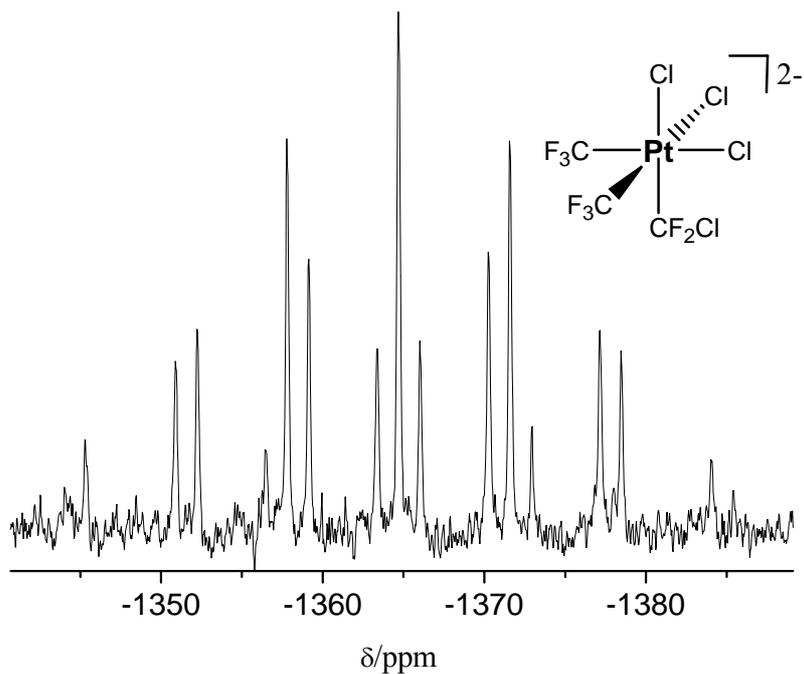


Abb. 92 ^{195}Pt -NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in CD_3CN (Tripletts von Septetts): $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 444.1 \text{ Hz}$ (Pt- CF_3), $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 359.0 \text{ Hz}$ (Pt- CF_2Cl)

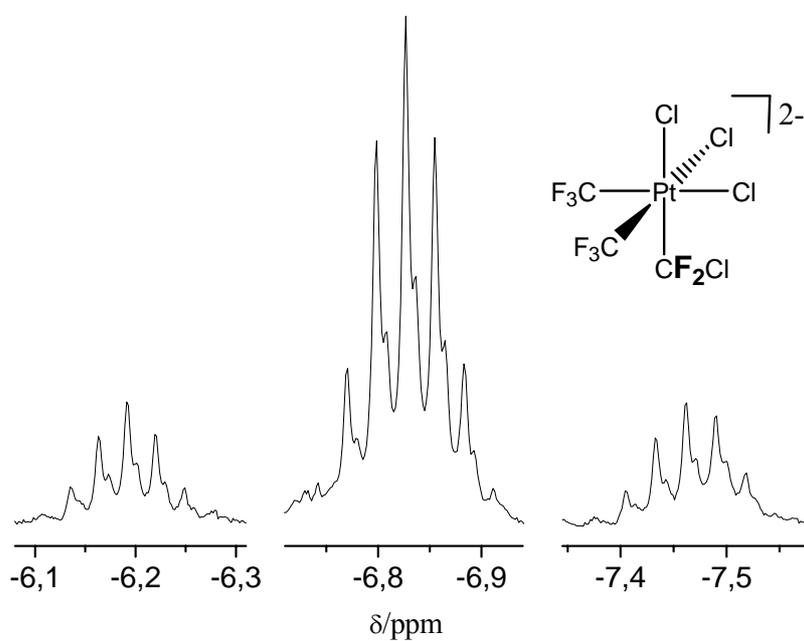


Abb. 93 ^{19}F -NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppe (Septett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 8.0 \text{ Hz}$

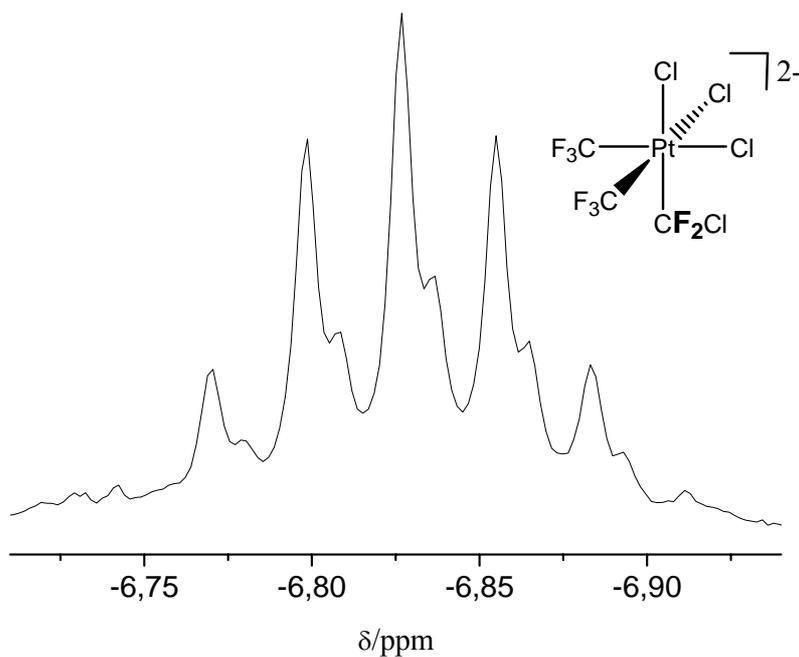


Abb. 94 ^{19}F -NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppe,
 Isotpenverschiebung im zentralen Signal von $^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.010$ ppm,
 Isotpenverhältnis von 3:1 für $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$.

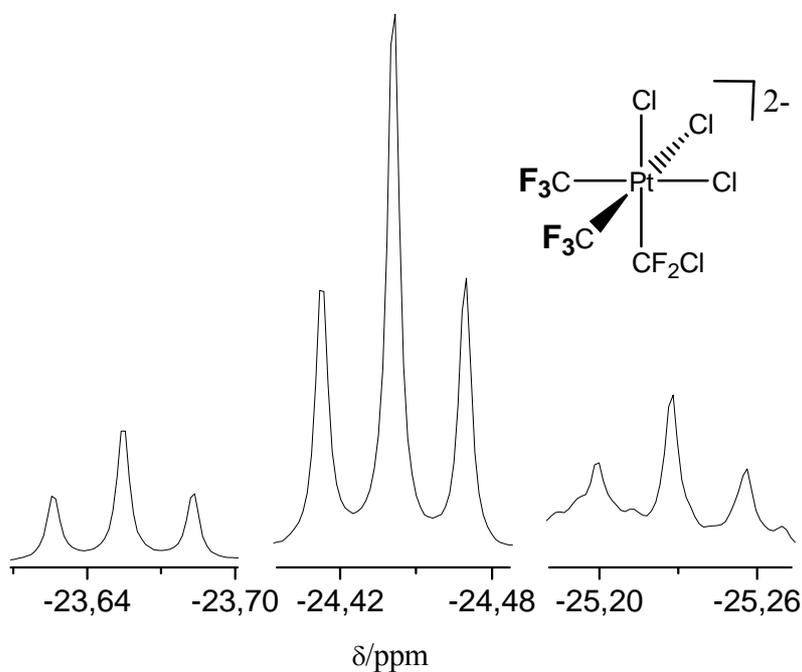


Abb. 95 ^{19}F -NMR-Spektrum von *fac*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in CD_3CN
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe (Triplett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 8.0$ Hz

4.9.3 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₂Cl)(CF₃)]

Im ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₂Cl)(CF₃)] (gelöst in CD₃CN) ist bei -972 ppm durch die Kopplung des Platinatoms mit der CF₂Cl- und der CF₃-Gruppe ein Triplet von Quartetts zu erkennen (Abb. 96, Tab. 2, 4).

cis-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₂Cl)(CF₃)] (gelöst in CD₃CN) zeigt im ¹⁹F-NMR-Spektrum bei -4.0 ppm durch die Kopplung der CF₂Cl-Gruppe mit der CF₃-Gruppe ein Quartett und die beiden ¹⁹⁵Pt-Satelliten (Abb. 97, Tab. 4). Das Quartett zeigt zusätzlich eine Isotopenverschiebung von ${}^2\Delta^{19}\text{F}({}^{35/37}\text{Cl}) = +0.010$ ppm und ein Isotopenverhältnis von 3:1 für ³⁵Cl/³⁷Cl (Abb. 98, Tab. 4).

Bei -23.4 ppm zeigen sich durch die Kopplung der CF₃-Gruppe mit der CF₂Cl-Gruppe ein Triplet und ein Dublett durch die Kopplung mit dem Platin-Zentralatom in Form der beiden Platinsatelliten (Abb. 99, Tab. 2).

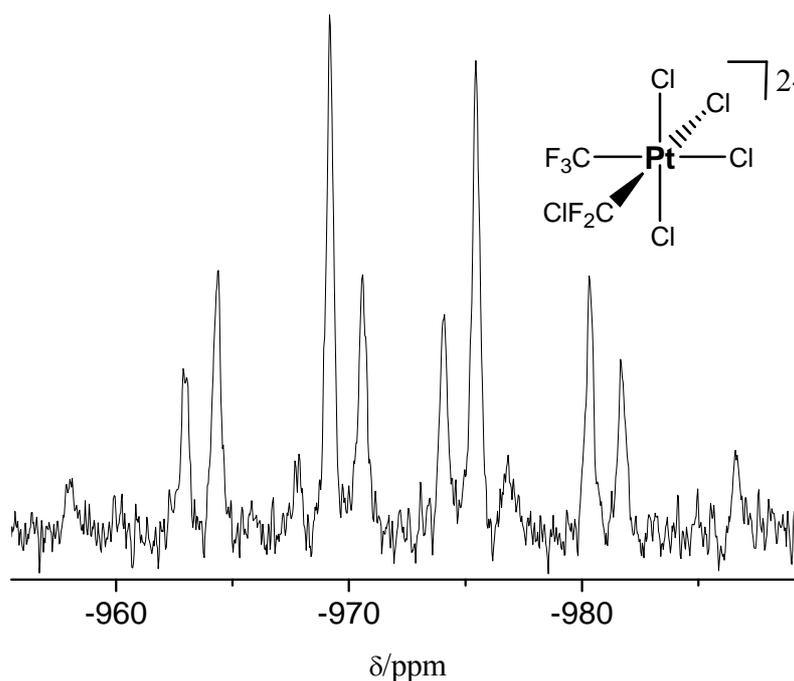


Abb. 96 ¹⁹⁵Pt-NMR-Spektrum von *cis*-[Bu₄N]₂[PtCl₄(CF₂Cl)(CF₃)] gelöst in CD₃CN (Triplet von Quartetts): ${}^2J({}^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 403.4$ Hz (Pt-CF₃), ${}^2J({}^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 314.2$ Hz (Pt-CF₂Cl)

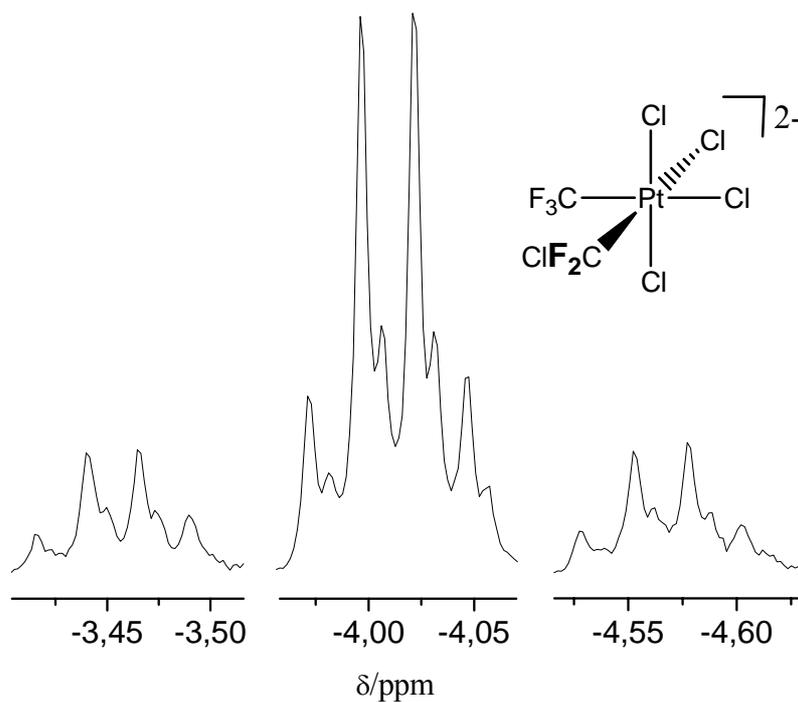


Abb. 97 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppe (Quartett mit ^{195}Pt -Satelliten),
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 7.0 \text{ Hz}$

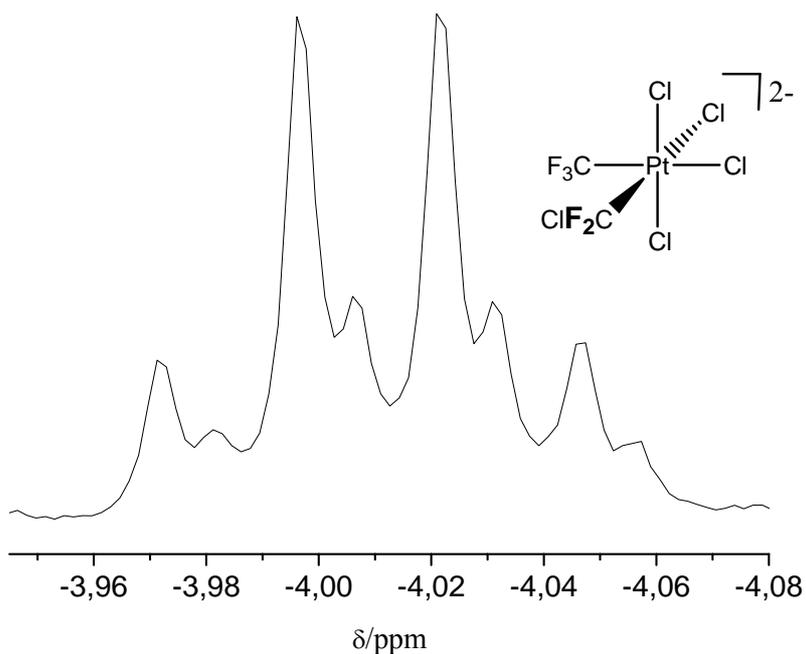


Abb. 98 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_2Cl -Gruppe,
 Isotopenverschiebung im zentralen Signal von $^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl}) = +0.010 \text{ ppm}$,
 Isotopenverhältnis von 3:1 für $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$.

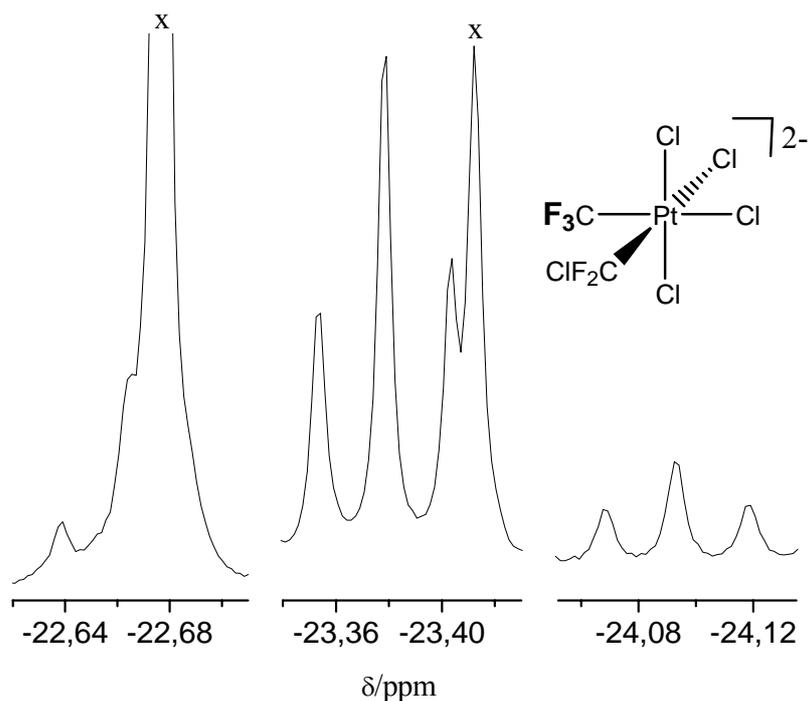


Abb. 99 ^{19}F -NMR-Spektrum von *cis*- $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]$ gelöst in CD_3CN :
 ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe (Triplett mit ^{195}Pt -Satelliten)
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 7.0 \text{ Hz}$
 x: Signale, die das Spektrum von $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]^{2-}$ überlagern

4.10 NMR-Spektren der in Dichlormethan dargestellten Trifluormethyliridate

4.10.1 ^{19}F -NMR-Übersichtsspektrum der in Dichlormethan dargestellten Trifluormethyliridate

Bei der Umsetzung von $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ mit ClF in Dichlormethan bilden sich hauptsächlich Bis(trifluormethyl)iridate mit zwei zueinander *cis*-ständigen CF_3 -Gruppen. Folgende Anionen werden detektiert: [OC-6-22]-Dichloro- bzw. Dihydroxo-tetrakis(trifluormethyl)iridat(III) *cis*- $[\text{IrX}_2(\text{CF}_3)_4]^{3-}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ oder OH), [OC-6-31]-Trichlorohydroxobis(trifluormethyl)iridat(III) *mer*- $[\text{IrCl}_3(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$ und [OC-6-42-C]-Dichlorofluorohydroxobis(trifluormethyl)iridat(III) $[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$ (Abb. 100, Tab. 8, 9). Das auch hier in der Lösung die Komplexe mit zueinander *cis*-ständigen CF_3 -Gruppen vorliegen, lässt sich ebenfalls anhand des starken Transeinflusses der CF_3 -Gruppen erklären. Zueinander *trans*-ständige CF_3 -Gruppen würden ihre Bindungen zum Iridium-Zentralatom gegenseitig schwächen.

Vermutlich entstehen die OH-Liganden *trans* zu den CF₃-Gruppen durch die Hydrolyse von F-Liganden.

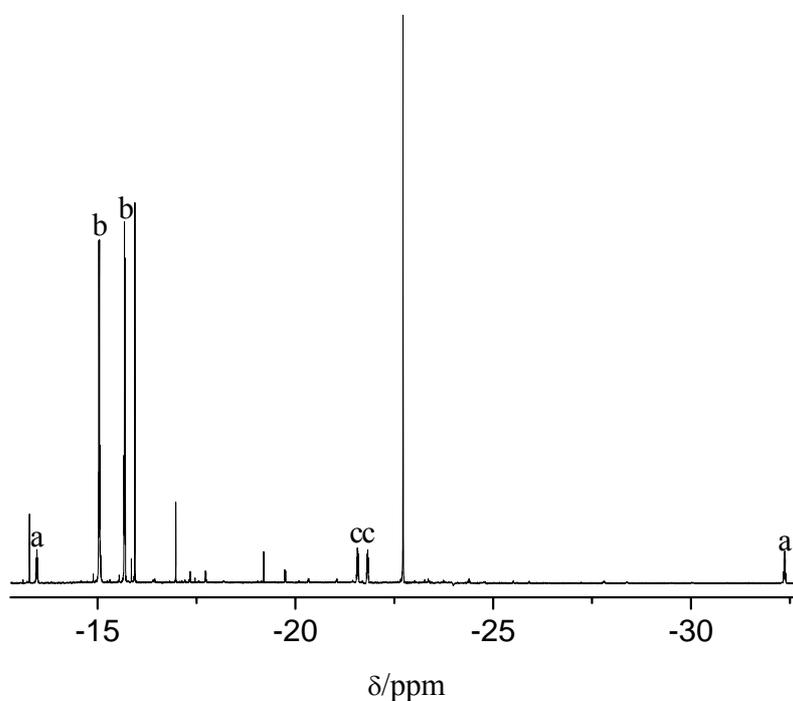
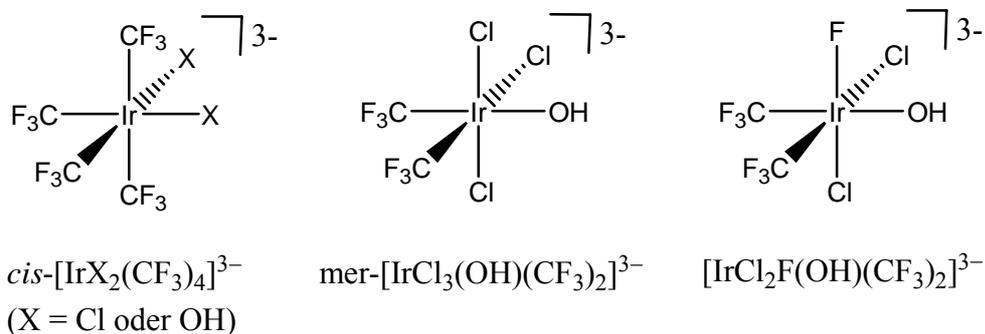


Abb. 100 ¹⁹F-NMR-Übersichtsspektrum der bei der Umsetzung von [Bu₄N]₃[Ir(CN)₆] mit ClF in CH₂Cl₂/KF gebildeten Trifluormethyliridate (gelöst in CD₃CN):
 a: $cis-[IrX_2(CF_3)_4]^{3-}$ (X = Cl oder OH)
 b: $mer-[IrCl_3(OH)(CF_3)_2]^{3-}$
 c: $[IrCl_2F(OH)(CF_3)_2]^{3-}$

4.10.2 NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₃[IrX₂(CF₃)₄] (X = Cl oder OH)

Im ¹⁹F-NMR-Spektrum von *cis*-[Bu₄N]₃[IrX₂(CF₃)₄] (X = Cl oder OH) in CD₃CN ist bei -13.5 ppm durch die Kopplung der CF₃-Gruppen *trans* zu den X-Liganden, mit den beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen ein Septett zu erkennen (Abb. 101a, Tab. 8). Umgekehrt erscheint bei -32.4 ppm durch die Kopplung der beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen mit den CF₃-Gruppen *trans* zu den X-Liganden ein Septett (Abb. 101b, Tab. 8).

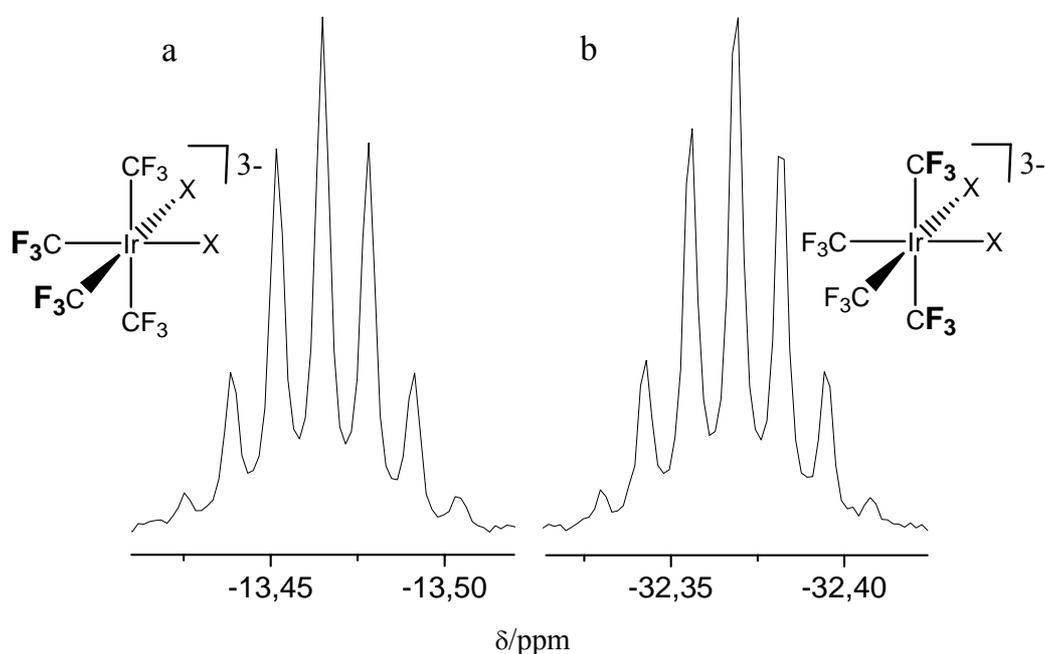


Abb. 101 ¹⁹F-NMR-Spektren von *cis*-[Bu₄N]₃[IrX₂(CF₃)₄] (X = Cl oder OH) gelöst in CD₃CN:
 a: ¹⁹F-NMR-Spektrum der CF₃-Gruppen *trans* zu den X-Liganden, X = Cl oder OH (Septett), ⁴J(¹⁹F¹⁹F) = 3.7 Hz
 b: ¹⁹F-NMR-Spektrum der beiden zueinander *trans*-ständigen CF₃-Gruppen (Septett), ⁴J(¹⁹F¹⁹F) = 3.7 Hz

4.10.3 NMR-Spektren von *mer*-[Bu₄N]₃[IrCl₃(OH)(CF₃)₂]

Das ¹⁹F-NMR-Spektrum des in CD₃CN gelösten *mer*-[Bu₄N]₃[IrCl₃(OH)(CF₃)₂] zeigt bei –15.0 ppm durch die Kopplung der CF₃-Gruppe *trans* zum Cl-Liganden mit der CF₃-Gruppe *trans* zum OH-Liganden ein Quartett (Abb. 102a, Tab. 8). Bei –15.7 ppm entsteht durch die Kopplung der CF₃-Gruppe *trans* zum OH-Liganden mit der CF₃-Gruppe *trans* zum Cl-Liganden ein Quartett (Abb. 102b, Tab. 8).

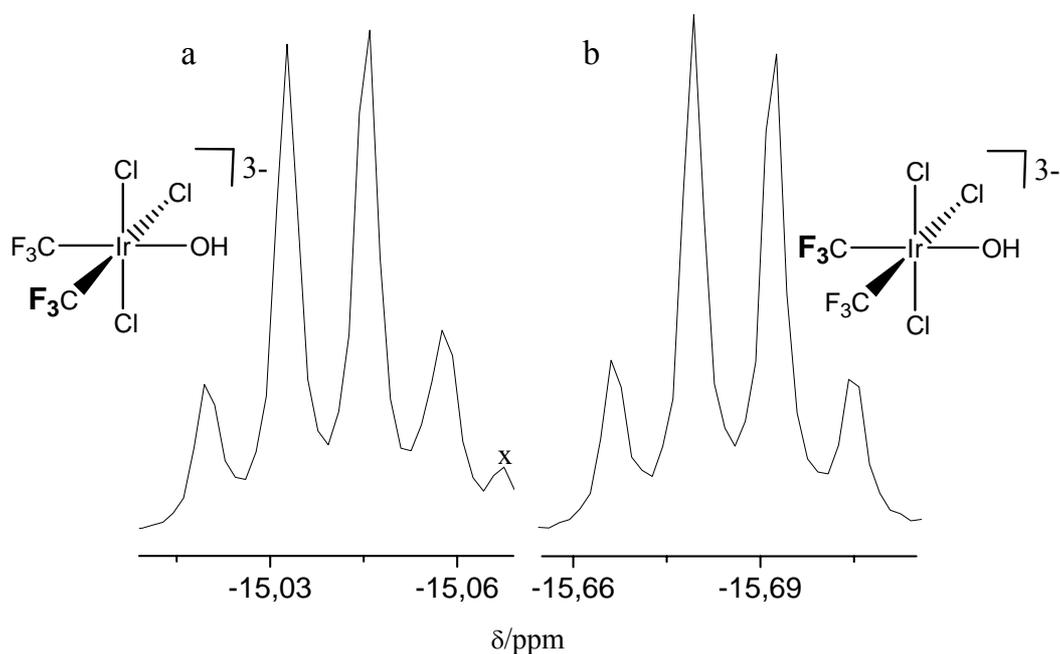


Abb. 102 ¹⁹F-NMR-Spektren von *mer*-[Bu₄N]₃[IrCl₃(OH)(CF₃)₂] gelöst in CD₃CN:
 a: ¹⁹F-NMR-Spektrum der CF₃-Gruppe *trans* zum Cl-Liganden (Quartett),
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 3.7 \text{ Hz}$
 b: ¹⁹F-NMR-Spektrum der CF₃-Gruppe *trans* zum OH-Liganden (Quartett),
 $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 3.7 \text{ Hz}$
 x: Signal einer anderen Spezies

4.10.4 NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]$

Im ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in CD_3CN zeigt sich bei -21.6 ppm durch die Kopplung der CF_3 -Gruppe *trans* zum Cl-Liganden mit dem F-Liganden und der CF_3 -Gruppe *trans* zur OH-Gruppe ein Dublett von Quartetts (Abb. 103a, Tab. 8). Dabei überlagern sich die beiden Quartetts so, das sie als Pseudooktett erscheinen. Bei -21.8 ppm entsteht durch die Kopplung der CF_3 -Gruppe *trans* zur OH-Gruppe mit dem F-Liganden und der CF_3 -Gruppe *trans* zum Cl-Liganden ein Dublett von Quartetts (Abb. 103b, Tab. 8). Bei -280.2 ppm ist durch die Kopplung des F-Liganden mit den beiden CF_3 -Gruppen ein Quartett von Quartetts zu erkennen (Abb. 104, Tab. 9).

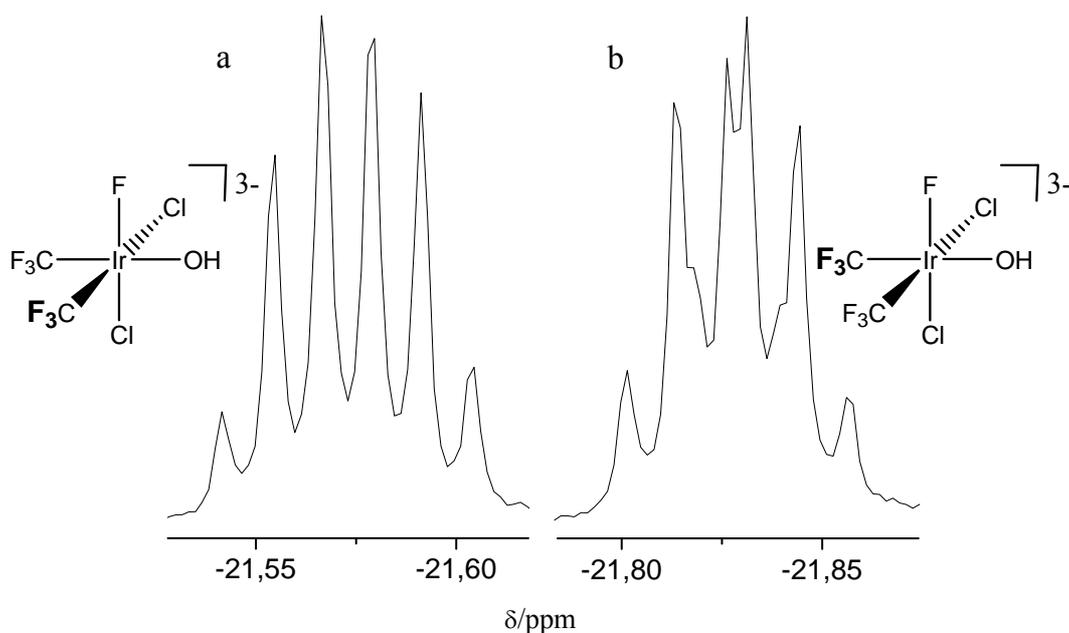


Abb. 103 ^{19}F -NMR-Spektren von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]$ gelöst in CD_3CN :
 a: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe *trans* zum Cl-Liganden (Dublett von Quartetts), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 7.0$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 3.7$ Hz
 b: ^{19}F -NMR-Spektrum der CF_3 -Gruppe *trans* zum OH-Liganden (Dublett von Quartetts), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.1$ Hz, $^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 3.7$ Hz

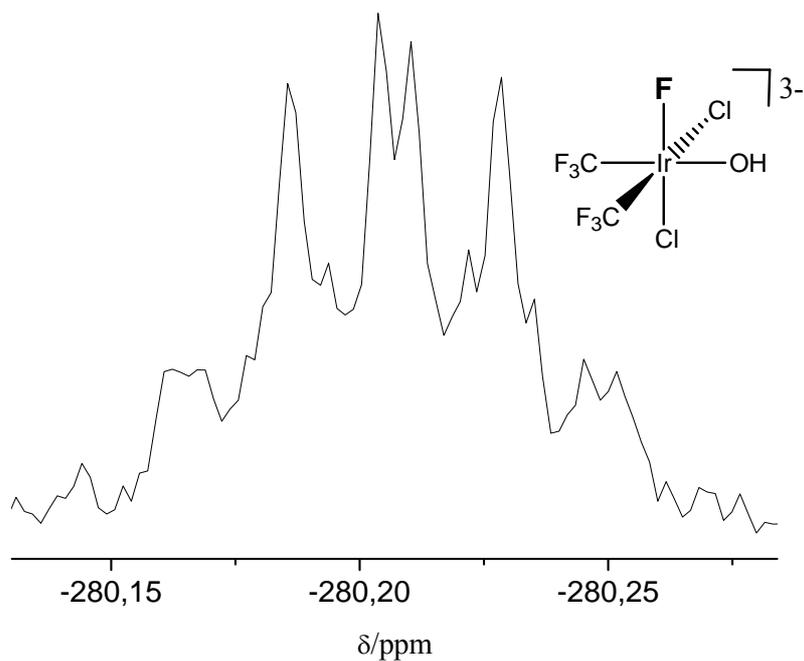


Abb. 104 ^{19}F -NMR-Spektrum von $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]$ in CD_3CN :
F-Ligand *cis* zu den beiden CF_3 -Gruppen (Quartett von Quartetts),
 $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 7.0 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu Cl), $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F}) = 5.1 \text{ Hz}$ (CF_3 *trans* zu OH)

4.11 Zusammenfassende Diskussion der NMR-Daten

In Tabelle 7 sind die ^{195}Pt -NMR chemischen Verschiebungen von 12 verschiedenen homoleptischen Platinaten(IV) zusammengestellt. In der Reihenfolge ihrer Liganden F^- , SO_3F^- , Cl^- , Br^- , CF_3^- , OH^- , SCN^- , CN^- , CH_3^- , I^- wird eine abnehmende chemische Verschiebung in den ^{195}Pt -NMR-Spektren beobachtet. Ordnet man die Liganden nach sinkender Elektronegativität (Pauling'sche und Gruppen-Elektronegativität [104]), so ergibt sich folgende Reihung: F(3.98), SO_3F (3.30), Cl(3.16), CF_3 (3.16), OH(3.03), Br(2.96), CN(2.76), I(2.66), SCN(2.64), CH_3 (2.40) [105, 106]. Der Vergleich der beiden Reihen zeigt nur eine wenig ausgeprägte Korrelation zwischen ^{195}Pt -chemischer Verschiebung und der Elektronegativität der Liganden. Erkennbar ist, dass die Reihenfolge F^- , SO_3F^- , Cl^- , Br^- , OH^- , I^- in beiden Reihen miteinander korrelieren. Die Elektronendichte verlagert sich hier zunehmend vom Liganden zum Platin-Zentralatom. Dadurch wird das Platinatom stärker abgeschirmt und seine Resonanzfrequenz erfolgt bei niedrigerer Frequenz. Bei den anderen Liganden muss der paramagnetische Beitrag durch die Elektronenpaare der am Pt gebundenen Atome und der π -Elektronen der CN^- - und SCN^- -Liganden in nicht einfach voraussagbarer Weise die chemische Verschiebung zusätzlich beeinflussen.

Die CN- und die SCN-Gruppe sind magnetisch anisotrope Liganden, die bei der Bindung am Platin-Zentralatom, in Richtung des Platinatoms abschirmend wirken. Dies führt bei den untersuchten Cyanotrifluormethylplatinaten zu einer Umkehrung des Verschiebungstrends in den ^{195}Pt -NMR-Spektren. Mit steigender Anzahl der CN-Gruppen wird die Verschiebung negativer und das Platinatom stärker abgeschirmt. Es erfolgt eine Verschiebung zu niedrigerer Resonanzfrequenz (hohes Feld).

Innerhalb der Reihe $[\text{PtCl}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0-5$) sind für die zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen in $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$, $[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und *cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ abnehmende ^{19}F -NMR-Verschiebungen zu erkennen. Das zeigt, dass durch die Abnahme der Anzahl der CF_3 -Gruppen, möglicherweise die HOMO/LUMO-Abstände in den Anionen abnehmen und der paramagnetische Anteil der Anionen zunimmt. Somit wären die verbleibenden zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen stärker an Platin gebunden und die Fluoratome in den CF_3 -Gruppen stärker abgeschirmt. Für die *trans* zu den Cl-Liganden stehenden CF_3 -Gruppen ist eine Abnahme der Resonanzfrequenz von $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ zu *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$ hin, ebenfalls möglicherweise als Folge der Abnahme der Anzahl der CF_3 -Gruppen zu erkennen. Wohingegen von *fac*- $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$ bis $[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]^{2-}$ eine Zunahme der Resonanzfrequenz, durch Zunahme des HOMO/LUMO-Abstandes zu beobachten wäre. Der paramagnetische

Anteil im Anion verkleinert sich dabei. Die Übertragung von Elektronendichte von den CF_3 -Gruppen auf das Platinatom bewirkt eine schwächere Abschirmung der Fluoratome in den CF_3 -Gruppen.

Der direkt an Platin gebundene F-Ligand erscheint im ^{19}F -NMR-Spektrum bei extrem niedriger Verschiebung unterhalb von -200 ppm, weil er durch seine stark ionische Bindung zum Platin, möglicherweise die HOMO/LUMO-Aufspaltung im Anion stark vergrößert. Die NMR-Parameter des am Platin gebundenen Fluoratoms und der dazu *trans*-ständigen CF_3 -Gruppe von $[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ sind stark vom Gegenion und Lösemittel abhängig.

Bei den Anionen mit zunehmender Anzahl an CF_2Cl -Gruppen $[\text{PtCl}_n(\text{CF}_2\text{Cl})_{6-n}]^{2-}$ ($n = 3-5$) wären aus den gleichen Gründen wie bei den Trifluormethylplatinaten abnehmende Resonanzfrequenzen zu erkennen. Die HOMO/LUMO-Abstände der Anionen würden zunehmen und der paramagnetische Anteil abnehmen.

Das ^{19}F -NMR-Signal der CF_2CN -Gruppe von *cis*- $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$, das durch den Austausch von F gegen CN an der CF_3 -Gruppe gebildet wird, ist im Vergleich zur CF_3 -Gruppe mit -75.1 ppm extrem stark zu niedriger Resonanzfrequenz verschoben (hohes Feld). Dies lässt sich durch die stark abschirmende Wirkung von CN im CF_2CN erklären.

Die $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten unterscheiden sich sehr stark voneinander. Bei kovalenten F-Pt-F-Bindungen mit zueinander *trans*-ständigen F-Liganden liegt die $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante bei etwa 1500 Hz, wohingegen sie bei F-Liganden mit gegenüberliegenden Liganden mit größerem Transeinfluß wie CF_3 deutlich kleiner sind (Tab. 2). Dabei liegt im letzteren Fall eine Pt-F-Bindung mit großem ionischen Anteil vor.

Die Kopplungskonstanten $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ der CF_3 -Gruppen *trans* zu den Liganden X von $\text{CF}_3\text{-Pt-X}$ vergrößern sich in der Reihenfolge $\text{X} = \text{CF}_3^-, \text{CN}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{OH}^-$, mit abnehmenden Transeinfluß des Substituenten X (Tab. 2). So wird auch F^- leichter als Cl^- durch OH^- verdrängt.

Die Anionen mit zueinander *trans*-ständigen CF_3 -Gruppen zeigen $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten die sich nur wenig voneinander unterscheiden. Sie sind deutlich geringer als für die CF_3 -Gruppen *trans* zu X, da die zueinander *trans* stehenden CF_3 -Gruppen durch ihren großen Transeinfluß ihre Bindung zu Platin gegenseitig schwächen.

Während die $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten der *trans*- $\text{CF}_3\text{-Pt-F}$ -Einheiten bei etwa 50 Hz liegen, sind für die *cis*- $\text{CF}_3\text{-Pt-F}$ -Einheiten $^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten von unter 10 Hz zu beobachten (Tab. 3).

Die ${}^2J({}^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten der Anionen $[\text{PtCl}_n(\text{CF}_2\text{Cl})_{6-n}]^{2-}$ ($n = 3-5$) liegen deutlich unter den ${}^2J({}^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstanten der Anionen $[\text{PtCl}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0-5$), welches durch den kleineren Transseinfluß der CF_2Cl -Gruppe im Vergleich zur CF_3 -Gruppe erklärt werden kann. Die ${}^2J({}^{195}\text{Pt}^{19}\text{F})$ -Kopplungskonstante der *trans* zu CF_3 stehenden CF_2CN -Gruppe ist mit 189.3 Hz extrem klein.

Bei einigen Anionen kann in den ${}^{195}\text{Pt}$ - oder ${}^{19}\text{F}$ -NMR-Spektren das Cl des Cl- oder CF_2Cl -Liganden durch seine ${}^{35/37}\text{Cl}$ -Isotopenverschiebung nachgewiesen werden.

Tab. 2 ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Daten (der CF_3 -Gruppen) der Trifluormethylplatinate
 $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{m-}$; X = F, OH, OD, Cl, CN, $^{15}\text{NH}_3$, BuNH_2 , CF_2Cl , CF_2CN ;
 n = 0-6; m = 1, 2

Komplex	$\delta^{195}\text{Pt}$ ppm	$\delta^{19}\text{F}$ <i>trans</i> zu CF_3 ppm	$^2J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt})$ <i>trans</i> zu CF_3 Hz	$\delta^{19}\text{F}$ <i>trans</i> zu X ppm	$^2J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt})$ <i>trans</i> zu X Hz	$^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$ <i>cis</i> Hz	$^1\Delta^{195}\text{Pt}$ ($^{35/37}\text{Cl}$) ppm
<i>mer</i> - $[\text{PtF}_3(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ a)	+1184	--	--	-34.4 ^{g)} -36.1 ^{h)}	322.1 ^{g)} 333.3 ^{h)}	4.7 4.7	--
$[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ a)	+1002	--	--	-34.7	336.6	--	--
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ b)	+308	--	--	--	--	--	0.177
$[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ a)	-109	--	--	-28.4	377.3	--	--
$[\text{PtCl}_5(\text{CF}_3)]^{2-}$ b)	-494	--	--	-21.2	379.1	--	--
$[\text{PtCl}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ a)	-929	--	--	-21.1	421.7	--	0.103
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]^{2-}$ b)	-972	--	--	-23.4	403.4	7.0	--
<i>cis</i> - $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ b) d)	-1035	-41.0	261.9	-28.1	455.6	4.5	--
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ b)	-1076	--	--	-22.7	415.6	--	--
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]^{2-}$ b)	-1244	--	--	-25.0	432.3	10.3	--
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ b)	-1365	--	--	-24.4	444.1	8.0	--
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$ b)	-1487	--	--	-23.9	457.2	--	--
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_3)_3]^{2-}$ c)	-1493	--	--	-24.5	459.9	--	--
<i>cis</i> - $[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]^{-}$ b) f)	-1499	-39.4	258.7	-26.5 ^{g)} -29.6 ⁱ⁾	457.5 ^{g)} 429.7 ⁱ⁾	4.6 4.6	--
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ b) e)	-1542	-40.3	273.6	-26.5	446.6	4.6	--
$[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ b) e)	-1658	-35.0	268.8	-22.7	507.2	5.1	--
$[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ b) d)	-1667	-34.2	271.3	-22.9	469.4	5.2	--
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^{-}$ b) e)	-1767	-34.7	298.4	--	--	--	--
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ b)	-1800	-31.0	283.0	-23.5	467.8	5.7	--
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ c)	-1808	-31.7	282.3	-24.1	468.5	5.6	--
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^{-}$ b) e)	-1975	-36.1	268.9	-30.1	381.8 ^{j)} 415.4 ^{k)}	4.9 4.9	--
$[\text{Pt}(\text{OH})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ b) e)	-2080	-31.3	269.3	-24.7	536.2	5.6	--
$[\text{Pt}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_5]^{-}$ b) f)	-2115	-32.5	263.9	-24.3	461.2	5.7	--
$[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ b)	-2121	-29.6	280.3	-23.2	470.6	6.4	--
$[\text{PtCl}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ c)	-2128	-30.3	279.7	-23.8	471.8	6.5	--
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^{-}$ b) e)	-2235	-33.0	270.0	-24.9	459.5	5.3	--
$[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ b)	-2429	-28.1	275.0	--	--	--	--
$[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ c)	-2437	-28.7	274.6	--	--	--	--
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ b)	-2567	-25.9	279.9	-24.5 ^{l)} -28.8 ^{m)}	302.0 ^{l)} 338.8 ^{m)}	5.6-6.2 ⁿ⁾ 5.6-6.2 ⁿ⁾	--
$[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ b)	-2619	-25.4	286.8	-28.5	348.7	6.1	--
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{CN})_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ b)	-2816	-22.4	295.0	-25.5	368.9	5.1	--
$[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ b)	-3794 ^{o)}	--	--	--	--	--	--
$[\text{PtI}(\text{CN})_5]^{2-}$ b)	-4025	--	--	--	--	--	--

^{195}Pt -NMR-Standard: externe $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2[\text{PtCl}_6]$ -Lösung in D_2O

^{19}F -NMR-Standard: internes CFCl_3

a) D_2O als Lösemittel; b) CD_3CN als Lösemittel; c) CD_2Cl_2 als Lösemittel; d) $[\text{Bu}_4\text{N}]$ -Salz; e) K-Salz;
 f) Cs-Salz; g) *trans* zu F; h) *trans* zu OH; i) *trans* zu BuNH_2 ; j) *trans* zu Cl; k) *trans* zu $^{15}\text{NH}_3$; l) *trans* zu CF_2CN ; m) *trans* zu CN; n) *cis* und *trans* Kopplungen sind praktisch gleich; o) $^1J(^{13}\text{C}^{195}\text{Pt}) = 793.0 \text{ Hz}$,
 $^1\Delta^{195}\text{Pt}(^{12/13}\text{C}) = 0.483 \text{ ppm}$

Tab. 3: ^{19}F -NMR-Daten (der F-Liganden) der Trifluormethylplatinate $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{m-}$;
 $\text{X} = \text{F}, \text{OD}, \text{Cl}, \text{BuNH}_2$; $n = 1-4$; $m = 1, 2$

Komplex	$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{19}\text{F}$	$^1J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt})$	$^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$	$^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$
	ppm	ppm	Hz	Hz	Hz
<i>mer</i> - $[\text{PtF}_3\text{Pt}(\text{OD})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ ^{a)}	+1184	-236.2 ^{f)}	89.5 ^{f)}	9.4 ^{f)}	49.6 ^{f)}
		-373.6 ^{g)}	1566.1 ^{g)}	9.4 ^{g)}	49.6 ^{g)}
$[\text{PtF}_2(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ ^{a)}	+1002	-377.1	1560.5	9.8	--
$[\text{PtClF}(\text{OD})_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ ^{a)}	-109	-287.7	964.4	8.5	--
<i>cis</i> - $[\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_4]^{2-}$ ^{b)}	-1035	-278.2	ca. 60	6.2	41.5
<i>cis</i> - $[\text{PtF}(\text{BuNH}_2)(\text{CF}_3)_4]^{-}$ ^{b) e)}	-1499	-278.2	ca. 197	6.0	47.9
$[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ ^{b) d)}	-1658	-302.7	147.0	6.6	49.6
$[\text{PtF}(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ ^{b) e)}	-1667	-311.0	301.7	7.9	45.1

^{195}Pt -NMR-Standard: externes $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in D_2O

^{19}F -NMR-Standard: internes CFCl_3

^{a)} D_2O als Lösemittel; ^{b)} CD_3CN als Lösemittel; ^{c)} $[\text{Bu}_4\text{N}]$ -Salz; ^{d)} K-Salz; ^{e)} Cs-Salz; ^{f)} F trans zu CF_3 ;

^{g)} zueinander *trans*-ständige F-Liganden

Tab. 4: ^{195}Pt - und ^{19}F -NMR-Daten der CF_2X Liganden von $[\text{PtX}_m(\text{CF}_2\text{Y})_n(\text{CF}_3)_o]^{2-}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{CN}$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{CN}$; $m = 1-5$; $n = 1-3$; $o = 0-4$

Komplex	$\delta^{195}\text{Pt}$	$\delta^{19}\text{F}$	$^2J(^{19}\text{F}^{195}\text{Pt})$	$^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$	$^2\Delta^{19}\text{F}(^{35/37}\text{Cl})$
	ppm	ppm	Hz	<i>cis</i> Hz	ppm
$[\text{PtCl}_5(\text{CF}_2\text{Cl})]^{2-}$	-400	-2.1	282.8	--	0.010
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})_2]^{2-}$	-870	-4.7	302.0	--	0.006
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}_4(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)]^{2-}$	-972	-4.0	314.2	7.0	0.010
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_3]^{2-}$	-1123	-8.5	332.9	--	--
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})_2(\text{CF}_3)]^{2-}$	-1244	-7.2	348.3	10.3	--
<i>fac</i> - $[\text{PtCl}_3(\text{CF}_2\text{Cl})(\text{CF}_3)_2]^{2-}$	-1365	-6.8	359.0	8.0	0.010
<i>cis</i> - $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_2\text{CN})(\text{CF}_3)_4]^{2-}$	-2568	-75.2	189.4	6.2 ^{a)}	--

^{195}Pt -NMR-Standard: externes $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in D_2O

^{19}F -NMR-Standard: internes CFCl_3

^{a)} *cis* und *trans* Kopplungen sind praktisch gleich

Tab. 5: ^{195}Pt -, ^{15}N - und ^1H -NMR-Daten von $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{-}$; $\text{X} = \text{Cl}, ^{15}\text{NH}_3$; $n = 1, 2$

Komplex	$\delta^{195}\text{Pt}$	$^1J(^{15}\text{N}^{195}\text{Pt})$	$^2J(^1\text{H}^{195}\text{Pt})$	$\delta^1\text{H}$	$^1J(^1\text{H}^{15}\text{N})$
	ppm	Hz	Hz	ppm	Hz
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^{-}$ ^{a) b)}	-1767	68.5	18.6	+2.8	71.2
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^{-}$ ^{a) b)}	-1975	134.1	28.3	+4.6	72.6
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^{-}$ ^{a) b)}	-2235	126.5	24.4	+3.3	72.4

^{195}Pt -NMR-Standard: externes $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in D_2O

^{19}F -NMR-Standard: internes CFCl_3

^{a)} CD_3CN als Lösemittel; ^{b)} K-Salz

Tab. 6: ^{195}Pt -, ^{15}N - und ^1H -NMR-Daten von $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^-$; X = Cl, $^{15}\text{NH}_3$; n = 1, 2

Komplex	$\delta^{195}\text{Pt}$ ppm	$\delta^{15}\text{N}$ ppm	$^3J(^{15}\text{N}^{19}\text{F})$ <i>cis</i> Hz	$^3J(^{15}\text{N}^{19}\text{F})$ <i>trans</i> Hz	$\delta^{19}\text{F}$ <i>trans</i> zu X ppm	$^4J(^1\text{H}^{19}\text{F})$ <i>trans</i> zu X Hz
<i>trans</i> - $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$ ^{a) b)}	-1767	-397.8	1.5	--	--	--
<i>cis</i> - $[\text{PtCl}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_4]^-$ ^{a) b)}	-1975	-408.4	1.9	5.6	-30.1	--
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)(\text{CF}_3)_5]^-$ ^{a) b)}	-2235	-400.6	1.7	8.2	-24.9	0.6

 ^{195}Pt -NMR-Standard: externes $0.2 \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2[\text{PtCl}_6]$ in D_2O ^{19}F -NMR-Standard: internes CFCl_3 a) CD_3CN als Lösemittel; b) K-SalzTab. 7: ^{195}Pt -NMR-Daten von homoleptischen Platinaten(IV)

Komplex	$\delta^{195}\text{Pt}$ ppm	Lösemittel	Referenz
$[\text{PtF}_6]^{2-}$ ^{a)}	+7283	CD_2Cl_2	[102]
$[\text{Pt}(\text{SO}_3\text{F})_6]^{2-}$ ^{b)}	+5251	DSO_3F	diese Arbeit
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ^{c)}	+308	CD_3CN	diese Arbeit
	0	H_2O	[107]
$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	-1844	H_2O	[107]
$[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ ^{d)}	-2429	CD_3CN	diese Arbeit
$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$	-3290	H_2O	[108]
$[\text{Pt}(\text{SCN})_6]^{2-}$	-3465	H_2O	[107]
$[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ ^{e)}	-3793	CD_3CN	diese Arbeit
	-3821	H_2O	[107]
$[\text{Pt}(\text{CH}_3)_6]^{2-}$	-4175	Et_2O	[91]
$[\text{PtH}_6]^{2-}$	-5519	--	[109]
$[\text{PtD}_6]^{2-}$	-5576	--	[109]
$[\text{PtI}_6]^{2-}$	-6033	H_2O	[107]

a) $^1J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 1961 \text{ Hz}$; b) $^3J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 29 \text{ Hz}$; c) $^1\Delta^{195}\text{Pt}(^{35/37}\text{Cl}) = 0.177 \text{ ppm}$;d) $^2J(^{195}\text{Pt}^{19}\text{F}) = 275.0 \text{ Hz}$; e) $^1J(^{195}\text{Pt}^{13}\text{C}) = 793.0 \text{ Hz}$, $^1\Delta^{195}\text{Pt}(^{12/13}\text{C}) = 0.483 \text{ ppm}$;

Tab. 8: ^{19}F -NMR-Daten (der CF_3 -Gruppen) der Trifluormethyliridate $[\text{IrX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{3-}$; X = Cl, OH; n = 2-4; gelöst in CD_3CN

Komplex	$\delta^{19}\text{F}$ <i>trans</i> zu X ppm	$^4J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$	Integral
<i>cis</i> - $[\text{IrX}_2(\text{CF}_3)_4]^{3-}$	-13.5 ^{a)}	3.7	0.12
	-32.4 ^{b)}		
<i>mer</i> - $[\text{IrCl}_3(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$	-15.0 ^{c)}	3.7	1.12
	-15.7 ^{d)}		
$[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$	-21.6 ^{c)}	3.7	0.17
	-21.8 ^{d)}		

^{19}F -NMR-Standard: internes CFCl_3

a) CF_3 *trans* zu X (X = Cl oder OH); b) CF_3 *trans* zu CF_3 ; c) CF_3 *trans* zu Cl;

d) CF_3 *trans* zu OH

Tab. 9: ^{19}F -NMR-Daten (des F-Liganden) von $[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$ gelöst in CD_3CN

Komplex	$\delta^{19}\text{F}$ ppm	$^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$ CF_3 <i>trans</i> zu OH	$^3J(^{19}\text{F}^{19}\text{F})$ CF_3 <i>trans</i> zu Cl	Integral
$[\text{IrCl}_2\text{F}(\text{OH})(\text{CF}_3)_2]^{3-}$	-280.2	5.1	7.0	0.05

^{19}F -NMR-Standard: internes CFCl_3

5 Schwingungsspektren

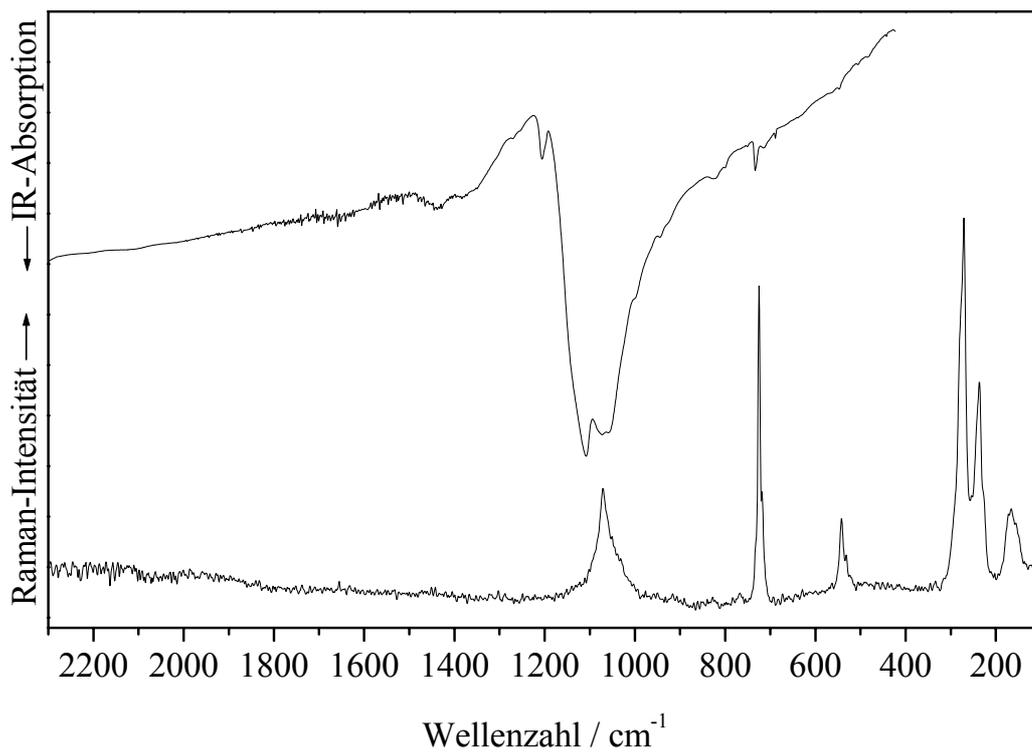
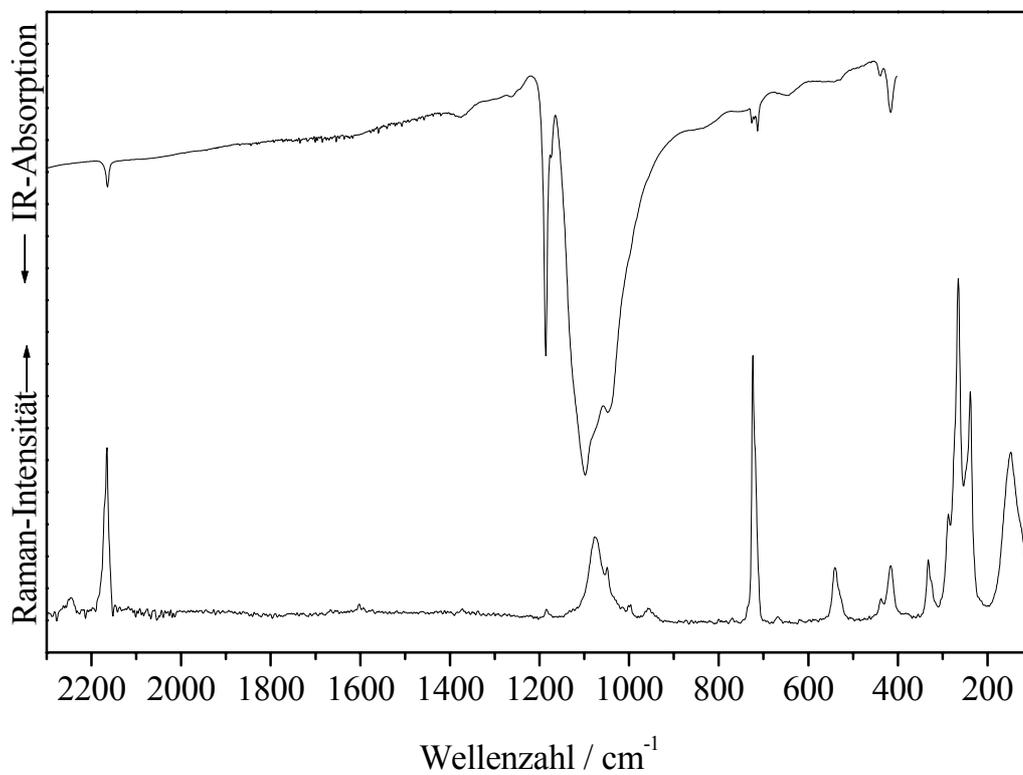
5.1 Schwingungsspektren von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ und $\text{M}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Cs}$)

In den nachfolgenden Abbildungen sind die IR- und Raman-Spektren von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ (Abb. 105) und von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ (Abb. 106) wiedergegeben. Obwohl die Anionen aus einer großen Anzahl an Atomen bestehen, weisen die Spektren nur wenige Banden auf – im Einklang mit ihrer hohen Symmetrie. Im Vergleich zum $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Anion sind in den Spektren von $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ einige zusätzlichen Banden zu erkennen, die den Schwingungsbewegungen der Pt-CN Gruppe entsprechen: (i) $\nu(\text{CN})$ bei 2171 cm^{-1} im K^+ - und bei 2166 cm^{-1} im Cs^+ -Salz, (ii) $\nu(\text{Pt-CN})$ bei ca. 440 cm^{-1} (wegen der geringen Masse von CN im Vergleich zu CF_3 liegt diese $\nu(\text{Pt-C})$ entsprechend hoch), (iii) $\delta(\text{Pt-CN})$ bei ca. 420 cm^{-1} , (iv) zusätzlich fällt die scharfe intensive IR-Bande bei 1200 cm^{-1} auf, die $\nu_s(\text{CF}_3)$ *trans* zu CN zugeordnet wird.

Die CF_3 -Gruppe *trans* zu CN ist anders gebunden als die restlichen CF_3 -Gruppen, so dass ihre Schwingungen wenig mit denen der restlichen CF_3 -Gruppen koppeln. Zusätzlich kommt es durch die erniedrigte Symmetrie des Anions zu einer höheren Bandenintensität. Alle weiteren Banden sind durch Vergleich mit den entsprechenden Banden im $[\text{B}(\text{CF}_3)_4]^-$ -Anion [64] zugeordnet und in Tabelle 10 aufgelistet.

Das Raman-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ (Abb. 105) zeigt bei 1071 cm^{-1} die symmetrischen C-F-Valenzschwingungen und bei 725 und 718 cm^{-1} die symmetrischen und bei 542 und 532 cm^{-1} die asymmetrischen Deformationsschwingungen der CF_3 -Gruppen. Bei 271 cm^{-1} sind die Rockingschwingungen der CF_3 -Gruppen und bei 237 cm^{-1} die symmetrischen Valenzschwingungen der Pt-C-Bindungen zu erkennen. Das Signal bei 166 cm^{-1} kann den C-Pt-C-Deformationsschwingungen zugeordnet werden.

Im IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ (Abb. 105) können bei 1193 cm^{-1} die symmetrischen und bei 1058 und 1044 cm^{-1} die asymmetrischen Valenzschwingungen der CF_3 -Gruppen nachgewiesen werden. Bei 714 und 695 cm^{-1} zeigen sich die symmetrischen und bei 525 cm^{-1} die asymmetrischen Deformationsschwingungen der CF_3 -Gruppen.

Abb. 105 Raman- und IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ Abb. 106 Raman- und IR-Spektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

Allgemein sind die Unterschiede der Schwingungszahlen bei allen drei Salzen gering (Tab. 10). Der Vergleich der Schwingungsspektren von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ ermöglicht eine leichte Zuordnung der Banden der CN- und CF_3 -Gruppe. Wie zu erwarten war, sind die CN-Valenzschwingungen im Raman-Spektrum stärker als im IR-Spektrum. Dies lässt sich durch die starke Polarisierbarkeit und die geringe Dipolmomentänderung bei der Valenzschwingung der CN-Dreifachbindung erklären. Umgekehrt zeigen sich für CF_3 -Valenzschwingungen im IR-Spektrum starke breite Banden, während die Banden im Raman-Spektrum schwach sind. Hier werden die Dipolmomente der stark polarisierten (mit hohem ionischen Anteil) und starken C-F-Bindungen bei der Valenzschwingung stark geändert. Die Polarisierbarkeit der C-F-Bindung ist somit gering. Die symmetrische Deformationschwingung der CF_3 -Gruppe ist im Raman-Spektrum stärker ausgeprägt als im IR-Spektrum, weil bei der Änderung vom Bindungswinkel sich das Volumen (Polarisierbarkeit) der CF_3 -Gruppe stark ändert.

Tab. 10: Schwingungsspektren von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$		$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$		$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$		Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	Raman	IR	
2171	2171	2166	2164			$\nu(\text{CN})$
	1190	1183	1184		1193	} $\nu(\text{CF}_3)$
	1176		1172			
1076	1096	1077	1096	1071	1058	$\nu(\text{CF}_3)$
954	1067	958	1046	1071	1044	$\nu(\text{CF}_3)$
725	724	724	724	725	714	} $\delta_s(\text{CF}_3)$
718				718	695	
541	526	541	525	542	525	} $\delta_{as}(\text{CF}_3)$
				532		
442	440	438	437			$\nu(\text{Pt-CN})$
422	419	416	414			
335		332				$\delta(\text{Pt-CN})$
289		287				$\rho(\text{CN})$
269		265		271		$\rho(\text{CF}_3)$
240		238		237		$\nu(\text{Pt-CF}_3)$
162		148		166		$\delta(\text{C-Pt-C})$

6 DSC-Analysen

6.1 DSC-Analysen von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

In den DSC-Kurven ist der exotherme Zerfall von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ (Abb. 107) bei ca. 370 °C und von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ (Abb. 108) bei ca. 450 °C zu erkennen. Vermutlich bilden sich dabei sehr stabiles $\text{Cs}_2[\text{PtF}_6]$ und Perfluorkohlenstoffe. Ein endothermer Schmelzvorgang tritt nicht auf. Die thermischen Zerfallsprodukte müssen noch weiter untersucht werden.

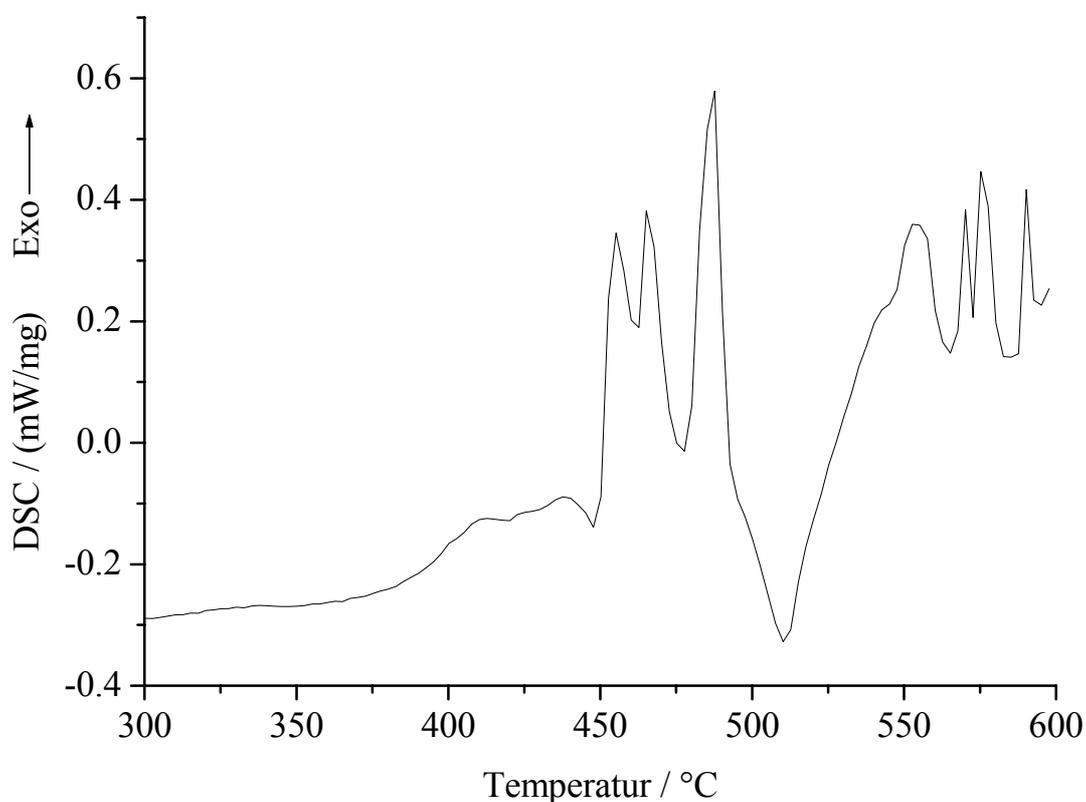


Abb. 107 DSC-Analyse von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

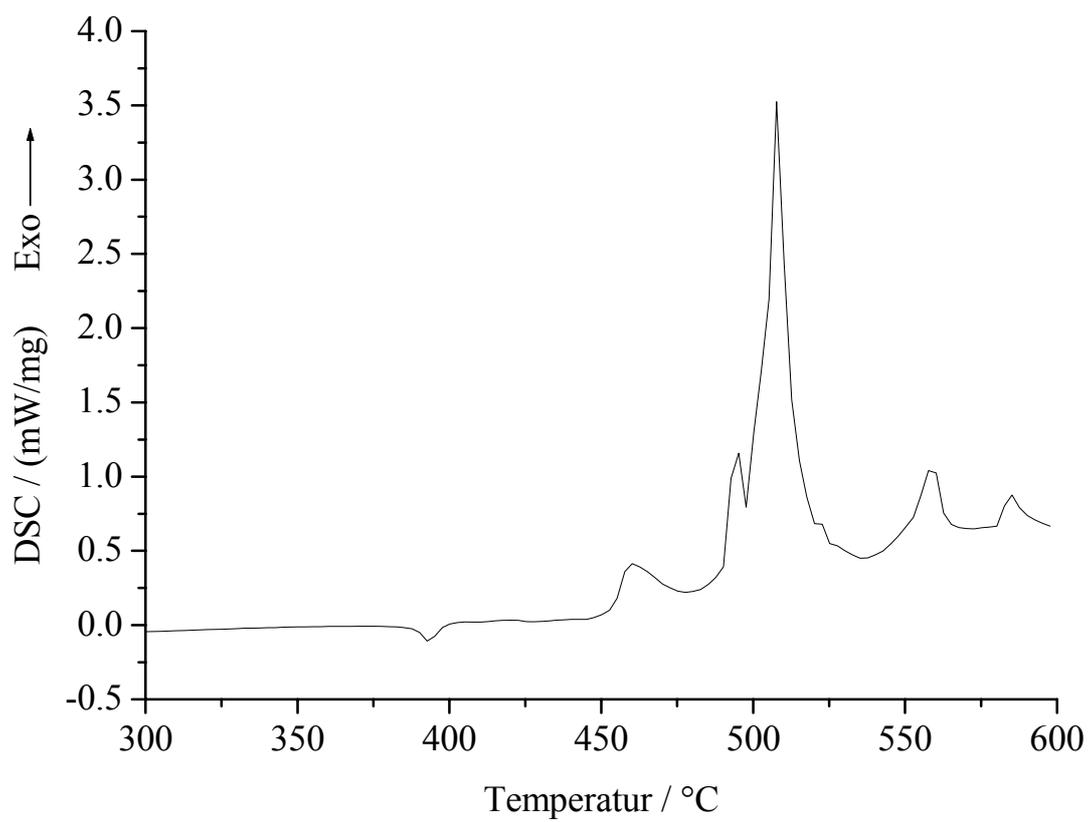


Abb. 108 DSC-Analyse $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

7 Massenspektren

Die Massenspektren der Platinkomplexe zeigen das typische Isotopenmuster von Platin. Von den sechs in der Natur vorkommenden Isotopen ^{190}Pt (0.011 %), ^{192}Pt (0.796 %), ^{194}Pt (32.96 %), ^{195}Pt (33.86 %), ^{196}Pt (25.36 %), ^{198}Pt (7.22 %) sind nur die fünf häufigsten erkennbar [110]. Für die einzelnen Anionen wird im Übersichtsspektrum immer nur das höchste Signal angegeben. Seine prozentuale Höhe (in Klammern) wird immer auf das intensivste Signal im ganzen Spektrum bezogen, das auf 100 % gesetzt wird.

7.1 Massenspektrum von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

Im Übersichtsspektrum ist das Hauptsignal bei m/z 282.5 (100 %) dem $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anion zuzuordnen (Abb. 109). Der Vergleich eines vergrößerten Ausschnittes des $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anions (Abb. 110) mit dessen simuliertem Spektrum (Abb. 111) zeigt die stark überlagerten Signale der fünf häufigsten natürlichen Isotope des Platins.

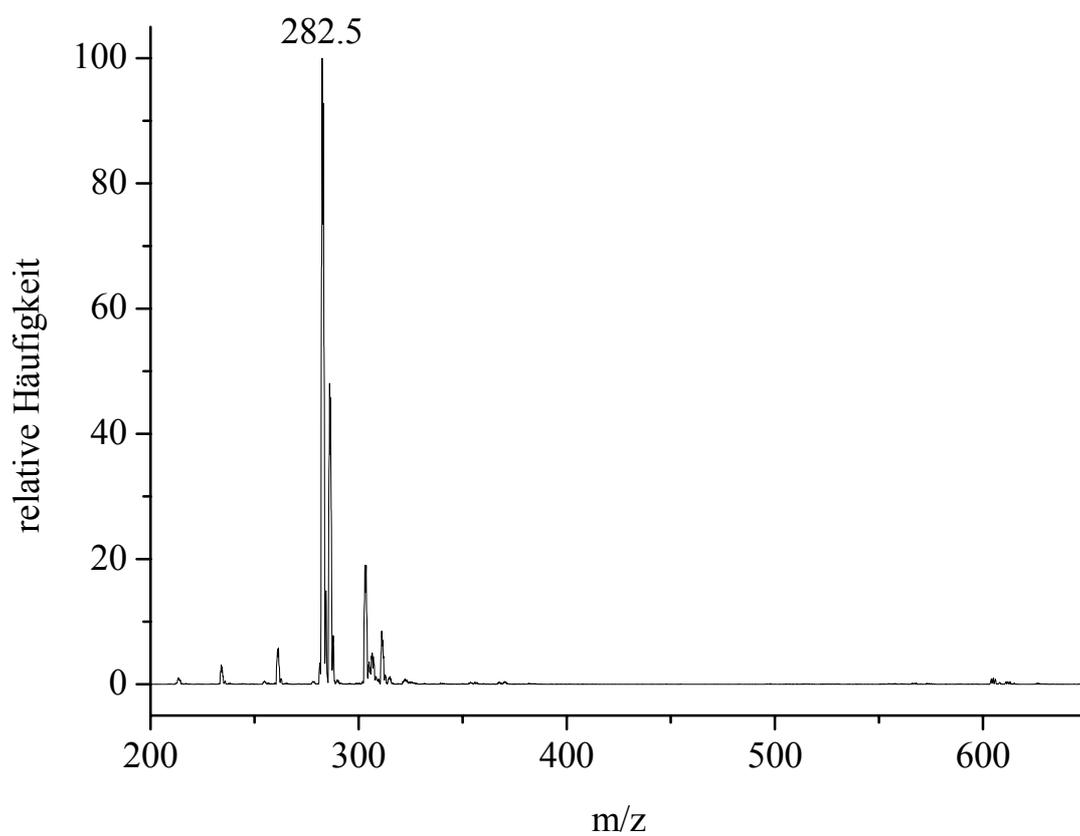


Abb. 109 Übersichtsmassenspektrum von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ im Bereich von m/z 200-650

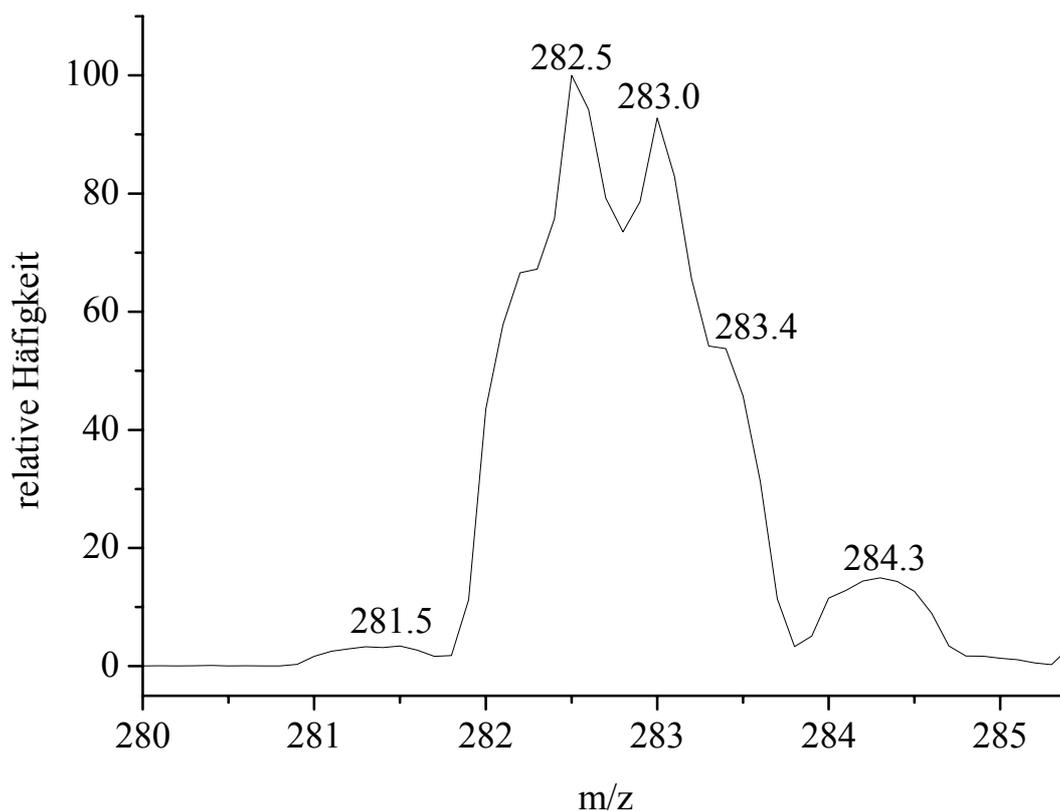


Abb. 110 gemessenes Massenspektrum vom $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anion bei m/z 283.0 des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

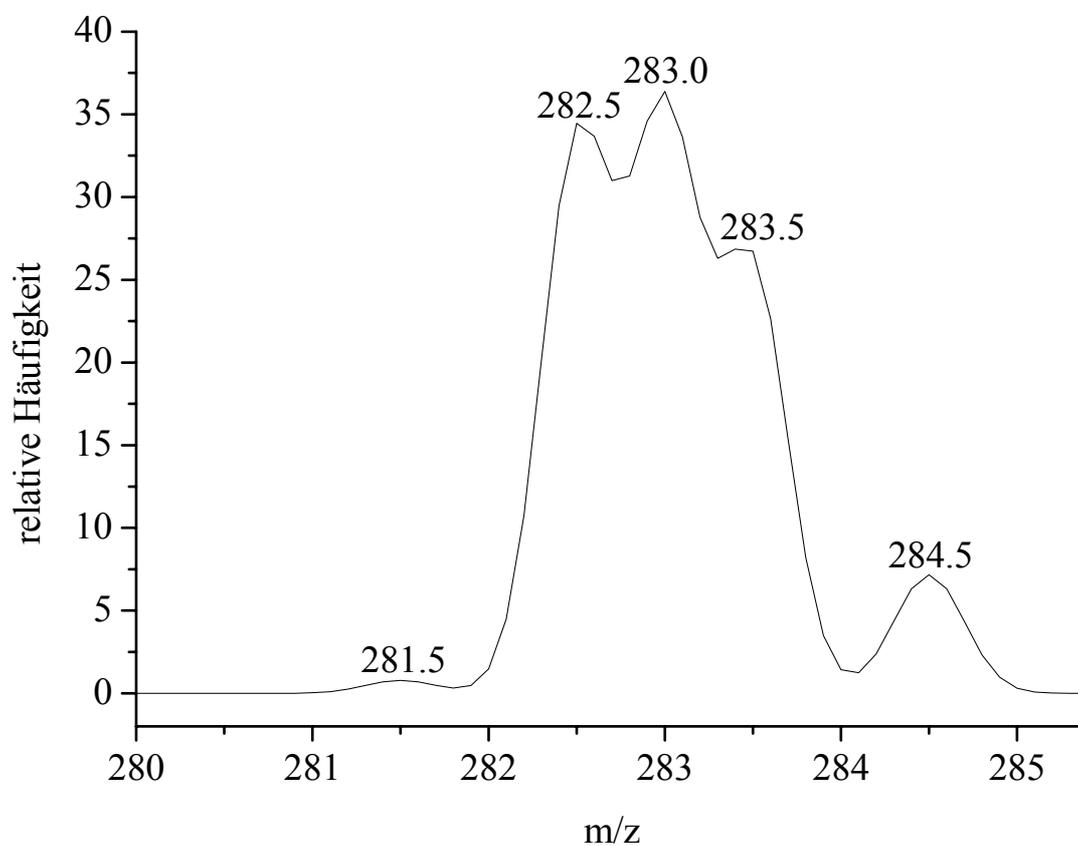


Abb. 111 simuliertes Massenspektrum vom $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anion bei m/z 283.0 des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

7.2 Massenspektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

Im Übersichtsspektrum vom angereicherten $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ ist das Hauptsignal m/z 282.5 (100 %) dem $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anion zuzuordnen (Abb. 112). Der Vergleich eines vergrößerten Ausschnittes des $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anions (Abb. 113) mit dessen simulierten Spektrum (Abb. 114) zeigt die stark überlagerten Peaks der fünf häufigsten natürlichen Isotope des Platins.

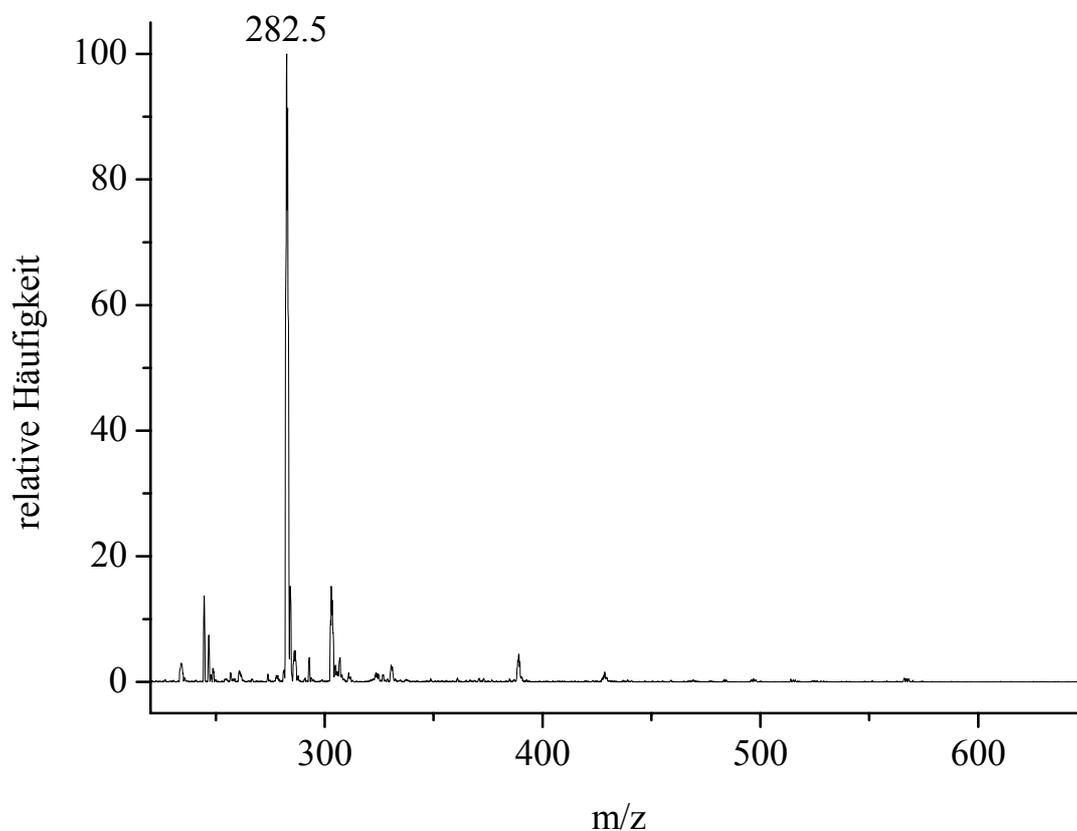


Abb. 112 Übersichtsmassenspektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ im Bereich von m/z 220-650

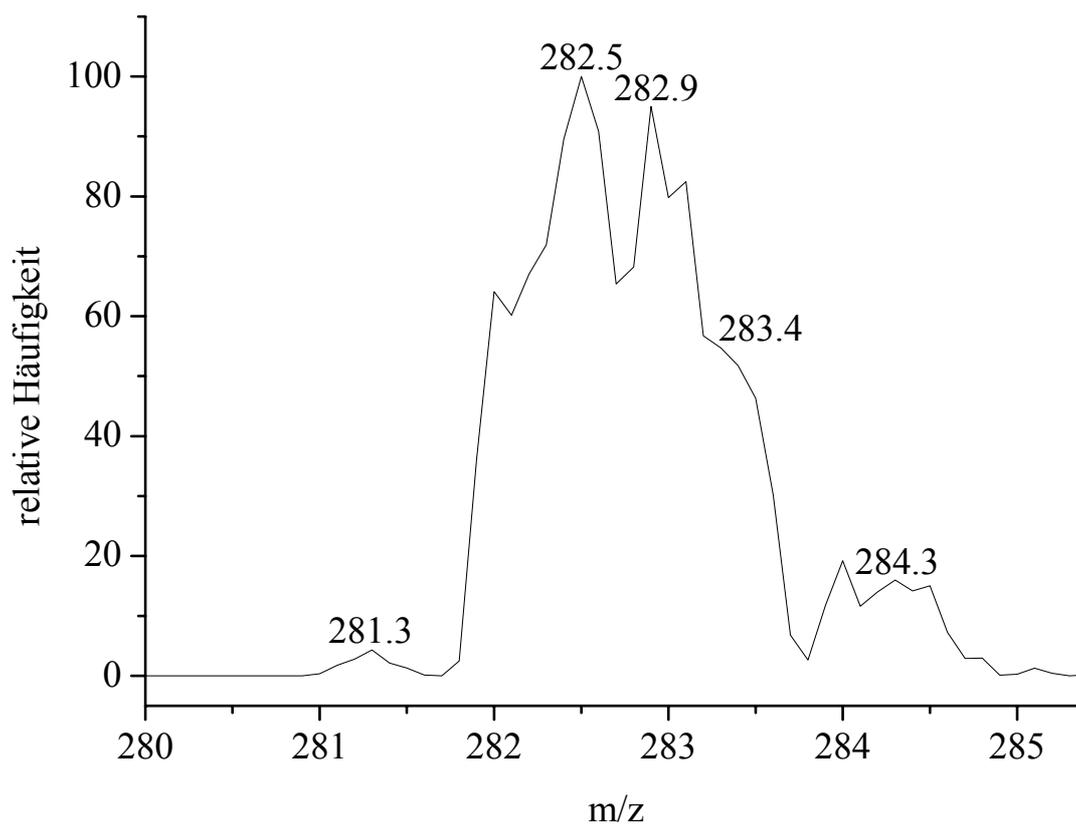


Abb. 113 gemessenes Massenspektrum vom $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anion bei m/z 283.0 des $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

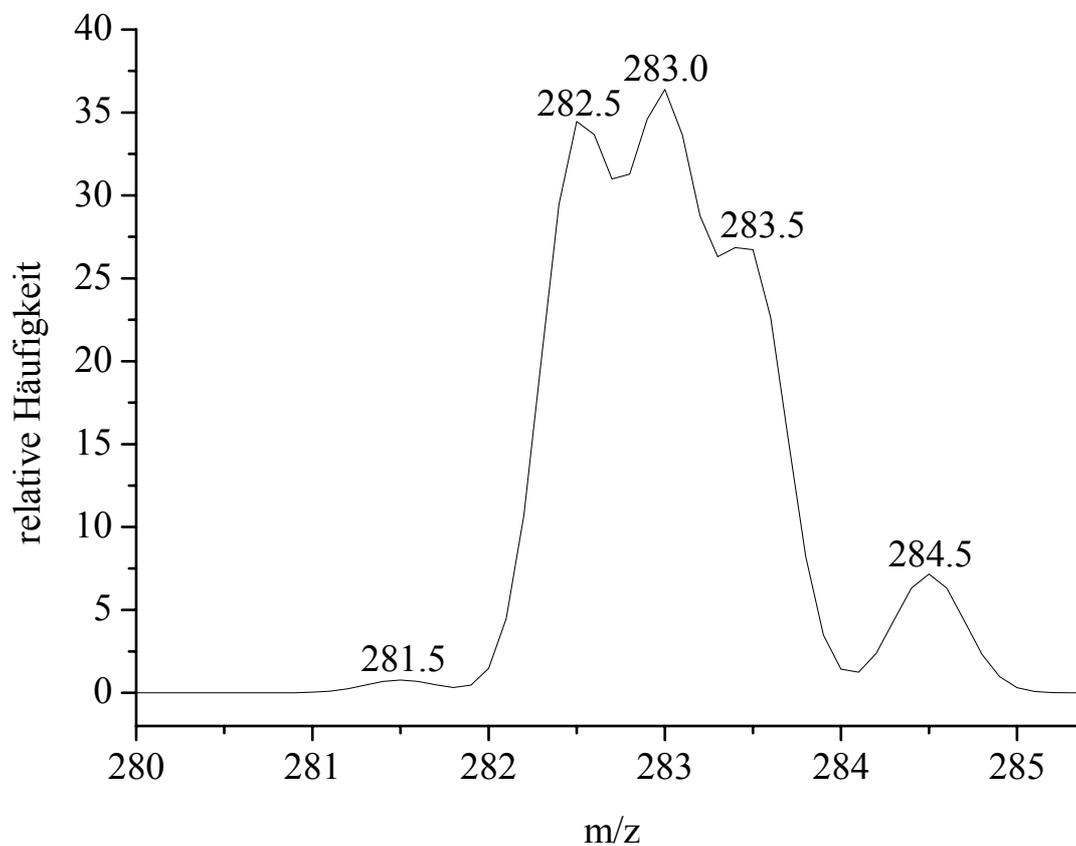


Abb. 114 simuliertes Massenspektrum vom $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ -Anion bei m/z 283.0 des $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

7.3 Massenspektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

Das Übersichtsmassenspektrum vom angereicherten $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ zeigt als Hauptsignal bei m/z 304.1 (100 %) das $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Anion (Abb. 115). Der stark vergrößerte Ausschnitt des Signals (Abb. 116) zeigt ein durch geringe Auflösung stark überlagertes Isotopenmuster der fünf häufigsten natürlichen Isotope des Platins. Anhand der Simulation des Signals (Abb. 117), konnte das erwartete Isotopenmuster bestätigt werden.

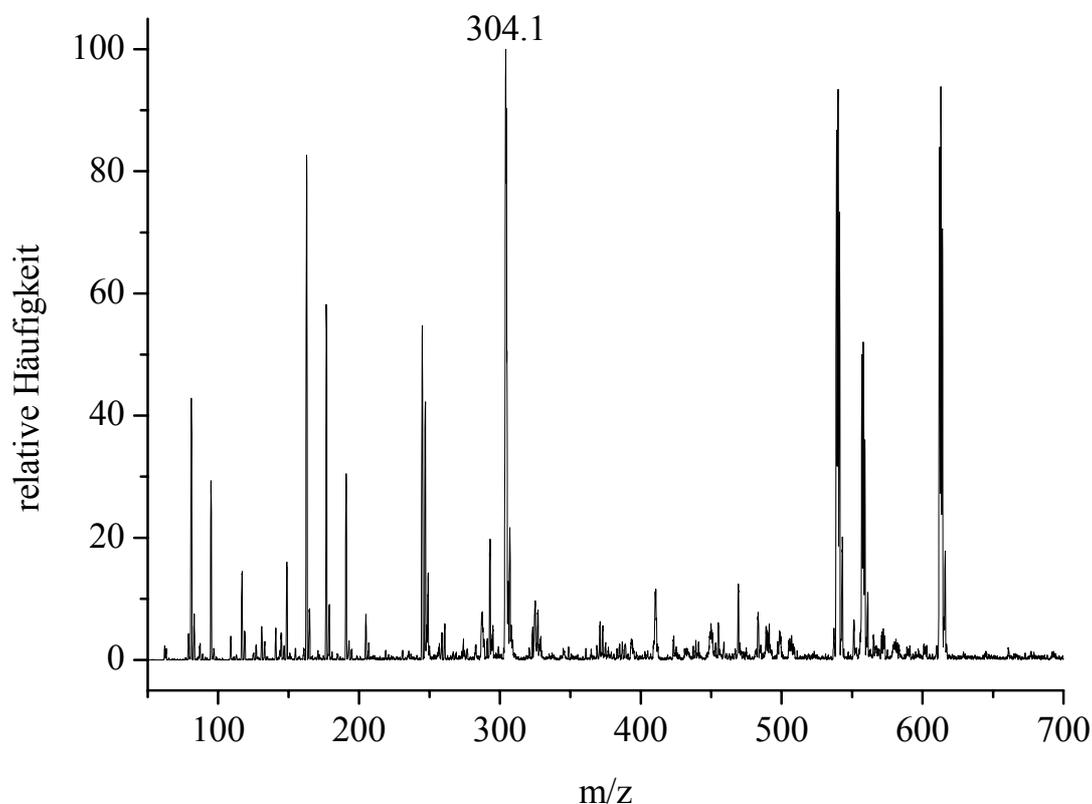


Abb. 115 Übersichtsmassenspektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ im Bereich von m/z 50-700

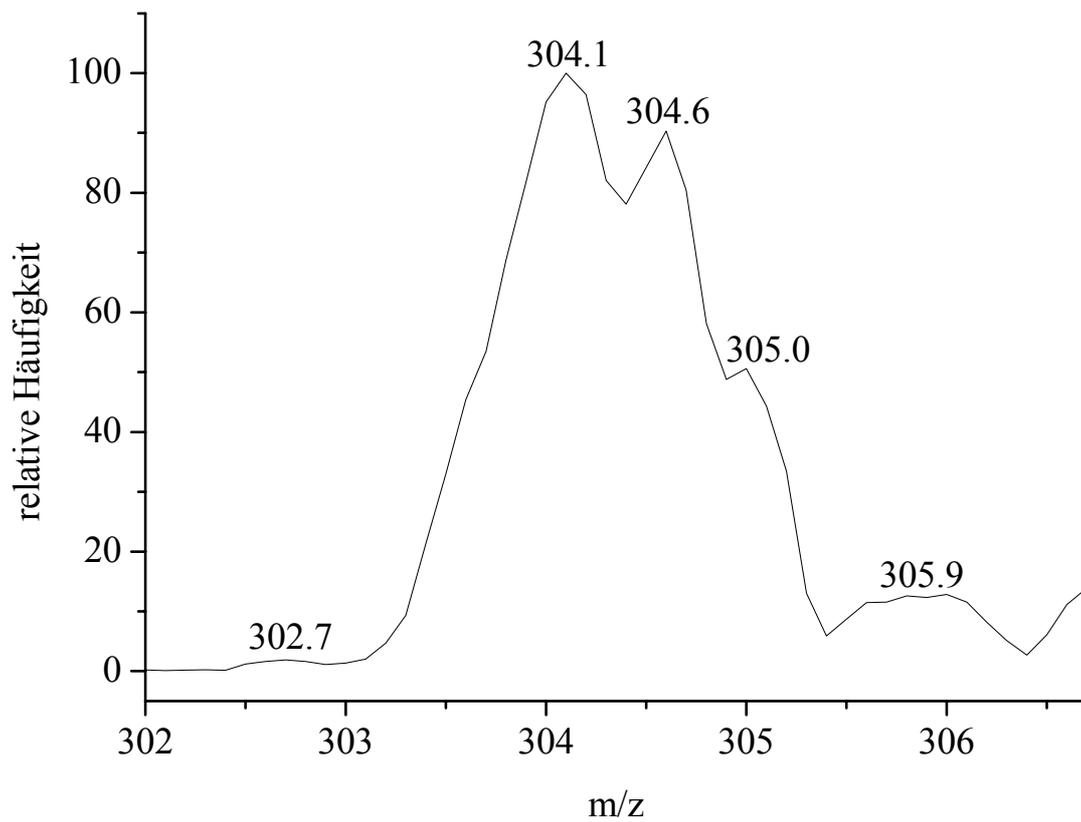


Abb. 116 gemessenes Massenspektrum vom $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Anion bei m/z 304.5 des $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

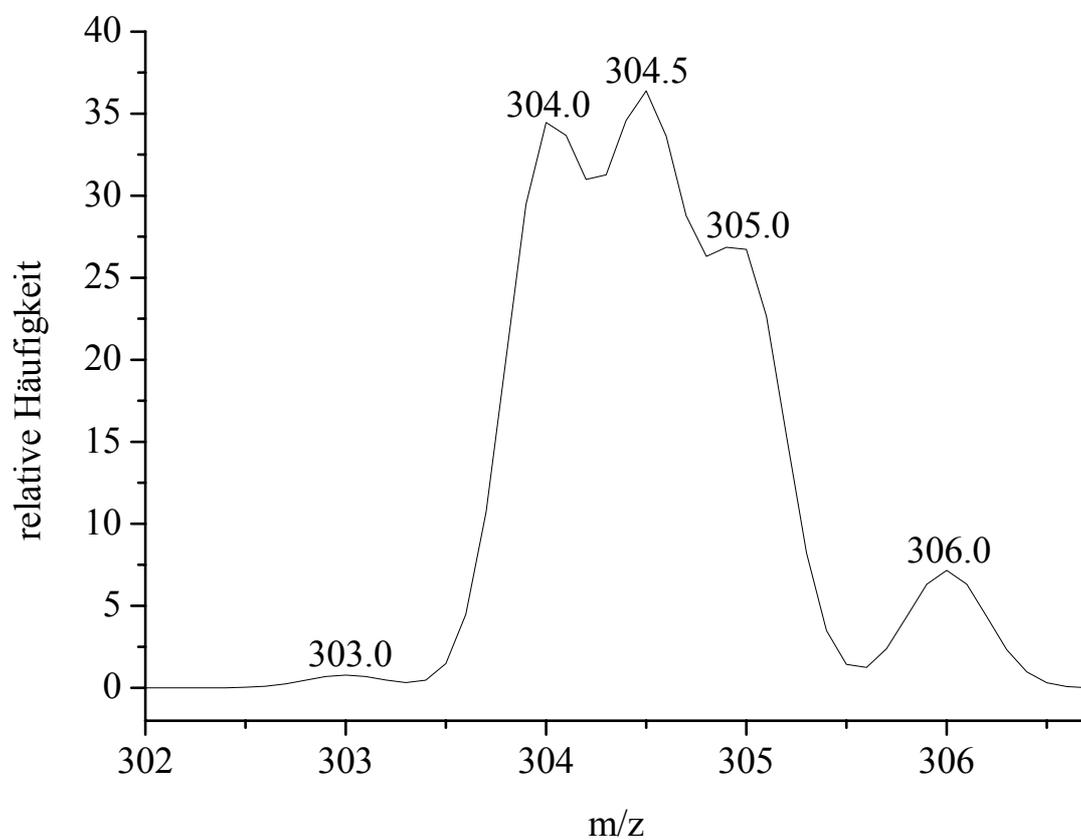


Abb. 117 simuliertes Massenspektrum vom $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ -Anion bei m/z 304.5 des $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

7.4 Diskussion der Massenspektren

Wie erwartet gleicht das Übersichtsspektrum von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ dem des $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ (Abb. 109, 112, Tab. 11, 12). Durch die geringe Auflösung der Massenspektren der drei untersuchten Substanzen, kann nur anhand der simulierten Massenspektren ein eindeutiger Nachweis der beiden Anionen $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ erfolgen. Durch die geringe Intensität der Signale und das starke Rauschen in den Spektren sind die zu erwartenden Intensitätsverhältnisse der Platinisotope nicht erkennbar. In den Tabellen 9 und 10 werden die gemessenen und theoretischen Massen der beiden Anionen aufgeführt. Dabei werden nur die fünf häufigsten natürlichen Platinisotope und das häufigste Kohlenstoff- (^{12}C) und Stickstoff- (^{14}N) Isotop berücksichtigt.

Tab. 11 Massen m/z des Anions $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$ aus den beiden angereicherten Substanzen $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$

Anionen	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ Masse ^{a)} m/z	$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ Masse ^{a)} m/z	theoretische Masse ^{b)} m/z
$[\text{}^{192}\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$	281.5	281.3	281.470079
$[\text{}^{194}\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$	282.5	282.5	282.470893
$[\text{}^{195}\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$	283.0	282.9	282.971948
$[\text{}^{196}\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$	283.4	283.4	283.472028
$[\text{}^{198}\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]^{2-}$	284.3	284.3	284.473499

^{a)} gemessene Masse m/z der Anionen

^{b)} theoretische Masse m/z der Anionen durch Addition der Atommassen von ^{12}C , ^{14}N , ^{19}F und dem jeweiligen Platinisotop (Atommassen aus Handbook of Chemistry and Physics [110])

Tab. 12 Masse m/z des Anions $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ aus der angereicherten Substanz von $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

Anionen	$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ Masse ^{a)} m/z	theoretische Masse ^{b)} m/z
$[\text{}^{192}\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$	302.7	302.966146
$[\text{}^{194}\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$	304.1	303.966960
$[\text{}^{195}\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$	304.6	304.468016
$[\text{}^{196}\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$	305.0	304.968096
$[\text{}^{198}\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$	305.9	305.969566

^{a)} gemessene Masse m/z der Anionen

^{b)} theoretische Masse m/z der Anionen durch Addition der Atommassen von ^{12}C , ^{19}F und dem jeweiligen Platinisotop (Atommassen aus Handbook of Chemistry and Physics [110])

8 Röntgenstrukturanalysen

8.1 Röntgenstruktur von $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Die Fluorierung von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ und $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ in aHF mit ClF führt nach wässriger Aufarbeitung der Produkte zu farblosen Kristallen. Durch die Röntgenstrukturanalyse zeigt sich, dass es sich um $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ handelt. Das zweikernige Anion $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ ist über Sauerstoffatome verbrückt und weist annähernd D_{2h} -Symmetrie auf (Abb. 118). Bei Berücksichtigung der berechneten Positionen der Wasserstoffatome der OH-Brückenliganden und der Koordination der Kalium-Kationen an den OH-Liganden, ergibt sich für das Anion im Gitter C_{2h} -Symmetrie (Abb. 119). Die C_{2h} -Symmetrie wird aber durch Wasserstoffbrücken zwischen H2 und O3 erniedrigt, wobei H1 keine weiteren signifikanten Wechselwirkungen aufweist. Die Wasserstoffatome von O3 bilden weitere Wasserstoffbrückenbindungen zu den am Platin gebundenen Fluoratomen (H3a zu F22 und H3b zu F21). Ein Wasserstoffatom (H4a) von O4 bildet eine Wasserstoffbrücke zu O3, wohingegen das andere Wasserstoffatom keine weiteren signifikanten Wechselwirkungen aufweist (Tab. 13). K2 und O4 bilden einen nahezu quadratischen Vierring. Die Kalium-Kationen koordinieren hauptsächlich an Sauerstoff- und Fluor-Atome, die an Platin gebunden sind. Der relativ kurze Abstand K2-F112 (Tab. 13) ist wahrscheinlich durch die Kristallpackung bedingt. Die Fluoratome der CF_3 -Gruppen sind schwächer koordinierend als die Fluoratome, die am Platin gebunden sind. Die Bindungsabstände sind vergleichbar mit anderen Trifluormethyl- und Fluoro-Komplexen des Platins (Tab. 13). Die Anionen sind durch Kalium-Kationen in Ketten verknüpft, die entlang der c-Achse verlaufen.

Durch Verfeinerung des Strukturmodells konnten in der Restelektronendichte noch Peaks gefunden werden, die der Einordnung von Pt1, Pt2 und K1 entsprechen, aber um (0.74348, 0.50452, 0.29458) verschoben sind. Die Besetzung beträgt etwa 3 %, wobei es Möglicherweise im Kristall Bereiche gibt, wo Wassermoleküle fehlen. Dabei bleiben die Ketten aus dime- ren Anionen $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ und Kaliumkationen K1 sowie die Zellparameter erhalten, die relativen Lagen von K2 und der Wassermoleküle sind aber unterschiedlich.

Zusammengefasst sind die Einzelheiten der Kristallstrukturanalysen von $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in der Tabellen 14.

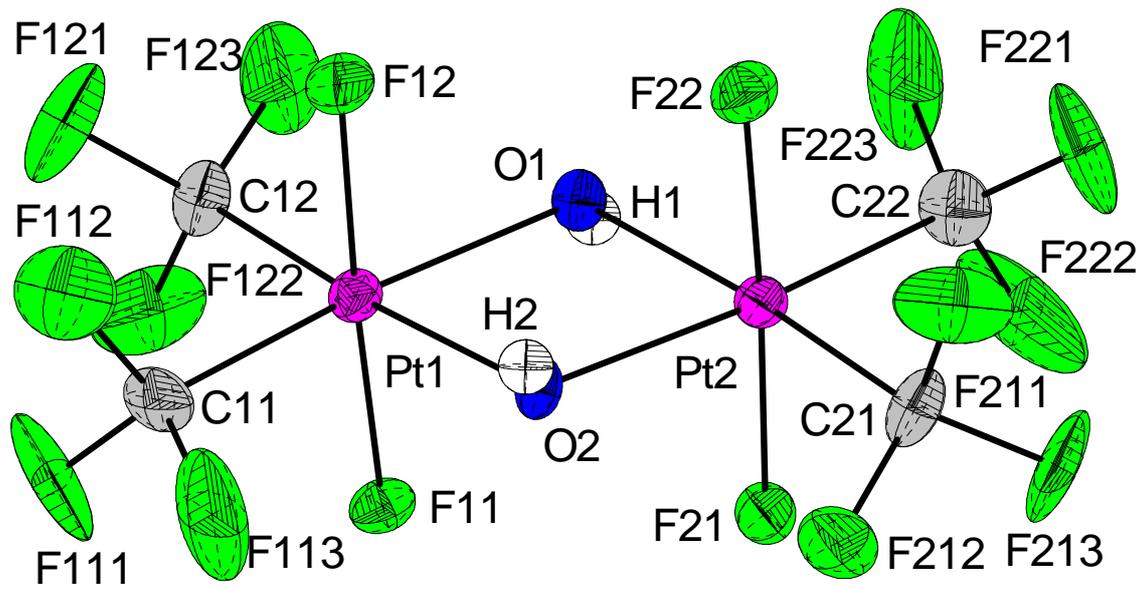


Abb. 118 zweikerniges Komplexanion $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$

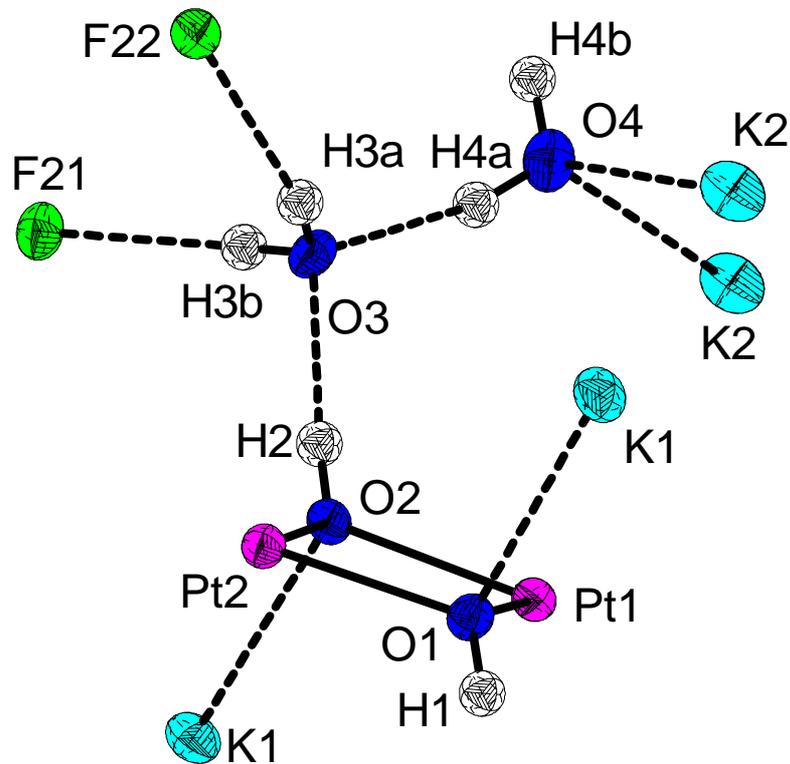


Abb. 119 Intermolekulare Verknüpfungen des zweikerniges Komplexanions $[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]^{2-}$ über K^+ und H_2O

Tab. 13 Ausgewählte Bindungsabstände Å und Winkel ° von
 $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Bindung	Å	Winkel	grad.	Winkel	grad.
C-F	1.329(9)*4 ^{a)}	C-Pt-O	95.0(3)*4 ^{a)}	C-Pt-O	173.5(3)*4 ^{a)}
Pt-F	1.953(4)*4 ^{a)}	C-Pt-C	91.5(4)*2 ^{a)}	F-Pt-F	170.2(2)*2 ^{a)}
Pt-C	2.000(8)*4 ^{a)}	F-Pt-C	90.9(3)*4 ^{a)}	Pt-C-F	113.2(6)*12 ^{a)}
Pt-O	2.097(5)*4 ^{a)}	F-Pt-O	89.0(2)*4 ^{a)}	F-C-F	105.5(8)*12 ^{a)}
Pt...Pt	3.243(1)	O-Pt-O	78.5(2)*2 ^{a)}	Pt-O-Pt	101.5(2)*2 ^{a)}
K1-O1	2.744(5)	Pt-O-K1	101.9(2)*4 ^{a)}	Pt-O2...O3	113.7(3)*2 ^{a)}
K1-O2	2.756(5)	O1-K1-O2	160.9(2)	K1-O2...O3	122.0(4)
O2...O3	2.733(6)	O2...O3...F22	125.4(2)	O2...O3...F21	102.4(2)
O3...F22	2.758(5)	O4...O3...F21	128.5(2)	O4...O3...F22	109.4(2)
O3...F21	2.693(5)	F22...O3...F21	71.1(2)	O2...O3...O4	114.8(2)
O4...O3	2.808(6)	K2-O4...O3	94.9(2)	K2-O4...O3	134.1(2)
K2-O4	2.747(6)*2 ^{a)}	O4-K2-O4	88.0(2)*2	K2-O4-K2	92.0(2)*2
K1-F11	2.674(4)				
K1-F22	2.657(5)				
K1-F21	2.701(4)				
K1-F12	2.749(5)				
K2-F11	2.548(4)				
K2-F22	2.571(5)				
K2-F112	2.701(6)				

^{a)} gemittelt

Tab. 14 Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen ^{a)} von
 $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Daten	$\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_{16}\text{K}_2\text{O}_4\text{Pt}_2$
Molmasse/g mol ⁻¹	890.47
Meßtemperatur/°C	-129
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c (Nr. 14)
a/Å	11.391(2)
b/Å	11.565(2)
c/Å	13.391(3)
β/deg	90.32(3)
V/Å ³	1764(1)
Z	4
D _x /g cm ⁻³	3.353
μ(MoKα)/mm ⁻¹	16.49
Messbereich (h, k, l)	±14, ±15, ±16 6° < 2θ < 55°
Reflexe, gemessen	8045
Reflexe, unabhängig	4054
Reflexe, I > 2σ(I)	2748
Reflexe / Variablen	4054 / 254
R _σ	0.0736
R _{int}	0.0381
R ₁ , I > 2σ(I)	0.0326
R _w	0.0712
Goodness of fit	0.904
Restelektronendichte, e Å ⁻³	+1.9/-2.2

^{a)} Messgerät Nonius κ-CCD Diffraktometer, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ (MoKα);
 Messmethode ω-Scan; Messgeschwindigkeit intensitätsabhängig
 (6 bis 29° min⁻¹); Strukturlösung SHELXTL PLUS (direkte Methoden),
 $R_1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $R_w = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$,
 Gewichtungsschema $w = [\sigma^2(F_o^2) + (aP)^2 + bP]^{-1}$,
 $P = (\max(0, F_o^2) + 2F_c^2) / 3$; Goodness of fit $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (m-n)]^{1/2}$,
 m: Zahl der Reflexe, n: Zahl der Parameter

8.2 Röntgenstrukturen von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

Von den bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in wasserfreiem Dichlormethan nach der Aufarbeitung erhaltenen farblosen Kristallen von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$ können wegen Fehlordnungen im Kristall keine Röntgenstruktur-Datensätze mit ausreichender Aussagekraft erhalten werden. Einige allgemeine Angaben zu ihrem kristallinen Aufbau sind in Tabelle 15 aufgeführt.

Tab. 15 Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen ^{a)} von $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$, $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$ und $\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$

Daten	$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$	$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CN})(\text{CF}_3)_5]$	$\text{Cs}_2[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]$
Summenformel	$\text{C}_6\text{F}_{15}\text{K}_2\text{NPt}$	$\text{C}_6\text{Cs}_2\text{F}_{15}\text{NPt}$	$\text{C}_6\text{Cs}_2\text{F}_{18}\text{Pt}$
Molmasse/ g mol^{-1}	644.32	831.94	874.93
Meßtemperatur/ $^\circ\text{C}$	-163	-163	-163
Kristallsystem	kubisch	hexagonal	hexagonal
Raumgruppe	F m 3 m	R 3	P 6 ₃ m c
a/Å	11.483	14.158(5)	8.254(1)
b/Å	11.483	14.158(5)	8.254(1)
c/Å	11.483	40.29(2)	13.323(1)
V/Å ³	1514	6994	786
Z	4	2	2
$D_x/\text{g cm}^{-3}$	3.032	3.739	3.696
$\mu(\text{MoK}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	10.01	13.83	13.68
Messbereich (h, k, l)	$-13^\circ \leq h \leq 14^\circ$, $-14^\circ \leq k \leq 14^\circ$, $-15^\circ \leq l \leq 13^\circ$, $6^\circ < 2\theta < 59^\circ$	$-19^\circ \leq h \leq 17^\circ$, $-19^\circ \leq k \leq 18^\circ$, $-56^\circ \leq l \leq 46^\circ$, $6^\circ < 2\theta < 61^\circ$	$-11^\circ \leq h \leq 9^\circ$, $-11^\circ \leq k \leq 10^\circ$, $-13^\circ \leq l \leq 18^\circ$, $6^\circ < 2\theta < 61^\circ$
Reflexe, gemessen	2829	19460	5560
Reflexe, unabhängig	140	8070	824
Reflexe, $I > 2\sigma(I)$	113	2025	706
Reflexe / Variablen	2829 / --	19640 / --	5560 / --
R_σ	0.0406	0.1526	0.0374
R_{int}	0.1052	0.0948	0.0635

^{a)} Messgerät Nonius κ -CCD Diffraktometer, $\lambda = 0.71073$ Å (MoK α); Messmethode ω -Scan; Messgeschwindigkeit intensitätsabhängig (6 bis $29^\circ \text{ min}^{-1}$)

9 Ausblick

Zur genaueren Charakterisierung der Komplexanionen müssten die Gemische der Anionen aufgetrennt und aufgereinigt werden. Dazu bietet sich die Ionenchromatographie ähnlich wie von Preetz et al. [103, 111-113] beschrieben an. Der Nachweis der weitestgehend farblosen Anionen in den gewonnenen Fraktionen, ist wahrscheinlich durch einen UV-Detektor nicht möglich, da die bei der Darstellung der Anionen entstehenden Nebenprodukte ebenfalls im UV-Bereich absorbieren. Alternativ könnte ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet werden. Möglicherweise kann durch Umsetzung einer kleinen Menge an Hexacyanoplatinat, gelöst in einer großen Menge an Dichlormethan, mit einem großen Überschuss an ClF die Ausbeute an $[\text{Pt}(\text{CF}_3)_6]^{2-}$ deutlich gesteigert werden. Dies könnte ebenfalls durch Zugabe einer effektiver als KF HF-bindenden Substanz erreicht werden.

Um zu untersuchen, wie die Trifluormethylplatinate mit wasserfreier HF reagieren, könnte das Gemisch der Fluoro(trifluormethyl)platinate, das bei der Reaktion von $[\text{Bu}_4\text{N}]_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ mit ClF in Dichlormethan entsteht, mit wasserfreier HF umgesetzt werden.

In der Literatur [26] wurde die Umsetzung von einer CF_3 -Gruppe von *cis*- $\text{Pt}(\text{CF}_3)_2\text{L}_2$ ($\text{L}_2 = \text{bipy}$, tmen ; $\text{L} = \text{py}$) zu einer CO-Gruppe durch verdünnte Säuren beschrieben. Dabei bildeten sich bei den Reaktionen mit wässriger HCl-Lösung *cis*- $[\text{Pt}(\text{CF}_3)(\text{CO})\text{Cl}_2]^-$ und mit wässriger HClO_4 -Lösung *cis*- $[\text{Pt}(\text{CF}_3)(\text{CO})(\text{OH})_2]^-$. Analog dazu könnten durch Umsetzung mit verdünnten Säuren, aus den Trifluormethylmetallaten eventuell (Carbonyl)(trifluormethyl)metallate (Metall: Ir(III), Pt(IV)) dargestellt werden, die als Vorläufer für weitere Chemie oder für die CVD-Abscheidung von Iridium oder Platin geeignet sein könnten.

Die genauere Untersuchung der bei der Umsetzung des $[\text{Bu}_4\text{N}]_3[\text{Ir}(\text{CN})_6]$ mit ClF in Dichlormethan bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen entstehenden Trifluormethyliridate, könnte zum Nachweis weiterer interessanter Anionen wie $[\text{Ir}(\text{CF}_3)_6]^{3-}$ führen.

Bei der Umsetzung von $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{Ir}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ mit nur einfach negativ geladenem Anion mit ClF, könnten stabile Trifluormethyliridate mit bis zu fünf CF_3 -Gruppen entstehen.

10 Literaturverzeichnis

- [1] R. E. Banks, B. E. Smart, J. C. Tatlow, *Organofluorine Chemistry, Principles and Commercial Applications*, Plenum Press, New York and London **1994**.
- [2] D. W. Reynolds, P. E. Cassidy, C. G. Johnson, M. L. Cameron, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4448.
- [3] J. A. Morrison, *Adv. Organomet. Chem.* **1993**, *35*, 211.
- [4] J. A. Morrison, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1983**, *27*, 293.
- [5] M. A. McClinton, D. A. McClinton, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 6555.
- [6] F. L. Taw, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14712.
- [7] C. D. Ontiveros, *Ph. D. Thesis, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois* **1986**.
- [8] D. C. Loizou, C. Castillo, A. R. Oki, N. S. Hosmane, J. A. Morrison, *Organometallics* **1992**, *11*, 4189.
- [9] D. C. Loizou, *Ph. D. Thesis, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois* **1991**.
- [10] E. A. Ganja, *Ph. D. Thesis, University of Illinois at Chicago, Chicago, Illinois* **1988**.
- [11] R. J. Lagow, L. L. Gerchman, R. A. Jacob, in *United States Patent, US3,954,585*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., United States, **1976**, pp. 1.
- [12] R. J. Lagow, L. L. Gerchman, R. A. Jacob, in *United States Patent, US3,992,424*, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., United States, **1976**, pp. 1.
- [13] S. K. Shin, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2057.
- [14] T. G. Richmond, D. F. Shriver, *Organometallics* **1984**, *3*, 305.
- [15] D. W. Hensley, W. L. Wurster, R. P. Stewart, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 645.
- [16] L. M. Boyd, G. R. Clark, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *397*, 209.
- [17] G. R. Clark, S. V. Hoskins, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1982**, *234*, C9.
- [18] G. R. Clark, T. R. Greene, W. R. Roper, *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1315.
- [19] W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *300*, 167.
- [20] C. D. Ontiveros, J. A. Morrison, *Organometallics* **1986**, *5*, 1446.
- [21] A. K. Burrell, G. R. Clark, J. G. Jeffrey, C. E. F. Rickard, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *388*, 391.
- [22] T. R. Greene, W. R. Roper, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *299*, 245.
- [23] P. J. Brothers, A. K. Burrell, G. R. Clark, *Organomet. Chem.* **1990**, *394*, 615.
- [24] H. C. Clark, L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* **1973**, *59*, 411.

- [25] T. G. Appleton, J. R. Hall, D. W. Neale, M. A. Williams, *J. Organomet. Chem.* **1984**, 276, C73.
- [26] T. G. Appleton, R. D. Berry, J. R. Hall, D. W. Neale, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 249.
- [27] L. J. Krause, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1282.
- [28] D. Naumann, N. V. Kirij, N. Maggiorosa, W. Tyrra, Y. L. Yagupolskii, M. S. Wickleder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 746.
- [29] T. G. Appleton, R. D. Berry, J. R. Hall, D. W. Neale, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 342, 399.
- [30] M. A. Bennett, H. Chee, G. B. Robertson, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1061.
- [31] R. Eujen, E. Hoge, D. J. Brauer, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1464.
- [32] D. Naumann, T. Roy, K. Tebbe, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1482.
- [33] W. Dukat, D. Naumann, *Rev. Chem. Miner.* **1986**, 23, 589.
- [34] H. K. Nair, J. A. Morrison, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 376, 149.
- [35] J. A. Schlueter, J. M. Williams, U. Geiser, J. D. Dudek, S. A. Sirchio, M. E. Kelly, J. S. Gregar, W. H. Kwok, J. A. Fendrich, J. E. Schirber, W. R. Bayless, D. Naumann, T. Roy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1311.
- [36] T. Roy, D. Naumann, *unpublished results* **1995**.
- [37] E. K. S. Liu, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 266.
- [38] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 26, 1.
- [39] L. J. Krause, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2995.
- [40] H. J. Emeleus, R. N. Hazeldine, *J. Chem. Soc.* **1949**, 2948.
- [41] A. A. Banks, H. J. Emeleus, R. N. Hazeldine, V. Kerrigan, *J. Chem. Soc.* **1948**, 2188.
- [42] H. J. Emeleus, J. J. Lagowski, *J. Chem. Soc.* **1959**, 1497.
- [43] R. Eugen, *Inorg. Synth.* **1986**, 24, 52.
- [44] R. J. Lagow, R. Eujen, L. L. Gerchman, J. A. Morrison, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1722.
- [45] D. J. Burton, Z.-Y. Yang, *Tetrahedron* **1992**, 48, 189.
- [46] O. R. Pierce, E. T. McBee, G. F. Judd, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 474.
- [47] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1952**, 3423.
- [48] W. P. Dailey, P. Ralli, D. Wasserman, D. M. Lemal, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 5516.
- [49] I. Ruppert, K. Schlich, W. Volbach, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 2195.
- [50] R. P. Singh, M. Shreeve, *Tetrahedron* **2000**, 56, 7613.
- [51] G. K. S. Prakash, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 757.

- [52] G. J. Pawelke, *J. Fluorine Chem.* **1989**, 42, 429.
- [53] H. Lange, D. Naumann, *J. Fluorine Chem.* **1984**, 26, 435.
- [54] K. J. Klabunde, M. S. Key, J. Y. F. Low, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 999.
- [55] V. C. R. McLoughlin, J. Thrower, *Tetrahedron* **1969**, 25, 5921.
- [56] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band I, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart* **1975**, 222.
- [57] D. Paskowich, P. Gaspar, G. S. Hammond, *J. Org. Chem.* **1967**, 32, 833.
- [58] R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1951**, 584.
- [59] P. R. McGee, F. F. Cleveland, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1044.
- [60] A. L. Henne, W. G. Finnegan, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 3806.
- [61] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *J. Fluorine Chem.* **2004**, 125, 967.
- [62] E. Bernhardt, M. Finze, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1229.
- [63] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 560.
- [64] E. Bernhardt, G. Henkel, H. Willner, G. Pawelke, H. Bürger, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 4696.
- [65] B. Das, R. Carlin, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 421.
- [66] V. Gutmann, G. Gritzner, K. Danksagmüller, *Inorg. Chim. Acta* **1976**, 17, 81.
- [67] R. A. Krause, C. Violette, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, 113, 161.
- [68] S. Eller, R. D. Fischer, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1289.
- [69] E. J. Baran, A. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1969**, 370, 283.
- [70] W. P. Griffith, G. T. Turner, *J. Chem. Soc. (A)* **1970**, 858.
- [71] J. J. Alexander, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4260.
- [72] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton, G. S. Hammond, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 430.
- [73] L. H. Jones, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 856.
- [74] H. Inoue, M. Wada, S. Yanagisawa, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 129.
- [75] G. W. Watt, E. P. Helvenston, L. E. Sharif, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 1067.
- [76] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart* **1975**, 1698.
- [77] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, Band III, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart* **1975**, 1728.
- [78] H. Siebert, A. Siebert, *Angew. Chem.* **1969**, 81, 575.
- [79] C. Brown, B. T. Heaton, J. Sabounchei, *J. Organomet. Chem.* **1977**, 142, 413.

- [80] I. I. Chernyaev, A. V. Babkov, H. Siebert, M. Weise, *Proc. acad. sci. USSR* **1963**, 152, 787.
- [81] H. Siebert, M. Weise, *Z. Naturforsch.* **1974**, 30b, 33.
- [82] A. V. Babkow, M. N. Kuznetsova, V. S. Smurova, *Sov. J. Coord. Chem.* **1980**, 6, 792.
- [83] M. N. Memering, L. H. Jones, J. C. Bailar, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 2793.
- [84] P. H. M. Budzelaar, *gNMR 5.0.2.0*, Firma: Adept Scientific plc, Herausgeber: Ivory Soft **2003**.
- [85] Z. Otwinowsy, W. Minor, *Methodes in Enzimology* **1997**, 276, 307.
- [86] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, A46, 467.
- [87] G. M. Sheldrick, *SHELXL97, Program for the Refinement of Crystal Structures*, Universität Göttingen **1997**.
- [88] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, J. Wiley, New York **1978**, 141.
- [89] K. C. Lee, F. Aubke, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 2124.
- [90] M. Geisel, A. Waterfeld, R. Mews, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 4459.
- [91] C. S. Creaser, J. A. Creighton, *J. Organomet. Chem.* **1978**, 157, 243.
- [92] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds, Chemistry and Applications*, Springer-Verlag **2000**, 3.
- [93] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [94] T. Nagai, G. Nishioka, M. Koyama, A. Ando, T. Miki, I. Kumadaki, *Chem. Pham. Bull.* **1991**, 39, 233.
- [95] I. Kumadaki, *Fusso Yakugaku, Hirokawa, Tokyo* **1993**, 5.
- [96] K. W. Trafts Jr., *Steric Effects in Organic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York **1956**, 556.
- [97] T. Hiyama, *Organofluorine Compounds, Chemistry and Applications*, Springer-Verlag **2000**, 3.
- [98] T. Kitazume, T. Ishihara, T. Tagushi, *Fusso no Kagaku, Chap 5, Kodansya, Tokyo* **1993**.
- [99] T. Kitazume, T. Yamazaki, *Experimental Methods in Organic Fluorine Chemistry*, Kodansha-Gordon & Breach Science, Tokyo **1998**.
- [100] N. Ishikawa, *Fusso kagobutu no gosei to kinou*, (N. Ishikawa, ed.), Chap 4, CMC, Tokyo **1987**.
- [101] T. G. Appleton, H. G. Chisholm, H. C. Clark, L. E. Manzer, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 1786.

-
- [102] E. Parzich, G. Peters, W. Preetz, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 1169.
- [103] W. Preetz, G. Peters, D. Bublitz, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 977.
- [104] H. Wu, in *First International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-1)* **1997**.
- [105] A. Haas, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1984**, 28, 167.
- [106] A. Haas, *Pure & Appl. Chem.* **1991**, 63, 1577.
- [107] J. J. Pesek, W. R. Mason, *J. Magn. Res.* **1977**, 25, 519.
- [108] C. Carr, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 81, L25.
- [109] D. Bublitz, G. Peters, W. Preetz, G. Auffermann, W. Bronger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 184.
- [110] *Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, version 0.9, Hampden Data Services Ltd.* **2002**.
- [111] W. Preetz, W. Erhöfer, *Z. Naturforsch.* **1989**, 44b, 412.
- [112] W. Preetz, J. Fritze, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 282.
- [113] J.-G. Uttecht, C. Näther, W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2847.

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Stefan Balters
Adresse: Westwall 151, 47798 Krefeld,
Geburtsdatum: 20. August 1972
Geburtsort: Krefeld
Staatsbürgerschaft: deutsch
Familienstand: ledig

Schulausbildung:

1979-1983 Bischöfliche Maria-Montessori-Grundschule in Krefeld
1983-1989 Bischöfliche Maria-Montessori-Gesamtschule in Krefeld
Abschluß: Fachoberschulreife mit Qualifikation für die
gymnasiale Oberstufe

Berufschulausbildung:

1.9.1989-9.7.1992 Höhere Berufsfachschule für Technische
Assistenten – Sekundarstufe II in Krefeld
Abschluß: Chemisch-technischer Assistent mit Fachhochschulreife
10.7.1992-30.9.1992 Vorbereitung auf das Chemiestudium
1.10.1992-30.9.1993 Wehrdienst

Hochschulausbildung:

1.9.1993-11.10.1996 Diplom II Chemie-Grundstudium an der
Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg
12.10.1996-31.3.2000 Diplom II Chemie-Hauptstudium an der Gerhard-Mercator-
Universität – Gesamthochschule Duisburg
Abschluß: Diplom-Chemiker
Seit 01.04.2000 Promotion im Fach anorganische Chemie im Arbeitskreis von
Prof. Willner, an der Universität Duisburg und an der
Bergischen Universität Wuppertal
Thema: Synthese und Charakterisierung neuer Trifluormethyl-
Platinate und -Iridate

Krefeld, den 13. Juli 2005

Publikationen

Journal-Artikel

Synthesen und NMR-Untersuchungen von Salzen mit den neuen Anionen $[\text{PtX}_n(\text{CF}_3)_{6-n}]^{2-}$ ($n = 0-5$, $X = \text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{CN}$) und die Kristallstrukturanalyse von $\text{K}_2[(\text{CF}_3)_2\text{F}_2\text{Pt}(\mu\text{-OH})_2\text{PtF}_2(\text{CF}_3)_2]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

S. Balters, E. Bernhardt, H. Willner, T. Berends

Z. Anorg. Allg. Chem. **2004**, 630, 257-267

Vortrag

Eine neue Synthese von Trifluormethyl-Platinaten

S. Balters, E. Bernhardt, H. Willner

10. Deutscher Fluortag, Schmitten, 23.-25.9.2002

Hiermit erkläre ich, dass ich die eingereichte Arbeit selbstständig verfasst habe und nur die angegebenen Hilfsmittel benutzt wurden. Desweiteren erkläre ich, dass die Dissertation noch keinem anderen Fachbereich einer wissenschaftlichen Hochschule vorgelegen hat.

Krefeld, den 13. Juli 2005

Stefan Balters