

Darstellung und Kristallstruktur des Silberperchloratadduktes von Bis-(1,2-benzochinondioximato)platin(II), $\text{Pt}(\text{C}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_5)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{AgClO}_4$

VON H. ENDRES, M. MÉGNAMISI-BÉLOMBÉ, H. J. KELLER UND J. WEISS

*Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D 6900 Heidelberg 1,
Im Neuenheimer Feld 270, Deutschland (BRD)*

(Eingegangen am 1. April 1975; angenommen am 16. Juni 1975)

The title compound, obtained by reaction of AgClO_4 on bis-(1,2-benzoquinonedioximato)platinum(II), $[\text{Pt}(\text{BCD})_2]$, crystallizes in the monoclinic space group $P2/n$ (C_{2h}^4) with $a = 6.773$ (3), $b = 13.635$ (6), $c = 15.723$ (6) Å, $\beta = 92.56^\circ$ (13), $Z = 4$. The structure was determined by Patterson and Fourier methods from 1393 independent non-zero diffractometer data and refined by least-squares methods to $R = 4.8\%$. It consists of $\text{Ag}^+\text{ClO}_4^-$ ion pairs in the $\text{Pt}(\text{BCD})_2$ lattice, where the complex units form a columnar structure with Pt-Pt distances of 3.386 Å.

Einleitung

Während eine ganze Reihe von gut charakterisierten Addukten von Silberperchlorat mit aromatischen Molekülen beschrieben ist (Griffith & Amma, 1974, und die dort zitierte Literatur), sind Anlagerungsprodukte des AgClO_4 an Komplexverbindungen wenig bekannt. Hier gibt es lediglich zwei Arbeiten, von Ginsberg (1964) und Oestreich (1962), in denen die Anlagerung von Silberperchlorat an Acetylacetonatmetall-Komplexe beschrieben wird. Röntgenographisch untersucht ist nur eine solche Verbindung, das Addukt von Silberperchlorat mit Tris(acetylacetonato)eisen(III)-monohydrat (Nassimbeni & Thackery, 1974) und eine ähnliche Verbindung, ein Silbertris(acetylacetonato)-nickelat(II)-bissilbernitrat-monohydrat (Watson & Lin, 1966).

Als Beispiel eines Silberperchloratadduktes an einem Metallkomplex mit Kolumnarstruktur beschreiben wir hier Synthese und Kristallstruktur des Adduktes an Bis-(1,2-benzochinondioximato)platin(II), $\text{Pt}(\text{BCD})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{AgClO}_4$.

Experimentelles

Zur Darstellung der Verbindung wurden 160 mg Bis-(1,2-benzochinondioximato)platin(II), $\text{Pt}(\text{BCD})_2$ (Mégnamisi-Bélobmé, 1974) in 120 ml reinem 1,2-Dichlorbenzol in der Hitze gelöst, und mit einer Lösung von 210 mg wasserfreiem AgClO_4 in 50 ml abs. Benzol versetzt.

Nach etwa 20 stündigem Rühren bei 140° unter Rückfluss wird vom entstandenen Niederschlag heiss abfiltriert. Zur Züchtung geeigneter Kristalle hält man die filtrierte Lösung zunächst auf $ca\ 120^\circ$ und lässt dann durch Abschalten der Heizung langsam abkühlen. Nach etwa zwei Tagen haben sich blauschwarze, dichroitische, lebhaft glänzende Kristalle gebildet, die sich beim Erhitzen auf über 200°C explosionsartig zersetzen. Zur Reinigung können die luftstabilen und

nicht hygroskopischen Kristalle mit Benzol und Äther gewaschen und i. V. getrocknet werden. Analyse: $(\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{AgClO}_4)$ C 25,94, (ber. 25,17) H 1,96, (ber. 1,76) N 9,07% (ber. 9,77%).

Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit Cu $K\alpha$ -Strahlung ergaben die Symmetrie, die Auslöschungsbedingungen und die ungefähren Gitterkonstanten. Aufgrund der systematischen Auslöschungen $h0l$ für $h+l=2n+1$ kamen die beiden Raumgruppen Pn (C_2^2) und $P2/n$ (C_{2h}^4) in Frage.

Genaue Gitterkonstanten wurden aus diffraktometrisch exakt bestimmten Glanzwinkeln θ von 50 Reflexen nach einem Ausgleichsverfahren von Berdesinski & Nuber (1966) berechnet. Die kristallographischen Daten sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Intensitätsmessungen wurden mit Mo $K\alpha$ -Strahlung auf einem Automatischen Einkristall-Diffraktometer (Siemens) nach der Fünfwertmethode durchgeführt ($\theta/2\theta$ scan), 2θ für Reflexe mit $h=2n$ bis 54° , für $h=2n+1$ bis 50° . Dabei wurden 1393 unabhängige Reflexe mit einer Intensität $I(hkl) > 2,58\sigma(I)$ beobachtet, Reflexe, deren Intensität geringer war, wurden als nicht beobachtet eingestuft. Die Intensitäten wurden in der üblichen Weise korrigiert, eine Absorptionskorrektur wurde nicht vorgenommen.

Strukturbestimmung und Verfeinerung

Aus einer 3d-Pattersonsynthese liessen sich die Lagen der vier Pt-Atome zu $0,0,0$; $\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2},0,0$; $0,0,\frac{1}{2}$ entnehmen, die der Ag-Atome zu $\frac{1}{4},y,\frac{3}{4}$ und $\frac{3}{4},\bar{y},\frac{1}{4}$ ($y = 0,184$). Da dies spezielle Punktlagen der zentrischen Raumgruppe $P2/n$ sind, wurde den weiteren Rechnungen diese Raumgruppe zugrunde gelegt, die sich im Verlaufe der Strukturbestimmung auch bestätigte.

Die Punktlagen der anderen Atome (ausser den O-Atomen des ClO_4^-) konnten einer 'Differenz-Pattersonsynthese' (ohne Pt und Ag) entnommen werden. Die Punktlagen der Sauerstoffatome des Perchlorations liessen sich aus einer Differenz-Fouriersynthese

Tabelle 1. *Kristalldaten*

Formel $\text{Pt}(\text{C}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_5)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{AgClO}_4$
 $M = 573,0$
 $a = 6,773 (3) \text{ \AA}$
 $b = 13,635 (6)$
 $c = 15,723 (13)$
 $\beta = 92,56^\circ (13)$
 $V = 1451 \text{ \AA}^3$
 Raumgr. $P2/n (C_{2h}^2)$
 $Z = 4$
 $\rho_{\text{r0}} = 2,61 \text{ g cm}^{-3}$

ermitteln. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit isotropen Temperaturfaktoren ergab nach vier Zyklen einen R -Wert von 0,112, die weitere Verfeinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren führte nach fünf Zyklen zu einem R -Wert von 0,048 (mittlere Änderung/Fehler 0,011, grösste Änderung/Fehler 0,090, $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$). Eine Verfeinerung unter Annahme der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe C_s^2 ergab für die leichten Atome z.T. sehr hohe, z.T. negative B -Werte. Die Atomparameter sind Tabelle 2 zu entnehmen.*

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Der Chelatligand bildet mit dem Pt-Ion ebene Komplexeinheiten. Die Elementarzelle enthält zwei unabhängige derartige Komplexeinheiten, wobei sich das

* Die Liste der Strukturparameter ist bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 31217: 8 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 13 White Friars, Chester CH1 1NZ, England.

Metall jeweils in einem Symmetriezentrum befindet. Tabelle 3 gibt die Abweichungen der Atome von einer durch die jeweilige Komplexeinheit gelegten 'besten

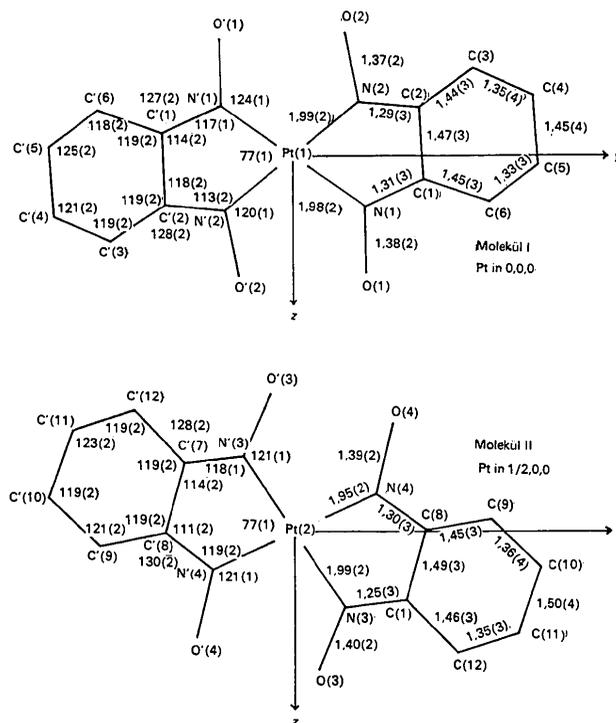


Fig. 1. Die beiden unabhängigen zentrosymmetrischen Moleküle mit Bindungsabständen und Bindungswinkeln (Projektion auf die bc -Ebene).

Tabelle 2. *Atomparameter (die Ortsparameter sind mit 10^3 , die thermischen Parameter mit 10^4 multipliziert)*

$$T = \exp [- (\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl)] .$$

	x	y	z	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pt(1)	0	0	0	177 (4)	44 (1)	18 (0)	-4 (2)	-2 (1)	-2 (1)
N(1)	955 (3)	120 (1)	68 (1)	174 (46)	29 (11)	15 (7)	-5 (19)	6 (14)	7 (7)
N(2)	986 (3)	104 (1)	911 (1)	116 (42)	29 (11)	34 (9)	-5 (18)	15 (15)	4 (9)
O(1)	946 (3)	120 (1)	156 (1)	291 (52)	78 (14)	17 (6)	3 (22)	1 (14)	2 (8)
O(2)	9 (3)	81 (1)	827 (1)	335 (56)	72 (14)	15 (6)	-12 (22)	17 (15)	0 (7)
C(1)	932 (3)	203 (2)	27 (1)	120 (45)	52 (17)	10 (6)	-1 (22)	2 (14)	-9 (9)
C(2)	943 (3)	192 (2)	934 (1)	121 (45)	26 (12)	40 (10)	-4 (21)	9 (17)	9 (10)
C(3)	916 (3)	278 (2)	880 (1)	162 (54)	54 (16)	27 (9)	-5 (23)	-18 (18)	12 (10)
C(4)	888 (4)	366 (2)	917 (2)	232 (69)	56 (18)	44 (12)	-9 (29)	4 (23)	-9 (12)
C(5)	882 (4)	374 (2)	9 (2)	212 (65)	23 (13)	42 (11)	2 (23)	7 (21)	0 (11)
C(6)	902 (3)	299 (2)	62 (1)	103 (44)	36 (14)	43 (10)	4 (21)	8 (17)	-5 (10)
Pt(2)	500	0	0	196 (4)	49 (1)	16 (0)	-20 (2)	-5 (1)	4 (1)
N(3)	456 (3)	82 (1)	102 (1)	236 (56)	31 (11)	16 (7)	-18 (20)	1 (16)	3 (7)
N(4)	468 (3)	131 (2)	952 (1)	175 (45)	63 (14)	19 (7)	-50 (22)	12 (15)	-20 (9)
O(3)	452 (3)	40 (1)	183 (1)	373 (59)	59 (12)	17 (6)	-35 (22)	13 (15)	4 (7)
O(4)	484 (3)	149 (1)	866 (1)	271 (46)	57 (12)	24 (6)	-32 (19)	8 (14)	4 (7)
C(7)	441 (3)	172 (2)	93 (1)	114 (46)	41 (15)	35 (10)	-25 (23)	-7 (17)	10 (11)
C(8)	441 (3)	204 (2)	2 (1)	213 (59)	32 (14)	12 (7)	-15 (20)	5 (18)	11 (8)
C(9)	413 (3)	307 (2)	982 (2)	170 (55)	31 (13)	53 (12)	14 (24)	6 (21)	2 (12)
C(10)	392 (3)	374 (2)	45 (2)	140 (56)	58 (19)	47 (13)	7 (26)	-3 (22)	-2 (13)
C(11)	394 (4)	340 (2)	136 (1)	215 (61)	54 (17)	31 (10)	-8 (27)	6 (20)	-4 (10)
C(12)	419 (3)	246 (2)	159 (1)	182 (56)	35 (13)	34 (10)	5 (23)	-6 (19)	11 (10)
Ag	250	187 (0)	750	265 (7)	82 (2)	25 (1)	0	-7 (2)	0
Cl	250	454 (8)	750	580 (50)	49 (6)	34 (5)	0	34 (12)	0
O(5)	183 (6)	510 (3)	814 (2)	1367 (191)	127 (26)	103 (18)	-117 (68)	273 (51)	-54 (21)
O(6)	131 (7)	387 (4)	724 (2)	1611 (337)	560 (94)	78 (25)	-693 (148)	155 (63)	-114 (39)

Ebene'. Die Komplexeinheiten sind mit einem Pt-Pt-Abstand von 3,386 Å in einer Art Kolumnarstruktur übereinandergestapelt, wie sie von ähnlichen Komplexen dieses Liganden bekannt ist (Endres, Keller, Moroni & Weiss, 1975; Leichert & Weiss, 1975a, b). Im Gegensatz zu anderen Übergangsmetallkomplexen mit Kolumnarstruktur, die eine exakt senkrechte Anordnung der Molekülebenen zur Stapelrichtung vor-

aussetzt, findet sich beim $\text{Pt}(\text{BCD})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{AgClO}_4$ ein Winkel von $10,5^\circ$ (Molekül 1) bzw. $11,8^\circ$ (Molekül 2) zwischen Stapelrichtung und den Ebenennormalen. Trotz dieser offensichtlich durch das Silberion verursachten Verzerrung der regelmässigen Kolumnarstruktur stellt der Pt-Pt-Abstand von 3,386 Å die kürzeste intermolekulare Distanz innerhalb eines Stapels dar.

Tabelle 3. Abweichungen der Atome von der durch das jeweilige Molekül gelegten besten Ebene (Å)

Der Winkel zwischen den beiden Ebenennormalen beträgt $1,6^\circ$.

Molekül I Pt in 0,0,0		Molekül II Pt in $\frac{1}{2},0,0$	
Pt(1)	0	Pt(2)	0
N(1)	0,015	N(3)	-0,027
N(2)	0,053	N(4)	-0,044
O(1)	0,024	O(3)	-0,062
O(2)	0,087	O(4)	0,017
C(1)	0,006	C(7)	0,009
C(2)	-0,025	C(8)	-0,023
C(3)	-0,068	C(9)	-0,052
C(4)	-0,034	C(10)	-0,008
C(5)	0,018	C(11)	0,040
C(6)	0,037	C(12)	0,064

In der Ebenengleichung $px + qy + rz - s = 0$ sind:

	<i>p</i>	<i>q</i>	<i>r</i>	<i>s</i>
Molekül I	6,657	2,138	0,831	0
Molekül II	6,673	1,788	1,033	3,337

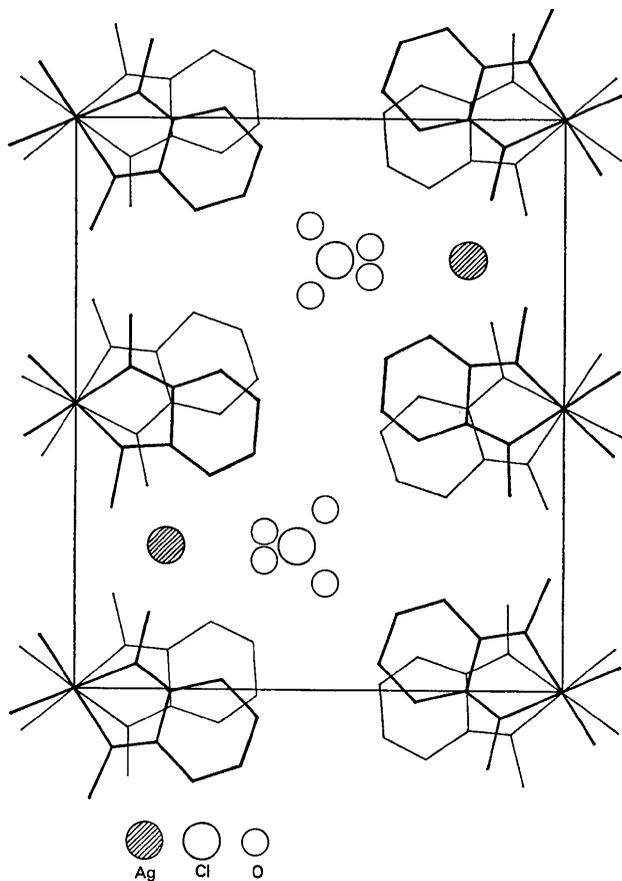


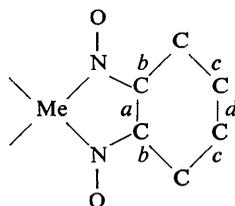
Fig. 2. Projektion der Elementarzelle auf die *bc*-Ebene.

Fig. 1 zeigt die beiden unabhängigen Einheiten mit Bindungsabständen und Bindungswinkeln. Tabelle 4 enthält eine vergleichende Übersicht der in diesen Komplexen gefundenen Bindungsabstände im BCD-Liganden. Fig. 2 lässt die Lage der Ag^+ und ClO_4^- erkennen. Eigenartig ist die Umgebung des Ag^+ : Es ist in einem Abstand von 2,4–2,9 Å von insgesamt sechs Sauerstoffatomen in unregelmässiger Form umgeben wie Fig. 3 erkennen lässt.

Die O-Atome des ClO_4^- sind nur schlecht lokalisiert und haben grosse *B*-Werte, wie das auch bei anderen Perchlorat-Verbindungen gefunden wurde, z.B. beim Silberperchlorataddukt des Tris(acetylacetonato)eisen-

Tabelle 4. Vergleich der Bindungsabstände im BCD-Liganden

Für die Abstände Me-N, N-O, N-C, *b* und *c* sind die Mittelwerte angegeben.



	Me-N	N-O	N-C	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	
$\text{Pt}(\text{BCD})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{AgClO}_4$ I	1,98	1,37	1,30	1,47	1,44	1,34	1,45	(Diese Arbeit)
II	1,97	1,39	1,27	1,49	1,45	1,35	1,50	
$\text{Ni}(\text{BCD})_2\text{J}_{0,5}$	1,90	1,31	1,31	1,50	1,43	1,37	1,42	(Endres, Keller, Moroni & Weiss, 1975)
$\text{Ni}(\text{BCD})_2$	1,864	1,315	1,311	1,445	1,425	1,342	1,432	(Leichert & Weiss, 1975a)
$\text{Pd}(\text{BCD})_2$	1,97	1,33	1,32	1,47	1,45	1,36	1,48	(Leichert & Weiss, 1975b)

(III)-monohydrat (Nassimbeni & Thackeray, 1974) oder im
 $[\text{Co}_3(\text{NH}_3)_8(\text{OH})_2(\text{NO}_2)_2(\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_3 \cdot \text{NaClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 (Weiss, Siebert & Wieghardt, 1969).

Die Rechnungen wurden z.T. durchgeführt auf einer Siemens 2002 im Astronomischen Recheninstitut der Universität Heidelberg und einer Siemens 301, die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate, die Berechnung der besten Ebenen, der Abstände und Winkel mit dem X-RAY-System 70 (Stewart, Kundell & Baldwin, 1970) auf einer IBM 370/168 am Universitätsrechenzentrum Heidelberg.

Für die Atomformfaktoren wurden die Werte aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) verwendet. Für Silber wurden die Werte für Ag^+ eingesetzt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, danken wir für finanzielle Unterstützung.

Literatur

- BERDESINSKI, W. & NUBER, B. (1966). *Neues Jb. Miner. Abh.* **104**, 113–146.
 ENDRES, H., KELLER, H. J., MORONI, W. & WEISS, J. (1975). *Acta Cryst.* **B31**, 2357–2358.
 GINSBERG, C. S. (1964). *Diss. Abs.* **25**, 2219.
 GRIFFITH, E. A. H. & AMMA, E. L. (1974). *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 5407–5413.
International Tables for X-ray Crystallography (1974). Vol. IV, pp. 72–97. Birmingham: Kynoch Press.
 LEICHERT, I. & WEISS, J. (1975a). *Acta Cryst.* **B31**, 2709–2710.
 LEICHERT, I. & WEISS, J. (1975b). *Acta Cryst.* **B31**, 2877–2878.
 MÉGNAMISI-BÉLOMBÉ, M. (1974). Dissertation Universität Heidelberg.
 NASSIMBENI, L. R. & THACKERAY, M. M. (1974). *Acta Cryst.* **B30**, 1072–1076.

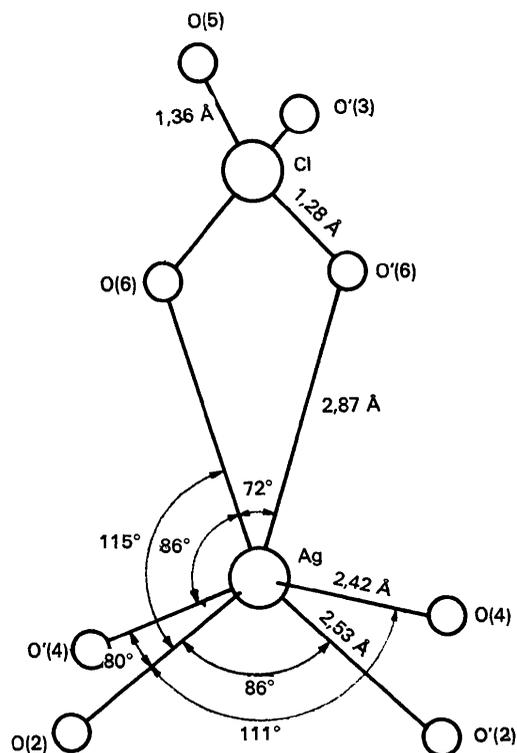


Fig. 3. Umgebung des Ag^+ .

- OESTREICH, C. H. (1962). *Diss. Abs.* **22**, 2184.
 STEWART, J. M., KUNDELL, F. A. & BALDWIN, J. C. (1970). X-RAY 70, Computer Science Center, Univ. of Maryland.
 WATSON, W. H. JR & LIN, C. -T. (1966). *Inorg. Chem.* **5**, 1074–1077.
 WEISS, J., SIEBERT, H. & WIEGHARDT, K. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 1709–1712.