

Journal of Organometallic Chemistry, 117 (1976) 91–98
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

**KRISTALL- UND MOLEKÜLSTRUKTUR VON *p*-PHENYLEN-BIS{ETHINYLI-
 ISOTHIOCYANATO-*trans*-BIS(TRIETHYL-PHOSPHIN)PLATIN(II)},
 [Pt(NCS)(PET₃)₂]₂-*p*-C₆H₄(C≡C)₂**

U. BEHRENS *, K. HOFFMANN, J. KOPF und J. MORITZ

*Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg, D 2000 Ham-
 burg 13, Martin-Luther-King-Platz 6 (B.R.D.)*

(Eingegangen den 5. März 1976)

Summary

A single-crystal X-ray diffraction study of the title compound has been carried out. The molecule has a center of symmetry. Coordination around the platinum atoms is approximately square planar. The two planes of coordination run parallel and form an angle of 53.4° with the phenylene ring. The Pt–ligand bond lengths are: Pt–P 2.304(4), Pt–N 2.024(9), and Pt–C 1.921(12) Å. The Pt–C distance is 0.09 Å shorter than a single bond. Crystal data: space group *P*2₁/*c*; *a* = 9.136(2), *b* = 13.888(8), *c* = 19.394(18) Å, β = 109.05(2)°; *Z* = 2. With 1954 reflections for which *F*₀ > 3σ(*F*₀), the structure has been refined anisotropically to *R* = 0.051.

Zusammenfassung

Es wurde eine Einkristall-Strukturuntersuchung der Titelverbindung durchgeführt. Das Molekül besitzt ein Symmetriezentrum. Die Platinatome sind annähernd quadratisch-planar koordiniert. Beide Koordinationsebenen verlaufen parallel und bilden einen Winkel von 53.4° mit dem Phenylring. Die Pt–Ligand-Bindungslängen betragen: Pt–P 2.304(4), Pt–N 2.024(9) und Pt–C 1.921(12) Å. Der Pt–C-Abstand ist 0.09 Å kürzer als der in einer Einfachbindung. Kristalldaten: Raumgruppe *P*2₁/*c*; *a* = 9.136(2), *b* = 13.888(8), *c* = 19.394(18) Å, β = 109.05(2)°; *Z* = 2. Die Struktur konvergierte mit 1954 Reflexen [*F*₀ > 3σ(*F*)] anisotrop gegen einen *R*-Wert von 0.051.

Einführung

Von Nast und Mitarbeitern sind durch Umsetzung der Alkalisalze von *ortho*- und *para*-Diethinylbenzol mit Verbindungen der Übergangsmetalle zahlreiche Komplexverbindungen dargestellt worden [1–7]. Aus *cis*-PtCl₂(PET₃)₂ und dem Di-

natriumsalz des *para*-Diethinylbenzols $[C_6H_4(C\equiv CNa)_2]$ [8] entsteht hierbei ein neuartiger zweikerniger Platinkomplex, $[Pt(Cl)(PEt_3)_2]_2C_6H_4(C\equiv C)_2$, in dem der Ligand Cl^- durch andere negativ geladene Atome bzw. Atomgruppen (z.B. Br^- , J^- , H^- , NCS^-) ausgetauscht werden kann [5,9].

Durch eine Röntgenstrukturuntersuchung am $[Pt(NCS)(PEt_3)_2]_2C_6H_4(C\equiv C)_2$ sollten folgende Fragen geklärt werden:

1. Es sollte die Struktur der neuen Gruppe zweikerniger Platinkomplexe röntgenographisch gesichert werden.
2. Es sollte geklärt werden, ob eine koplanare Anordnung von Benzolring und Koordinationsebene am Platin vorhanden ist.
3. Es sollte geprüft werden, ob der Komplex als Thiocyanato- oder Isothiocyanato-Verbindung vorliegt.
4. Die Bindungsverhältnisse $Pt-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C-Pt$ sollten geklärt werden.

Experimentelles

Einkristalle vom $[Pt(NCS)(PEt_3)_2]_2-p-C_6H_4(C\equiv C)_2$ wurden durch langsame Kristallisation der Verbindung aus Aceton erhalten. Weissenberg- und Präzessions-Aufnahmen zeigen, dass die Kristalle dem monoklinen Kristallsystem angehören und folgende systematische Auslöschungen ergeben: $h0l : l = 2n + 1$; $0k0 : k = 2n + 1$. Dies führt eindeutig zur Raumgruppe $P2_1/c$ (C_{2h}^5 , No. 14). Die Gitterkonstanten und andere kristallographische Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Zur Sammlung der integrierten Intensitäten wurde ein Kristall der Grösse $0.1 \times 0.1 \times 1.0$ mm auf einem automatischen Vierkreis-Einkristall-Diffraktometer (Fa. Hilger & Watts) bis zu einem maximalen Beugungswinkel von $\theta = 25^\circ$ nach der $\theta/2\theta$ -Scan-Technik vermessen. Eine Zersetzung des Kristalls wurde nicht registriert.

Die Umwandlung der integrierten Intensitäten in Strukturfaktoren geschah mit Hilfe des Programms ALDASO [10]. Dabei wurden die üblichen Lorentz- und Polarisationskorrekturen unter Berücksichtigung eines idealen Graphitmonochromators durchgeführt. Auf eine Absorptionskorrektur konnte verzichtet werden. Insgesamt wurden 1954 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F_o > 3\sigma(F_o)$ erhalten.

TABELLE 1
KRISTALLDATEN

Summenformel	$C_{36}H_{64}N_2P_4Pt_2S_2$
Molgewicht	1103
Raumgruppe	$P2_1/c$
Moleküle/Zelle	2
Berechnete Dichte	1.56 g/cm ³
Linearer Absorptionskoeff. μ [Mo- K_{α}]	65 cm ⁻¹
Zellkonstanten ^a	
<i>a</i>	9.136(2) Å
<i>b</i>	13.388(8) Å
<i>c</i>	19.394(18) Å
β	109.05(2) ^o
Zellvolumen	2242 Å ³

^a Messtemperatur 18° C, Mo- K_{α} $\lambda = 0.70926$ Å.

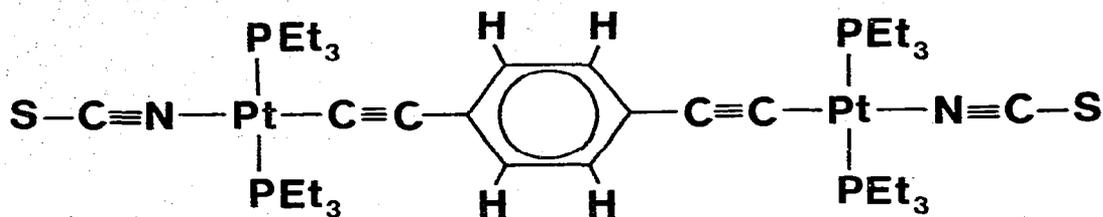


Fig. 1. Schematische Darstellung der Titelverbindung.

Lösung und Verfeinerung der Struktur

Die interatomaren Vektoren zwischen den Platinatomen konnten in der dreidimensionalen Pattersonsynthese (Programm FOUR [11]) lokalisiert und die Pt-Koordinaten berechnet werden. Aus nachfolgenden Fourier-Synthesen [Programm FOUR] konnten die restlichen Atomlagen entnommen werden.

Die Struktur wurde anisotrop nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (Programm ORFLS [12]) verfeinert, wobei die Summe von $(F_o - F_c)^2$ minimiert wurde. Wasserstoffatomlagen konnten nicht bestimmt werden. Der anschließende *R*-Wert beträgt 0.051 für 1954 signifikante Reflexe.

Beschreibung der Molekülstruktur

Die Molekülstruktur ist in Fig. 1 und 2 dargestellt. Atomparameter, Temperaturfaktoren, interatomare Abstände, Valenzwinkel und LSQ-Ebenen sind in den Tabellen 3 bis 7 aufgeführt. Fig. 3 zeigt die Bindungslängen in der asymmetrischen Einheit und Tab. 2 die Verkürzungen in den Platin-Ligand-Bindungen.

Die Platinatome sind annähernd quadratisch von zwei *trans*-ständigen Triethylphosphinliganden, einem über N-gebundenen Thiocyanatliganden und einer Acetylidgruppe umgeben. Die vier an das Pt-Atom gebundenen Atome bilden eine Ebene (Tab. 6). Das Metallatom befindet sich 0.014 Å darüber, liegt also praktisch in der Ebene.

Um den π -Charakter in den Platin-Ligand-Bindungen abschätzen zu können, wird der kovalente Einfachbindungsradius des Pt(II)-Ions benötigt. Er lässt sich aus Pt(II)-C-Bindungslängen berechnen, bei denen sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatome beteiligt sind, die keine π -Bindungen zum Metall ausbilden können [13–15]. Für solche Pt-C-Bindungslängen findet man Werte zwischen 2.07 und 2.12 Å; Mittelwert: 2.09 Å. Zieht man den Einfachbindungsradius des C-Atoms

TABELLE 2

VERKÜRZUNG DER PLATIN-LIGAND-BINDUNGEN

Pt-Ligand	Berechneter Einfachbindungsabstand (Å)	Gemessener Abstand (Å)	Verkürzung (Å)
Pt-P(1)	2.40	2.299(4)	0.10
Pt-P(2)	2.40	2.308(4)	0.11
Pt-N	1.98	2.024(9)	-0.04
Pt-C(1)	2.01	1.921(12)	0.09

TABELLE 3
ATOMPARAMETER MIT STANDARDABWEICHUNGEN

Atom	x	y	z
Pt	0.28695(7)	0.10136(5)	0.25405(4)
P(1)	0.5305(5)	0.0767(4)	0.3362(3)
P(2)	0.0445(5)	0.1226(4)	0.1691(3)
S	0.1031(7)	0.1761(5)	0.4535(3)
N	0.1945(14)	0.1310(10)	0.3336(7)
C(1)	0.3731(15)	0.0719(11)	0.1783(9)
C(2)	0.4120(19)	0.0491(13)	0.1259(9)
C(3)	0.4629(17)	0.0246(13)	0.0646(10)
C(4)	0.5381(17)	0.9352(13)	0.0590(10)
C(5)	0.4266(17)	0.0908(14)	0.0036(9)
C(6)	0.1609(19)	0.1510(12)	0.3847(10)
C(7)	0.5492(19)	0.1064(14)	0.4307(8)
C(8)	0.7095(21)	0.0872(16)	0.4858(11)
C(9)	0.6072(26)	0.9495(14)	0.3867(12)
C(10)	0.5079(28)	0.8724(15)	0.3651(13)
C(11)	0.6875(20)	0.1502(16)	0.3146(10)
C(12)	0.6558(30)	0.2659(16)	0.3204(14)
C(13)	0.0354(19)	0.1192(14)	0.0725(10)
C(14)	0.8716(21)	0.1324(14)	0.0178(11)
C(15)	0.9040(20)	0.0299(13)	0.1807(10)
C(16)	0.9493(23)	0.9237(13)	0.1581(11)
C(17)	0.9471(21)	0.2392(12)	0.1816(10)
C(18)	0.0320(25)	0.3325(14)	0.1616(12)

TABELLE 4
TEMPERATURFAKTOREN ($\times 10^4$)

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch:

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

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Pt	63(1)	76(1)	31(1)	5(1)	19(1)	5(1)
P(1)	79(5)	83(2)	33(1)	8(3)	25(2)	4(1)
P(2)	72(5)	65(2)	35(1)	2(2)	22(2)	-1(1)
S	186(8)	126(3)	45(2)	26(4)	51(3)	-5(2)
N	63(13)	88(7)	30(3)	9(8)	-11(6)	1(4)
C(1)	67(16)	67(7)	35(4)	-14(8)	-45(7)	4(4)
C(2)	120(22)	96(10)	27(4)	-18(12)	29(9)	-13(5)
C(3)	67(19)	90(9)	42(5)	-19(11)	13(9)	-14(6)
C(4)	79(18)	87(9)	44(5)	-7(10)	25(9)	-9(5)
C(5)	95(19)	98(9)	30(4)	-14(12)	20(8)	-6(6)
C(6)	137(25)	72(8)	33(4)	9(11)	15(9)	-6(5)
C(7)	146(23)	135(10)	27(4)	9(14)	5(9)	-10(6)
C(8)	166(25)	121(11)	41(5)	-14(15)	7(10)	0(7)
C(9)	245(32)	89(10)	62(7)	25(15)	0(13)	-12(7)
C(10)	280(37)	95(11)	74(8)	28(16)	66(15)	14(8)
C(11)	93(20)	167(15)	31(5)	-29(14)	28(9)	-2(7)
C(12)	309(39)	98(11)	68(7)	-29(17)	22(14)	-6(7)
C(13)	93(20)	118(11)	36(5)	7(12)	25(9)	0(6)
C(14)	155(26)	108(11)	45(5)	10(13)	-17(10)	2(6)
C(15)	129(22)	84(9)	40(5)	-16(12)	24(9)	12(6)
C(16)	188(27)	64(8)	67(7)	9(12)	41(12)	-5(6)
C(17)	154(25)	65(7)	54(5)	1(11)	10(10)	-1(5)
C(18)	239(34)	69(9)	70(8)	-28(14)	30(13)	0(7)

● = C
○ = N
⊙ = Pt
⊙ = S
⊙ = P

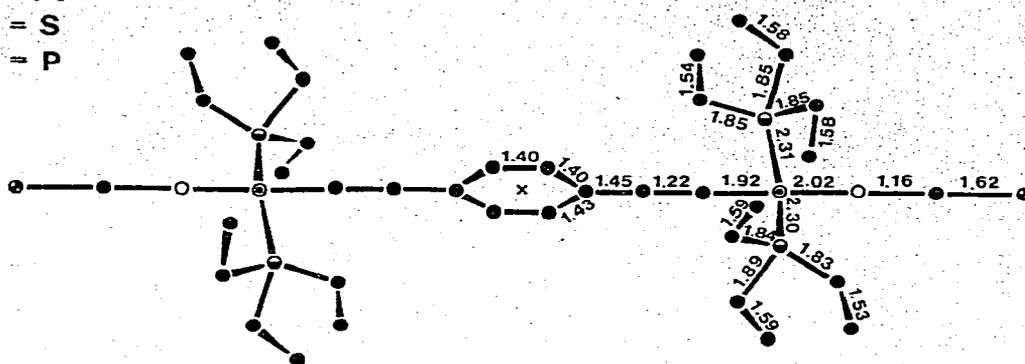


Fig. 3. Interatomare Abstände.

(0.77 Å) ab, so erhält man für den Einfachbindungsradius des Platin(II)-Ions einen Wert von 1.32 Å. Um die Bindungsverkürzungen zu berechnen, müssen zu diesem Wert die Einfachbindungsradien vom Phosphor (sp^3 -hybridisiert) (1.08 Å), Kohlenstoff (sp -hybridisiert) (0.69) bzw. Stickstoff (sp -hybridisiert) (0.66) addiert werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

TABELLE 5
INTERATOMARE ABSTÄNDE

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
(a) Abstände vom Platinatom			
Pt—P(1)	2.299(4)	Pt—P(2)	2.308(4)
Pt—N	2.024(9)	Pt—C(1)	1.921(12)
(b) Acetylid-System, Phenylenring			
C(1)—C(2)	1.22(2)	C(2)—C(3)	1.45(2)
C(3)—C(4)	1.40(2)	C(3)—C(5)	1.43(3)
C(4)—C(5) ^a	1.40(2)		
(c) Thiocyanato-Gruppe			
N—C(6)	1.16(2)	C(6)—S	1.62(2)
(d) Phosphinliganden			
P(1)—C(7)	1.83(2)	C(7)—C(8)	1.53(2)
P(1)—C(9)	1.84(2)	C(9)—C(10)	1.59(2)
P(1)—C(11)	1.89(2)	C(11)—C(12)	1.59(3)
P(2)—C(13)	1.85(2)	C(13)—C(14)	1.54(2)
P(2)—C(15)	1.85(2)	C(15)—C(16)	1.58(2)
P(2)—C(17)	1.85(2)	C(17)—C(18)	1.58(2)
Mittelwert: 1.85		Mittelwert: 1.56	

^a C(5)[′] bezeichnet das zu C(5) zentrosymmetrische Atom.

TABELLE 6
VALENZWINKEL (°)

Atome	Winkel	Atome	Winkel
(a) Winkel am Platin			
N—Pt—P(1)	92.9(4)	N—Pt—P(2)	88.7(4)
N—Pt—C(1)	179.3(7)	P(1)—Pt—P(2)	178.2(2)
P(1)—Pt—C(1)	87.4(5)	P(2)—Pt—C(1)	91.0(5)
(b) Acetylid-System, Phenylenring			
Pt—C(1)—C(2)	173(2)	C(1)—C(2)—C(3)	178(2)
C(2)—C(3)—C(4)	124(2)	C(2)—C(3)—C(5)	119(2)
C(4)—C(3)—C(5)	117(2)	C(3)—C(4)—C(5)' ^a	123(2)
C(3)—C(5)—C(4)' ^a	120(2)		
(c) Thiocyanato-Gruppe			
Pt—N—C(6)	171(1)	N—C(6)—S	176(2)
(d) Phosphinliganden			
Pt—P(1)—C(7)	115(1)	Pt—P(1)—C(9)	115(1)
Pt—P(1)—C(11)	114(1)	C(7)—P(1)—C(9)	107(1)
C(7)—P(1)—C(11)	106(1)	C(9)—P(1)—C(11)	100(1)
P(1)—C(7)—C(8)	115(2)	P(1)—C(9)—C(10)	110(2)
P(1)—C(11)—C(12)	109(2)		
Pt—P(2)—C(13)	116(1)	Pt—P(2)—C(15)	112(1)
Pt—P(2)—C(17)	114(1)	C(13)—P(2)—C(15)	108(1)
C(13)—P(2)—C(17)	107(1)	C(15)—P(2)—C(17)	100(1)
P(2)—C(13)—C(14)	114(2)	P(2)—C(15)—C(16)	108(2)
P(2)—C(17)—C(18)	110(2)		

^a C(4)', C(5)' bezeichnen die zu C(4), C(5) zentrosymmetrischen Atome.

TABELLE 7

LSQ-EBENEN, ABWEICHUNGEN ($\text{\AA} \times 10^{-3}$) DER ATOME VON DEN EBENEN UND WINKEL ZWISCHEN DEN EBENEN

Folgende Ebenen sind aufgeführt: I: Koordinationsebene des Platins, II: Phenylenring

Die die jeweilige LSQ-Ebene definierenden Atome sind mit * markiert. Mit ' sind die symmetrieverwandten Atome bezeichnet.

$$I - 0.2360x - 0.9714y + 0.0590z + 0.1484 = 0$$

$$II - 0.8093x - 0.4461y - 0.3821z + 0.4047 = 0$$

I		II	
P(1)	4*	C(3)	6*
P(2)	4*	C(4)	-6*
N	-4*	C(5)	-6*
C(1)	-4*	C(3)'	-6*
Pt	-14	C(4)'	6*
C(6)	-63	C(5)'	6*
S	-94	C(2)	120
C(2)	77	C(1)	174

$\chi^2 = 0.5$, d.h. $p = 0.5$, keine signifikanten Abweichungen von der LSQ-Ebene

$\chi^2 = 0.4$, d.h. $p = 0.5$, keine signifikanten Abweichungen von der LSQ-Ebene

Winkel zwischen den Ebenen: 53.4°

Die Verkürzungen der Pt—P und Pt—C-Bindungen sind zwar nicht sehr gross (0.10 Å), dennoch muss mit gewissen Mehrfachbindungsanteilen gerechnet werden. Die Verkürzung der Pt—Acetylid-Bindung erreicht allerdings nicht annähernd einen Wert, wie er in CO-Komplexen (z.B. $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{PEt}_3)_2\text{CO}]^+$ Pt—C 1.78 Å) gefunden wird. Erwähnt sei noch, dass in den analog gebauten Verbindungen $[\text{Pt}(\text{Cl})(\text{C}_2\text{Ph})(\text{PPhEt}_2)_2]$ bzw. $[\text{Pt}(\text{CN})(\text{C}_2\text{CN})(\text{PPh}_3)_2]$ eine Verkürzung der Pt—C-Bindung von nur 0.03 Å bzw. 0.05 Å beobachtet wird [16,17].

Für die Pt—N-Bindung ergibt sich eine Aufweitung von 0.04 Å, so dass hier eine π -Rückbindung keine Rolle spielt. Entsprechend beträgt der C—N-Abstand 1.16 Å, erreicht also den gleichen Wert wie im Methylisonitril [18], in dem eine reine CN-Dreifachbindung anzunehmen ist. Die Pt—N—C—S-Gruppierung ist im wesentlichen linear. Der C—S-Abstand mit 1.62 Å erreicht den gleichen Wert wie im Methylthiocyanat [18].

Der C—C-Dreifachbindungsabstand ist mit 1.22 Å etwas aufgeweitet (Acetylen: 1.202 Å). Zum Phenylring bildet die Acetylid-Gruppe eine reine Einfachbindung (1.45 Å) aus. (Kovalente Einfachbindungsradien: $\text{C}(sp^2)$: 0.74, $\text{C}(sp)$: 0.69 Å [18].)

Der aromatische Sechsring ist eben (mittlerer C—C-Abstand: 1.41 Å) und bildet mit den Koordinationsebenen des Platins einen Winkel von 53.4° aus.

In den Phosphinliganden ist der Phosphor verzerrt tetraedrisch konfiguriert. Der Platzbedarf des Platinatoms ist grösser als der der C-Atome. Der mittlere P—C-Abstand beträgt 1.85 Å, der mittlere C—C-Abstand 1.56 Å.

Dank

Wir danken der DFG für die Bereitstellung des automatischen Einkristall-Diffraktometers.

Literatur

- 1 M. Ohlinger, Dissertation, Universität Hamburg, 1966.
- 2 J. Kittsteiner, Dissertation, Universität Hamburg, 1971.
- 3 G. Wallenwein, Dissertation, Universität Hamburg, 1968.
- 4 J. Voss, Dissertation, Universität Hamburg, 1973.
- 5 J. Moritz, Dissertation, Universität Hamburg, 1973.
- 6 V. Pank, Dissertation, Universität Hamburg, 1974.
- 7 R. Nast, J. Voss und R. Kramolowsky, Chem. Ber., 108 (1975) 1511.
- 8 R. Nast und J. Moritz, Chem. Ber., 107 (1974) 2822.
- 9 R. Nast und J. Moritz, J. Organometal. Chem., 117 (1976) 81.
- 10 J. Kopf, K. Hoffmann und K. Hoffmann, Universität Hamburg, Unveröffentlichtes Programm, 1974.
- 11 J. Kopf, Universität Hamburg, Unveröffentlichtes Programm, 1975.
- 12 W.R. Busing, K.O. Martin und H.A. Levy, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge, Tennessee, 1971.
- 13 B. Jovanovic, L. Manojlovic-Muir und K.W. Muir, J. Chem. Soc. Dalton, (1974) 195.
- 14 R. Mason, G.B. Robertson und P.O. Whimp, J. Chem. Soc. A, (1970) 535.
- 15 M.R. Snow, J. McDonald, F. Basolo und James A. Ibers, J. Amer. Chem. Soc., 94 (1972) 2526.
- 16 C.J. Cardin, D.J. Cardin, M.F. Lappert und K.W. Muir, J. Organometal. Chem., 60 (1973) C70.
- 17 W.H. Baddley, C. Panattoni, G. Bandoli, D.A. Clemente und U. Belluco, J. Amer. Chem. Soc., 93 (1971) 5590.
- 18 L.E. Sutton, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Suppl., Chem. Soc. Spec. Publ. No. 18, 1965.