

RÖNTGENSTRUKTURANALYSE VON CHLORO-(1-3- η -1,2-DIMETHYL-ALLYL)-N-(3-PICOLIN)-PALLADIUM

HANS ANTON GRAF, RUDOLF HÜTTEL *, GÜNTER NAGORSEN und BERNHARD RAU *

Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstr. 23, D-8000 München 2 (B.R.D.)

(Eingegangen den 25. März 1977)

Summary

The coplanar position of a pyridine ligand was proven by X-ray analysis of π -1,2-dimethylallyl(3-picoline)palladium chloride. Such a configuration is described the first time in square planar Pd(II)-complexes.

Zusammenfassung

Die Röntgenstrukturanalyse von π -1,2-Dimethylallyl-(3-picolin)-palladiumchlorid ergab erstmalig eine koplanare Anordnung eines Pyridinliganden in quadratisch planaren Pd(II)-Komplexen.

Einleitung

In den einkernigen π -Allyl-pyridin-palladiumchlorid-Komplexen kann die Ebene des basischen Ringes im Extremfall entweder orthogonal oder koplanar zur C(1)–C(3)–Pd–Cl-Ebene angeordnet sein. Faller und Mattina [2] finden in NMR-spektroskopischen Untersuchungen am π -Crotyl-(2-picolin)-palladium-

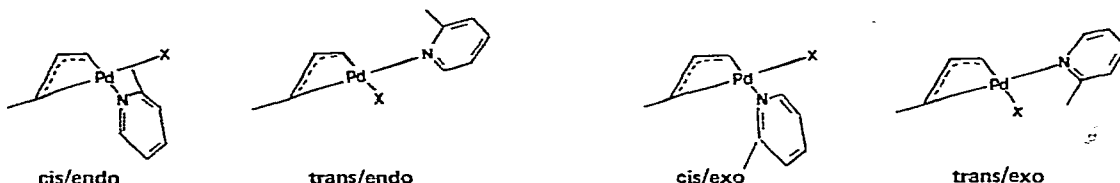


Fig. 1. Die 4 Konfigurationen von π -Crotyl-(2-picolin)-palladiumchlorid nach [2].

* Teil der Dissertation [1].

chlorid bei tiefen Temperaturen 4 Isomere und kommen an Hand von Molekülmodellen zu dem Schluss, dass die geringsten intramolekularen sterischen Wechselwirkungen der Liganden bei senkrechter Stellung des Pyridinringes auftreten (Fig. 1). Ergebnisse an ähnlichen Komplexsystemen stützen dieses Resultat (Literatur bei [2]).

Eine Röntgenstrukturanalyse von π -1,2-Dimethylallyl-(3-picolin)-palladiumchlorid zeigt, dass die senkrechte Stellung des Pyridinringes keine Notwendigkeit darstellt, wenn nicht ein *ortho*-Substituent an der Base eine zusätzliche Behinderung der freien Drehbarkeit an der Pd—N-Bindung bewirkt.

Röntgenstruktur-untersuchung

1,2-Dimethylallyl-(3-picolin)-palladiumchlorid kristallisiert aus Äther in gelben monoklinen Prismen. Für die Röntgenstrukturanalyse wurde ein Kristall von etwa $1.0 \times 0.2 \times 0.3 \text{ mm}^3$ Grösse ausgewählt. Weissenberg-Aufnahmen des Einkristalls zeigten die Laue-Symmetrie $2/m$ und die gesetzmässigen Interferenzbedingungen (Reflexe $h0l$ nur für $l = 2n$ und Reflexe $0k0$ nur für $k = 2n$). Die Raumgruppe der Verbindung ergibt sich daraus eindeutig zu $P2_1/c$. Die Zellkonstanten wurden durch rechnerische Ausgleichung über die an einem Vierkreisdiffraktometer bestimmten Winkelpositionen von 18 Reflexen erhalten. Sie sind in Tabelle 1 zusammen mit anderen kristallographischen Daten aufgeführt.

Zur Strukturaufklärung wurden 4036 symmetrieunabhängige Reflexe ($\theta_{\text{max}} = 32^\circ$) mit Mo- K_α -Strahlung ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, Zr-Filter) auf einem automatischen Vierkreisdiffraktometer der Fa. Siemens vermessen (Fünfwert-Methode [3]), $\omega - 2\theta$ scan). 1013 Reflexe, bei denen der Quotient aus Untergrund-Intensität und Peak-Intensität den Wert 0.8 überstieg, wurden als nicht beobachtet eingestuft und blieben bei der Strukturverfeinerung unberücksichtigt. Die Reflexintensitäten wurden in üblicher Weise mit Lorenz- und Polarisationsfaktoren korrigiert. Auf eine Absorptionskorrektur wurde verzichtet (linearer Schwächungskoeffizient $\mu = 15.6 \text{ cm}^{-1}$).

Die Positionsparameter des Pd- und des Cl-Atoms liessen sich aus einer dreidimensionalen Pattersonsynthese ableiten. Fourier- und Differenz-Fouriersynthesen lieferten die Koordinaten des N- und der C-Atome. Die Positionsparameter wurden zusammen mit einem Skalierungsfaktor und zunächst isotropen, dann anisotropen Temperaturfaktoren in mehreren Least-squares-Zyklen mit der vollen Matrix verfeinert (Programmsystem SHELX-76 [4]). Das Struktur-

TABELLE 1

KRISTALLOGRAPHISCHE DATEN VON π -1,2-DIMETHYLALLYL-(3-PICOLIN)-PALLADIUMCHLORID

Monoklin	$a = 9.444 \pm 0.005 \text{ \AA}$	$\beta = 132.2 \pm 0.1^\circ$
	$b = 10.240 \pm 0.005 \text{ \AA}$	
	$c = 16.99 \pm 0.01 \text{ \AA}$	
$V_{EZ} = 1216.93 \text{ \AA}^3$		$Z = 4$
$D_{\text{rönt}} = 1.66 \text{ g cm}^{-3}$		$D_{\text{exp}} = 1.65 \text{ g cm}^{-3}$
Raumgruppe $P2_1/c$		

TABELLE 2
ATOMPARAMETER

Atom	x	y	z
Pd	-0.0141(1)	0.8700(1)	0.5790(1)
Cl	0.2785(3)	0.9566(2)	0.7389(2)
N	-0.1876(10)	0.0303(6)	0.5529(6)
C(1)	0.1152(12)	0.7041(8)	0.5704(7)
C(2)	-0.0773(12)	0.6730(8)	0.5217(7)
C(3)	-0.2211(11)	0.7589(9)	0.4383(7)
C(4)	0.2865(13)	0.6370(10)	0.6700(8)
C(5)	-0.1201(15)	0.5706(9)	0.5685(9)
C(6)	-0.3605(12)	0.0531(8)	0.4548(7)
C(7)	-0.4772(13)	0.1594(9)	0.4346(8)
C(8)	-0.4044(14)	0.2429(10)	0.5211(10)
C(9)	-0.2246(16)	0.2192(10)	0.6221(9)
C(10)	-0.1146(14)	0.1109(9)	0.6363(8)
C(11)	-0.6685(13)	0.1839(10)	0.3250(9)

modell konvergierte bei einem Richtigkeitsquotienten $R_G = 0.087$ bzw. $R_W = 0.068$.

R_G und R_W sind wie folgt definiert:

$$R_G = \sqrt{\sum w |F_o - F_c|^2 / \sum w F_o^2}; R_W = \sum \sqrt{w} |F_o - F_c| / \sum \sqrt{w} F_o$$

mit $w = 1/\sigma^2(F_o)^2$ [$\sigma(F_o)$ \bar{n} aus der Zählrohrstatistik abgeleitete Standardabweichung von F_o], F_o = beobachteter Strukturfaktor; F_c = berechneter Strukturfaktor.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten die gefundenen Atomparameter mit den geschätzten Standardabweichungen, wie sie im letzten Least-squares-Zyklus aus der invertierten Matrix erhalten wurden. Die H-Atome der Verbindung liessen sich auch in einer abschliessenden Differenz-Fouriersynthese nicht eindeutig lokalisieren.

TABELLE 3
ANISOTROPE TEMPERATURFAKTOREN

Der anisotrope Temperaturfaktor ist definiert durch:

$$\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + U_{33}l^2c^*2 + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)]$$

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Pd	0.0429(3)	0.0422(3)	0.0410(4)	0.0007(3)	0.0289(3)	0.0003(3)
Cl	0.0497(12)	0.0604(14)	0.0567(14)	-0.0046(11)	0.0298(11)	-0.0097(10)
N	0.0649(45)	0.0396(37)	0.0602(48)	0.0051(34)	0.0505(42)	0.0035(32)
C(1)	0.0535(48)	0.0470(47)	0.0541(54)	-0.0065(41)	0.0376(45)	0.0029(39)
C(2)	0.0513(47)	0.0515(47)	0.0508(54)	-0.0123(40)	0.0400(45)	-0.0038(38)
C(3)	0.0467(44)	0.0601(54)	0.0402(48)	-0.0057(43)	0.0206(40)	0.0007(43)
C(4)	0.0467(50)	0.0809(71)	0.0630(64)	0.0033(56)	0.0306(49)	0.015(49)
C(5)	0.0930(72)	0.0433(49)	0.0889(77)	0.0030(50)	0.0747(58)	-0.0021(49)
C(6)	0.0522(48)	0.0487(48)	0.0531(55)	0.0055(42)	0.0388(46)	0.0030(39)
C(7)	0.0610(54)	0.0453(47)	0.0672(65)	0.0147(44)	0.0476(53)	0.0029(41)
C(8)	0.0714(62)	0.0590(57)	0.1035(86)	0.0027(62)	0.0736(67)	0.0056(54)
C(9)	0.0969(78)	0.0647(67)	0.0932(85)	-0.0037(61)	0.0786(75)	0.0082(59)
C(10)	0.0869(68)	0.0579(58)	0.0635(62)	-0.0116(48)	0.0634(59)	-0.0078(49)
C(11)	0.0485(54)	0.0760(70)	0.0833(79)	0.0285(62)	0.0339(57)	0.0163(50)

Ergebnisse und Diskussion

Die Strukturbestimmung ergab, dass in der Elementarzelle der Verbindung vier symmetrieäquivalente, isolierte Moleküle des Komplexes 1,2-Dimethylallyl-(3-picolin)-palladiumchlorid vorliegen. In den Abbildungen 2 und 3 ist das Molekül perspektivisch dargestellt (Zeichenprogramm ORTEP [5]).

Die Tabellen 4 und 5 enthalten die Bindungsabstände und Valenzwinkel des Moleküls. Bei den in Klammern angegebenen Standardabweichungen sind die Fehler der Gitterkonstanten nicht mitberücksichtigt.

In Tabelle 6 sind Abstände einzelner Atome zu Ausgleichsebenen zusammengestellt, welche nach einem Least-squares-Verfahren durch charakteristische Teile des Moleküls (Koordinations Ebene des Metalls, Pyridinring, Allylgruppe) gelegt wurden. Die Tab. 7 enthält die Diederwinkel dieser Ausgleichsebenen.

Mit Blick auf die Geometrie des Komplexmoleküls lassen sich die Ergebnisse der Strukturbestimmung in fünf Punkten zusammenfassen:

(1) Im 1,2-Dimethylallyl-(3-picolin)-palladiumchlorid unterscheiden sich die Abstände C(1)—Pd und C(3)—Pd nur geringfügig. Verglichen mit den Strukturdaten der Phosphinkomplexe [6] bedeutet das, dass die Base 3-Picolin keinen *trans*-Effekt ausübt, oder dass die *trans*-Einflüsse von Cl und 3-Picolin annähernd gleich sind.

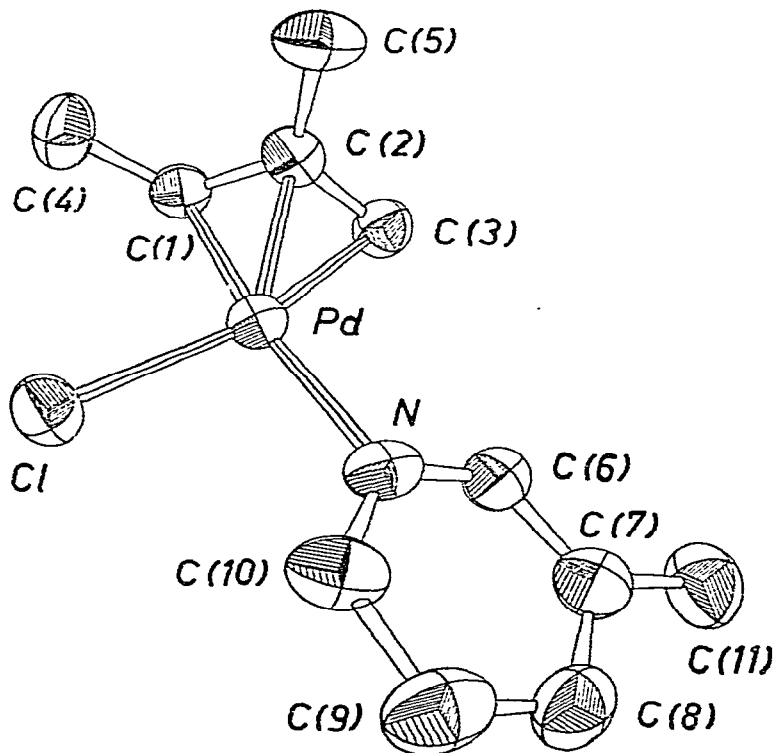


Fig. 2. Perspektivische Darstellung des Moleküls *trans*-(1,2-Dimethyl-allyl)-(3-picolin)-palladiumchlorid; die thermischen Ellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50%.

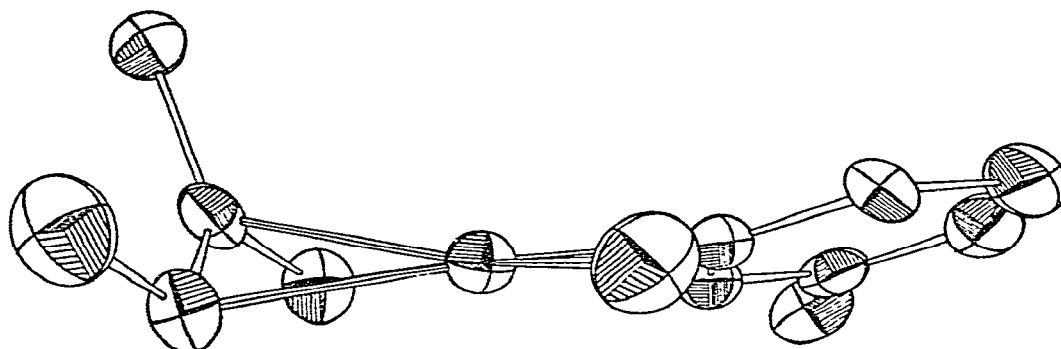


Fig. 3. Perspektivische Darstellung des Moleküls aus der Koordinationsebene des Pd.

(2) Die Abstände C(1)—C(2) und C(2)—C(3) sind praktisch gleich, d.h. diese beiden Bindungen der Allylgruppe besitzen gleichen Bindungscharakter.

(3) Die Base befindet sich in *trans*-Position zur endständigen Methylgruppe des Allylliganden; man darf annehmen, dass diese Anordnung sterisch und/oder energetisch bevorzugt ist.

(4) Das Pd-Atom liegt um etwa 0.1 Å über der Ebene C(1)—C(3)—Cl—N; der Diederwinkel zwischen Allylebene C(1)—C(2)—C(3) und der Koordinationsebene des Pd (Ausgleichsebene C(1)—C(3)—Pd—Cl—N) beträgt 111.4°. Diese Anordnung entspricht recht genau dem Bau der zweikernigen Allyl-palladiumchlorid-Komplexe [7].

(5) Die Ringebene des 3-Picolin ist um nur 17.2° gegen die Koordinationsebene des Pd verdreht; Ringebene und Ligandenebene liegen also annähernd koplanar.

Die an Molekülmodellen von π -Allyl-pyridinbasen-palladium-halogenid-Komplexen demonstrierte und NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur nachgewiesene orthogonale Einstellung des Pyridinringes scheint sich auf Pyridinliganden mit *ortho*-Substituenten zu beschränken, wobei diese Anordnung durch sterische Wechselwirkungen erzwungen wird. Fehlt ein *ortho*-Substituent, so kann die Base auch eine koplanare Stellung einnehmen. In einer weiteren Arbeit soll dargelegt werden, dass die ebene Konfiguration solcher Komplexe aus elektronischen Gründen bevorzugt ist.

TABELLE 4
BINDUNGSLÄNGEN

Atome	Abstand (Å)	Atome	Abstand (Å)
Pd—Cl	2.391(4)	C(2)—C(5)	1.526(21)
Pd—N	2.145(12)	N—C(6)	1.358(18)
Pd—C(1)	2.154(14)	N—C(10)	1.360(18)
Pd—C(2)	2.143(14)	C(6)—C(7)	1.417(20)
Pd—C(3)	2.133(15)	C(7)—C(8)	1.416(24)
C(1)—C(2)	1.438(19)	C(8)—C(9)	1.404(24)
C(2)—C(3)	1.428(20)	C(9)—C(10)	1.424(22)
C(1)—C(4)	1.508(21)	C(7)—C(11)	1.508(22)

TABELLE 5
VALENZWINKEL

Atome	Winkel (°)	Atome	Winkel (°)
Cl—Pd—N	95.1(4)	C(2)—C(1)—C(4)	122.2(1.5)
Cl—Pd—C(1)	95.5(4)	C(1)—C(2)—C(5)	121.8(1.4)
Cl—Pd—C(2)	128.5(4)	C(3)—C(2)—C(5)	122.1(1.3)
Cl—Pd—C(3)	163.9(4)	Pd—N—C(6)	120.5(1.0)
N—Pd—C(1)	168.2(5)	Pd—N—C(10)	117.8(1.1)
N—Pd—C(2)	133.3(5)	C(6)—N—C(10)	121.6(1.3)
N—Pd—C(3)	100.3(5)	N—C(6)—C(7)	121.8(1.4)
C(1)—Pd—C(3)	68.7(6)	C(6)—C(7)—C(8)	117.2(1.5)
C(1)—Pd—C(2)	39.1(5)	C(7)—C(8)—C(9)	120.6(1.5)
C(2)—Pd—C(3)	39.0(6)	C(8)—C(9)—C(10)	119.1(1.7)
C(2)—C(1)—Pd	70.0(8)	C(9)—C(10)—N	119.6(1.6)
C(2)—C(3)—Pd	70.8(8)	C(6)—C(7)—C(11)	121.2(1.6)
C(1)—C(2)—C(3)	115.2(1.4)	C(8)—C(7)—C(11)	121.6(1.6)

TABELLE 6
ABSTAND EINZELNER ATOME ZU AUSGLEICHSEBENEN

Ausgleichsebene durch die Atome	Atom	Abstand
C(1)C(3)PdClN	C(1)	-0.021
	C(3)	-0.009
	Pd	+0.066
	Cl	-0.012
	N	-0.024
NC(6)C(7)C(8)C(9)C(10)	N	-0.011
	C(6)	+0.006
	C(7)	0.0
	C(8)	-0.001
	C(9)	-0.005
	C(10)	+0.010
	C(11)	+0.027
C(1)C(2)C(3)	C(4)	+0.213
	C(5)	+0.226
	Pd	+1.676

TABELLE 7
DIEDERWINKEL DER AUSGLEICHSEBENEN

Ebenen	Winkel (°)
C(1)C(3)PdClN—NC(6)C(7)C(8)C(9)C(10)	17.22
C(1)C(3)PdClN—C(1)C(2)C(3)	111.38

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Förderung, dem Leibniz-Rechenzentrum der Bayerischen Akademie der Wissenschaften für Überlassung von Rechenzeiten an der EDV-Anlage TR 440.

Literatur

- 1 Dissertation Universität München, 1976.
- 2 J.W. Faller und M.J. Mattina, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1296
- 3 W. Hoppe, *Angew. Chem.*, 77 (1965) 484.
- 4 G.M. Sheldrick, Cambridge 1976, unveröffentlicht.
- 5 C.K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1970.
- 6 R. Mason und D.R. Russell, *Chem. Commun.*, (1966) 26; A.E. Smith, *Acta Crystallogr. A*, 25 (1969) 161.
- 7 P.M. Maitlis, *The Organic Chemistry of Palladium*, Vol. I, 199 ff., Academic Press, New York and London, 1971.