

## 9,9-( $\eta^2$ -2,2'-Bipyridin)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (C<sub>30</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>Pt): Molekül- und Kristallstruktur

Tony Debaerdemaeker<sup>\* a</sup>, Robert Hohenadel<sup>b</sup> und Hans-Albert Brune<sup>b</sup>

Sektion Röntgenbeugung<sup>a</sup> und Lehrstuhl für Organische Chemie I<sup>b</sup> der Universität Ulm, Oberer Eselsberg,  
D-7900 Ulm/Donau (B.R.D.)

(Eingegangen den 11. Februar 1988)

### Abstract

Crystals of 9,9-( $\eta^2$ -2,2'-bipyridine)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol are monoclinic, space group  $P2_1/a$ ;  $a$  17.874,  $b$  9.849,  $c$  15.123 Å;  $\alpha = \gamma = 90.00$ ,  $\beta$  109.51°;  $Z = 4$ ;  $D_x$  1.629,  $D_m$  1.628 g cm<sup>-3</sup>, flotation method in CCl<sub>4</sub>/CHBr<sub>3</sub>;  $M = 615.7$ ; Mo- $K_\alpha$  0.71069 Å, graphite monochromator;  $F(000) = 1219.82$ ;  $T$  295 K; of the 4416 measured reflexions, 3513 were taken as observed; final  $R = 0.0528$ . Bipyridine and 4,4'-disubstituted biphenyl ligand are strongly distorted from the coplanar orientation and as a consequence the single molecule contains no symmetry element. In the unit cell both enantiomers of the chiral molecules are symmetrically orientated pairwise with respect to the axis of symmetry.

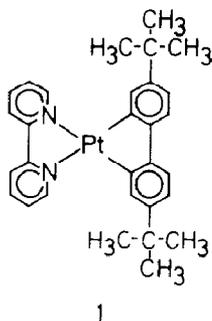
### Zusammenfassung

Die Kristalle von 9,9-( $\eta^2$ -2,2'-Bipyridin)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol sind monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ;  $a$  17.874,  $b$  9.849,  $c$  15.123 Å;  $\alpha = \gamma = 90.00^\circ$ ,  $\beta$  109.51°;  $Z = 4$ ;  $D_x$  1.629,  $D_m$  1.628 g cm<sup>-3</sup>, Flotations-Verfahren in CCl<sub>4</sub>/CHBr<sub>3</sub>.  $M = 615.7$ ; Mo- $K_\alpha$  0.71069 Å, Graphit-Monochromator;  $F(000) = 1219.82$ ;  $T$  295 K; 4416 gemessene Reflexe, 3513 davon als beobachtet genommen; endgültiger  $R$ -Wert 0.0528. Bipyridin- und 4,4'-disubstituierter Biphenyl-Ligand sind so weitgehend aus der ebenen Anordnung deformiert, dass die Einzelmoleküle kein Symmetrieelement mehr enthalten. Die beiden Enantiomeren der chiralen Einzelmoleküle sind in der Elementarzelle paarweise inversionssymmetrisch zueinander angeordnet.

---

Im Rahmen von Untersuchungen über den Mechanismus der licht-induzierten reduktiven Eliminierung des Biphenyl-Systems aus *cis*-Bis(phenyl)bis(ligand)platin-(II)-Verbindungen berichteten wir in einer vorausgehenden Arbeit über die Synthese

und das photochemische Verhalten des 9,9-( $\eta^2$ -2,2'-Bipyridin)-2,7-bis(t-butyl)-dibenzoplatinol (**1**) [1].



Die Moleküle von **1** sollten bei koplanarer Anordnung aller Atome des Grundgerüsts (Ausnahme Methyl-Gruppen der t-Butyl-Substituenten) die Symmetrie  $C_{2v}$  oder bei propeller-artiger Verdrillung der Phenyl- bzw. Pyridyl-Ringe gegeneinander die Symmetrie  $C_2$  besitzen. Als Konsequenz dieser Symmetrien wären im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von **1** für die aromatischen Kohlenstoff-Atome der Phenyl- und Pyridyl-Ringe insgesamt  $6 + 5 = 11$  Signale zu erwarten gewesen. Tatsächlich wurde jedoch genau die doppelte Anzahl von Signalen registriert, die jeweils als 11 Signalpaare auftraten. Jedes der erwarteten Signale erschien mithin verdoppelt. Diese Diskrepanz zwischen dem erwarteten Spektrum, das wir aus der durch den Syntheseweg abgeleiteten Konstitution konstruiert hatten, und dem wesentlich davon abweichenden experimentellen Spektrum erzeugte Zweifel an der Struktur der dargestellten Verbindung. Andererseits diente die Struktur von **1** als Basis für die Ableitung der Konstitutionen strukturell verwandter Verbindungen. Aus diesem Grunde haben wir eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt; sie bestätigte die Struktur von **1** und klärte gleichzeitig die spektroskopische Diskrepanz.

### Kristall- und Molekülstruktur von **1**

Die tiefroten monoklinen Kristalle gehören der Raumgruppe  $P2_1/a$  an. Die Gitterkonstanten sind  $a$  17.874,  $b$  9.849,  $c$  15.123 Å;  $\alpha = \gamma = 90.00$ ,  $\beta$  109.51°;  $Z = 4$ .

Figur 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle entlang der  $b$ -Achse, Fig. 2 stellt die Projektion des Einzelmoleküls auf die berechnete "beste" Ebene mit der – von der chemischen Bezifferung im Titel abweichenden – Atomnumerierung und Fig. 3 eine Projektion des Moleküls in Richtung der C(1)–Pt(1)–C(14)-Ebene dar.

In der Tabelle 1 sind die Bindungslängen, in der Tabelle 2 die auftretenden Bindungswinkel zusammengefasst [2\*].

### Strukturdiskussion

Auf den ersten Blick scheinen die Figuren 2 und 3 einen zweizählige Symmetrieachse anzudeuten. Berechnet man jedoch für den Biphenyl-Liganden eine

\* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

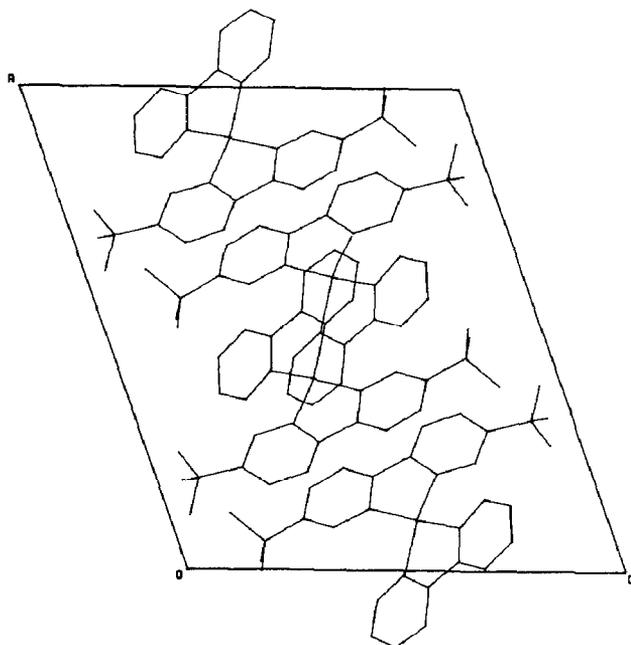


Fig. 1. Projektion der Elementarzelle von 1 in Richtung der *b*-Achse.

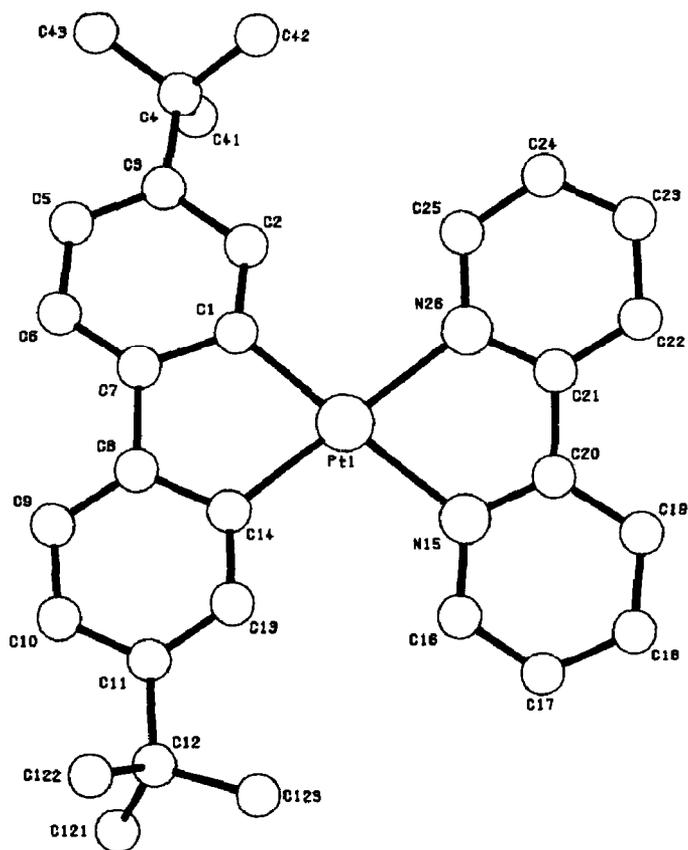


Fig. 2. Projektion des Moleküls 1 auf die berechnete beste Ebene.

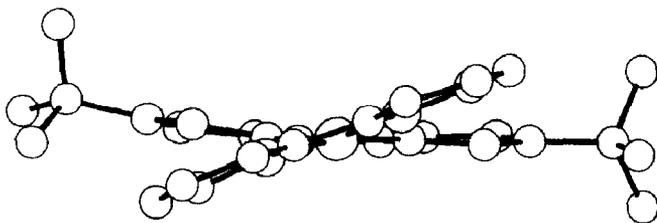


Fig. 3. Projektion von **1** in Richtung der C(1)–Pt(1)–C(14)-Ebene; *anti-twist*-Orientierung der Liganden.

beste Ebene, so erkennt man eine wesentliche Durchbiegung des Bindungsgerüsts mit Maxima der Abweichung an C(3) (+0.15 Å) und C(10) (+0.11 Å) und einem Minimum an C(7) (–0.15 Å). Ausserdem sind die beiden Phenyl-Ringe um 9.1° entlang der C(7)–C(8)-Bindung gegeneinander verdreht. Dagegen ist der Bipyridin-Ligand – im Rahmen der Messgenauigkeit – in sich eben, jedoch gegen die beste Ebene des Biphenyl-Liganden geneigt. Damit enthält das Molekül kein Symmetrieelement mehr. Die unmittelbar an das Platin gebundenen Atome C(1), C(14), N(15) und N(26) weichen in ihrer Anordnung beträchtlichen von der am  $dsp^2$ -hybridisierten Platin zu erwartenden (quasi-“quadratischen”) planaren Geometrie ab. Sie liegen – wie Berechnungen einer besten Ebene zeigen – in den Ecken eines stark abgeflachten Tetraeders. Die Bindungswinkel weichen mit Werten für C(1)–Pt(1)–C(14) 80.71°, C(1)–Pt(1)–N(26) 101.94°, C(14)–Pt(1)–N(15) 103.35° und N(15)–Pt(1)–N(26) 76.41° ebenfalls stark vom Idealwinkel 90° für  $dsp^2$ -Hybridisierung ab. Die Interferenz der Van-der-Waals-Volumina der sich an C(2) und C(25) bzw. C(13) und C(16) gegenüberstehenden Wasserstoff-Atome erzeugt eine *anti-twist*-Orientierung der beiden Liganden mit einem Diederwinkel von 23.3°.

Die beiden Platin–Kohlenstoff-Bindungsabstände Pt(1)–C(1) (1.999 Å) und Pt(1)–C(14) (2.038 Å) stimmen zwar im Mittel im Rahmen der Fehlergrenze mit

Tabelle 1

Bindungslängen (Å) von **1** (Standardabweichungen in Klammern)

N(26)–Pt(1)	2.117	C(14)–C(8)	1.401(13)
N(15)–Pt(1)	2.118	C(19)–C(18)	1.367(17)
C(1)–Pt(1)	1.999	C(17)–C(18)	1.400(17)
C(14)–Pt(1)	2.038	C(3)–C(5)	1.380(16)
N(15)–C(20)	1.359(13)	C(10)–C(11)	1.404(15)
C(21)–C(20)	1.454(14)	C(12)–C(11)	1.561(15)
C(19)–C(20)	1.440(13)	C(13)–C(11)	1.396(14)
C(21)–N(26)	1.347(13)	C(23)–C(24)	1.385(17)
C(25)–N(26)	1.376(13)	C(122)–C(12)	1.566(18)
C(16)–N(15)	1.363(13)	C(121)–C(12)	1.530(17)
C(6)–C(7)	1.379(15)	C(123)–C(12)	1.544(19)
C(8)–C(7)	1.493(14)	C(2)–C(1)	1.395(15)
C(1)–C(7)	1.432(14)	C(3)–C(2)	1.435(15)
C(21)–C(22)	1.385(14)	C(14)–C(13)	1.383(14)
C(23)–C(22)	1.400(18)	C(17)–C(16)	1.395(15)
C(5)–C(6)	1.391(17)	C(4)–C(3)	1.541(16)
C(8)–C(9)	1.387(14)	C(41)–C(4)	1.409(24)
C(10)–C(9)	1.347(16)	C(42)–C(4)	1.465(22)
C(24)–C(25)	1.374(15)	C(43)–C(4)	1.443(22)

Tabelle 2

Bindungswinkel (°) in **1** (Standardabweichungen in Klammern)

C(1)–Pt(1)–C(14)	80.71	C(1)–Pt(1)–N(26)	101.94
C(14)–Pt(1)–N(15)	103.35	N(15)–Pt(1)–N(26)	76.41
C(21)–C(20)–N(15)	116.1(8)	C(19)–C(20)–N(15)	121.4(10)
C(19)–C(20)–C(21)	122.5(10)	C(25)–N(26)–C(21)	118.3(9)
C(16)–N(15)–C(20)	118.5(9)	C(8)–C(7)–C(6)	126.0(10)
C(1)–C(7)–C(6)	121.0(10)	C(1)–C(7)–C(8)	112.5(8)
C(23)–C(22)–C(21)	119.4(11)	N(26)–C(21)–C(20)	114.9(9)
C(22)–C(21)–C(20)	123.1(9)	C(22)–C(21)–N(26)	121.9(10)
C(5)–C(6)–C(7)	120.9(11)	C(10)–C(9)–C(8)	119.9(10)
C(24)–C(25)–N(26)	122.0(10)	C(9)–C(8)–C(7)	124.9(9)
C(14)–C(8)–C(7)	114.1(9)	C(14)–C(8)–C(9)	120.8(10)
C(17)–C(18)–C(19)	119.3(11)	C(3)–C(5)–C(6)	120.8(10)
C(12)–C(11)–C(10)	120.9(10)	C(13)–C(11)–C(10)	117.1(10)
C(13)–C(11)–C(12)	122.0(10)	C(23)–C(24)–C(25)	119.5(11)
C(11)–C(10)–C(9)	121.8(11)	C(24)–C(23)–C(22)	118.6(11)
C(122)–C(12)–C(11)	108.7(10)	C(121)–C(12)–C(11)	108.2(11)
C(121)–C(12)–C(122)	111.2(13)	C(123)–C(12)–C(11)	112.9(10)
C(123)–C(12)–C(122)	104.9(12)	C(123)–C(12)–C(121)	110.9(12)
C(2)–C(1)–C(7)	116.5(9)	C(3)–C(2)–C(1)	122.6(10)
C(14)–C(13)–C(11)	122.4(10)	C(17)–C(16)–N(15)	121.9(11)
C(2)–C(3)–C(5)	117.9(10)	C(4)–C(3)–C(5)	122.3(10)
C(4)–C(3)–C(2)	119.7(11)	C(18)–C(19)–C(20)	118.9(10)
C(13)–C(14)–C(8)	117.3(9)	C(16)–C(17)–C(18)	119.6(11)
C(41)–C(4)–C(3)	109.9(13)	C(42)–C(4)–C(3)	110.9(11)
C(42)–C(4)–C(41)	114.8(23)	C(43)–C(4)–C(3)	114.8(13)
C(43)–C(4)–C(41)	100.8(22)	C(43)–C(4)–C(42)	105.4(19)

dem im Pt–C(Styryl) gemessenen Wert von 2.022 Å [3] überein, weichen jedoch bemerkenswert stark voneinander ab. Dieser Unterschied ist – da beide Kohlenstoff-Atome C(1) und C(14) übereinstimmend jeweils einem N-Atom *trans*-ständig angeordnet sind und daher keine unterschiedlichen *trans*-Effekte erfahren – offensichtlich eine Konsequenz der starken Deformation. Umgekehrt stimmen zwar die beiden Platin–Stickstoff-Bindungsabstände Pt(1)–N(15) (2.118 Å) und Pt(1)–N(26) (2.117 Å) vollständig überein, fallen jedoch im Vergleich mit den Pt–N-Bindungslängen von 2.02 Å im [Pt(bipyridin)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [4,5] und im [Pt(phenanthrolin)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> [6] signifikant länger aus. Diese Verlängerung ist zweifellos durch den *trans*-labilisierenden Effekt der Phenyl–Platin-Bindungen verursacht. Die Bindungslänge der Bindung C(20)–C(21) zwischen den beiden Pyridin-Ringen entspricht mit 1.454 Å der Standard-Bindungslänge zwischen zwei *sp*<sup>2</sup>-hybridisierten Kohlenstoff-Atomen mit geringfügiger konjugativer Wechselwirkung zwischen beiden Ringen. Dagegen ist die Bindung C(7)–C(8) zwischen den beiden Phenyl-Ringen des koordinativ gebundenen Biphenyls mit 1.493 Å signifikant gegenüber derjenigen im freien Biphenyl (1.46 Å) verlängert; diese Verlängerung hat ihre Ursache offenbar in der erheblichen Verbiegung dieser Bindung (vgl. Fig. 2). Diese Deformation ist vermutlich auch die Ursache der unterschiedlichen Bindungslängen in den Bindungen C(3)–C(4) (1.541 Å) und C(11)–C(12) (1.561 Å) zwischen den Phenyl-Ringen und den zentralen Kohlenstoff-Atomen der *t*-Butyl-Gruppen.

Durch das Fehlen jeglichen Symmetrie-Elements sind die Moleküle von **1** chiral und existieren daher als Enantiomerenpaar. Figur 1 zeigt, dass diese Enantiomeren

in der Elementarzelle paarweise inversionssymmetrisch angeordnet sind und der Gesamtkristall daher achiral ist. Aus dem in der Einleitung geschilderten Auftreten von insgesamt 22  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signalen für die aromatischen Kohlenstoff-Atome muss gefolgert werden, dass die Einzelmoleküle auch in Lösung eine – im Rahmen der Zeitskala der Kernresonanz-Spektroskopie – zeitlich stationäre unsymmetrische Struktur einnehmen.

## Experimentelles

Die *Synthese* von **1** wurde bereits beschrieben [1]. Geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem eine gesättigte Lösung von **1** in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit Petrolether überschichtet, langsam auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt und 24 h bei dieser Temperatur belassen wurde.  $D_x$  1.629,  $D_m$  1.628  $\text{g cm}^{-3}$ ; Flotationsmethode in  $\text{CCl}_4$ /Bromoform. Kristallgrösse:  $0.3 \times 0.1 \times 0.2 \text{ mm}^3$ .

Die *Röntgenmessung* wurde auf einem Philips-PW 1100-Einkristalldiffraktometer mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung und Graphit-Monochromator mit der Wellenlänge  $\lambda$  0.71069 Å durchgeführt.  $\theta/2\theta$ -Messbetrieb; Messbereich  $4^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ ;  $\pm h + k + l$ ; 4416 unabhängige Reflexe wurden erfasst; Lp- und empirische Absorptionskorrektur ( $\mu$  53.78  $\text{cm}^{-1}$ ) [7]. Die 3513 Reflexe mit  $F_0 \geq 2.0\sigma(F_0)$  wurden für die weiteren Rechnungen verwendet. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode ermittelt; Verfeinerung der Nicht-H-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren. Es wurde nicht versucht, die Lage der H-Atome zu bestimmen. Abschliessender *R*-Indiz  $R = 0.053$ . Maximale Restelektronendichte 1.3  $\text{e \AA}^{-3}$ . Formfaktorwerte für Neutralatome aus [8]; Korrekturwerte aus [9]. Benutztes Programmsystem: SHELX76-System [10].

## Literatur

- 1 R. Hohenadel und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 101; vorstehende Arbeit.
- 2 Die vollständigen Strukturdaten sind unter der Reg.-Nr. CSD-52865 beim Fachzentrum für Energie und Physik am Kernforschungszentrum Karlsruhe hinterlegt.
- 3 J. Rajaram, R.G. Pearson und J.A. Ibers, *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974) 2104.
- 4 Vu. Dong, H. Endres, H.-J. Keller, W. Moroni und D. Nöthe, *Acta Cryst.*, B33 (1977) 2428.
- 5 H. Endres, H.-J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe und Vu. Dong, *Acta Cryst.*, B34 (1978) 1823.
- 6 A. Hazell und A. Mukhopadhyay, *Acta Cryst.* B36 (1980) 1647.
- 7 N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, A39 (1983) 158.
- 8 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, A24 (1968) 321.
- 9 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1891.
- 10 G. Sheldrick, SHELX76-Programm für Kristallstruktur-Bestimmung, University of Cambridge, United Kingdom, 1976.