

Journal of Organometallic Chemistry, 412 (1991) 243–249
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 21762

Kristall- und Molekülstruktur von *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis{ η^2 -[4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl-2,2'-diyl]} platin(IV)

Tony Debaerdemaeker ^{*.a}, Herbert Roth ^b und Hans-Albert Brune ^{*.a}

^a *Sektion Röntgen- und Elektronenbeugung und* ^b *Abteilung für Organische Chemie I der Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, W-7900 Ulm / Donau (Deutschland)*

(Eingegangen den 23. Januar 1991)

Abstract

The structure of *cis*-bis(tetrahydrothiophene)bis{ η^2 -[4,4'-bis(trifluoromethyl)biphenyl-2,2'-diyl]} platinum(IV) has been determined by X-ray diffractometry. Space group *Cc*; $a = 17.333(6)$, $b = 16.072(5)$, $c = 12.354(4)$ Å; $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 96.48(4)$; $Z = 4$.

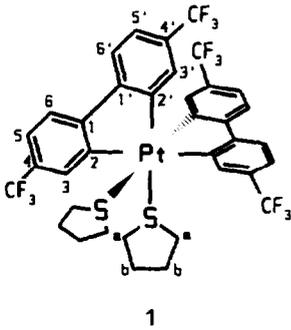
Zusammenfassung

Die Struktur des *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis{ η^2 -[4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl-2,2'-diyl]} platin(IV) wurde röntgen-diffraktometrisch bestimmt. Raumgruppe *Cc*; $a = 17.333(6)$, $b = 16.072(5)$, $c = 12.354(4)$ Å; $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 96.48(4)$; $Z = 4$.

Bei Versuchen zur Synthese von ionischen platin-organischen Verbindungen mit dem Bis{ η^2 -biphenyl-2,2'-diyl}platinat(II)-Anion [1,2] isolierten wir aus der Reaktion von *cis*-Dichloro-bis(tetrahydrothiophen)platin(II) mit 2,2'-Dilithio-4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl eine Verbindung, der nach Ausweis des ¹H-NMR-, IR- und Massenspektrums die Konstitution *cis*-Bis(tetrahydrothiophen)-bis{ η^2 -[4,4'-bis(trifluormethyl)biphenyl-2,2'-diyl]}platin(IV) (**1**) mit sechsfach koordiniertem formal vierwertigem Platin zugeordnet wurde [2]. Diese Struktur war angesichts der Synthesebedingungen unerwartet; insbesondere war der in dem reduktiven Reaktionsmedium beobachtete Wechsel der (formalen) oxidativen Wertigkeit des Platin von +II nach +IV überraschend und ungeklärt. Daher haben wir zur Sicherung der spektroskopisch begründeten Konstitution von **1** eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt.

Kristall- und Molekülstruktur von **1**

1 kristallisiert in der Raumgruppe *Cc* mit den Gitterkonstanten $a = 17.333(6)$, $b = 16.072(5)$, $c = 12.354(4)$ Å; $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 96.48(4)^\circ$ und vier Formelein-



heiten in der Elementarzelle ($Z = 4$); die vier jeweils chiralen Moleküle sind in Form von zwei Enantiomerenpaaren inversionssymmetrisch angeordnet, daher ist der Kristall achiral.

Figur 1 zeigt eine Projektion der Elementarzelle auf die a, c -Ebene und Fig. 2 die Molekülstruktur von **1** mit der (kristallographischen) Atomnummerierung. In der Tabelle 1 sind die Atomkoordinaten mit den Temperaturfaktoren, in der Tabelle 2 die innermolekularen Atomabstände und in der Tabelle 3 schliesslich die Bindungswinkel zusammengefasst.

Diskussion der Struktur

Der Mittelwert der Bindungslängen der vier Platin-Kohlenstoff-Bindungen Pt(1)-C(10) (1.982 Å), Pt(1)-C(20) (2.063 Å), Pt(1)-C(30) (2.057 Å) und Pt(1)-C(40)

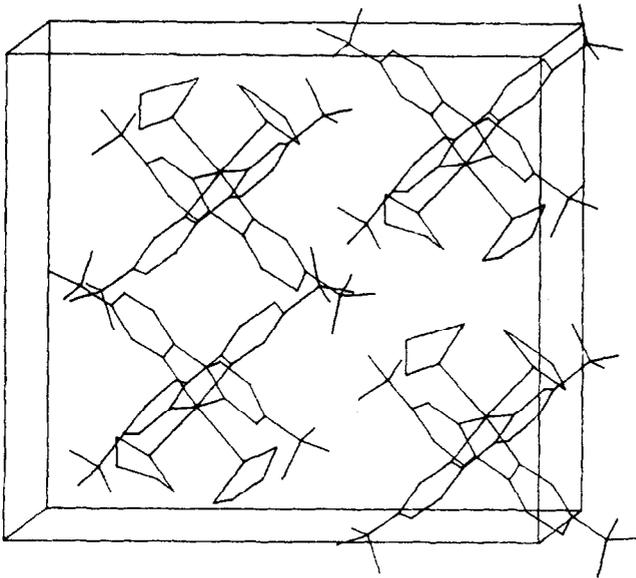


Fig. 1. Elementarzelle von **1**.

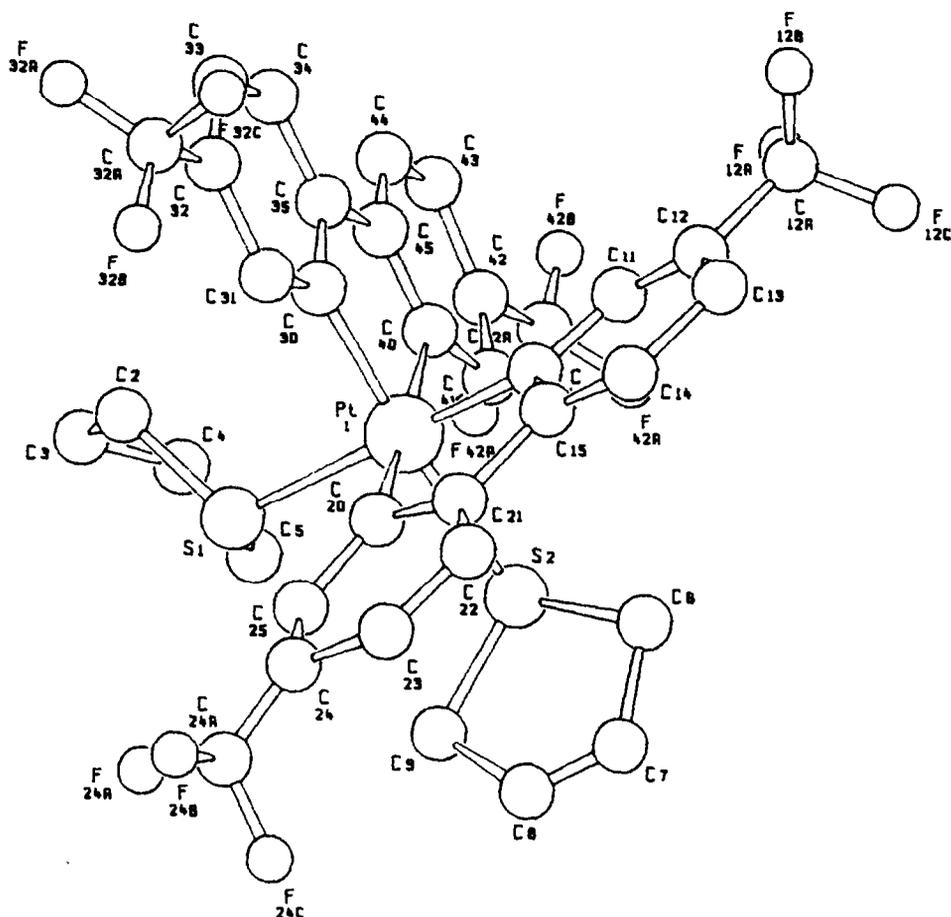


Fig. 2. Struktur des Moleküls 1 mit Atomnumerierung.

(2.155 Å) stimmt zwar mit 2.06 Å im Rahmen der Messgenauigkeit mit den in anderen Aryl-Platin(IV)-Verbindungen gemessenen Platin-Kohlenstoff-Bindungslängen überein [3–6]. Jedoch zeigen die beiden jeweils von jedem Biphenyl-2,2'-diyl-Liganden zum Platin ausgebildeten Kohlenstoff-Platin-Bindungslängen auffallende Differenzen in der Größenordnung von fast 0.1 Å (1.982/2.063; 2.057/2.155 Å). Dabei sind die Bindungen mit den kürzeren Abständen in diesen beiden Wertepaaren [Pt(1)–C(10), Pt(1)–C(30)] jeweils *trans*-ständig zu den beiden Tetrahydrothiophen-Liganden orientiert; die beiden längeren Bindungsabstände [Pt(1)–C(20), Pt(1)–C(40)] sind daher zweifelsfrei durch den—im Vergleich zum Schwefel—erheblich stärkeren *trans*-labilisierenden Effekt der jeweils gegenüberliegenden Kohlenstoff-Platin-Bindungsbeziehungen [C(10)–Pt(1), C(30)–Pt(1)] verursacht. Dieser Einfluss äussert sich auch signifikant in den durch das Isotop ^{195}Pt ($I = 1/2$) verursachten Kopplungskonstanten des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **1** [2]. Allerdings darf bei diesem Vergleich der Bindungslängen nicht übersehen werden, dass der grössere Atomabstand des Paares [Pt(1)–C(10), Pt(1)–C(20)] mit 2.063 Å die kürzere Bindungslänge von 2.057 Å des Abstandspaares [Pt(1)–C(30), Pt(1)–C(40)] nur geringfügig übersteigt. Damit hat das einzelne in den Kristall eingebaute Molekül

Tabelle 1

Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren von **1**

Atom	x	y	z	$\langle U \rangle^a$
Pt(1)	0.3585(0)	0.2769(0)	0.9740(0)	0.026(0)
S(1)	0.2641(3)	0.1696(3)	0.9154(5)	0.039(5)
C(2)	0.1942(15)	0.2017(14)	0.8039(21)	0.094(25)
C(3)	0.1883(10)	0.1356(15)	0.7172(19)	0.066(16)
C(4)	0.2656(22)	0.1090(34)	0.7171(28)	0.146(72)
C(5)	0.3052(8)	0.0922(10)	0.8335(19)	0.047(17)
S(2)	0.4513(3)	0.1675(3)	1.0408(5)	0.046(5)
C(6)	0.5210(9)	0.2060(12)	1.1554(18)	0.048(18)
C(7)	0.5029(19)	0.1466(17)	1.2487(18)	0.136(37)
C(8)	0.4455(13)	0.1018(16)	1.2414(21)	0.099(25)
C(9)	0.4014(15)	0.0864(15)	1.1176(19)	0.091(26)
C(10)	0.4265(9)	0.3675(12)	1.0383(14)	0.047(16)
C(11)	0.4844(9)	0.4118(10)	0.9939(14)	0.033(15)
C(12)	0.5245(11)	0.4746(12)	1.0404(16)	0.045(15)
C(13)	0.5173(13)	0.5054(15)	1.1550(20)	0.061(18)
C(14)	0.4556(13)	0.4564(12)	1.2079(19)	0.065(21)
C(15)	0.4157(6)	0.3933(10)	1.1508(12)	0.025(13)
C(20)	0.3189(11)	0.2808(9)	1.1252(21)	0.021(12)
C(21)	0.3561(12)	0.3407(12)	1.2042(18)	0.056(20)
C(22)	0.3448(10)	0.3540(12)	1.3150(15)	0.050(17)
C(23)	0.2917(12)	0.3012(13)	1.3489(16)	0.036(12)
C(24)	0.2457(15)	0.2393(17)	1.2889(25)	0.051(20)
C(25)	0.2658(10)	0.2327(10)	1.1823(17)	0.023(12)
C(30)	0.2880(9)	0.3715(7)	0.9089(13)	0.019(12)
C(31)	0.2349(11)	0.4139(10)	0.9669(17)	0.038(15)
C(32)	0.1916(9)	0.4802(10)	0.9052(18)	0.029(13)
C(33)	0.2068(11)	0.4977(12)	0.8031(17)	0.031(11)
C(34)	0.2574(8)	0.4587(10)	0.7534(10)	0.029(13)
C(35)	0.3011(12)	0.3927(10)	0.8038(16)	0.047(19)
C(40)	0.3969(15)	0.2832(12)	0.8143(27)	0.038(19)
C(41)	0.4538(17)	0.2286(14)	0.7886(23)	0.053(23)
C(42)	0.4608(13)	0.2375(14)	0.6728(20)	0.026(12)
C(43)	0.4259(14)	0.2966(12)	0.5937(20)	0.059(18)
C(44)	0.3737(11)	0.3471(11)	0.6475(15)	0.037(16)
C(45)	0.3579(6)	0.3430(9)	0.7569(12)	0.016(12)
C(12A)	0.5856(9)	0.5259(11)	0.9896(13)	0.026(10)
F(12A)	0.5988(5)	0.4892(6)	0.8966(8)	0.050(8)
F(12B)	0.5700(10)	0.6054(7)	0.9835(17)	0.107(21)
F(12C)	0.6558(6)	0.5183(10)	1.0456(11)	0.088(13)
C(24A)	0.2026(11)	0.1771(11)	1.3307(12)	0.045(15)
F(24A)	0.1605(15)	0.1317(15)	1.2649(14)	0.173(32)
F(24B)	0.1525(12)	0.2129(10)	1.3902(24)	0.175(36)
F(24C)	0.2341(10)	0.1302(12)	1.4080(13)	0.136(21)
C(32A)	0.1360(14)	0.5214(16)	0.9516(23)	0.071(24)
F(32A)	0.0732(8)	0.5464(12)	0.8960(13)	0.118(20)
F(32B)	0.1145(11)	0.5011(12)	1.0513(17)	0.127(23)
F(32C)	0.1629(10)	0.5965(9)	1.0048(14)	0.091(15)
C(42A)	0.5232(13)	0.1836(17)	0.6241(22)	0.075(26)
F(42A)	0.4891(11)	0.1055(9)	0.6190(24)	0.188(38)
F(42A)	0.5809(6)	0.1657(11)	0.6824(12)	0.106(18)
F(42B)	0.5420(17)	0.2035(14)	0.5350(13)	0.182(34)

$$^a U = (1/3) \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^* a_i a_j.$$

Tabelle 2

Intramolekulare Atomabstände (in Å) für **1** mit Standard-Abweichungen

S(1)–Pt(1)	2.430(5)	S(2)–Pt(1)	2.463(6)
C(40)–Pt(1)	2.155(32)	C(20)–Pt(1)	2.063(25)
C(30)–Pt(1)	2.057(13)	C(10)–Pt(1)	1.982(19)
C(2)–S(1)	1.804(23)	C(5)–S(1)	1.800(20)
C(6)–S(2)	1.860(23)	C(9)–S(2)	1.880(21)
C(12)A–F(12)A	1.335(20)	C(45)–C(40)	1.332(31)
C(32)A–F(32)B	1.366(30)	C(35)–C(45)	1.439(23)
C(41)–C(40)	1.384(33)	C(20)–C(21)	1.468(30)
C(44)–C(45)	1.411(25)	C(22)–C(21)	1.419(29)
C(15)–C(21)	1.540(23)	C(30)–C(35)	1.386(26)
C(32)A–F(32)A	1.284(30)	C(12)A–F(12)B	1.306(23)
C(34)–C(35)	1.407(25)	C(24)–C(25)	1.403(36)
C(25)–C(20)	1.444(24)	C(42)–C(41)	1.457(37)
C(12)A–F(12)C	1.336(20)	C(31)–C(30)	1.404(25)
C(14)–C(15)	1.375(27)	C(33)–C(34)	1.290(25)
C(11)–C(10)	1.392(23)	C(32)–C(33)	1.347(30)
C(13)–C(14)	1.533(30)	C(13)–C(12)	1.518(30)
C(11)–C(12)	1.319(26)	C(23)–C(24)	1.429(37)
C(12)A–C(12)	1.532(21)	C(31)–C(32)	1.468(26)
C(24)A–C(24)	1.382(30)	C(43)–C(44)	1.433(31)
C(32)A–C(32)	1.349(31)	C(43)–C(42)	1.446(36)
C(23)–C(22)	1.352(29)	F(42)B–C(42)A	1.224(27)
C(42)A–C(42)	1.559(27)	C(24)A–F(24)A	1.262(25)
F(42)A–C(42)A	1.200(25)	F(24)C–C(24)A	1.288(21)
F(42)A–C(42)A	1.386(32)	C(7)–C(6)	1.556(32)
F(24)B–C(24)A	1.330(23)	C(8)–C(7)	1.225(36)
C(3)–C(2)	1.503(34)	C(4)–C(3)	1.405(42)
C(8)–C(9)	1.648(37)		
C(4)–C(5)	1.545(43)		

nicht mehr die auf der Basis des NMR-Spektrums [2] ermittelte Symmetrie C_2 des im indifferenten Lösungsmittel gelösten Einzelmoleküls. Wir vermuten daher, dass die aus den einander entsprechenden unterschiedlichen Platin–Kohlenstoff-Abständen abgeleitete reduzierte Symmetrie durch eine als Folge der Packung im Kristall resultierende Deformation verursacht wird. Die Anordnung der unmittelbar an das Platin gebundenen Koordinationspartner S(1), S(2), C(10), C(20), C(30) und C(40) weicht erwartungsgemäss als Konsequenz der durch das Biphenyl-System festgelegten Entfernungen zwischen C(10) und C(20) bzw. C(30) und C(40) beträchtlich von der für ein sechsfach ungehindert koordiniertes d^2sp^3 -hybridisiertes Platin zu erwartenden Oktaeder-Symmetrie ab. Dies äussert sich deutlich in den Chelat-Bindungswinkeln C(10)–Pt(1)–C(20) (81.7°) und C(30)–Pt(1)–C(40) (80.7°); sie weichen stark von dem bei ungehindert oktaedrischer Koordination auftretenden Winkel (90°) ab.

Experimentelles

Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer; Mo- K_α -Strahlung, Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$; θ - 2θ -Abtastung; die Intensitäten dreier Standards änderten

Tabelle 3

Bindungswinkel in **1** mit Standard-Abweichungen

S(2)–Pt(1)–S(1)	89.2(1)	C(40)–Pt(1)–S(1)	91.6(6)
C(40)–Pt(1)–S(2)	94.7(7)	C(20)–Pt(1)–S(1)	90.5(5)
C(20)–Pt(1)–S(2)	89.4(6)	C(20)–Pt(1)–C(40)	175.4(6)
C(30)–Pt(1)–S(1)	93.3(5)	C(30)–Pt(1)–S(2)	174.9(5)
C(30)–Pt(1)–C(40)	80.7(8)	C(30)–Pt(1)–C(20)	95.1(7)
C(10)–Pt(1)–S(1)	172.1(5)	C(10)–Pt(1)–S(2)	93.1(5)
C(10)–Pt(1)–C(40)	95.8(7)	C(10)–Pt(1)–C(20)	81.9(7)
C(10)–Pt(1)–C(30)	85.1(3)	C(2)–S(1)–Pt(1)	113.4(8)
C(5)–S(1)–Pt(1)	111.3(5)	C(5)–S(1)–C(2)	92.4(12)
C(6)–S(2)–Pt(1)	111.1(7)	C(9)–S(2)–Pt(1)	110.1(9)
C(9)–S(2)–C(6)	98.2(10)	C(41)–C(40)–Pt(1)	118.8(21)
C(45)–C(40)–Pt(1)	109.3(18)	C(35)–C(45)–C(40)	121.0(18)
C(41)–C(40)–C(45)	131.9(28)	C(44)–C(45)–C(35)	125.1(16)
C(44)–C(45)–C(40)	113.7(18)	C(22)–C(21)–C(20)	129.9(19)
C(15)–C(21)–C(20)	109.9(17)	C(30)–C(35)–C(45)	115.6(16)
C(22)–C(21)–C(15)	120.2(18)	C(34)–C(35)–C(30)	117.6(16)
C(34)–C(35)–C(45)	126.8(17)	C(25)–C(20)–Pt(1)	136.2(15)
C(21)–C(20)–Pt(1)	117.1(13)	C(24)–C(25)–C(20)	131.1(19)
C(25)–C(20)–C(21)	106.4(19)	C(14)–C(15)–C(21)	120.4(16)
C(42)–C(41)–C(40)	107.6(25)	C(35)–C(30)–Pt(1)	113.2(12)
C(10)–C(15)–C(21)	114.3(14)	C(31)–C(30)–C(35)	123.1(15)
C(14)–C(15)–C(10)	125.3(15)	C(11)–C(10)–Pt(1)	129.8(14)
C(31)–C(30)–Pt(1)	123.6(13)	C(33)–C(34)–C(35)	121.1(15)
C(15)–C(10)–Pt(1)	116.6(11)	C(32)–C(33)–C(34)	124.1(17)
C(11)–C(10)–C(15)	113.5(16)	C(12)A–C(12)–C(11)	126.0(16)
C(13)–C(14)–C(15)	119.6(20)	C(23)–C(24)–C(25)	110.9(19)
C(13)–C(12)–C(11)	124.2(17)	C(24)A–C(24)–C(23)	127.1(25)
C(12)A–C(12)–C(13)	109.8(17)	C(32)A–C(32)–C(33)	121.4(21)
C(24)A–C(24)–C(25)	119.9(25)	C(32)–C(31)–C(30)	114.4(17)
C(31)–C(32)–C(33)	119.7(18)	C(43)–C(44)–C(45)	128.2(17)
C(32)A–C(32)–C(31)	118.9(22)	C(23)–C(22)–C(21)	112.2(20)
C(12)–C(11)–C(10)	125.9(16)	C(42)A–C(42)–C(41)	117.6(23)
C(12)–C(13)–C(14)	111.3(18)	C(42)–C(43)–C(44)	107.3(20)
C(43)–C(42)–C(41)	130.8(20)	F(42)B–C(42)A–C(42)	117.9(22)
C(42)A–C(42)–C(43)	111.1(20)	F(42)A–C(42)A–C(42)	102.1(19)
F(42)A–C(42)A–C(42)	118.0(24)	F(42)A–C(42)A–F(42)B	110.6(28)
F(42)B–C(42)A–F(42)A	108.3(23)	F(12)C–C(12)A–F(12)A	99.8(14)
F(42)A–C(42)A–F(42)C	97.6(23)	C(12)–C(12)A–F(12)A	108.0(14)
F(12)B–C(12)A–F(12)A	115.9(15)	C(12)–C(12)A–F(12)C	111.7(16)
F(12)C–C(12)A–F(12)B	106.9(15)	F(32)A–C(32)A–F(32)B	104.9(20)
C(12)–C(12)A–F(12)B	113.7(15)	F(32)C–C(32)A–F(32)A	101.2(22)
C(22)–C(23)–C(24)	129.4(20)	C(32)–C(32)A–F(32)A	121.9(25)
F(32)C–C(32)A–F(32)B	84.0(20)	F(24)A–C(24)A–C(24)	118.4(18)
C(32)–C(32)A–F(32)B	123.2(25)	F(24)B–C(24)A–F(24)A	103.9(19)
C(32)–C(32)A–F(32)C	113.4(19)	F(24)C–C(24)A–F(24)A	107.7(19)
F(24)B–C(24)A–C(24)	108.0(20)	C(3)–C(2)–S(1)	109.2(17)
F(24)C–C(24)A–C(24)	119.9(20)	C(8)–C(9)–S(2)	100.0(15)
F(24)C–C(24)A–F(24)B	95.2(18)	C(4)–C(5)–S(1)	103.9(19)
C(7)–C(6)–S(2)	101.1(12)	C(3)–C(4)–C(5)	112.1(28)
C(8)–C(7)–C(6)	122.4(19)		
C(4)–C(3)–C(2)	103.2(20)		
C(7)–C(8)–C(9)	116.4(19)		

sich während der Zeit der Ausmessung nicht; $T = 295$ K. Von 3014 gemessenen Reflexen wurden 2831 mit $F > 2.0\sigma(F)$ als beobachtet genommen; $-20 \leq h \leq 20$; $0 \leq k \leq 19$; $0 \leq l \leq 14$; $\theta_{\min} = 2^\circ$, $\theta_{\max} = 25^\circ$; Absorptionskorrektur $\mu = 41.21 \text{ cm}^{-1}$. $R = 0.0270$, $R_w = 0.0288$; $\rho = 1.841 \text{ g cm}^{-3}$.

Die Struktur wurde mit dem XMY-Verfahren von Debaerdemaeker und Woolfson [7] unter Verwendung des Programms von Debaerdemaeker [8] bestimmt und dann nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme erst mit isotropen, dann mit anisotropen Temperaturfaktoren unter Verwendung des Verfahrens von Sheldrick [9] solange verfeinert, bis die Parameter-Verschiebungen kleiner als die Standard-Abweichungen waren.

Ergebnisse: Raumgruppe Cc ; $a = 17.333(6)$, $b = 16.072(5)$, $c = 12.354(4)$ Å; $\alpha = \gamma = 90.0^\circ$, $\beta = 96.48(4)^\circ$. $Z = 4$; $V = 3419.57 \text{ Å}^3$.

Literatur

- 1 H.-A. Brune, H. Roth, T. Debaerdemaeker und H.-M. Schiebel, *J. Organomet. Chem.*, 402 (1991) 435.
- 2 H.A. Brune, H. Roth und G. Schmidtberg, *J. Organomet. Chem.*, 412 (1991) 237.
- 3 J.K. Jawad und R.J. Puddephatt, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1977) 1466.
- 4 G.B. Shul'pin, A.E. Shilov, A.N. Kitaigorodskij und J.V. Zeilekrevor, *J. Organomet. Chem.*, 201 (1980) 319.
- 5 R. Walker und K.W. Muir, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 273.
- 6 P.M. Cook, L.F. Dahl und D.W. Dickerhoof, *J. Am. Chem. Soc.*, 94 (1972) 5511.
- 7 T. Debaerdemaeker und M.M. Woolfson, *Acta Crystallogr.*, A39 (1983) 193.
- 8 T. Debaerdemaeker, XMY 84-Programm, Univ. Ulm, 1984.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELX-77, Programm zur Kristallstruktur-Bestimmung, Univ. Cambridge, 1977.