

Journal of Organometallic Chemistry, 440 (1992) 207–217
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 22827

Axiale Abschirmung des quadratisch-planar konfigurierten Platin(II) in strukturell charakterisiertem (bpy)PtMes₂: Lumineszenz und elektrochemisch reversible Bildung von Platin(III)

Axel Klein, Hans-Dieter Hausen und Wolfgang Kaim

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55,
W-7000 Stuttgart 80 (Deutschland)*

(Eingegangen den 27. März 1992)

Abstract

The molecular structure of (2,2'-bipyridine)dimesitylplatinum as determined by X-ray diffraction reveals efficient protection of the axial positions of the essentially square-planar platinum(II) centre. The chemical consequences include a strongly diminished propensity towards oxidative addition and the electrochemically reversible oxidation at about +0.4 V *vs.* Fc/Fc⁺ to a reactive Pt^{III} cation. In conjunction with the MLCT absorption and emission energies and the potential for reversible reduction to an anion radical complex, the contributions from intra- and intermolecular reorganisation could be reliably determined.

Zusammenfassung

Die röntgendiffraktrometrisch bestimmte Molekülstruktur von (2,2'-Bipyridin)dimesitylplatin lässt eine effektive Abschirmung der axialen Positionen des im wesentlichen quadratisch planar konfigurierten Platin(II)-Zentrums erkennen. Zu den chemischen Konsequenzen hieraus zählen eine starke Zurückdrängung oxidativer Additionsreaktionen sowie die elektrochemisch reversible Oxidation zu einem reaktiven Pt^{III}-Kation bei *ca.* +0.4 V gegen Ferrocen. Zusammen mit den MLCT-Absorptions- und Emissionsenergien sowie dem Potential für reversible Reduktion zu einem Radikalanionkomplex lassen sich so die Beiträge für intra- und intermolekulare Reorganisation zuverlässig bestimmen.

Einführung

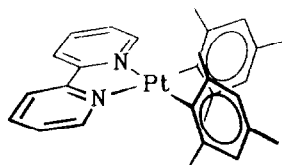
Die Eignung koordinativ ungesättigte *d*⁸-Metallkomplexe für die homogene Katalyse beruht auf der Fähigkeit zur reversiblen oxidativen Addition [1,2]. Die offenen Positionen, etwa in axialer Stellung von quadratisch-planar konfigurierten

Correspondence to: Dr. W. Kaim.

Komplexen, ermöglichen jedoch auch den Angriff *unerwünschter* Moleküle, so daß Strategien für eine selektivere Reaktivität oder gar für das völlige Zurückdrängen oxidativer Additionsreaktionen nützlich sind. Letzteres betrifft vor allem solche d^8 -Metallkomplexe, die aufgrund spezieller Liganden interessante photochemische [3] oder elektrochemische [4] Eigenschaften haben können, wobei die koordinative Untersättigung jedoch oft Anlaß zu Folgereaktionen gibt [3m].

Im Falle metallorganischer Pt^{II} -Verbindungen R_2PtL von 2,2'-Bipyridin [3n,5–7] und verwandten α -Diimin-Acceptorliganden L [3n,6c–f] sind sowohl intensive Lumineszenz von MLCT-angeregten Zuständen wie auch der relativ geringe Grenzorbinarabstand interessant für potentielle Anwendungen im Bereich von Photosensibilisierung [3,5] oder Elektrokatalyse. Während die Reduktion solcher Komplexe nachgewiesenermaßen [3n,7] ligandzentriert erfolgt, verlaufen die Oxidationsvorgänge trotz teilweise niedriger Potentiale hochgradig irreversibel [3n,7]. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit [3n] der vermutet metallzentrierten Oxidation legt einen Angriff in axialer Position nahe, wie er beim Übergang von d^8 - nach d^7 -Systemen zu erwarten ist [8].

Eine mögliche Strategie der Abschirmung reaktiver axialer Position besteht in der Verwendung *ortho*-disubstituierter Aromaten wie etwa Mesityl (Mes) als Substituenten [9,10]. Obwohl eine vollständige axiale Abschirmung wegen der Länge der Pt–C-Bindung nicht notwendigerweise erwartet werden kann, haben wir versucht, durch Anbringen *zweier* Mesitylsubstituenten am acceptorgebundenen Pt^{II} ein Zurückdrängen unkontrollierter Additionsreaktionen am quadratisch-planar konfigurierten Metall zu erreichen. Darüber hinaus bewirkt diese Abschirmung des Metallzentrums durch voluminöse hydrophobe Gruppen eine vollständige Verhinderung der $Pt \cdots Pt$ -Wechselwirkung, wie sie sonst bei Pt^{II} nicht ungewöhnlich ist [3a,k,12]. Wir berichten im folgenden über die Molekül- und Kristallstruktur von (2,2'-Bipyridin)dimesitylplatin(II), über dessen cyclovoltammetrisches und optisches Verhalten sowie über Versuche zur oxidativen Addition.



Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Struktur

(2,2'-Bipyridin)dimesitylplatin(II) (bpy) $PtMes_2$ wurde aus Bis(dimethylsulfoxid)dimesitylplatin [11] und 2,2'-Bipyridin durch dreitägiges Erhitzen unter Rückfluß in Toluol erhalten. Die relativ langsame Reaktion ist bereits im Zusammenhang mit dem Raumbedarf der Mesitylgruppen zu sehen. Für die Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden durch langsames Diffundieren von Heptan in eine gesättigte 1,2-Dichlorethan-Lösung der Verbindung gewonnen.

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung sind in Tab. 1 zusammengefasst. Die Lösung der Struktur über "direkte Methoden" gelang mit dem Programmpaket SHELXTL PLUS [13]. Die berechneten Lagen der Wasserstoffatome ("rigid group"-Verfeinerung) konnten teilweise aus Differenz-Fourier-Synthesen

Tabelle 1

Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung

Summenformel, Molmasse	$C_{28}H_{30}N_2Pt$, 589.6 g/mol
Kristallabmessungen	$0.04 \times 0.18 \times 0.6$ mm
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ [16]
Gitterkonstanten	a 821.5(1) pm b 1855.3(2) pm c 1522.5(2) pm β 101.58(1)°
Zellvolumen	$2273.2(5) \text{ pm}^3 \times 10^{-6}$
Z	4
ber. Dichte	1.723 g/cm ³
Gerät	Syntex P2 ₁
Strahlung	Mo- K_α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	ca. -100°C
μ (Mo- K_α)	6.253 mm ⁻¹
F(000)	1160
Meßbereich	$3^\circ < 2\theta < 50^\circ$ $0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 22, -18 \leq l \leq 18$
Referenzreflexe	2 Reflexe nach jeweils 98 Reflexen
gemessene unabhängige Reflexe	3994
beobachtete Reflexe	2631 (Reflexe mit $I < 3\sigma(I)$ wurden als nicht beobachtet gewertet)
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme (volle Matrix, 280 Parameter)
$R_1 = \Sigma \ F_o\ - F_c / \Sigma F_o$	0.034
$R_2 = \Sigma w((F_o - F_c)^2 / \Sigma w F_o ^2)^{1/2}$ ($w = 1/(\sigma^2(F_o) + 0.0004F_o^2)$)	0.034

bestätigt werden; ihr Beitrag wurde bei den Berechnungen der Strukturfaktoren berücksichtigt. Die Atomformfaktoren entstammen Standardquellen [14]. Eine empirische Korrektur des Absorptionsfehlers (ψ -Abtastung) lieferte verbesserte Ergebnisse. Die Resultate der Strukturbestimmung sind in den Tabellen 2–4 zusammengestellt [15].

Zur Veranschaulichung der molekularen Struktur und zur Atombenennung dient Abb. 1, Abbn. 2 und 3 zeigen eine Projektion in die bpy/Pt-Ebene sowie die Elementarzelle.

Die Kristallstruktur (Abb. 3) lässt keine besonderen intermolekularen Wechselwirkungen, insbesondere keine Pt···Pt- oder π/π -Kontakte zwischen den Einzelmolekülen mit ihrer "Propeller"-Anordnung [9b] erkennen. Damit ist bereits die auch für Lumineszenzuntersuchungen am Festkörper wichtige Frage [3a,k] nach dem molekularen Charakter der Komplexmoleküle im Kristall geklärt.

Die Molekülstruktur selbst (Abbn. 1, 2) zeigt das erwartete Bild einer weitgehend planaren Koordinationsgeometrie am Metall; der Interplanarwinkel zwischen N(31)/Pt/N(41) und C(11)/Pt/C(21) beträgt 7.0°. Auch die Pt–N- und Pt–C-Bindungslängen (Tab. 3) sowie die durch den "Biß" des Chelatliganden beeinflussten Winkel (Tab. 4) sind den entsprechenden Daten vergleichbarer Komplexe sehr ähnlich [17]. Der Abstand C(35)/C(41) zwischen den Pyridin-Hälften des bpy liegt noch im Rahmen einer Einfachbindung, was auf relativ geringe Rückbindung

Tabelle 2

Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter U (pm^2) der Nichtwasserstoffatome (in dieser und den beiden folgenden Tabellen ist die Standardabweichung in Einheiten der letzten Dezimalen in Klammern angegeben)

Atom	x	y	z	U_{eq}^a
Pt	236(1)	2676(1)	1862(1)	214(1)
C(11)	1571(12)	3471(5)	1445(6)	233(29)
C(12)	796(12)	4152(5)	1253(7)	263(31)
C(13)	1689(12)	4758(6)	1066(6)	296(32)
C(14)	3368(12)	4718(6)	1073(6)	325(34)
C(15)	4165(13)	4053(6)	1262(7)	334(35)
C(16)	3285(12)	3440(6)	1433(6)	280(32)
C(17)	-1025(13)	4271(6)	1255(8)	363(37)
C(18)	4374(15)	5385(6)	948(7)	393(39)
C(19)	4279(12)	2767(6)	1675(7)	339(34)
C(21)	371(11)	2049(5)	784(6)	218(27)
C(22)	-369(12)	2194(5)	-102(6)	262(32)
C(23)	-253(13)	1721(6)	-801(7)	337(35)
C(24)	567(14)	1070(6)	-620(7)	344(36)
C(25)	1239(14)	901(5)	242(7)	315(34)
C(26)	1184(12)	1363(5)	957(6)	225(30)
C(27)	-1388(13)	2878(5)	-342(7)	347(34)
C(28)	768(19)	567(7)	-1385(8)	539(50)
C(29)	1991(14)	1112(6)	1886(6)	331(35)
N(31)	1338(10)	1978(5)	2376(5)	245(25)
C(31)	-2103(12)	1388(5)	1972(7)	280(31)
C(32)	-3209(13)	983(6)	2317(7)	322(33)
C(33)	-3526(15)	1179(6)	3164(9)	443(42)
C(34)	-2765(13)	1765(6)	3588(7)	333(35)
C(35)	-1680(11)	2161(5)	3203(6)	234(30)
N(41)	67(9)	3176(4)	3073(5)	249(26)
C(41)	-811(11)	2822(5)	3593(6)	258(31)
C(42)	-927(14)	3060(7)	4455(7)	377(35)
C(43)	-85(15)	3661(8)	4772(7)	489(46)
C(44)	822(13)	4033(7)	4271(7)	428(41)
C(45)	881(13)	3786(6)	3417(8)	413(39)

^a Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} Tensors.

hindeutet. Auch die Verdrillung des 2,2'-Bipyridinliganden ist gering, der Interplanarwinkel zwischen besten Ebenen der beiden Pyridin-Hälften beträgt 5.7° .

Die axiale Abschirmung durch die beiden Mesitylsubstituenten ist im Kristall vergleichbar, die Interplanarwinkel zur besten "Metallebene" Pt/C(11)/C(22)/N(31)/N(41) betragen 67.7 und 66.8° . Die relativ lange Pt-C-Bindung und die relativ "offene" Koordinationsgeometrie ermöglichen es damit zumindest einer *ortho*-Methylgruppe jedes Mesitylsubstituenten, eine (nicht-bindende) Position in der Achse des Komplexes einzunehmen und damit damit das Metallzentrum wirksam abzuschirmen (Abb. 2). Quantitativ findet man nicht-bindende, aber doch relativ geringe Abstände von 320.9 und 323.6 pm zwischen dem Metallzentrum und den Kohlenstoffatomen C(17) bzw. C(29) der nächsten Methylgruppen der Mesitylsubstituenten. Obwohl die spezielle Stellung der Mesitylsubstituenten im Kristall von (bpy)PtMes₂ auch durch Packungseffekte mitbestimmt sein kann, legen die Abbildungen auch für die Lösung eine weitgehende Abschirmung des

Tabelle 3

Bindungsabstände (pm) von (bpy)PtMes₂

Pt–C(11)	201.6(10)	Pt–C(21)	203.2(9)
Pt–N(31)	209.0(8)	Pt–N(41)	209.5(8)
C(11)–C(12)	141.9(13)	C(11)–C(16)	141.3(14)
C(12)–C(13)	140.3(14)	C(12)–C(17)	151.2(15)
C(13)–C(14)	137.9(15)	C(14)–C(15)	139.9(15)
C(14)–C(18)	152.2(16)	C(15)–C(16)	140.0(15)
C(16)–C(19)	149.7(14)	C(21)–C(22)	139.1(12)
C(21)–C(26)	143.7(13)	C(22)–C(23)	139.7(14)
C(22)–C(27)	152.4(13)	C(23)–C(24)	138.4(15)
C(24)–C(25)	135.5(14)	C(24)–C(28)	152.5(16)
C(25)–C(26)	139.4(14)	C(26)–C(29)	150.9(13)
N(31)–C(31)	134.8(12)	N(31)–C(35)	138.5(12)
C(31)–C(32)	136.3(15)	C(32)–C(33)	141.2(18)
C(33)–C(34)	135.1(15)	C(34)–C(35)	137.3(15)
C(35)–C(41)	148.4(13)	N(41)–C(41)	134.5(13)
N(41)–C(45)	136.4(14)	C(41)–C(42)	140.5(14)
C(42)–C(43)	134.9(17)	C(43)–C(44)	135.7(18)
C(44)–C(45)	138.9(17)		

Tabelle 4

Bindungswinkel (°)

C(11)–Pt–C(21)	92.5(4)	C(11)–Pt–N(31)	171.2(4)
C(21)–Pt–N(31)	95.0(3)	C(11)–Pt–N(41)	95.1(3)
C(21)–Pt–N(41)	171.4(3)	N(31)–Pt–N(41)	77.8(3)
Pt–C(11)–C(12)	117.8(7)	Pt–C(11)–C(16)	125.5(7)
C(12)–C(11)–C(16)	116.2(9)	C(11)–C(12)–C(13)	121.6(9)
C(11)–C(12)–C(17)	122.2(9)	C(13)–C(12)–C(17)	116.2(9)
C(12)–C(13)–C(14)	121.2(9)	C(13)–C(14)–C(15)	118.4(10)
C(13)–C(14)–C(18)	121.5(10)	C(15)–C(14)–C(18)	120.0(9)
C(14)–C(15)–C(16)	121.1(10)	C(11)–C(16)–C(15)	121.5(9)
C(11)–C(16)–C(19)	121.8(9)	C(15)–C(16)–C(19)	116.5(9)
Pt–C(21)–C(22)	126.0(7)	Pt–C(21)–C(26)	117.2(6)
C(22)–C(21)–C(26)	116.5(8)	C(21)–C(22)–C(23)	122.3(9)
C(21)–C(22)–C(27)	120.4(9)	C(23)–C(22)–C(27)	117.3(8)
C(22)–C(23)–C(24)	120.1(9)	C(23)–C(24)–C(25)	118.8(10)
C(23)–C(24)–C(28)	120.3(9)	C(25)–C(24)–C(28)	120.8(10)
C(24)–C(25)–C(26)	123.0(9)	C(21)–C(26)–C(25)	119.2(8)
C(21)–C(26)–C(29)	123.0(8)	C(25)–C(26)–C(29)	117.8(8)
Pt–N(31)–C(31)	126.7(7)	Pt–N(31)–C(35)	116.3(6)
C(31)–N(31)–C(35)	116.9(8)	N(31)–C(31)–C(32)	123.8(10)
C(31)–C(32)–C(33)	118.0(9)	C(32)–C(33)–C(34)	119.4(11)
C(33)–C(34)–C(35)	120.2(11)	N(31)–C(35)–C(34)	121.6(8)
N(31)–C(35)–C(41)	113.4(8)	C(34)–C(35)–C(41)	124.9(9)
Pt–N(41)–C(41)	116.1(6)	Pt–N(41)–C(45)	126.3(7)
C(41)–N(41)–C(45)	117.3(9)	C(35)–C(41)–N(41)	116.1(8)
C(35)–C(41)–C(42)	121.1(9)	N(41)–C(41)–C(42)	122.8(9)
C(41)–C(42)–C(43)	117.9(11)	C(42)–C(43)–C(44)	121.2(11)
C(43)–C(44)–C(45)	119.1(11)	N(41)–C(45)–C(44)	121.7(11)

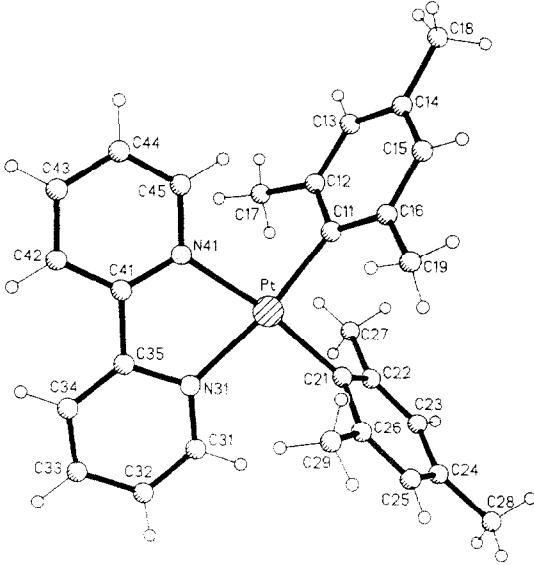


Abb. 1. Molekülstruktur von (bpy)PtMes₂ (Aufsicht).

Metallzentrums nahe. Dieser Komplex stellt damit das Gegenstück zu noch relativ coplanaren [17] Komplexen des (bpy)Pt²⁺ mit dem 2,2'-Biphenyldiyl-Dianion dar [5].

Reaktivität

Bestätigt wird die effektive axiale Abschirmung in (bpy)PtMes₂ durch die Tatsache, daß der Komplex im Gegensatz zum rasch reagierenden Diphenyl-Analogen [3n] auch nach sechs Monaten bei Raumtemperatur in Acetonitril keinerlei oxidative Addition von überschüssigem Iodmethan zeigt. Umsetzung mit 0.1 M Salzsäure resultierte in einer stufenweisen Substitution der Mesitylgruppen durch Chlorid.

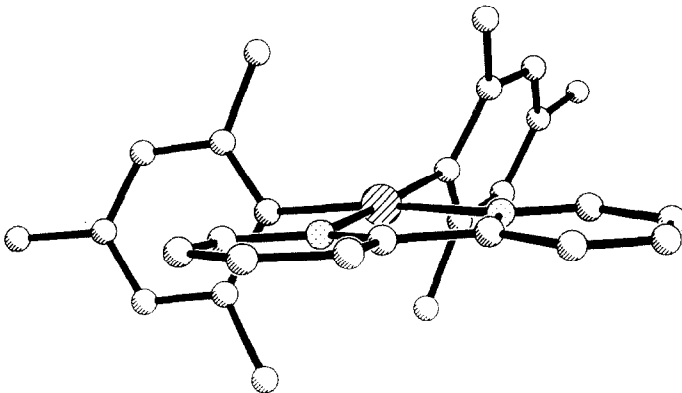


Abb. 2. Molekülstruktur von (bpy)PtMes₂ (Seitenprojektion).

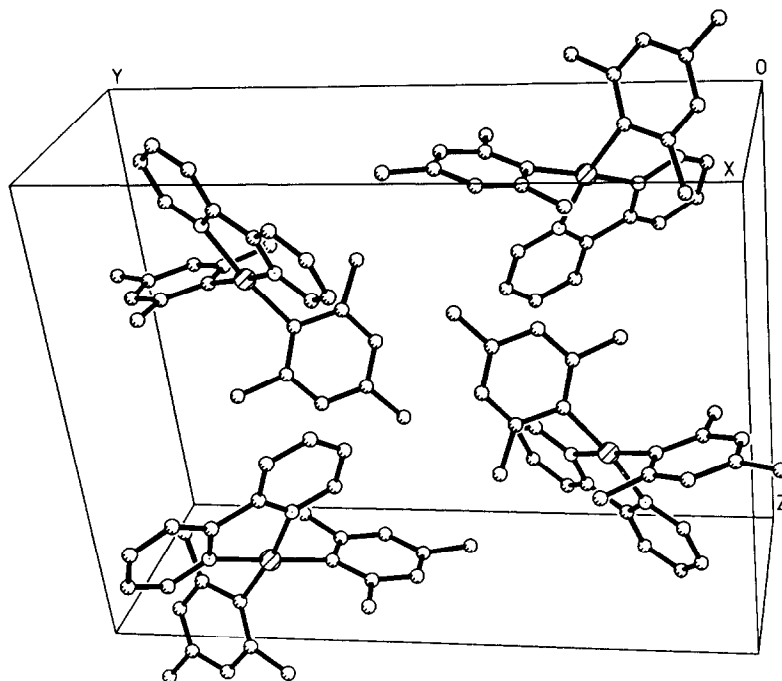


Abb. 3. Ausschnitt aus der Kristallstruktur von (bpy)PtMes₂.

Elektrochemie

Elektrochemische Untersuchungen durch cyclische Voltammetrie in 0.1 M Bu₄NClO₄/Acetonitril zeigten neben den beiden erwarteten Einelektronen-Reduktionen (Gl. 1) des bpy-Liganden (vgl. Tab. 5) [3n,7] eine elektrochemisch weitgehend reversible Oxidationsstufe *mit gleicher Stromstärke* (Abb. 4) bei nur +0.45 V vs. Ferrocen(0/+) (0.38 V in 1,2-Dichlorethan/0.1 M Bu₄NClO₄); entsprechend der MLCT-Formulierung des energieärmsten angeregten Zustands [3n,5] (s. unten) wird diese Stufe einer Einelektronen-Oxidation des Pt^{II} im Komplex zu Pt^{III} zugeschrieben (Gl. 2). Damit ist dieser oxidierte Zustand im Vergleich zu dem des (bpy)PtPh₂ thermodynamisch und kinetische deutlich stabili-

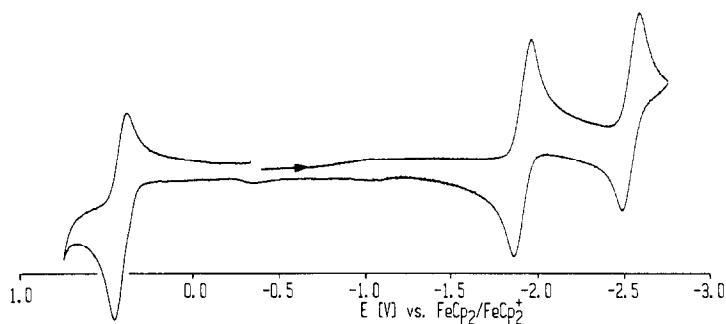


Abb. 4. Cyclovoltammogramm von (bpy)PtMes₂ in Acetonitril/0.1 M Bu₄NClO₄ bei 100 mV/s Vorschubgeschwindigkeit.

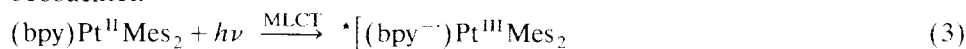
liert worden, was auf die Art des (nucleophilen) Angriffs vom Elektrolyten auf koordinativ ungesättigtes Pt^{III} schließen lässt.



Leider erwies sich die Pt^{III}-Stufe als nicht ausreichend beständig, um über spektroelektrochemische (EPR [18], UV/VIS [19]) Untersuchungen eindeutig charakterisiert zu werden. Ursache hierfür könnte der Angriff von Pt^{III} an den CH-Bindungen [20] der Mesitylgruppe sein (Cyclometallierung), die wenigen etablierten Pt^{III}-Komplexe [Pt(C₆Cl₅)₄]⁻ [21] und [L₂Pt]³⁺ (L = 1,4,7-Trithiacyclononan [22]), weisen keine C-H-Bindungen in der Nähe des Metalls auf. Spektroelektrochemische Messungen bei tiefen Temperaturen oder Modifikationen der *o*-disubstituierten Arylsubstituenten sind mögliche Wege zur eingehenden Untersuchung der Pt^{III}-Stufen.

Absorptions- und Emissionsspektroskopie

Die Feststellung von Halbstufenpotentialen für beide Prozesse, Oxidation und Reduktion, ermöglicht es erstmals, für diese Verbindungsklasse einen Vergleich [23] zwischen Redoxpotentialdifferenzen $E_{1/2}(\text{ox}) - E_{1/2}(\text{red1})$ und optisch ermittelten Übergangsenergien vorzunehmen. Der Komplex (bpy)PtMes₂ zeigt sehr stark negativ solvatochrome [3n,5a] Metall-Ligand-Charge-Transfer(MLCT)-Absorptionen, das langwellige Maximum wurde in unpolarem Toluol bei 506 nm und in polarem Acetonitril bei 434 nm registriert (Tab. 5). Sowohl für den Festkörper wie auch für Lösungen von (bpy)PtMes₂ wurde intensive, positiv solvatochrome [24] Lichtemission vom MLCT-angeregten Zustand (Gl. 3) nach Anregung bei 480 nm beobachtet.



$$E_{1/2}(\text{ox}) - E_{1/2}(\text{red}) [\text{V}] = E_{\text{op}} [\text{eV}] - \chi \quad (4)$$

Tabelle 5

Elektrochemische und optische Daten von (bpy)PtMes₂

	Festkörper	Lösungen in		
		Toluol	DCE	Acetonitril
Redoxpotentiale ^a				
E_{ox}	/	/	0.38(61)	0.45(6)
E_{red1}	/	/	-2.04(64)	-1.92(60)
E_{red2}	/	/	/	-2.57(108)
$\Delta E_{\text{ox/red1}}$	/	/	2.42	2.37
Lichtabsorption ^b				
λ_{max} (nm)	/	506(567sh)	471	434 ^c
E_{max} (eV)	/	2.45(2.18sh)	2.63	2.86
Lichtemission ^d				
λ_{max} (nm)	610	610	663	707
E_{max} (eV)	2.03	2.03	1.87	1.75

^a Halbstufenpotentiale in V vs. Ferrocen(0/+) aus cyclovoltammetrischen Messungen mit 100 mV/s; Lösungen 0.1 M an Bu₄NClO₄ als Leitelektrolyt. Peakpotentialabstände in mV in Klammern. ^b Wellenlängen und Energien am langwelligen Absorptionsmaximum. ^c Molarer Extinktionskoeffizient $\epsilon = 2400 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. ^d Wellenlängen und Energien der Emissionsmaxima. Anregung bei 480 nm.

Stellt man gemäß Gl. 4 die Differenz zwischen den elektrochemischen Potentialdifferenzen und der niedrigsten Absorptionsenergie in 1,2-Dichlorethan fest, so ergibt sich für die Summe χ der Beiträge aus intra- und intermolekularer Reorganisation ein im Vergleich [23,25] relativ kleiner Wert von 0.21 eV. Für Acetonitril-Lösungen beträgt dieser Wert 0.49 eV wegen der sehr ausgeprägten Solvatochromie. Bei der elektronischen Anregung solcher Pt^{II}/Acceptor-Komplexe finden demnach nur geringe Geometrieänderungen statt, wobei jedoch die Umgebung einen erheblichen Einfluß ausübt. Berücksichtigt man den Mittelwert aus den Energien am Absorptions- und Emissionsmaximum (2.31 eV in Acetonitril), dann korreliert diese Größe sehr gut mit der Differenz von 2.37 V zwischen Oxidations- und Reduktionspotential.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten erfolgten unter Argon als Schutzgas in getrockneten Lösungsmitteln.

¹H-NMR-Spektren wurden an einem Gerät Bruker AM-250 gemessen. Die Aufnahme von Elektronenabsorptionsspektren erfolgte mit einem Spektralphotometer Omega 10 von Bruins Instruments. Emissions- und Anregungsspektren von Lösungen und Festkörpern wurden mit einem Gerät Perkin-Elmer LS-3B erhalten.

Zur cyclischen Voltammetrie diente ein Galvanostat/Potentiostat M273 von PAR mit einem Funktionsgenerator M175; verwendet wurden eine Glaskohlenstoff-Arbeits Elektrode, eine Platin-Gegenelektrode und ein Ag/AgCl-Referenzsystem (interne Eichung mit dem Ferrocen/Ferricinium-Redoxpaar).

Angaben zur Kristallstrukturbestimmung sind in Tabelle 1 enthalten. Die optimierten Winkelwerte 2θ , ω und χ von 33 ausgesuchten Reflexen ($20^\circ < 2\theta < 25^\circ$) und deren Verfeinerung lieferten die Gitterkonstanten. Die Messung der Reflexintensitäten mit ω -Abtastung (Wyckoff-Scan) erfolgte mit einer Abtastgeschwindigkeit, die in Abhängigkeit von der Intensität zwischen 2 und 30°/min variierte.

Synthese von (bpy)PtMes₂

Nach Eaborn *et al.* [11] dargestelltes Bis(dimethylsulfoxido)dimesitylplatin(II) (150 mg, 0.255 mmol) und 41 mg (0.26 mol) 2,2'-Bipyridin wurden in *ca.* 40 ml Toluol suspendiert und 3 Tage lang unter Rückfluß erhitzt. Der Verlauf der Reaktion konnte durch das Verschwinden der Sulfoxid-Valenzschwingungsbande des Ausgangsmaterials verfolgt werden: $\nu(\text{S=O})(\text{Toluol}) = 1130 \text{ cm}^{-1}$ [26]. Das teilweise schon während der Bildung ausfallende orangefarbene Produkt wurde nach eintägigem Stehenlassen bei 4°C abfiltriert, mit Hexan gewaschen und mit 1,2-Dichlorethan eluiert. Wiederausfällen mit Hexan und Trocknen im Vakuum liefert 128 mg (85%) des korrekt analysierten Produkts (C, H, N). ¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ 8.58 (dd, H^{3,3'}); 8.31 (dt, H^{4,4'}); 8.14 (dd, H^{6,6'}); 7.61 (dt, H^{5,5'}); 6.51 (s, H-Mes); 2.34 (s, *ortho*-CH₃); 2.10 ppm (s, *para*-CH₃); *J*: ³J(H³-H⁴) 7.81, ³J(H⁴-H⁵) 7.31, ³J(H⁵-H⁶) 8.14, ⁴J(H³-H⁵) 0.58, ⁴J(H⁴-H⁶) 1.6, ⁴J(¹⁹⁵Pt-H-Mes) 14.8 Hz.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 270), der Volkswagenstiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken der Degussa AG für eine Spende von K_2PtCl_4 .

Literatur

- 1 (a) C. Elschenbroich und A. Salzer, *Organometallchemie* (2. Aufl.), Teubner, Stuttgart, 1988; (b) J.P. Collman, L.S. Hegedus, J.R. Norton und R.G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA, 1987.
- 2 K.-T. Aye, G. Ferguson, A.J. Lough und R.J. Puddephatt, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 28 (1989) 765.
- 3 (a) V.M. Miskowski und V.H. Houlding, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 1529; (b) R. Ballardini, M.T. Gandolfi, L. Prodi, M. Ciano, V. Balzani, F.H. Kohnke, H.S. Zavareh, N. Spencer und J.F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 7072; (c) J.A. Zuleta, C.A. Chesta und R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 111 (1989) 8916; (d) C.-M. Che, K.-T. Wan, L.-Y. He, C.-K. Poon und V.W.W. Yam, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1989) 943; (e) C.-M. Che, L.-Y. He, C.-K. Poon und C.W. Mak, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3081; (f) J. Biedermann, G. Gliemann, U. Klement, K.-J. Range und M. Zabel, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1884; (g) J. Biedermann, G. Gliemann, U. Klement, K.-J. Range und M. Zabel, *Inorg. Chim. Acta*, 169 (1990) 63; (h) H. Kunkely und A. Vogler, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5625; (i) K.-T. Wan, C.-M. Che und K.-C. Cho, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1991) 1077; (k) V.M. Miskowski und V.H. Houlding, *Inorg. Chem.*, 30 (1991) 4446; (l) A. Vogler und H. Kunkely, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 217; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 209; (m) L. Chassot und A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta*, 69 (1986) 1855; (n) C. Vogler, B. Schwederski, A. Klein und W. Käim, *J. Organomet. Chem.*, 436 (1992) 367.
- 4 (a) U. Kölle und M. Grätzel, *Angew. Chem.*, 99 (1987) 572; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 26 (1987) 568; (b) U. Kölle, B.S. Kang, P. Infelta, P. Compte und M. Grätzel, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1869; (c) M. Ladwig und W. Käim, *J. Organomet. Chem.*, 419 (1991) 233; (d) R. Ziessel, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 863; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 844.
- 5 (a) C. Cornioley-Deuschel und A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 3354; (b) M. Maestri, D. Sandrini, V. Balzani, A. von Zelewsky, C. Deuschel-Cornioley und P. Jolliet, *Helv. Chim. Acta*, 71 (1988) 1053.
- 6 (a) N. Chaudhury und R.J. Puddephatt, *J. Organomet. Chem.*, 84 (1975) 105; (b) J.D. Scott und R.J. Puddephatt, *Organometallics*, 5 (1986) 1538; (c) V.F. Sutcliffe und G.B. Young, *Polyhedron*, 3 (1984) 87; (d) S.K. Thomson und G.B. Young, *Polyhedron*, 7 (1988) 1953; (e) V. Christou und G.B. Young, *J. Organomet. Chem.*, 368 (1989) 391; (f) B.C. Ankianec und G.B. Young, *Polyhedron*, 8 (1989) 57.
- 7 (a) P.S. Braterman, J.-I. Song, C. Vogler und W. Käim, *Inorg. Chem.*, 31 (1992) 222; (b) P.S. Braterman, J.-I. Song, S. Kohlmann, S.C. Vogler und W. Käim, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 207.
- 8 Vgl. W. Käim und B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, Teubner, Stuttgart, 1991, S. 43.
- 9 (a) L. Cattalini, *Progr. Inorg. Chem.*, 13 (1970) 263; (b) J.J.H. Edema, S. Gambarotta, F. van Bolhuis, W.J.J. Smeets, A.L. Spek und M.Y. Chiang, *J. Organomet. Chem.*, 389 (1990) 47; (c) P.P. Power, *Comm. Inorg. Chem.*, 8 (1989) 177.
- 10 A. Schulz und W. Käim, *Chem. Ber.*, 122 (1989) 1863.
- 11 C. Eaborn, K. Kundu und A. Pidcock, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1981) 933.
- 12 (a) K. Krogmann und H.-D. Hausen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 358 (1968) 67; (b) G. Gencheva, M. Mitewa, P.R. Bontchev, G. Gochev, J. Macicek, E. Zhecheva und N.D. Yordanov, *Polyhedron*, 11 (1992) 365.
- 13 Siemens Analytical X-Ray Instruments: 'SHELXTL PLUS', Release 3.4, Januar 1989.
- 14 International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- 15 Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2 unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56242, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- 16 International Tables for Crystallography, Vol. A, Reidel, Dordrecht/Boston, 1983; No. 14, S. 177.

- 17 T. Debaerdemaeker, R. Hohenadel und H.-A. Brune, *J. Organomet. Chem.*, 350 (1988) 109.
- 18 W. Kaim, S. Ernst und V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 173.
- 19 M. Krejčík, M. Danek und F. Hartl, *J. Electroanal. Chem.*, 317 (1991) 179.
- 20 (a) R.H. Crabtree, *Chem. Rev.*, 85 (1985) 245; (b) Zitat 1 (b), S. 295–300.
- 21 (a) R. Uson, J. Fornies, M. Tornas, B. Menjon, R. Bau, K. Sünkel und E. Kuwabara, *Organometallics*, 5 (1986) 1576; (b) R. Uson, J. Fornies, M. Tomas, I. Ara und B. Menjon, *J. Organomet. Chem.*, 226 (1987) 129.
- 22 A.J. Blake, R.O. Gould, A.J. Holder, T.I. Hyde, A.J. Lavery, M.O. Odulate und M. Schröder, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1987) 118.
- 23 E.S. Dodsworth und A.B.P. Lever, *Chem. Phys. Lett.*, 119 (1985) 61 und 124 (1986) 152.
- 24 M.M. Zulu und A.J. Lees, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 3325.
- 25 S. Ernst und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1987) 3578.
- 26 F.A. Cotton, R. Francis und W.D. Horrocks, Jr., *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 1534.