

Beiträge zur Chemie organometallischer metallacyclischer Nebengruppenmetallverbindungen

IX. * Eine ungewöhnliche Koordinationsgeometrie des Platin(II) in dem homoleptischen Metallacyclopentankomplex $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$

Hans-Otto Fröhlich und Ralf Wyrwa

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena, August-Bebel-Str. 2, 07743 Jena (Deutschland)

Helmar Görls **

Max-Planck-Gesellschaft, Arbeitsgruppe "CO₂-Chemie" an der Universität Jena, Lessingstraße 12, 07743 Jena (Deutschland)

Ursula Pieper **

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen, Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)

(Eingegangen den 23. September 1993)

Abstract

Reaction of $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})]\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**1**) with *N,N,N',N''*-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) in diethylether (Et_2O) gives $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**2**). The complex has been characterized by DTA analysis, ¹H- and ¹³C NMR spectroscopy and X-ray crystallography. The thermal properties and the structures of **2** and $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**3**) indicate the significant difference of the influence of PMDETA and *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TMEDA) on the platinacyclopentane system.

Zusammenfassung

Die Umsetzung von $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})]\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**1**) mit *N,N,N',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) in Diethylether ergibt $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**2**). Der Komplex wurde charakterisiert durch DTA, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse. Die thermischen Eigenschaften und die Strukturen von **2** und $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**3**) weisen auf den signifikanten Unterschied des Einflusses von PMDETA und *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) auf das Platinacyclopentansystem hin.

Key words: Lithium; Platinum

1. Einleitung

Kürzlich publizierten wir die Synthesen und Ergebnisse NMR-spektroskopischer und differentialthermo-

analytischer Untersuchungen homoleptischer metallacyclischer Verbindungen des Nickels, Palladiums und Platins des allgemeinen Typs $[\text{Li}(\text{Solv})_x]_2\text{M}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (Solv = Et₂O, Tetrahydrofuran (THF), TMEDA, PMDETA) sowie Resultate der Röntgenstrukturanalysen von einigen Komplexen obigen Typs mit Solv = THF, M = Ni, Pd und Solv = TMEDA, M = Pt [1–3].

Correspondence to: Prof. H.-O. Fröhlich.

* VIII. Mitteilung, vgl. Lit. [1].

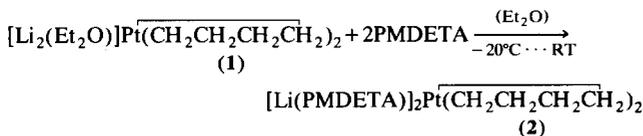
** Kristallstrukturanalyse.

Inzwischen gelang es uns, weitere homoleptische Platinacyclopentankomplexe, z.B. $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$, in guter Ausbeute darzustellen und zu charakterisieren.

In dieser Mitteilung soll über den Einfluß des am Lithium koordinierten PMDETA auf die thermische Stabilität, die Lage der ^1H - und ^{13}C -NMR-Signale und die Molekülstruktur, die von der gewohnten quadratisch planaren Geometrie der Platin(II)-Komplexverbindungen stark abweicht, berichtet werden.

2. Ergebnisse und Diskussion

Das wie in [3] beschrieben dargestellte $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})]\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**1**) wurde in Ether suspendiert. Fügt man zu dieser Suspension PMDETA im Überschuß hinzu, so entsteht gemäß



in ca. 90%iger Ausbeute der farblose, luft- und hydrolyseempfindliche, kristalline Komplex **2**.

Die diamagnetische Verbindung zersetzt sich, wie differentialthermoanalytische Untersuchungen ergaben, bereits bei einer Temperatur von 90°C . Dies ist eine im Vergleich zu $[\text{Li}(\text{TMEDA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**3**) mit $T_z = 249^\circ\text{C}$ [3] unerwartet niedrige Zersetzungstemperatur.

Im Anschluß an die DTA-Messung wurde die Gasphase über den festen Zersetzungsrückständen der Substanz gaschromatographisch analysiert. Das Kohlenwasserstoffgemisch wies folgende Zusammensetzung auf (prozentualer Anteil in Klammern):

TABELLE 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten von **2** (in C_6D_6)

Strukturelement	^1H -NMR δ (ppm)	^{13}C -NMR δ (ppm)
Pt- CH_2	1.30(8H, t)	19.11
Pt- CH_2 - CH_2	2.22(8H, m)	38.28
CH_3 - $\text{N}(\text{CH}_2)_2$ ^a	1.90(16H, s)	54.14
$(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)$ ^a		57.18
	1.90(16H, 2)	
N- CH_3 ^a	2.07(6H, s)	44.18
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ^a	2.16(24H, s)	45.97

^a Für PMDETA in C_6D_6 wurden folgende ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten gefunden: ^1H -NMR: $\text{N}(\text{CH}_3)$: 2.14, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 2.08, $(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2$, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)$: 2.23–2.48; ^{13}C -NMR: $\text{N}(\text{CH}_3)$: 43.17, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$: 46.03, $(\text{CH}_3)\text{N}(\text{CH}_2)_2$: 56.92, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)$: 58.37.

Ethan (**2**), Ethylen (**4**), n-Butan (**74**), But-1-en (**6**), (*E/Z*)-But-2-en (**14**). Vergleicht man dieses Ergebnis mit dem, das bei der thermischen Zersetzung von **3** erhalten wurde, so zeigt sich, daß der n-Butangehalt mit 74% erstaunlich hoch ist. Dieser Befund war ein Anzeichen dafür, daß sich TMEDA und PMDETA hinsichtlich ihres Einflusses auf wichtige Eigenschaften des Platinacyclopentansystems signifikant unterscheiden.

2.1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Untersuchungen von $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**2**)

Die NMR-Spektren von **2**, die in Abb. 1 wiedergegeben sind, wurden bei Raumtemperatur in Benzen- d_6 aufgenommen.

In Tabelle 1 sind die NMR-Daten von **2** zusammengestellt.

Das ^1H -NMR-Spektrum von **2** weist fünf Signale auf, da die ^1H -Signale der beiden Ethylenbrücken des

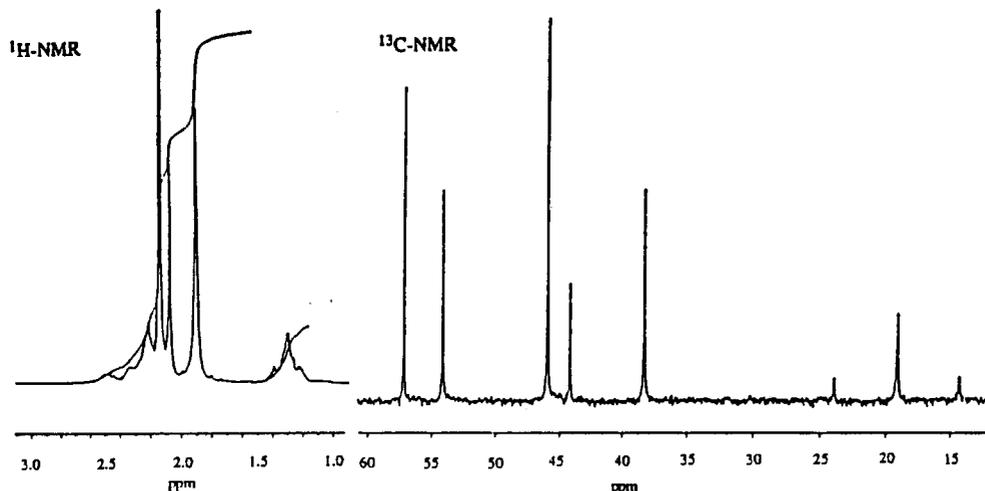


Abb. 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **2** (in C_6D_6).

PMDETA hier als "Singulett" erscheinen. Aufgrund der Kernspinkopplung zwischen ^1H und ^{195}Pt besitzen die Signale der Wasserstoffatome der α - und β - CH_2 -Gruppen der metallacyclischen Ringe Satellitenpeaks. Die Kopplungskonstanten betragen $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 36$ Hz und $^3J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 53$ Hz. Ähnliche Kopplungskonstanten findet man in den NMR-Spektren von **3** mit $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 35.4$ Hz, $^3J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 55$ Hz [3] sowie im Spektrum von $\text{Li}_2[\text{Pt}(\text{CH}_3)_4]$ mit $^2J(^1\text{H}-^{195}\text{Pt}) = 43.5$ Hz [4].

Das den α -C-Atomen zuzuordnende ^{13}C -NMR-Signal von **2** wird ebenfalls von 2 Satellitenpeaks flankiert. Die Kopplungskonstante $^1J(^{13}\text{C}-^{195}\text{Pt})$ beträgt 485 Hz und ist damit kleiner als die entsprechende von **3** mit 498 Hz [3].

Ein Vergleich der chemischen Verschiebungen der NMR-Signale der ^1H - bzw. ^{13}C -Atome der α - CH_2 -Gruppen der metallacyclischen Ringe der Komplexe **2** und **3** ergibt, daß die entsprechenden Signale bei **2** geringfügig nach höherem Feld verschoben sind.

Durch Umkristallisation der Verbindung **2** in Tetrahydrofuran in Anwesenheit überschüssigen PMDETA konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gewonnen werden.

2.2. Röntgenstrukturuntersuchung von $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**2**)

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **2** zeigt Abb. 2. Die kristallographischen

TABELLE 2. Kristallographische Daten von **2**

Kristallmorphologie	farblos, quaderförmiger Kristall
Summenformel	$\text{C}_{26}\text{H}_{62}\text{Li}_2\text{N}_6\text{Pt}$
Molekulargewicht	$M_r = 667.8 \text{ g mol}^{-1}$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2$ (No. 5)
Gitterparameter	$a = 18.235(5) \text{ \AA}$ $b = 9.031(1) \text{ \AA}$ $c = 9.959(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 91.72(1)^\circ$ $\gamma = 90.0^\circ$
Elementarzellvolumen	$V = 1639(1) \text{ \AA}^3$
Dichte (ber.)	$D_c = 1.35 \text{ g cm}^{-3}$
Formeleinheiten	$Z = 2$
Absorptionskoeffizient	$\mu = 43.02 \text{ cm}^{-1} (\text{Mo-K}\alpha)$
θ_{max}	27.4°
Symmetrieunabhängige Reflexe	4986 (aus 5956)
Beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4974
Anzahl der verfeinerten Parameter	166
R	0.027
R_w	0.028
EOF	1.18
Restelektronendichte	1.5 e \AA^{-3}

Daten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Tabelle 3 enthält ausgewählte Bindungslängen und -winkel.

Das Molekül besitzt eine C_2 -Symmetrie. Die

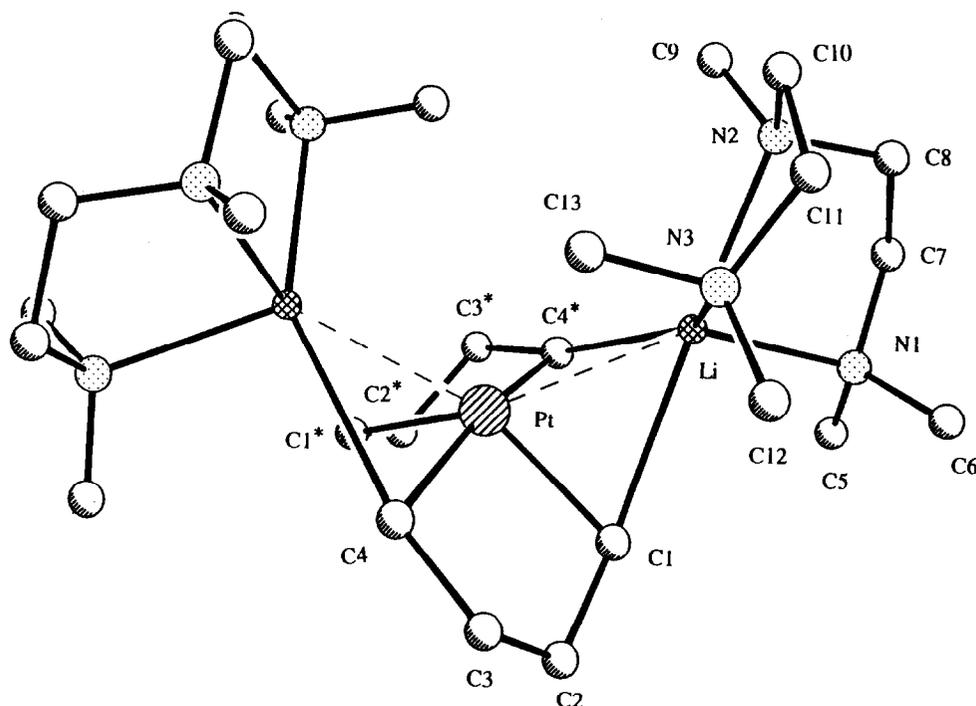


Abb. 2. Molekülstruktur von $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (**2**).

TABELLE 3. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von 2

Pt-C4*	2.119(4)	Pt-C4	2.119(4)
Pt-C1	2.121(4)	Pt-C1*	2.121(4)
Pt-Li	2.628(7)	Pt-Li*	2.628(7)
Li-N3	2.228(9)	Li-N1	2.288(10)
Li-N2	2.371(9)	Li-C1	2.635(10)
Li-C4*	2.748(9)	C1-C2	1.531(7)
C2-C3	1.521(8)	C3-C4	1.536(6)
C4-Li*	2.748(9)	N1-C5	1.432(10)
N1-C6	1.444(9)	N1-C7	1.491(10)
N2-C8	1.448(8)	N2-C9	1.461(8)
N2-C10	1.52(2)	N3-C13	1.453(8)
N3-C12	1.462(9)	N3-C11	1.470(7)
C7-C8	1.514(13)	C10-C11	1.502(11)
C4*-Pt-C4	165.7(3)	C4*-Pt-C1	89.8(2)
C4-Pt-C1	83.0(2)	C4*-Pt-C1*	83.0(2)
C4-Pt-C1*	89.8(2)	C1-Pt-C1*	119.3(3)
C4*-Pt-Li	69.8(2)	C4-Pt-Li	117.7(2)
C1-Pt-Li	66.4(2)	C1*-Pt-Li	152.5(2)
C4*-Pt-Li*	117.7(2)	C4-Pt-Li*	69.8(2)
C1-Pt-Li*	152.5(2)	C1*-Pt-Li*	66.4(2)
Li-Pt-Li*	122.5(4)	N3-Li-N1	115.3(4)
N3-Li-N2	78.3(3)	N1-Li-N2	80.6(3)
N3-Li-Pt	106.1(3)	N1-Li-Pt	130.9(4)
N2-Li-Pt	134.7(4)	N3-Li-C1	107.2(3)
N1-Li-C1	95.1(4)	N2-Li-C1	173.7(4)
Pt-Li-C1	47.5(2)	N3-Li-C4*	148.6(4)
N1-Li-C4*	96.1(3)	N2-Li-C4*	109.5(3)
Pt-Li-C4*	46.3(2)	C1-Li-C4*	67.5(2)
C2-C1-Pt	107.6(3)	C2-C1-Li	145.4(4)
Pt-C1-Li	66.1(2)	C3-C2-C1	108.8(4)
C2-C3-C4	108.6(4)	C3-C4-Pt	109.7(3)
C3-C4-Li*	166.7(4)	Pt-C4-Li*	63.8(2)
C5-N1-C6	109.7(7)	C5-N1-C7	110.0(8)
C6-N1-C7	111.5(7)	C5-N1-Li	114.1(7)
C6-N1-Li	108.6(5)	C7-N1-Li	102.7(5)
C8-N2-C9	109.5(5)	C8-N2-C10	110.9(5)
C9-N2-C10	108.9(7)	C8-N2-Li	103.9(4)
C9-N2-Li	116.3(4)	C10-N2-Li	107.3(5)
C13-N3-C12	107.8(6)	C13-N3-C11	110.8(6)
C12-N3-C11	109.4(5)	C13-N3-Li	102.7(4)
C12-N3-Li	116.2(5)	C11-N3-Li	109.7(4)
N1-C7-C8	114.0(6)	N2-C8-C7	112.4(5)
C11-C10-N2	110.3(11)	N3-C11-C10	114.5(6)

räumliche Anordnung der an das Pt(II) gebundenen Kohlenstoffatome C1, C4, C1* und C4* weicht stark von der zu erwartenden quadratisch-planaren Geometrie ab. Der Diederwinkel, der von den Ebenen C1-Pt-C4 bzw. C1*-Pt-C4* aufgespannt wird, beträgt 61.3°, d.h. es liegt eine starke Verzerrung in Richtung tetraedrischer Symmetrie vor. Hinzu kommt ein Abknicken der Linie, die den Schwerpunkt der Atome C1-C4, das Platinatom und den Schwerpunkt der Atome C1*-C4* verbindet, aus der bei planarer oder tetraedrischer Anordnung der an das Zentralatom gebundenen Donatoratome notwendigen Linearität um 49.8°. Die Pt-C-Abstände sind im Gegensatz zu denen im [Li(TMEDA)]₂Pt-(CH₂CH₂CH₂CH₂)₂ (3) (Pt-C1:

2.114(4) Å, Pt-C4: 2.141(4) Å) [3] gleich lang. Der Abstand beträgt 2.120(4) Å. Die Abstände Li-C1 (2.64(1) Å) und Li-C4 (2.75(1) Å) sind wesentlich größer als in 3 mit Li-C-Abständen von 2.302(8) Å bzw. 2.455(8) Å oder im [LiCH₃]₄ mit 2.28 Å [6]. Der Abstand zwischen den Li-Atomen und Pt beträgt 2.628(7) Å. Diese Distanz ist größer als die in 3 mit 2.453(7) Å und auch größer als die Summe der Kovalenzradien Li-Pt mit 2.53 Å [7]. Dieser Befund weist darauf hin, daß in 2 eine geringere heterometallische Wechselwirkung vorliegt als in 3.

Im Gegensatz zur linearen Li-Pt-Li-Einheit im [Li(TMEDA)]₂Pt-(CH₂CH₂CH₂CH₂)₂ beträgt der Li-Pt-Li-Winkel in 2 122.5(4)°. Den Lithiumatomen ist infolge des größeren Li-Pt-Abstandes in 2 (im Vergleich zu 3) somit eher die Koordinationszahl fünf als sechs zuzuordnen.

Die stark verzerrte Struktur von 2 schreiben wir vorwiegend dem großen sterischen Einfluß des am Lithium koordinierten PMDETA zu. Auf ihn sind sicher auch die Schwächung der Li-C-Wechselwirkung und die sehr wahrscheinlich vorliegenden sterischen Spannungen im PMDETA-Komplex zurückzuführen, die wiederum die Ursachen für die deutlich niedrigere Zersetzungstemperatur und das überraschende Ergebnis der Thermolysereaktion von 2 im Vergleich zu 3 sein dürften.

3. Experimenteller Teil

All Arbeiten erfolgten unter Argon als Schutzgas mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln. Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer der Fa. Bruker, Typ AC200F (¹H-NMR: 200 MHz; ¹³C-NMR: 50 MHz; als innerer Standard diente das im C₆D₆ auftretende ¹H-NMR-Signal) aufgenommen. Für die gaschromatographischen Bestimmungen wurde der Gaschromatograph Chrompack CP9000 verwendet.

Für die DTA-Untersuchungen stand ein Eigenbaugerät zur Verfügung [2].

Die Röntgenstrukturanalyse erfolgte an einem farblosen, quaderförmigen Kristall auf einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer mit Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphit-Monochromator) bei Raumtemperatur mittels Least-Squares-Verfeinerung der 2 θ -Werte von 25 Reflexen im Bereich von $34.0 \leq 2\theta \leq 41.6^\circ$. Röntgenintensitäten bis zu $2\theta_{\max} = 54^\circ$ wurden in ω - ψ Abtastung gemessen. Die Intensitäten wurden einer Lorentz- und Polarisationskorrektur unterzogen. Eine empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan) wurde durchgeführt [8].

Die Struktur wurde mit der Schweratommethode gelöst (SHELX-86 [9]), wodurch der größte Teil der Nichtwasserstoffatome gefunden wurde. Durch Dif-

ferenzfouriersynthesen konnten die restlichen Nichtwasserstoffatome ermittelt werden. Das erhaltene vorläufige Strukturmodell wurde im Voll-Matrix-LSQ-Verfahren anisotrop verfeinert [10]. Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Lagen ($d(\text{C-H}) = 0.96 \text{ \AA}$) berechnet und in die Verfeinerung mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor von $U_{\text{iso}} = 0.06 \text{ \AA}^2$ einbezogen. Die Struktur ist racemisch verzwillingt (BASF-Faktor 0.5 [10]). Der abschließende R -Wert konvergierte bei 0.027 ($R_w = 0.028$).

Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57731, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

3.1. Darstellung von $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ (2)

Zu 1.0 g (2.53 mmol) $[\text{Li}_2(\text{Et}_2\text{O})]\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2$ (1) [3] in 30 ml Diethylether werden bei -20°C unter Rühren ca. 1.5 ml Pentamethyldiethylentriamin zugegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wird noch eine Stunde weitergerührt. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch langsam auf -78°C ab und sammelt das farblose Kristallinat auf einer Fritte. Die Trocknung erfolgt im Vakuum bei Raumtemperatur. Ausbeute: 1.52 g (= 90% d.Th.). Anal. Gef.: Li 2.0; pt 29.01; "C₄H₈" 15.5; PMDETA 50.0. C₂₆H₆₂Li₂N₆Pt (667.75 g mol⁻¹) ber.: Li 2.08; Pt 29.21; "C₄H₈" 16.78; PMDETA 51.9%.

3.2. Umkristallisation des $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$

0.5 g (0.748 mmol) $[\text{Li}(\text{PMDETA})]_2\text{Pt}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2$ werden bei Raumtemperatur in 15 ml Tetrahydrofuran gelöst. Der Lösung wird noch ca. 1 ml Pentamethyldiethylentriamin zugesetzt. Die Kristallisation erfolgt bei -30°C .

Dank

Wir danken der Buna AG und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Unser Dank gilt weiterhin Herrn Dr. Friedrich für die Aufnahme der NMR-Spektren, Herrn Dr. Ludwig für die DTA-Messungen und Herrn Dr. Poppitz für die gaschromatographischen Untersuchungen.

Literatur

- 1 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 456 (1993) 7.
- 2 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *J. Organomet. Chem.*, 441 (1992) 169.
- 3 H.-O. Fröhlich, R. Wyrwa und H. Görls, *Angew. Chem.*, 105 (1993) 425.
- 4 G.W. Rice und R.S. Tobias, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 2141.
- 5 G.M. Sheldrick, SHELXTL/PC, Siemens Analytical X-Ray Instruments, Inc., Madison WI, 1992.
- 6 E. Weiss und E.A.C. Lucken, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 19.
- 7 Periodensyst. d. Elemente nach Fluck und Heumann, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1989; J.E. Huheey, *Anorg. Chem.*, Verlag Walter de Gruyter, Berlin, 1988.
- 8 MOLEN, *An Interactive Structure Solution Procedure*, Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands, 1990.
- 9 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, *Programm zur Lösung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1980.
- 10 G.M. Sheldrick, SHELXL-93, *Ein Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen*, Göttingen, 1993.