

Darstellung, Kristallstrukturen und Schwingungsspektren von $\text{trans}[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]^{2-}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

S. Schröder und W. Preetz*

Kiel, Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 11. Februar 2000.

Inhaltsübersicht. Durch oxidative Addition an $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ mit den elementaren Halogenen in Dichlormethan entstehen $\text{trans}[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$. Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen von $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]]$ (triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 10,352(1)$, $b = 10,438(2)$, $c = 11,890(2)$ Å, $\alpha = 91,808(12)$, $\beta = 100,676(12)$, $\gamma = 113,980(10)^\circ$, $Z = 1$), $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Br}_2]]$ (triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 10,336(1)$, $b = 10,536(1)$, $c = 12,119(2)$ Å, $\alpha = 91,762(12)$, $\beta = 101,135(12)$, $\gamma = 112,867(10)^\circ$, $Z = 1$) und $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{I}_2]]$ (triklin, Raumgruppe $\text{P}\bar{1}$, $a = 10,186(2)$, $b = 10,506(2)$, $c = 12,219(2)$ Å, $\alpha = 91,847(16)^\circ$, $\beta = 101,385(14)$, $\gamma = 111,965(18)$, $Z = 1$) zeigen, daß die Verbindungen isotyp kristallisieren und die oktaedrischen Komplexanionen inversions-symmetrisch sind. Die Bindungslängen betragen $\text{Pt}-\text{Cl} = 2,324$,

$\text{Pt}-\text{Br} = 2,472$, $\text{Pt}-\text{I} = 2,619$ und $\text{Pt}-\text{N} = 2,052\text{--}2,122$ Å. Die Azidoliganden sind unter $\text{Pt}-\text{N}^\alpha\text{--}\text{N}^\beta$ -Winkeln von $116,2\text{--}121,9^\circ$ gebunden und mit $\text{N}^\alpha\text{--}\text{N}^\beta\text{--}\text{N}^\gamma$ -Winkeln von $172,1\text{--}176,8^\circ$ nahezu linear. In den Schwingungsspektren beobachtet man die Platin-Halogen-Valenzschwingungen von $\text{trans}[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]]$ im Bereich von $327\text{--}337$ ($\text{X} = \text{Cl}$), bei 202 (Br) und bei $145\text{--}165\text{ cm}^{-1}$ (I), die Platin-Azid-Valenzschwingungen der drei Komplexsalze liegen bei $401\text{--}421\text{ cm}^{-1}$. Unter Verwendung der röntgenographisch ermittelten Molekülparameter lassen sich die Schwingungsspektren durch Normalkoordinatenanalyse zuordnen. Die Valenzkraftkonstanten betragen $f_d(\text{PtCl}) = 1,90$, $f_d(\text{PtBr}) = 1,64$, $f_d(\text{PtI}) = 1,22$, $f_d(\text{PtN}^\alpha) = 2,20\text{--}2,27$ und $f_d(\text{N}^\alpha\text{N}^\beta, \text{N}^\beta\text{N}^\gamma) = 12,44\text{ mdyn/Å}$.

Synthesis, Crystal Structures, and Vibrational Spectra of $\text{trans}[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]^{2-}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$

Abstract. By oxidative addition to $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ with the elemental halogens in dichloromethane $\text{trans}[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]]$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ are formed. X-ray structure determinations on single crystals of $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]]$ (triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 10,352(1)$, $b = 10,438(2)$, $c = 11,890(2)$ Å, $\alpha = 91,808(12)$, $\beta = 100,676(12)$, $\gamma = 113,980(10)^\circ$, $Z = 1$), $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Br}_2]]$ (triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 10,336(1)$, $b = 10,536(1)$, $c = 12,119(2)$ Å, $\alpha = 91,762(12)$, $\beta = 101,135(12)$, $\gamma = 112,867(10)^\circ$, $Z = 1$) and $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{I}_2]]$ (triclinic, space group $\text{P}\bar{1}$, $a = 10,186(2)$, $b = 10,506(2)$, $c = 12,219(2)$ Å, $\alpha = 91,847(16)$, $\beta = 101,385(14)$, $\gamma = 111,965(18)^\circ$, $Z = 1$) reveal, that the compounds crystallize isotypically with octahedral centrosymmetric complex anions. The bond lengths are $\text{Pt}-\text{Cl} = 2,324$, $\text{Pt}-\text{Br} = 2,472$, $\text{Pt}-\text{I} = 2,619$ and $\text{Pt}-\text{N} = 2,052\text{--}2,122$ Å. The approximate linear Azidoligands with $\text{N}^\alpha\text{--}\text{N}^\beta\text{--}\text{N}^\gamma$ -an-

gles = $172,1\text{--}176,8^\circ$ are bonded with $\text{Pt}-\text{N}^\alpha\text{--}\text{N}^\beta$ -angles = $116,2\text{--}121,9^\circ$. In the vibrational spectra the platinum halogen stretching vibrations of $\text{trans}[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]]$ are observed in the range of $327\text{--}337$ ($\text{X} = \text{Cl}$), at 202 (Br) and in the range of $145\text{--}165\text{ cm}^{-1}$ (I), respectively. The platinum azide stretching modes of the three complex salts are in the range of $401\text{--}421\text{ cm}^{-1}$. Based on the molecular parameters of the X-ray determinations the IR and Raman spectra are assigned by normal coordinate analysis. The valence force constants are $f_d(\text{PtCl}) = 1,90$, $f_d(\text{PtBr}) = 1,64$, $f_d(\text{PtI}) = 1,22$, $f_d(\text{PtN}^\alpha) = 2,20\text{--}2,27$ and $f_d(\text{N}^\alpha\text{N}^\beta, \text{N}^\beta\text{N}^\gamma) = 12,44\text{ mdyn/Å}$.

Keywords: Platinum; Azides; Crystal structure; Vibrational spectroscopy

Einleitung

Außer den reinen Azidokomplexen $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ und $[\text{Pt}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ [1] sind auch die heteroleptischen Verbindungen $\text{trans}[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]]$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ schon seit längerem bekannt und spektroskopisch charak-

terisiert worden [2]. Die Darstellung von $\text{trans}[(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]]$ wird hier erstmals beschrieben. Desweiteren berichten wir über Kristallstrukturbestimmungen an $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]]$ (**1**), $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Br}_2]]$ (**2**) und $\text{trans}[(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{I}_2]]$ (**3**). Die an den entsprechenden $(n\text{-Bu}_4\text{N})$ -Salzen registrierten Tieftemperatur-IR- und Raman-Spektren werden unter Verwendung der röntgenographisch ermittelten Molekülparameter durch Normalkoordinatenanalyse zugeordnet.

* Prof. Dr. W. Preetz
Institut für Anorganische Chemie
Olshausenstraße 40
D-24098 Kiel
e-mail: preetz@ac.uni-kiel.de

Experimentelles

Als Ausgangsverbindungen dienen $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ und $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$, die in Anlehnung an [1] dargestellt werden.

a) Darstellung von $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$

500 mg (0,58 mmol) $(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ werden in 20 ml Dichlormethan unter Kühlung mit flüssigem Stickstoff mit ebenfalls in Dichlormethan gelösten 83 mg (1,17 mmol) Cl_2 umgesetzt. Das Produktgemisch mit verschiedenen Azidochloroplatinaten(IV), wird durch dreimalige Extraktion mit 2 N Trichloressigsäure in die wäßrige Phase überführt und durch Ionenaustauschchromatographie an DEAE(Diethylaminoethyl)-cellulose (Schütthöhe 75 cm, -5 bis -8°C , Elutionsmittel wäßrige 0,25 N Na_2SO_4 -Lösung) getrennt [3]. Nach 46 h sind die gelben Zonen von $[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_5]^{2-}$ [4] 44 cm und von $\text{trans}([\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]^{2-})$ 32 cm gewandert. Aus dem in Abschnitte zerlegten Cellulosestrang werden die Komplexanionen bei 0°C mit einem Gemisch aus Aceton und 2 N H_2SO_4 (4:1) extrahiert. Nach Entfernung des Acetons am Rotationsverdampfer werden aus der wäßrigen Phase durch Zugabe einer wäßrigen 0,1 N $(n\text{-Bu}_4\text{N})\text{HSO}_4$ - bzw. $(\text{Ph}_4\text{P})\text{Cl}$ -Lösung $\text{trans}-(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ bzw. $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ gefällt. Die Komplexsalze werden durch dreimaliges Waschen mit Wasser von überschüssigem Fällungsmittel befreit und i. Vak. getrocknet. Nach Aufnehmen in wenig Aceton wird $\text{trans}-(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ durch Zugabe von Diethylether bei 25°C in Form gelber Kristalle erhalten. $\text{Trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**1**) wird in wenig *N,N*-Dimethylformamid aufgenommen und durch Zugabe von Diethylether bei 8°C in Form gelber Einkristalle erhalten. Die Ausbeute beträgt 10%.

b) Darstellung von $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$

$\text{Trans}-(n\text{-Bu}_4\text{N})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]$, $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ werden gemäß [2] und $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2]$ entsprechend aus $(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4]$ dargestellt. Beim Umkristallisieren aus *N,N*-Dimethylformamid erhält man durch Zugabe von Diethylether bei 8°C $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Br}_2]$ (**2**) in Form oranger und $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{I}_2]$ (**3**) in Form dunkelroter Einkristalle.

c) Röntgenstrukturanalyse

An Einkristallen von (**1**), (**2**) und (**3**) wurden mit einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer der Fa. Enraf-Nonius die Gitterkonstanten bestimmt, die Reflexintensitäten gemessen und eine empirische Absorptionskorrektur mittels Psi-Scans durchgeführt. Strukturlösung: Direkte Methoden, Vollmatrix-Verfeinerung an F^2 , H-Atome in berechneten Positionen. Rechenprogramme: SIR92 [5], SHELXL-97 [6], MolEN [7], DIAMOND [8]. Die kristallographischen Daten und Angaben zu den Strukturanalysen sind in Tab. 1, die endgültigen Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter in Tab. 2 und die interatomaren Abstände und Winkel in Tab. 3 zusammengefaßt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC 141758 (**1**), CCDC 141759 (**2**) und CCDC 141760 (**3**) angefordert werden.

d) Schwingungsspektren

Die IR-Spektren (60 K) wurden im Bereich unterhalb 500 cm^{-1} mit einem FT-Spektrometer IFS-66 der Fa. Bruker an Polyethylen-Preßlingen, oberhalb davon mit einem FT-

Tabelle 1 Daten zur Kristallstrukturanalyse von $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2]$ (**1**), $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Br}_2]$ (**2**) und $\text{trans}-(\text{Ph}_4\text{P})_2[\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{I}_2]$ (**3**)

	1	2	3
Formel	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PtN}_{12}\text{Cl}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PtN}_{12}\text{Br}_2$	$\text{C}_{48}\text{H}_{40}\text{P}_2\text{PtN}_{12}\text{I}_2$
Molekulargewicht ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	1112,84	1201,76	1295,74
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	Nr. 2, $\text{P}\bar{1}$	Nr. 2, $\text{P}\bar{1}$	Nr. 2, $\text{P}\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	10,352(1)	10,336(1)	10,186(2)
$b/\text{\AA}$	10,438(2)	10,536(1)	10,506(2)
$c/\text{\AA}$	11,890(2)	12,119(2)	12,219(2)
$\alpha/^\circ$	91,808(12)	91,762(12)	91,847(16)
$\beta/^\circ$	100,676(12)	101,135(12)	101,385(14)
$\gamma/^\circ$	113,980(10)	112,867(10)	111,965(18)
Zellvolumen/ $\text{\AA}^3$	1145,4(3)	1184,9(3)	1180,7(4)
Röntg. Dichte ($\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	1,613	1,684	1,822
Formeleinheiten	1	1	1
Strahlung, $\lambda/\text{\AA}$		Mo-K α , 0,71069	
Absorptionskoeffizient (mm^{-1})	3,299	4,762	4,395
2θ -Bereich ($^\circ$)	4,30–49,96	4,22–49,96	4,20–50,00
Abtastung	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$	$\omega/2\theta$
Korrekturen		Untergrund, Polarisation, Lorentz	
Meßtemperatur (K)	193(2)	293(2)	193(2)
gemessene Reflexe	4264	4423	4415
unabhängige Reflexe	4022	4169	4157
	$[\text{R}(\text{int}) = 0,0237]$	$[\text{R}(\text{int}) = 0,0275]$	$[\text{R}(\text{int}) = 0,0477]$
Parameterzahl	295	295	295
Goodness-of-Fit on F^2	1,087	1,102	1,056
Gütefaktoren R ($I > 2\sigma(I)$)	$R1 = 0,0320$; $wR2 = 0,0825$	$R1 = 0,0519$; $wR2 = 0,1372$	$R1 = 0,0845$; $wR2 = 0,2474$
Restelektronendichten ($\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$)	$\Delta\rho_{\text{max}} = 1,596$; $\Delta\rho_{\text{min}} = -1,668$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 2,729$; $\Delta\rho_{\text{min}} = -2,749$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 3,630$; $\Delta\rho_{\text{min}} = -4,703$

Tabelle 2 Lageparameter ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) der Komplexanionen in *trans*-(Ph₄P)₂[Pt(N₃)₄Cl₂] (**1**), *trans*-(Ph₄P)₂[Pt(N₃)₄Br₂] (**2**) und *trans*-(Ph₄P)₂[Pt(N₃)₄I₂] (**3**)

	Atom	x	y	z	U _{eq}
1	Pt	10000	0	10000	32(1)
	Cl	11060(1)	-1322(1)	9258(1)	44(1)
	N1	12043(4)	1767(3)	10420(3)	30(1)
	N2	12853(6)	1748(4)	10958(5)	61(1)
	N3	13948(5)	1795(7)	11661(5)	83(1)
	N4	9504(5)	628(4)	8381(4)	45(1)
	N5	10319(4)	947(4)	7923(3)	41(1)
2	Pt	0	0	0	39(1)
	Br	-1170(1)	1366(1)	771(1)	57(1)
	N1	-1981(8)	-1738(6)	-387(6)	58(2)
	N2	-2851(7)	-1728(6)	-974(6)	56(2)
	N3	-3921(9)	-1799(12)	-1641(9)	97(3)
	N4	521(7)	-605(7)	1578(5)	53(1)
	N5	-342(6)	-982(6)	2073(5)	51(1)
3	Pt	10000	0	10000	36(1)
	I	11264(2)	-1451(2)	9183(1)	64(1)
	N1	9422(15)	580(18)	8449(12)	49(4)
	N2	10351(14)	995(15)	7912(11)	40(3)
	N3	11121(18)	1350(20)	7335(15)	64(5)
	N4	8084(19)	-1710(20)	9645(15)	64(5)
	N5	7096(15)	-1729(15)	8986(12)	43(3)
	N6	6049(18)	-1850(20)	8346(16)	73(5)

Tabelle 3 Bindungslängen/Å und Winkel/° in *trans*-(Ph₄P)₂[Pt(N₃)₄X₂], X = Cl (**1**), Br (**2**) und I (**3**)

	1	2	3
Pt–N1	2,122(3)	2,105(7)	2,052(14)
Pt–N4	2,095(4)	2,073(6)	2,056(19)
Pt–X	2,3237(10)	2,4724(7)	2,6188(15)
N1–N2	0,964(6)	1,037(9)	1,21(2)
N2–N3	1,260(9)	1,212(12)	1,12(2)
N4–N5	1,035(6)	1,122(8)	1,15(2)
N5–N6	1,243(7)	1,193(10)	1,15(2)
N1–Pt–N4	91,5(2)	90,7(3)	89,5(6)
N1–Pt–X	89,8(1)	89,8(2)	91,4(4)
N4–Pt–X	91,3(1)	91,1(2)	89,3(6)
N2–N1–Pt	121,9(4)	120,9(6)	117,5(1)
N1–N2–N3	176,8(6)	175,7(9)	174,2(2)
N5–N4–Pt	116,2(3)	117,8(5)	120,7(1)
N4–N5–N6	172,1(5)	172,8(8)	174,0(2)
N1–Pt–N4–N5	45,0(4)		
N1 ^{a)} –Pt–N4–N5			157(2)
N1 ^{b)} –Pt–N4–N5		136,7(6)	
N4–Pt–N1–N2		155,1(7)	
N4 ^{a)} –Pt–N1–N2	26,8(4)		43(2)

a) Symmetrieoperation $-x + 2, -y, -z + 2$.b) Symmetrieoperation $-x, -y, -z$.

Spektrometer Genesis der Fa. ATI Mattson Unicom GmbH an KBr-Preßlingen registriert. Die Aufnahme der Raman-Spektren erfolgte bei 20 K mit einem FT-Spektrometer IFS-66 mit Raman-Vorsatz FRA-106 der Fa. Bruker bei Anregung mit einem Nd:YAG-Laser der Wellenlänge 1064 nm.

Ergebnisse und Diskussion

Beschreibung der Kristallstrukturen

Die drei Komplexsalze *trans*-(Ph₄P)₂[Pt(N₃)₄X₂], X = Cl, Br, I kristallisieren isotyp in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Da sich die Packungen im Kristall-

gitter wenig unterscheiden, werden in Abb. 1 exemplarisch nur die Struktur des Komplexanions von *trans*-(Ph₄P)₂[Pt(N₃)₄Cl₂] mit der Numerierung der Atome und daneben die stereographische Darstellung der Elementarzelle wiedergegeben. Die annähernd gleich großen Elementarzellen der Bromo- und Iodoverbindung sind gegenüber der des Chlorokomplexes um 3,2% aufgeweitet. Die Platinatome besetzen die spezielle Lage auf einem Inversionszentrum. Die mittleren Bindungslängen im Oktaedergerüst mit Pt–Cl = 2,324, Pt–Br = 2,472, Pt–I = 2,619, Pt–N = 2,084 Å und in den Azidoliganden mit N $^{\alpha}$ –N $^{\beta}$ = 1,087 und N $^{\beta}$ –N $^{\gamma}$ = 1,20 Å liegen in den erwarteten Bereichen (Tab. 3). Die Azidoliganden sind unter Pt–N $^{\alpha}$ –N $^{\beta}$ -Winkeln von 116,2–121,9° gebunden und mit N $^{\alpha}$ –N $^{\beta}$ –N $^{\gamma}$ -Winkeln von 172,1–176,8° nahezu linear. Sie fügen sich mit Torsionswinkeln N $^{\alpha}$ –Pt–N $^{\alpha}$ –N $^{\beta}$ von 23,3–45,0° sterisch günstig auf Lücke zwischen *cis*-ständigen Liganden ein. Wie die stereographische Darstellung von *trans*-(Ph₄P)₂[Pt(N₃)₄Cl₂] zeigt (Abb. 1), ist die freie Drehbarkeit der Azidoliganden um die Pt–N $^{\alpha}$ -Bindung durch die Packung der sich abwechselnden Kationen- und Anionenschichten eingeschränkt. Eine Wechselwirkung der Komplexanionen untereinander kann ausgeschlossen werden. Die Kationen mit allen verfeinerten C-Atomen und den in idealisierter Geometrie mit C–H-Bindungslängen von 0,95 Å fixierten H-Atomen zeigen hinsichtlich der Bindungslängen und -winkel keine ungewöhnlichen Merkmale und sind durch ihre Lageparameter und äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter im Hinterlegungsmaterial erfaßt.

Schwingungsspektren

In Abb. 2 sind die Tieftemperatur-IR- und Raman-Spektren der (*n*-Bu₄N)-Salze von *trans*-[Pt(N₃)₄X₂]²⁻, X = Cl, Br, I mit der Zuordnung der Banden gezeigt. In den sehr ähnlichen Schwingungsspektren beobachtet man die PtN-Valenzschwingungen ν_1 , ν_5 und ν_9 nahezu lagekonstant im engen Frequenzbereich von 401–421 cm⁻¹. An der Aufspaltung der IR-aktiven, antisymmetrischen Schwingung ν_9 bei *trans*-(*n*-Bu₄N)₂[Pt(N₃)₄Br₂] um 10 und bei *trans*-(*n*-Bu₄N)₂[Pt(N₃)₄I₂] um 8 cm⁻¹ erkennt man die von D_{4h} auf C_i erniedrigte Symmetrie. Die Platin-Halogen-Valenzschwingungen ν_2 und ν_3 sind abhängig von den beteiligten Atomen charakteristisch verschoben. Bei zunehmender Masse des Halogenoliganden beobachtet man $\nu(\text{PtCl})$ im Bereich von 327–337, $\nu(\text{PtBr})$ bei 202 und $\nu(\text{PtI})$ im Bereich von 145–165 cm⁻¹ mit abnehmenden Frequenzen, wobei jeweils die IR-aktive, antisymmetrische Valenzschwingung ν_3 bei höheren oder gleichen Frequenzen wie die Raman-aktive symmetrische ν_2 liegt. Die Deformationsschwingungen des [PtN₄]-Gerüsts findet man unterhalb 261 cm⁻¹, die der X–Pt–X-Achse mit X = Cl, Br, I sowie $\delta(\text{PtNN})$ werden nicht beobachtet. Im Spektrum des

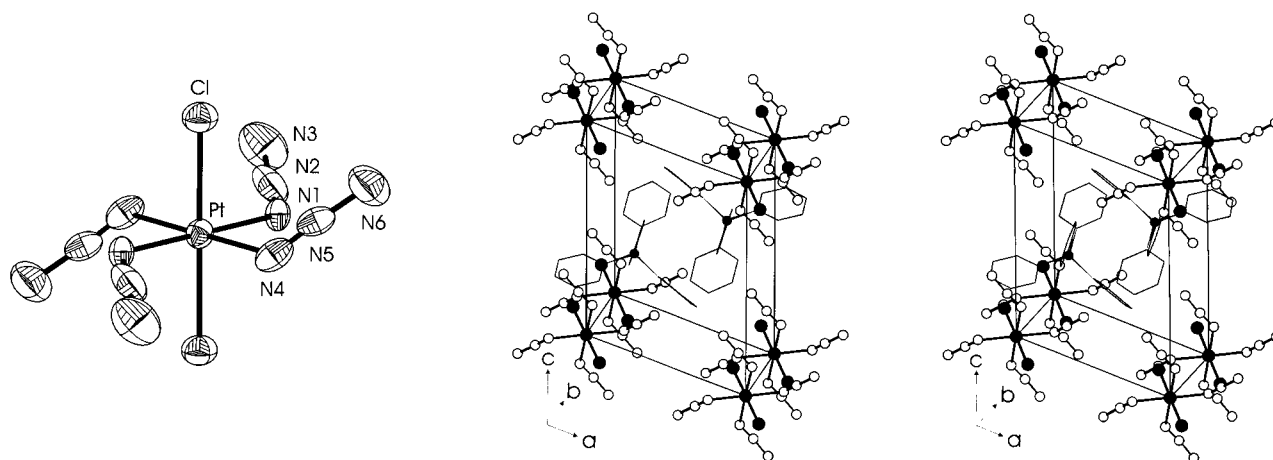


Abb. 1 Molekülstruktur des Komplexanions von *trans*-(Ph_4P) $_2$ [$\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2$] mit Atombezeichnungen und Schwingungsellipsoiden (50% Wahrscheinlichkeit) (links) und stereographische Darstellung der Elementarzelle (rechts)

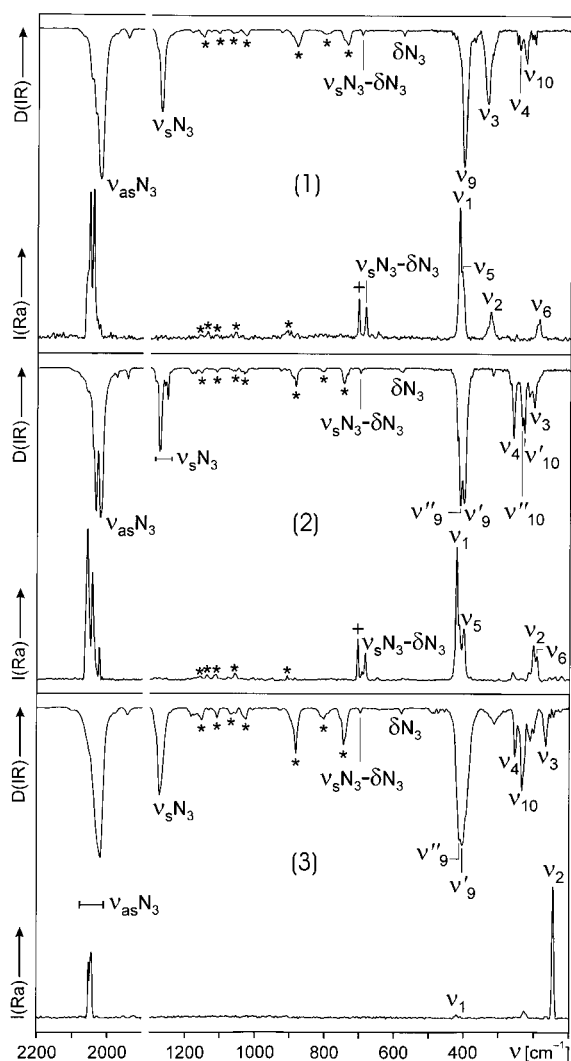


Abb. 2 IR- (60 K) und Raman-Spektren (20 K, $\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$) von *trans*-($n\text{-Bu}_4\text{N}$) $_2$ [$\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Cl}_2$] (1), *trans*-($n\text{-Bu}_4\text{N}$) $_2$ [$\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{Br}_2$] (2) und *trans*-($n\text{-Bu}_4\text{N}$) $_2$ [$\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{I}_2$] (3); * = Kationenbanden, + = Saphirlinie

Bromokomplexes ist die IR-aktive Schwingung ν_{10} um 5 cm^{-1} aufgespalten. Das Alternativverbot für zentrosymmetrische Verbindungen wird in allen Fällen streng befolgt. Die Innerligand-Valenzschwingungen $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ und $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ beobachtet man in den typischen Bereichen von $2020\text{--}2057$ bzw. $1250\text{--}1274 \text{ cm}^{-1}$. Die intensitätsschwache Deformationsschwingung δN_3 tritt mit konstanter Frequenz bei 579 cm^{-1} auf. Den Differenzton $\nu_{\text{s}}\text{N}_3\text{--}\delta\text{N}_3$ beobachtet man im Bereich von $682\text{--}699 \text{ cm}^{-1}$.

Normalkoordinatenanalyse

Durch die röntgenographischen Untersuchungen liegen die erforderlichen Strukturparameter für die Absicherung der Zuordnungen durch Normalkoordinatenanalyse vor. Diese wird auf der Grundlage eines modifizierten Valenzkraftfeldes nach der Wilsonschen GF-Matrix-Methode mit dem Programm MOLVIB durchgeführt [9–12]. Den Kraftfeldrechnungen wird vereinfachend das reguläre oktaedrische Gerüst [PtN_4X_2] mit gemittelten Bindungslängen (Tab. 4) und Torsionswinkeln der Azidoliganden gegen die [PtN_4]-Ebene von 45° zugrundegelegt. Von den 39 Grundschwingungen eines 15atomigen Komplexions [$\text{Pt}(\text{N}_3)_4\text{X}_2$] $^{2-}$ entfallen 15 auf das Oktaedergerüst [PtN_4X_2], 16 auf Innerligand- und 8 auf Deformationsschwingungen δN_3 . Für das [PtN_4X_2]-Gerüst mit D_{4h} -Punktsymmetrie lautet die Schwingungsgleichung:

$$\Gamma_{\text{vib}} = 2 A_{1g} + 2 A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + B_{2u} + E_g + 3 E_u.$$

Die in die F-Matrix eingesetzten Kraftkonstanten werden mit einer Jacobi-Matrix schrittweise angepasst. Mit den in Tab. 4 aufgeführten endgültigen Werten ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Frequenzen (Tab. 5). Die Valenzkraftkonstanten betragen $f_d(\text{PtCl}) = 1,90$, $f_d(\text{PtBr}) = 1,64$, $f_d(\text{PtI}) = 1,22$, $f_d(\text{PtN}^\alpha) = 2,27$, $2,26$ und $2,20$ sowie $f_d(\text{N}^\alpha\text{N}^\beta, \text{N}^\beta\text{N}^\gamma) = 12,43$, $12,44$ und $12,45 \text{ mdyn/\AA}$.

Die Deformationskraftkonstanten $f_{\alpha}(\text{N}^{\alpha}\text{PtN}^{\alpha})$ und $f_{\alpha}(\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}\text{N}^{\gamma})$ sowie die Wechselwirkungskraftkonstanten benachbarter N–N-Bindungen $f'_{\text{dd}}(\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}\text{N}^{\gamma})$ bzw.

Tabelle 4 Gemittelte Bindungslängen $d/\text{\AA}$ und berechnete Kraftkonstanten von *trans*-[Pt(N₃)₄X₂]²⁻, X = Cl (**1**), Br (**2**) und I (**3**); Valenzkraftkonstanten: $f_{\text{d}}(\text{mdyn}/\text{\AA})$; Wechselwirkungskraftkonstanten: Bindung mit Bindung 90°: f_{dd} , Bindung mit Bindung 180°: f'_{dd} , Bindung mit Bindung 105–165°: f''_{dd} , Bindung mit Bindung ohne gemeinsames Atom: f'''_{dd} ; Deformationskraftkonstanten f_{α} , angegeben als $d^2f_{\alpha}(\text{mdyn}/\text{\AA}/\text{rad}^2)$; Wechselwirkungskraftkonstanten: anliegende Winkel in einer Ebene: $f_{\alpha\alpha}$

	1	2	3
$d_1(\text{Pt}-\text{X})$	2,32	2,47	2,62
$d_2(\text{Pt}-\text{N}^{\alpha})$	2,11	2,09	2,05
$d_3(\text{N}^{\alpha}-\text{N}^{\beta})$	1,00	1,08	1,18
$d_4(\text{N}^{\beta}-\text{N}^{\gamma})$	1,25	1,20	1,14
$f_{\text{d}}(\text{PtX})$	1,90	1,64	1,22
$f_{\text{d}}(\text{PtN}^{\alpha})$	2,27	2,26	2,20
$f_{\text{dd}}(\text{XPtN}^{\alpha})$	0,06	0,04	0,04
$f_{\text{dd}}(\text{N}^{\alpha}\text{PtN}^{\alpha})$	0,11	0,13	0,06
$f_{\text{dd}}(\text{XPtX})$	0,35	0,29	0,36
$f_{\text{dd}}(\text{N}^{\alpha}\text{PtN}^{\alpha})$	0,35	0,33	0,34
$d_1d_2f_{\alpha}(\text{XPtN}^{\alpha})$	1,30	0,84	1,00
$d_2^2f_{\alpha}(\text{N}^{\alpha}\text{PtN}^{\alpha})$	0,52	0,74	0,62
$d_1d_2f_{\alpha\alpha}(\text{XPtN}^{\alpha}/\text{XPtN}^{\alpha})$	0,33	0,01	0,07
$f_{\text{d}}(\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}/\text{N}^{\beta}\text{N}^{\gamma})$	12,43	12,44	12,45
$f'_{\text{dd}}(\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}\text{N}^{\gamma})$	0,92	0,87	0,93
$f'_{\text{dd}}(\text{PtN}^{\alpha}\text{N}^{\beta})$	0,90	1,14	0,98
$f''_{\text{dd}}(\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}/\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta})$	0,20	0,22	0,20
$d_3d_4f_{\alpha}(\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}\text{N}^{\gamma})$	0,60	0,63	0,66
$d_2d_3f_{\alpha}(\text{PtN}^{\alpha}\text{N}^{\beta})$	0,03	0,03	0,03
$d_2^{1/2}d_3d_4^{1/2}f_{\alpha\alpha}(\text{PtN}^{\alpha}\text{N}^{\beta}/\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}\text{N}^{\gamma})$	0,16	0,18	0,19

Pt–N^α- und N^α–N^β-Bindungen $f'_{\text{dd}}(\text{PtN}^{\alpha}\text{N}^{\beta})$ tragen erheblich zum Kraftfeld bei. Die unter Berücksichtigung der vollständigen Ligandensphäre vorliegende Punktsymmetrie C_i zeigt sich in den für D_{4h}-Symmetrie berechneten Aufspaltungen der zweifach entarteten Schwingungen der Rasse E_u (ν_9 , ν_{10} , ν_{11}), wobei ν_{11} nicht beobachtet wird. Durch das Einführen der Bindungs-Bindungswechselwirkungskonstante $f'_{\text{dd}}(\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta}/\text{N}^{\alpha}\text{N}^{\beta})$ wird es möglich, die beobachteten Aufspaltungen der Innerligand-Valenzschwingungen $\nu_{\text{s}}\text{N}_3$ und insbesondere $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ auch rechnerisch nachzuvollziehen. Sie lassen sich jeweils bezüglich einer *trans*-Achse in zwei in-Phase- ν_{iPh} und zwei gegen-Phase-Schwingungen ν_{gPh} der Azidoliganden unterteilen [4]. Im Bereich von $\nu_{\text{as}}\text{N}_3$ liegen die Banden der in-Phase-Schwingungen bei 2042–2057 cm⁻¹ und haben größere Intensitäten in den Raman- als in den IR-Spektren. Bei kleineren Frequenzen von 2020–2037 cm⁻¹ beobachtet man die gegen-Phase-Schwingungen, deren Intensitäten in den IR-Spektren größer sind. Berechnungen mit verschiedenen Torsionswinkeln N^α–Pt–N^α–N^β zeigen, daß die Ausrichtung der abgewinkelten Azidoliganden einen nicht unerheblichen Einfluß auf das Kraftfeld ausübt. Bei von 45° verschiedenen Winkeln ergeben sich so starke Kopplungen zwischen den Deformationsmoden, daß diese nicht mehr sicher zugeordnet werden können. Ähnliche Probleme sind für Bromorhodanoiridate(III) [13] und Verbindungen des Typs (*n*-Bu₄N)₂[M(ECN)₄]; M = Pd, Pt; E = S, Se [14] diskutiert worden.

Tabelle 5 Zuordnung der beobachteten (beob.) und berechneten (ber.) Schwingungsfrequenzen ν/cm^{-1} von *trans*-(*n*-Bu₄N)₂[Pt(N₃)₄X₂], X = Cl (**1**), Br (**2**) und I (**3**); n. b. = nicht beobachtet; i. a. = inaktiv; ν_{iPh} = in-Phase-, ν_{gPh} = gegen-Phase-Schwingung

				1		2		3	
ν		D _{4h}	C _i	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
ν_1	$\nu_{\text{s}}(\text{PtN}_4)$	A _{1g}	A _g	416	416	421	421	420	420
ν_2	$\nu_{\text{s}}(\text{XPtX})$	A _{1g}	A _g	327	327	202	202	145	145
ν_3	$\nu_{\text{as}}(\text{XPtX})$	A _{2u}	A _u	337	337	202	202	165	165
ν_4	$\pi(\text{PtN}_4)$	A _{2u}	A _u	247	246	261	261	253	253
ν_5	$\nu(\text{PtN}_4)$	B _{1g}	A _g	401	401	401	402	n. b.	411
ν_6	$\delta_{\text{sc}}(\text{PtN}_4)$	B _{2g}	A _g	188	188	193	190	n. b.	188
ν_7	$\delta(\text{PtN}_4)$	B _{2u}	A _u	i. a.	152	i. a.	140	i. a.	137
ν_8, ν'_8	$\delta_{\text{sc}}(\text{PtN}_2\text{X}_2)$	E _g	A _g	n. b.	176	n. b.	145	n. b.	128
			A _g		177		157		149
ν_9, ν'_9	$\nu_{\text{as}}(\text{NPtN})$	E _u	A _u	404	404	402	406	403	406
			A _u		404	412	407	411	407
ν_{10}, ν'_{10}	$\delta(\text{NPtN})$	E _u	A _u	228	226	231	213	n. b.	216
			A _u	n. b.	234	236	258	232	243
ν_{11}, ν'_{11}	$\delta(\text{XPtX})$	E _u	A _u	n. b.	124	n. b.	92	n. b.	82
			A _u		130		93		83
	$\delta(\text{N}_3)$	H		579	577	579	577	579	579
	$\nu_{\text{s}}(\text{N}_3)$	Σ	A _u	n. b.	1261	1250	1252	n. b.	1260
	ν_{gPh}		A _u	n. b.	1269	1257	1261	n. b.	1268
	ν_{iPh}		A _g	1271	1271	n. b.	1265	1272	1272
	ν_{iPh}		A _g	n. b.	1279	1274	1273	n. b.	1278
	$\nu_{\text{as}}(\text{N}_3)$	Σ	A _u	2023	2022	2023	2023	2020	2022
	ν_{gPh}		A _u	2037	2037	2035	2039	n. b.	2037
	ν_{iPh}		A _g	2042	2037	2043	2040	2044	2037
	ν_{iPh}		A _g	2051	2052	2057	2056	2052	2052

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung mit Sachmitteln.

Literatur

- [1] W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer, K. Feldl, *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 2335.
- [2] W. Preetz, A. Grabowski, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *518*, 129.
- [3] W. Preetz, H.-H. Fricke, *Z. Anal. Chem.* **1981**, *306*, 115.
- [4] S. Schröder, *Dissertation*, Univ. Kiel, **2000**.
- [5] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 343.
- [6] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, Universität Göttingen, **1997**.
- [7] C. K. Fair, *MolEN, An Interactive Intelligent System for Crystal Structure Analysis*, Enraf Nonius, Delft, Niederlande, **1990**.
- [8] G. Bergerhoff, K. Brandenburg, *DIAMOND – Informationssystem für Kristallstrukturen*, Bonn, **1996**.
- [9] T. Sundius, *J. Mol. Struct.* **1990**, *218*, 321.
- [10] T. Sundius, *QCPE-Program No. 604*, Department of Chemistry, Indiana University, Indiana, USA, **1991**.
- [11] W. D. Gwinn, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 477.
- [12] D. Bublitz, *Modifizierung des Programms MOLVIB*, Universität Kiel, **1993**.
- [13] J.-U. Rohde, W. Preetz, *Russ. J. Inorg. Chem.* **1999**, *44*, 1728.
- [14] J.-U. Rohde, B. von Malottki und W. Preetz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 905.