

四氯二氨合铂(IV)的晶体结构和 振动光谱的简正坐标分析

邵伟平 江丽娟 李重德 闵志元 唐雯霞

(南京大学配位化学研究所, 配位化学国家重点实验室, 南京 210008)

郁开北

(中国科学院成都分院分析中心, 成都 610015)

测定了四氯二氨合铂(IV)(*cis*-Pt(NH₃)₂Cl₄)的晶体结构。晶体属单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶胞参数: $a=6.097(3)$, $b=10.188(7)$, $c=11.264(7)\text{\AA}$; $\beta=95.97(4)^\circ$; $Z=4$ 。利用 Patterson 法得到 Pt 原子位置, 经差值 Fourier 合成找到其余非氢原子的位置, 用全矩阵最小二乘法修正, 最后 R 因子为 0.0676。采用修正的 Urey-Bradley 力场(以下简称 U-B 力场)对 *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₄ 的振动光谱进行了简正坐标分析, 振动基频的计算值与观测值相符合, 两者平均误差为 3.61cm^{-1} , 平均百分误差为 0.759%, 最大误差为 11.9cm^{-1} 。根据位能分布进行了各振动光谱的归属, 并讨论了简正坐标分析中内坐标与力场的关系。

关键词: 晶体结构 内坐标 修正的 U-B 力场

顺铂(顺-二氯-二氨合铂)作为第一代无机抗癌药物, 已经证明对多种肿瘤具有良好的治疗效果, 并已成为国际上抗癌药物中使用量、销售量最大的药物^[1], 但它尚有肾毒性, 普遍和严重的胃肠道反应。作为第二代抗癌药物的碳铂, 其毒性已比顺铂低, 但对某些肿瘤的活性有所下降^[2]。因此发现和合成毒性比顺铂低, 而活性又高于顺铂的第三代铂抗癌药物仍是当前研究的热点。最近发现四氯二氨合铂类配合物对 L-1210 的抑瘤活性远比顺铂和碳铂高^[3]。尤其和阿霉素合用对小鼠的延命率可达 566%, 引起了人们对四氯二氨合铂类配合物结构和生物活性间关系研究的普遍重视。四氯二氨合铂(IV)的结构在六十年代曾用 Weissenberg 照相法被测定^[4], 但精度不高。本文用四圆衍射法再次测定了 *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₄ 的晶体结构, 并进行了振动光谱的简正坐标分析。

晶体结构测定

选用晶体为 $0.32 \times 0.23 \times 0.17\text{mm}^3$, X 射线衍射数据在 R3M/E 四圆衍射仪上收集, 用 MoK α 射线, 以 $\theta-2\theta$ 扫描方式, 在 $1^\circ < 2\theta < 45^\circ$ 范围内收集到 1436 个衍射点, 其中独立可观察的衍射点有 1193 个 ($I > 1.5\sigma(I)$)。晶体属于单斜晶系, 空间群为 $C2/c$, 晶胞参数为: $a=6.097(3)$, $b=10.188(7)$, $c=11.264(7)\text{\AA}$; $\beta=95.97(4)^\circ$; $Z=4$; $V=695.9(7)\text{\AA}^3$; $\mu=218.2\text{cm}^{-1}$, $D_c=3.54\text{g/cm}^3$; $F(000)=663.7$ 。

分析三维 Patterson 函数, 找到 Pt 原子坐标, 通过 Fourier 和差值 Fourier 合成找到全部

非氢原子的坐标参数, 用块对角矩阵最小二乘法修正所得非氢原子坐标、各向同性及各向异性温度参数, 最后用全矩阵最小二乘法修正到 $R=0.0676$, $R_w=0.0635$ 。分子中非氢原子坐标及等效温度因子, 主要键长和键角值分别列于表 1、表 2, 分子构型见图 1。

铂(IV)采用 d^2sp^3 杂化轨道成键, 取六配位八面体构型。分子中两个 N 原子, 两个 Cl 原子及 Pt 原子基本上处于赤道平面上, 另外两个 Cl 原子位于赤道平面上、下的轴向位置。轴向配位原子 Cl 与 Pt 的距离略长于赤道平面上配位原子 Cl 与 Pt 的距离; 说明轴向配位原子 Cl 与 Pt 的配位作用要弱于赤道平面上配位原子 Cl 与 Pt 的配位作用。Pt-N 的平均距离为 2.059 Å, Pt-Cl 的平均距离为 2.320 Å, 与四价铂配合物 *cis*, *cis*, *trans*-PtCl₂(NH₃)₂(OH)₂^[5] 的相应平均键长一致。与顺铂进行对比^[7], 发现该配合物 Pt-N, Pt-Cl 平均键长与顺铂相近, 四价铂配合物的 Pt-Cl 键长略短于顺铂的 Pt-Cl 键长。

表 1 非氢原子坐标($\times 10^4$)和等效温度因子($\text{Å}^2 \times 10^3$)

Table 1 Non-Hydrogen Atomic Coordinates with Estimated Standard Deviations ($\times 10^4$) and Equivalent Temperature Factors ($\text{Å}^2 \times 10^3$)

atom	x	y	z	U_{eq}
Pt	0	5340(1)	7500	14(1)
Cl(1)	3227(5)	5356(4)	8791(3)	26(1)
Cl(2)	-1381(6)	6938(4)	8684(4)	26(1)
N	-1322(20)	3939(13)	8534(11)	21(3)

表 2 *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]的主要键长、键角值

Table 2 Structural Parameters for *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]

bond length(Å)		angle(°)	
Pt-Cl(1)	2.322	Cl(1)-Pt-Cl(2)	88.3
Pt-Cl(2)	2.318	Cl(2)-Pt-N	88.5
Pt-N	2.059	N-Pt-Cl(2')	178.3
Pt-Cl(1')	2.322	Cl(1)-Pt-Cl(2')	91.2
Pt-Cl(2')	2.318	Cl(2)-Pt-Cl(1')	91.2
Pt-N'	2.059	Cl(2)-Pt-N'	178.3
		Cl(1)-Pt-N	90.4
		Cl(1)-Pt-Cl(1')	179.2
		N-Pt-Cl(1')	90.2
		Cl(2)-Pt-Cl(2')	90.8
		Cl(1)-Pt-N'	90.2
		N-Pt-N'	92.2

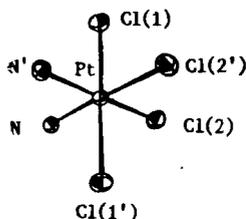


图 1 分子结构

Fig. 1 Structure of *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]

各配位原子与铂的相应夹角分别接近 90° 或 180°, 但稍有偏离, 说明铂的六配位八面体接近正八面体, 但稍有变形。这结论也符合其他四价铂配合物^[5,6]的晶体结构。

本文测定的晶体结构参数与用 Weissenberg 照相法给出的参数^[4]之间存在较大差异。相应晶胞参数(如 *a*、*b*、*c*)两者最大相差 0.56 Å, 平均相差 0.3 Å, 相应键长最大相差 0.12 Å, 平均相差 0.09 Å。这主要是由于当时实验条件的限制, 精度不可能太高所致。

振动光谱的简正坐标分析

用 FT-IR 170SX 红外光谱仪测定了 *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₄ 的红外和远红外光谱(图 2), 用

Spex-1403 拉曼光谱仪测定了配合物的拉曼光谱 (图 3)。由光谱图确定了 23 个观察振动 (表 4), 采用加拿大国家科学院计算程序⁽⁸⁾, 在长城 286IBM-PC 机上进行了 *cis*-Pt(NH₃)₂Cl₄ 的简正坐标分析。

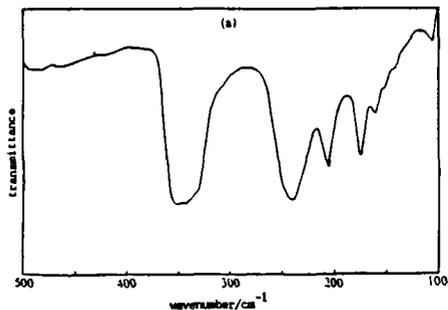


图 2(a) *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄] 的远红外光谱
Fig.2(a) Far IR spectrum of *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]

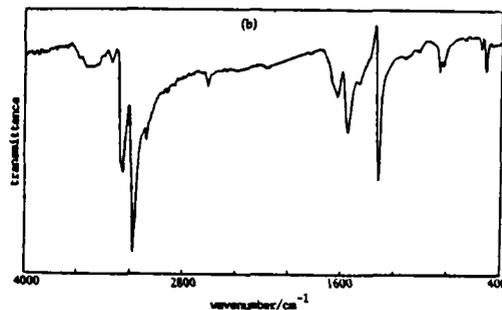


图 2(b) *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄] 的红外光谱
Fig. 2(b) IR spectrum of *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]

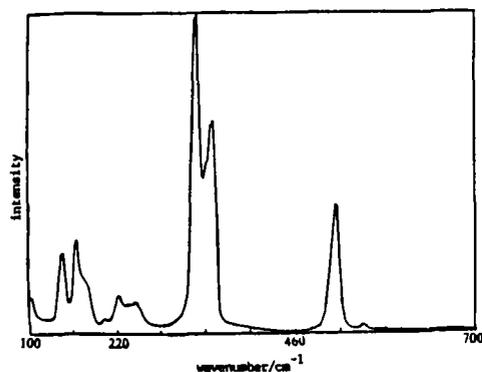


图 3 *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄] 的拉曼光谱
Fig. 3 Raman spectrum of *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]
the spectrum in the region of 700-4000cm⁻¹
was omitted because no other bands appear
except weak bands at 1320 and 3186cm⁻¹

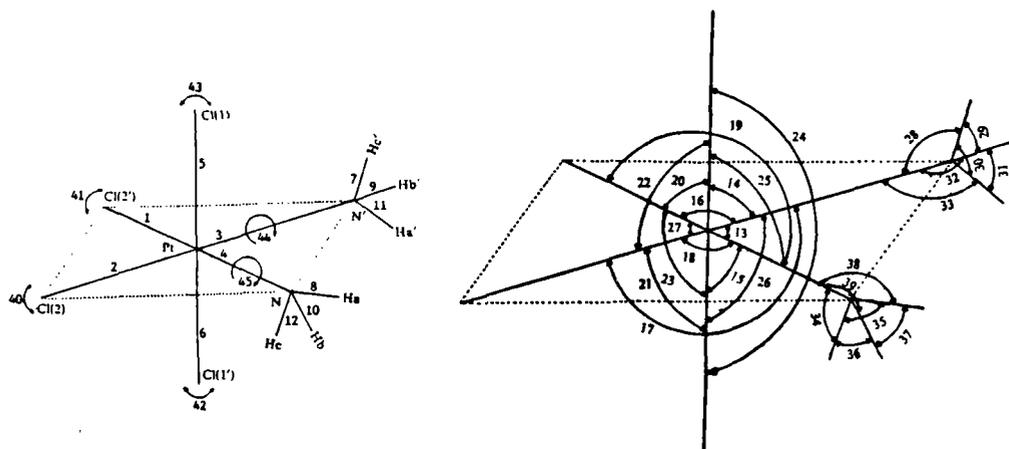


图 4 内坐标定义
Fig. 4 Numerical identification of internal coordinates for *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]

$cis\text{-Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4$ 的结构参数取自本文的结构测定数据。简正分析中定义了 45 个内坐标, 分属于四类, 其中伸缩振动 12 个 (ν), 弯曲振动 27 个 (β), 面外摇摆振动 4 个 (ω), 扭曲振动 2 个 (τ)。具体定义见图 4。

表 3 $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 的力常数Table 3 Force Constants for $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]^*$

symbol	coordinates involved	value	symbol	coordinates involved	value
K_1	Pt-Cl(2)	1.871	F_{16}	$\angle\text{Cl}(2')\text{PtCl}(2)$	0.112
K_2	Pt-N	2.070	F_{17}	$\angle\text{Cl}(2)\text{PtCl}(1)$	0.090
K_3	Pt-Cl(1)	1.660	F_{18}	$\angle\text{Cl}(2)\text{PtN}$	0.020
K_4	N-H	5.610	F_{19}	$\angle\text{Cl}(1)\text{PtN}$	0.020
H_5	$\angle\text{Cl}(2)\text{PtCl}(2')$	0.300	F_{20}	$\angle\text{Cl}(1)\text{PtCl}(1')$	0.110
H_6	$\angle\text{Cl}(2)\text{PtCl}(1)$	0.200	F_{21}	$\angle\text{N}'\text{PtN}$	0.002
H_7	$\angle\text{Cl}(2)\text{PtN}$	0.780	F_{22}	$\angle\text{PtNH}$	0.190
H_8	$\angle\text{Cl}(1)\text{PtN}$	0.260	F_{23}	$\angle\text{HNH}$	0.050
H_9	$\angle\text{Cl}(1)\text{PtCl}(1')$	0.105	A_{24}	$\text{N}-\text{H}_a, \text{N}'-\text{H}_a'$	0.042
H_{10}	$\angle\text{N}'\text{PtN}'$	0.320	A_{25}	$\text{Pt}-\text{N}_a, \text{Pt}-\text{N}'$	0.200
H_{11}	$\angle\text{PtNH}$	0.215	L_{26}	$\angle\text{H}_a\text{NH}_b, \angle\text{H}_a\text{NH}_c$	0.042
H_{12}	$\angle\text{HNH}$	0.600	L_{27}	$\angle\text{H}_a\text{NH}_b, \angle\text{H}_b\text{NH}_c$	0.070
W_{13}	$\angle\text{Cl}(2)-\text{PtN}-\text{N}'$	1.210	L_{28}	$\angle\text{PtNH}_a, \angle\text{PtNH}_b$	-0.090
W_{14}	$\angle\text{Cl}(1)-\text{PtN}-\text{N}'$	1.121	L_{29}	$\angle\text{PtNH}_a, \angle\text{PtNH}_c$	-0.065
T_{15}	$\angle\text{HN}-\text{Pt}-\text{Cl}(2)$	0.070			

* Notation and dimension are as follows: K—stretching force constant ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$); H—bending force constant ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}$); F—repulsive force constant ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$); W—wagging out-of-plane force constant ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}$); T—twisting force constant ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}$); A—interaction force constant between bonds ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}^{-1}$); L—interaction force constant between angles ($\text{mdyn} \cdot \text{\AA}$)

采用修正的 U-B 力场定义了 29 个力常数, 根据测定的红外和拉曼光谱振动峰的位置对力常数进行了优化, 结果列于表 3。其中 $S(\text{A}-\text{B})$ 为 A-B 键伸缩振动力常数, $B(\text{ABC})$ 为 $\angle\text{ABC}$ 键角变形振动力常数, $U(\text{ABC})$ 为非键原子 $\text{A} \cdots \text{C}$ 之间的相互作用力常数, f'_{AB} 为键长或键角间的相互作用力常数。

$cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 含有 13 个原子, 由 $3n-6$ 规则, 应有 33 个振动基频, 从红外及拉曼谱图上得到了 23 个实验频率, 用图 4 定义的位移内坐标进行计算, 得到 33 个非零振动频率和它们的位能分布, 并对各振动频率进行了归属 (表 4)。比较计算频率与实验频率, 最大误差 $\Delta\nu_{\text{max}} = 11.9\text{cm}^{-1}$, 平均误差 $\Delta\nu = 3.61\text{cm}^{-1}$, 平均百分误差为 0.759%。本文对 $cis\text{-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$ 的振动光谱简正坐标分析是很成功的。

计算结果表明: 大于 1500cm^{-1} 的振动 (ν_{NH_3} , β_{NH_3}) 在某一类振动力场上的位能分布均大于 90%。在 $800\text{--}1500\text{cm}^{-1}$ 的振动虽是几种振动的耦合, 但均与基团 NH_3 的振动有关。 NH_3 基团的伸缩振动、简并变形振动、对称变形振动以及面内摇摆振动分别归属于 $3000\text{--}3400$, $1550\text{--}1650$, $1300\text{--}1330$ 以及 $820\text{--}870\text{cm}^{-1}$ 。以上结果与对基团 NH_3 的经验归属相一致⁽⁹⁾。频率 2612cm^{-1} 与预期的基团 NH_3 的对称变形振动的第一泛频值 $2640\text{cm}^{-1}(1320 \times 2)$ 相近⁽¹⁰⁾。

位能分布还表明: 与原子 Pt 有关的振动力场出现在 600cm^{-1} 以下的低频区。551.1 和 512.9cm^{-1} 归属于 Pt-N 伸缩振动 (其位能分布分别为 72.5 和 84.7%)。356.1, 341.3, 332.8

和 306.8cm^{-1} 基本归属于 Pt-Cl 伸缩振动 (其位能分布分别为 69.4, 84.0, 88.6 和 80.8%)。文献[11]根据分子点群对 Pt-N 伸缩振动以及 Pt-Cl 伸缩振动的前三个峰(353, 344 和 330cm^{-1})的归属, 与本文的简正坐标分析结果一致。但文献[11]中将 206cm^{-1} 的谱带也归属于 Pt-Cl 伸缩振动不太合理。在计算过程中, 我们曾验证过将 206cm^{-1} 的谱带归属于 Pt-Cl 伸缩

表4 振动光谱简正分析结果

Table 4 Calculated and Observed Wavenumber and Per Cent PED for *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄]

Raman (cm ⁻¹)	IR (cm ⁻¹)	observed	potential energy distribution (%)	band assignment
3186	3342.5	3344.7	91.7K ₄	NH ₃ antisymmetric stretching
	3257.5	3247.7	98.2K ₄	NH ₃ symmetric stretching
		3246.0	98.2K ₄	NH ₃ antisymmetric stretching
		3205.0	98.5K ₄	NH ₃ symmetric stretching
		3175.4	3182.1	96.4K ₄
	3074.3	3086.2	104.0K ₄	NH ₃ symmetric stretching
	2612.0			1320 × 2 = 2640
	1630.7	1627.2	97.5H ₁₂	NH ₃ degenerate deformation
		1627.1	97.5H ₁₂	NH ₃ degenerate deformation
		1552.7	1553.0	106.2H ₁₂
1552.9			106.2H ₁₂	NH ₃ degenerate deformation
1323.8		66.2H ₁₂ +23.5H ₁₁	NH ₃ symmetric deformation	
1320		1320.4	1320.9	66.2H ₁₂ +23.6H ₁₁
	861.4	852.4	45.8H ₁₁ +28.8F ₂₂ +25.2L ₂₈	NH ₃ rocking
		851.4	45.9H ₁₁ +28.8F ₂₂ +25.3L ₂₈	NH ₃ rocking
		834.0	48.9H ₁₁ +30.8F ₂₂ +14.8L ₂₉	NH ₃ rocking
831.3	832.8	49.0H ₁₁ +30.8F ₂₂ +14.8L ₂₉	NH ₃ rocking	
554	552.7	551.1	72.5K ₂ +17.7F ₂₂	Pt-N antisymmetric stretching
519	517.8	512.9	84.7K ₂ +19.6F ₂₂	Pt-N symmetric stretching
	350.7	356.1	69.4K ₃ +16.9W ₁₃	Pt-Cl(1) antisymmetric stretching
340	341.9	341.3	84.0K ₁	Pt-Cl(2) antisymmetric stretching
332	330.2	332.8	88.6K ₁	Pt-Cl(2) symmetric stretching
	304.9	306.8	80.8K ₃ +10.7F ₂₀	Pt-Cl(1) symmetric stretching
	281.9	282.9	44.5W ₁₄ +34.2W ₁₃ +14.6H ₈	Pt-Cl(1) wagging
		276.5	34.9W ₁₃ +24.0K ₃ +20.4W ₁₄ +10.1H ₈	Pt-Cl(2) wagging
239	240.8	238.6	88.3H ₇	Cl(2)PtN bending
224		228.8	65.9H ₇ +26.6H ₁₀	Cl(2)PtN bending
205	206.0	203.4	91.9T ₁₅	Pt-N twisting
		202.8	89.7T ₁₅	Pt-N twisting
174	174.8	171.9	50.9H ₇ +20.2F ₁₆ +19.0H ₅	Cl(2)PtN bending
167	161.1	157.9	25.7W ₁₄ +25.5F ₁₇ +19.6H ₆ +17.0W ₁₃	Pt-Cl wagging
148		151.9	28.9W ₁₃ +26.3F ₁₇ +20.0H ₆ +12.9W ₁₄	Pt-Cl wagging
		112.0	24.6H ₆ +23.1F ₁₇ +18.3H ₆ +15.1H ₉	Cl(1)PtN bending
104	107.6	107.4	33.4H ₆ +28.8F ₁₇ +22.4H ₆	Cl(1)PtN bending

振动的合理性, 结果表明: 与 Pt-Cl 伸缩振动有关的振动力场的势能分布将高达 190%, 另外还将出现势能分布为 -102% 的负的非键相互作用力常数。最近, W. Prectz et al. 用 ³⁵Cl / ³⁷Cl 同位素置换法对 [PtF_nCl_{6-n}]²⁻ (n=0-6) 系列化合物的红外和拉曼光谱^[12,13] 进行研究后指出: Pt-Cl 伸缩振动频率在 310-380cm⁻¹。这结论与本文通过简正坐标分析对 Pt-Cl 伸缩振动的归属相一致。

优化后的力常数 K(Pt-N)=2.070 与文献值 2.10^[14], 2.09^[15], 1.92^[16] 相近。

$K(\text{Pt}-\text{Cl}_2)=1.871$ 和 $K(\text{Pt}-\text{Cl}_1)=1.660$ 也与文献值 1.820 ^[15], 1.817 ^[16], 1.63 ^[17] 相接近, 其他力常数介于文献值之间或相接近^[15,16,17], 表明优化后力常数的合理性。

从优化后的力常数可以更进一步地了解分子中原子的成键情况。 $K(\text{Pt}-\text{N})=2.070$ 而 $K(\text{Pt}-\text{Cl}_2)=1.871$, $K(\text{Pt}-\text{Cl}_1)=1.660(10^{-4}\text{mN}\cdot\text{nm}^{-1})$, $K(\text{Pt}-\text{N})>K(\text{Pt}-\text{Cl}_2)>K(\text{Pt}-\text{Cl}_1)$, 说明 NH_3 与 Pt 的配位作用要强于 Cl 与 Pt 的配位作用, 且赤道平面上 Cl 原子的配位作用又要强于轴向 Cl 原子的配位作用。这结论与 X 射线衍射结果获得键长 $\text{Pt}-\text{N}(2.059\text{\AA})<$ 键长 $\text{Pt}-\text{Cl}_2(2.318\text{\AA})<$ 键长 $\text{Pt}-\text{Cl}_1(2.322\text{\AA})$ 一致。从而再次证明优化后力常数的合理性。从表 3 中, 我们还可以看出: $H(\text{Cl}_2\text{PtN})>H(\text{N}'\text{PtN})>H(\text{Cl}_2'\text{PtCl}_2)>H(\text{Cl}_1\text{PtN})>H(\text{Cl}_2\text{PtCl}_1)>H(\text{Cl}_1\text{PtCl}_1')$, 说明赤道平面上异种配位原子 (N, Cl₂) 之间的相互作用比同种配位原子 (Cl₂, Cl_{2'}) 或 (N, N') 间的相互作用要强得多, 赤道平面上配位原子 (N, N', Cl₂, Cl_{2'}) 之间的相互作用又要强于它们与轴向配体 (Cl₁, Cl_{1'}) 之间的相互作用。 $W(\text{Pt}-\text{Cl}_2)=1.210$, $W(\text{Pt}-\text{Cl}_1)=1.120(10^{-6}\text{mN}\cdot\text{nm})$, 表明八面体结构具有较强的刚性, 这和本结构测定结果一致。

在 U-B 力场中由于力常数的互换性, 使 U-B 力场在计算复杂分子的简正振动频率时显得十分有效。但由于 U-B 力场忽略了非相邻的伸缩振动之间以及弯曲振动之间的相互作用, 使得在修正力常数, 使振动频率的计算值与观测值相符合时, 常常遇到困难^[9]。为克服这些困难, 本文引进了非相邻的伸缩振动之间的相互作用项 (A_{24}) 和键角-键角相互作用项 (L_{26} , L_{27} , L_{28} , L_{29}), 它们的引入使得振动基频的计算值与观测值符合得更好。

在修正的 U-B 力场下, 本文采用了四种内坐标。在定义的 45 个内坐标中包括有 4 个面外摇摆振动 [$W(\text{Pt}-\text{Cl}_1)$, $W(\text{Pt}-\text{Cl}_2)$] 和 2 个键扭曲振动 [$T(\text{Pt}-\text{N})$], 这就避免了 Nakamoto^[15], Hiraishi^[16] 等在对顺、反铂及其他氨类铂配合物进行简正坐标分析时由于忽略了面外摇摆振动及键扭曲振动内坐标所相应的力场, 引起计算频率与观测频率之间存在较大误差 (最大误差 $\Delta\nu_{\text{max}}$ 分别为 36cm^{-1} 和 79cm^{-1}) 的可能性。

在修正的 U-B 力场下, 由于定义了一套合适的内坐标, 引进了相应的力场, 使所用的力场与真实分子接近, 从而使振动光谱的简正坐标分析获得满意的结果。

参 考 文 献

- [1] Sherman, S.E., Lippard, S.J., *Chem. Rev.*, **87**, 1153(1987).
- [2] Harland, S.J., Smith, I.E., Smith, N., Alison, D.L., in *Platinum Coordination Complex in Cancer Chemotherapy*, Harker, M.P., Douple, E.B., Krakoff, I.H. (edn.) Martinus Nihoff, Boston, USA, P.353(1984).
- [3] Rahman, A., Roh, J.K., Wclpert-Defilippes, M.K., Goldin, A. et al., *Cancer Research*, **48**, 1745(1988).
- [4] Bokji, G.B, Kukina, G.A., Porai-Koshits, M.A., *Izv. Sektora Platiny Akad. Nauk SSSR*, **29**, 5(1955).
- [5] Reiko Kuroda, Stephen Nridic, *Inorg. Chem.*, **22**, 3620(1983).
- [6] 徐筱杰、张泽莹、唐雯霞, *物理学报*, **31**, 532(1982).
- [7] Milburn, G.H.W., Truter, M.R., *J. Chem. Soc. (A)*, 1609(1966).
- [8] Norman, R., Ottawa, 分子振动理论和计算程度, 王宗明译, 中国化学会, 北京, (1982) .

- [9] 无机和配位化合物的红外和拉曼光谱 (第四版), 中本一雄著, 黄德如等译, (1990).
- [10] James, D.W., Nolan, M.J., *J. Raman Spectroscopy*, **1**(3), 271(1973).
- [11] Adams, D.M., Chandier, P.J., *J. Chem. Soc. (A)* 1009 (1967).
- [12] Erlhoefer, P., Preetz, W., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **44**(6), 619(1989).
- [13] Preetz, W., Erlhoefer, P., *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.*, **44**(4), 412 (1989).
- [14] Condrate, R. A., Nakamoto, K., *J. Chem. Phys.*, **42**, 2590(1965).
- [15] Nakamoto, K., McCarthy, P.J., Fujita, J., Condrate, R.A., Behnke, G.J., *Inorg. Chem.*, **4**, 36(1965).
- [16] Hiraishi, J., Nakagawa, I., Shimanouchi, T., *Spectrochim. Acta*, **24A**, 819(1968).
- [17] 朱宏剑、曲 筠、冯今明、唐雯霞等, 结构化学, **4**, 240(1987).

CRYSTAL STRUCTURE AND NORMAL COORDINATE ANALYSIS OF TETRACHLORODIAMINEPLATINUM(IV)

Shao Wciping Jiang Lijuan Li Chongdc Min Zhiyuan Tang Wenxia

(*Institute of Coordination Chemistry, Coordination Chemistry state Key Laboratory,*)

Nanjing University, Nanjing 210008)

Yu Kaibai

(*Chengdu Center of Analysis and Determination Academia Sinica, Chengdu 610015)*

The title complex *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₄] crystallized in the monoclinic space group *C2/c*, with lattice parameters: $a = 0.6097(3)$, $b = 1.0188(7)$, $c = 1.1264(7)$ nm, $\beta = 95.97(4)^\circ$, $Z = 4$. The structure was solved by Patterson and Fourier techniques and refined by full-matrix least-square to a final conventional *R* value of 0.0676. The modified Urey-Bradley force field was used in a normal coordinate analysis. The calculated frequencies agree well with the observed values, with average deviation 3.61cm^{-1} or 0.759% between them. The bands were assigned in terms of potential energy distribution. The rationality and the reliability of the results are discussed.

Keywords: crystal structure internal coordinate modified U-B force field model