

Synthese und Kristallstruktur von tetramerem N,N'-Diphenylformamidinato-gold(I), [Au(PhNCHNPh)]₄

Synthesis and Structure of Tetrameric N,N'-Diphenylformamidinato Gold(I), [Au(PhNCHNPh)]₄

Edmund Hartmann und Joachim Strähle*

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

Z. Naturforsch. **44b**, 1–4 (1989); eingegangen am 4. Oktober 1988

N,N'-Diphenylformamidinato Gold(I), Synthesis, Crystal Structure

N,N'-Diphenylformamidinato gold(I) (**1**) is obtained from Na(PhNCHNPh) and AuI in liquid ammonia. It can be recrystallized from toluene/*n*-heptane to form colorless monoclinic crystals, the space group C2/c, with the lattice constants $a = 1781.7(7)$, $b = 1159.0(5)$, $c = 2518.7(8)$ pm, $\beta = 99.06(3)^\circ$. **1** is tetrameric in solution and in the solid state. In the tetrameric complex with the symmetry C₂ the four Au atoms form a planar rhombus with Au–Au distances between 295.7 and 322.7 pm. The amidinato ligands are arranged alternatively above and below the Au₄-rhombus and function as bridging ligands for neighbouring Au atoms, which thereby reach a linear coordination with distances Au–N between 200.0 and 202.4 pm.

Einleitung

Im Rahmen unserer Arbeiten über d¹⁰–d¹⁰-Wechselwirkungen haben wir Triazenidionen RN₃R[–] als Brückenliganden eingesetzt, da sie in der Lage sind, kurze Abstände zwischen den einwertigen Ionen Cu⁺, Ag⁺ und Au⁺ zu erzeugen. Hierbei entstehen dimere [1, 2], tetramere [3–6] und polymere [6] Komplexe [M(RN₃R)]_n. Am kürzesten sind die Abstände in dimeren Komplexen wie die Beispiele [Cu(PhN₃Ph)]₂ mit Cu–Cu = 242 pm [1] und [Ag(PhN₃Ph)]₂ mit Ag–Ag = 266,9 pm [2] zeigen. Au(I) bildet mit PhN₃Ph[–] den tetrameren Komplex [Au(PhN₃Ph)]₄ mit Au–Au-Abständen von etwa 285 pm [5]. Im polymeren [Ag(F₃CC₆H₄N₃C₆H₄CF₃)]_n liegt eine planare Ag–Ag-Zickzack-Kette mit gleich langen Ag–Ag-Abständen von 283,7 pm vor [6]. In seinem Koordinationsverhalten ist das Formamidinatoion RNCHNR[–] dem Triazenidion sehr ähnlich. Wir wollten nun untersuchen, ob der Übergang vom Triazenid- zum Formamidinatoliganden den Metall–Metall-Abstand in analogen Komplexen verändert und haben als ein Beispiel das dem tetrameren [Au(PhN₃Ph)]₄ [5] entsprechende [Au(PhNCHNPh)]₄ **1** dargestellt und seine Kristallstruktur aufgeklärt.

Experimenteller Teil

Darstellung von Na⁺(PhNCHNPh)[–]

1 g Na-Pulver (43,5 mmol) werden in 150 ml absolutem THF suspendiert. Zur Suspension wird ein Unterschuß von 7 g (35,9 mmol) N,N'-Diphenylformamidin portionsweise zugegeben. Nach Beendigung der H₂-Entwicklung wird zur vollständigen Umsetzung noch 2 h am Rückfluß erhitzt. Danach filtriert man das unumgesetzte Na ab und entfernt das Lösungsmittel bei Raumtemperatur im Vakuum. Das als Rückstand gewonnene weiße und sehr hydrolyseempfindliche Na(PhNCHNPh) ist unter Schutzgas einige Tage bei Raumtemperatur haltbar.

Darstellung von [Au(PhNCHNPh)]₄ (**1**)

0,8 g (2,5 mmol) AuI und die äquivalente Menge von 0,5 g (2,5 mmol) Na(PhNCHNPh) werden unter Schutzgas in jeweils 50 ml wasserfreiem, flüssigem NH₃ gelöst und anschließend bei –70 °C vereinigt. Nach 10 min Rühren läßt man das Lösungsmittel abdampfen und extrahiert den braunen Rückstand zweimal mit 30 ml Toluol. Durch vorsichtiges Überschichten der Toluollösung mit *n*-Hexan kristallisiert **1** in Form farbloser, rautenförmiger Kristalle in etwa 20% Ausbeute. Weiteres **1** kann durch Abziehen des Lösungsmittels gewonnen werden.

Analyse für Au(C₁₃H₁₁N₂) (392,21)

Ber. C 39,81 N 7,14 H 2,83,

Gef. C 39,58 N 6,58 H 3,02.

Kristalldaten und Strukturbestimmung

Alle Röntgenbeugungsuntersuchungen wurden mit einem Einkristall der ungefähren Abmessung

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Strähle.

Tab. I. Kristalldaten und Parameter der Strukturbestimmung von $[\text{Au}(\text{PhNCHNPh})]_4$.

Formel	$\text{Au}_4\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_8$
Molmasse	1568,86
Gitterkonstanten [pm bzw. Grad]	$a = 1781,7(7)$ $b = 1159,0(5)$ $c = 2518,7(8)$ $\beta = 99,06(3)$
Zellvolumen [pm ³]	$V = 5136,2 \cdot 10^6$
Formeleinheiten	$Z = 4$
Berechnete Dichte [g·cm ⁻³]	$\rho_x = 2,029$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$
Meßtemperatur	18 °C
Meßmethode	ω/θ -scan
Beugungswinkelbereich	3–28°
Kristallgröße [mm]	$0,5 \times 0,4 \times 0,1$
Anzahl gemessener Reflexe	6674
Anzahl unabhängiger Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	3568
Verfeinerte Parameter	298
Linearer Absorptionskoeffizient [cm ⁻¹]	$\mu = 114,114$
R -Werte	$R = 0,061$ $R_w = 0,070$

$0,5 \times 0,4 \times 0,1$ mm und mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt. Die Symmetrie und die groben Gitterkonstanten wurden aus Buerger-Präzessionsaufnahmen abgeleitet. Zur Verfeinerung der Kristalldaten (Tab. I) mit einer Ausgleichsrechnung dienten 25 Reflexe hoher Beugungswinkel, die auf dem automatischen Einkristalldiffraktometer CAD4 [7] genau vermessen wurden. Die Intensitätsmessung mit ω/θ -scan im Beugungswinkelbereich von $\theta = 3$ bis 28° führte auf 6674 Intensitätswerte, von denen nach der Mittelung 3568 mit $I > 3\sigma(I)$ verblieben. Die Atomlagen wurden unter Zugrundelegung der Raumgruppe $C2/c$ aus Direkten Methoden [8] und nachfolgenden Differenzfourieranalysen abgeleitet und mit isotropen Temperaturparametern bis zu $R = 0,178$ verfeinert. Nach einer empirischen Absorptionskorrektur [9] und erneuter Mittelung verbesserte sich der Gütefaktor auf $R = 0,069$. Der endgültige R -Wert wurde mit anisotropen Temperaturparametern für alle Atome und unter Berücksichtigung der berechneten Lagen der H-Atome bei der Strukturfaktorrechnung mit $R = 0,061$ erreicht. In Tab. II sind die Orts- und Temperaturparameter der Atome angegeben*.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53387, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Ortsparameter und äquivalente isotrope Temperaturparameter B_{eq} der Atome in **1**.

$B_{eq} = 4/3[a^2B_{11} + b^2B_{22} + c^2B_{33} + ac(\cos\beta)B_{13}]$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	x	y	z	B_{eq} ($10^4 \cdot \text{pm}^2$)
Au1	0,11936(4)	0,15435(7)	0,20717(3)	2,07(1)
Au2	0,000	0,0225(1)	0,250	2,03(2)
Au3	0,000	0,30096(9)	0,250	1,88(2)
N1	0,062(1)	0,094(1)	0,1369(7)	2,3(3)
N2	-0,041(1)	0,017(2)	0,1711(7)	2,7(3)
N3	0,1833(9)	0,221(1)	0,2724(7)	2,1(3)
N4	0,0896(9)	0,322(2)	0,3094(6)	2,3(3)
C1	-0,005(1)	0,043(2)	0,1336(8)	2,2(4)
C3	0,160(1)	0,283(2)	0,3108(8)	2,1(4)
C11	0,089(1)	0,114(2)	0,0885(8)	2,7(4)
C12	0,165(1)	0,105(2)	0,088(1)	3,4(5)
C13	0,195(1)	0,121(3)	0,039(1)	4,9(6)
C14	0,148(2)	0,154(3)	-0,008(1)	4,8(6)
C15	0,071(2)	0,163(2)	-0,0067(9)	4,1(5)
C16	0,042(1)	0,150(2)	0,0418(9)	3,5(5)
C21	-0,119(1)	-0,031(2)	0,1538(8)	2,9(4)
C22	-0,139(1)	-0,133(2)	0,177(1)	3,5(5)
C23	-0,209(1)	-0,174(3)	0,160(1)	5,5(7)
C24	-0,261(2)	-0,116(3)	0,124(1)	4,7(6)
C25	-0,241(1)	-0,011(2)	0,103(1)	3,6(5)
C26	-0,170(1)	0,033(2)	0,1186(9)	2,9(4)
C31	0,265(1)	0,193(2)	0,2826(8)	2,5(4)
C32	0,317(1)	0,276(2)	0,303(1)	3,3(5)
C33	0,396(1)	0,245(3)	0,309(1)	4,2(6)
C34	0,419(1)	0,140(3)	0,299(1)	5,1(7)
C35	0,361(2)	0,062(3)	0,280(1)	5,9(8)
C36	0,286(1)	0,082(2)	0,2728(8)	3,2(5)
C41	0,074(1)	0,397(2)	0,3515(8)	2,3(4)
C42	0,115(1)	0,499(2)	0,360(1)	3,3(5)
C43	0,098(1)	0,574(2)	0,399(1)	3,9(5)
C44	0,041(2)	0,554(2)	0,428(1)	4,5(6)
C45	-0,002(1)	0,454(3)	0,416(1)	4,4(6)
C46	0,014(1)	0,376(2)	0,3778(9)	3,2(5)

Ergebnisse und Diskussion

Synthese und Eigenschaften

$[\text{Au}(\text{PhNCHNPh})]_4$ **1** entsteht in flüssigem NH_3 aus stöchiometrischen Mengen von AuI und frisch bereitetem $\text{Na}(\text{PhNCHNPh})$. Es bildet rautenförmige, farblose Kristalle, die in THF, CHCl_3 und Toluol löslich sind. Kristalle von **1** sind an Luft stabil. In Lösung zersetzt sich **1** langsam unter Abscheidung von elementarem Gold. Die Molekulargewichtsbestimmung in CHCl_3 zeigt, daß **1** auch in Lösung tetramer vorliegt.

Das IR-Spektrum von **1** zeigt die asymmetrische Valenzschwingung der $\text{N}-\text{C}=\text{N}$ -Einheit als starke Bande bei 1567 cm^{-1} . Sie ist im Vergleich zum Ligandenspektrum zu deutlich niederen Wellenzahlen

verschoben. Im IR-Spektrum von PhNCHNPh wird die Schwingung als aufgespaltene Bande bei 1671 und 1660 cm^{-1} beobachtet. Entsprechend wird durch den Resonanzausgleich des π -Systems bei der Komplexbildung die symmetrische $\text{N}=\text{C}=\text{N}$ -Valenzschwingung, die im Liganden einer starken Bande bei 1320 cm^{-1} entspricht, im tetrameren Komplex **1** zu höheren Wellenzahlen verschoben. Sie kann einer breiten Bande bei 1360 cm^{-1} zugeordnet werden [10].

Diskussion der Struktur

Im tetrameren Komplex **1** bilden die vier Au-Atome eine planare Raute. Die Formamidinatoionen fungieren als Brückenliganden und überspannen die Kanten der Au_4 -Raute abwechselnd oberhalb und unterhalb der Rautenebene (Abb. 1). Hierbei wird ein gefalteter sechzehngliedriger $(\text{AuNCN})_4$ -Ring gebildet. Der tetramere Komplex liegt mit seinen Atomen Au2 und Au3 auf einer zweizähligen Drehachse der Raumgruppe C_{2h} . Er besitzt daher die Punktsymmetrie C_2 .

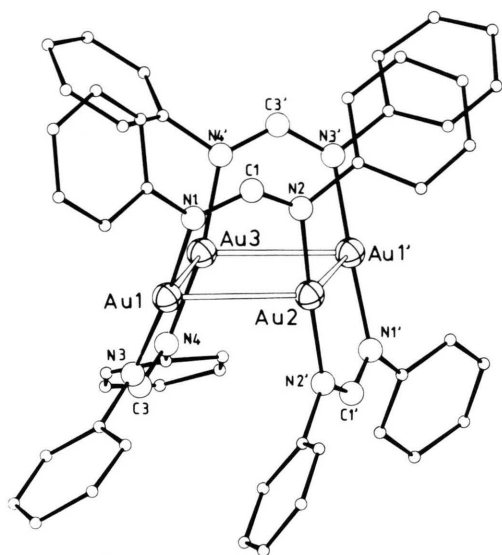


Abb. 1. Struktur des tetrameren Komplexes **1**.

Tab. III. Ausgewählte interatomare Abstände und Winkel in **1**. Standardabweichungen in Klammern.

Abstände in pm			
Au1–Au2	295,7(1)	C1–N2	126,2(6)
Au1–Au3	304,9(1)	C3–N3	132,2(6)
Au2–Au3	322,7(1)	C3–N4	133,3(6)
Au1–N1	202,6(4)	N1–C11	140,4(6)
Au1–N3	200,0(4)	N2–C21	149,0(7)
Au2–N2	200,8(4)	N3–C31	148,0(6)
Au3–N4	202,4(4)	N4–C41	143,2(6)
C1–N1	131,4(6)		
Winkel in Grad			
Au2–Au1–Au3	64,99(1)	Au1–N3–C3	127,5(3)
Au1–Au2–Au3	58,89(1)	Au2–N2–C1	125,5(4)
Au1–Au2–Au1'	117,77(1)	Au3–N4–C3	127,5(3)
Au1–Au3–Au2	56,13(1)	N1–C1–N2	128,6(5)
Au1–Au3–Au1'	112,26(1)	N3–C3–N4	124,6(4)
N1–Au1–N3	174,6(2)	Au1–N1–C11	120,2(4)
N2–Au2–N2'	176,2(3)	Au1–N3–C31	118,6(3)
N4–Au3–N4'	166,1(2)	Au2–N2–C21	118,7(3)
Au1–N1–C1	122,6(3)	Au3–N4–C41	113,6(3)

Die Molekülstruktur von **1** ist somit analog der Struktur von Diphenyltriazenido-Gold(I) $[\text{Au}(\text{PhNNNPh})]_4$ [5]. Überraschenderweise sind jedoch die Au–Au-Abstände längs der Kanten der Au_4 -Raute im Triazenidokomplex mit $284,2$ bis $285,6\text{ pm}$ etwa 15 pm kürzer als in **1** (Tab. III). Hierfür ist in erster Linie der größere Öffnungswinkel NCN mit $\text{N1–C1–N2} = 128,6^\circ$ bzw. $\text{N3–C3–N4} = 124,6^\circ$ verantwortlich. In $[\text{AuPhNNNPh}]_4$ beträgt der Winkel NNN nur etwa $118,6^\circ$ und die Au–Au-Abstände weisen auf eine bindende Wechselwirkung zwischen den Au-Atomen hin, während die längeren Abstände in **1** an der oberen Grenze für merkliche d^{10} – d^{10} -Wechselwirkungen liegen.

Die Au–N-Abstände liegen mit 200 bis 202 pm im üblichen Bereich für kovalente Au–N-Bindungen. In den N–C–N -Brücken sind die beiden N–C -Abstände nahezu gleich groß (Tab. III). Sie entsprechen mit etwa 131 pm einer partiellen C–N-Doppelbindung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

- [1] I. D. Brown und J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* **14**, 480 (1961).
- [2] J. Beck und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **41b**, 4 (1986).
- [3] B. Chiari, O. Piovesana, T. Tarantelli und P. F. Zanazzi, *Inorg. Chem.* **24**, 366 (1985).
- [4] J. E. O'Connor, G. A. Janusonis und E. R. Corey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, 445.
- [5] J. Beck und J. Strähle, *Angew. Chem.* **98**, 106 (1986).
- [6] E. Hartmann und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **43b**, 818 (1988).
- [7] Einkristalldiffraktometer CAD4, Fa. Enraf-Nonius, Delft.
- [8] B. A. Frenz und Fa. Enraf-Nonius (1978). The Enraf-Nonius CAD4-SDP – a Real-Time System for Concurrent X-ray Data Collection and Crystal Structure Determination, in H. Schenk, R. Olthof-Hazekamp, K. von Koningsveld und G. C. Bassi (eds): *Computing in Crystallography*, Delft University Press. SDP-PLUS Version 1.1 (1984).
- [9] N. Walker und D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **A 39**, 158 (1983).
- [10] F. Gerstner und J. Weidlein, *Z. Naturforsch.* **33b**, 24 (1978).