Synthese und Kristallstruktur von $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4$, einem tetrameren Ag(I)-Komplex mit überbrückenden Bistriazenido-Liganden

Synthesis and Crystal Structure of $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4$, a Tetrameric Ag(I) Complex with Bridging Bistriazenido Ligands

Manfredo Hörner*, Antônio Gilberto Pedroso und Carlos Roberto de Menezes Peixoto Universidade Federal de Santa Maria, Departamento de Quimica, 97.111 Santa Maria-RS, Brasil

Johannes Beck

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe, BRD

Z. Naturforsch. 45b, 689-694 (1990); eingegangen am 29. November 1989

Tetrakis[(1-(phenyltriazenediyl)-2-(phenyltriazenyl)benzene)silver(I)], Synthesis, Crystal Structure

 $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4$ is obtained by the reaction of AgNO₃ with $[PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]Na$ in tetrahydrofurane in form of brown crystals. The crystal structure determination (orthorhombic space group *Pbcn*, a=1989.7(8), b=1917.5(3), c=1767.1(4) pm, Z=4, 1784 reflections for 200 parameters, final R=0.059) shows the complex to be isotypic to the previous described copper analogue. The complex is built of a rhombus of four silver atoms and four bridging bistriazenido units. One nitrogen atom of a neutral nitrogen chain completes the coordination sphere of each silver atom to a distorted trigonal bipyramidal environment of two other silver atoms and three nitrogen atoms. The Ag-Ag distances are in the range from 279.9 to 310.3 pm, the Ag-N distances from 217 to 236 pm.

Einleitung

Die bisher strukturell untersuchten Metallkomplexe des *ortho-* und *meta-*Bis(phenyltriazenido)benzols zeigen bereits mehrere Koordinationsmöglichkeiten dieser Liganden. Wir berichteten über den Komplex

Tl₂[1,3-(PhN₃C₆H₄N₃Ph)]₃, in dem der zweifach negativ geladene Bistriazenido-Ligand mit beiden N₃-Gruppen je ein Tl³⁺-Ion chelatisiert (Schema 1) [1]. In dem dimeren Komplex

(PhN₃)₂C₆H₄[(PhN₃H)₂C₆H₄Ni(OH)]₂ wird eine Chelatisierung der beiden Metallatome wie in Schema I und zusätzlich eine Chelatfunktion der

R N N R

Schema 1

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0932-0776/90/0500-0689/\$ 01.00/0

a-N-Atome beider N₃-Ketten eines neutralen Bis(phenyltriazeno)benzols gefunden (Schema 2) [2]. Im tetrameren Cu(I)-Komplex

[Cu(PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph)]₄ liegen einfach negativ geladene Bistriazenido-Liganden vor [3]. Die RN₃R⁻-Kette überbrückt hierbei zwei Metallatome, während das erste Stickstoffatom der neutralen RN₃(H)R-Kette eines der Metallatome zusätzlich koordiniert (Schema 3). Durch diese Über-

Schema 2

Schema 3 (R = Phenyl)

^{*} Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Manfredo Hörner.

brückung werden kurze Cu⁺-Cu⁺-Abstände von 265 pm ermöglicht. Wir stellten nun den analogen Silberkomplex [Ag(PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph)]₄ dar, um die Reihe von Polyazenidokomplexen von d¹⁰-Ionen mit kurzen Metall-Metall-Abständen zu erweitern.

Experimenteller Teil

Die Darstellung von 1,2-Bis(phenyltriazeno)benzol erfolgte wie kürzlich beschrieben [2]

Darstellung von $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4(1)$

Zu einer Lösung von 1,58 g (5 mmol) 1,2-bis(phenyltriazeno)benzol in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran gibt man 0,06 g (2,5 mmol) Natrium. Unter Farbvertiefung nach dunkelrot und H₂-Entwicklung bildet sich das Anion des Bistriazens. 0,85 g AgNO₃, gelöst in 5 ml CH₃CN, werden zugegeben. Man rührt eine Stunde und entfernt dann die Lösungsmittel im Vakuum. Der Rückstand wird in 20 ml CH₂Cl₂ gelöst und filtriert. Das dunkle Filtrat wird mit 50 ml Hexan überschichtet und einer mehrtägigen Kristallisation überlassen. Der Silberkomplex bildet sich an der Phasengrenze in Form brauner, oktaederförmiger Kristalle.

Strukturbestimmung von $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4(1)$

Ein dunkelbrauner Einkristall in Form eines gestreckten Oktaeders, der sich in einer Quarzkapillare befand, diente für alle kristallographischen Untersuchungen. Präzessionsaufnahmen zeigten die orthorhombische Gittersymmetrie und führten zur Raumgruppe Pbcn. Die Gitterkonstanten wurden am Einkristalldiffraktometer anhand von 30 Reflexen im Beugungswinkelbereich $9 < 2\theta < 22^{\circ}$ bestimmt. Tab. I enthält die Kristalldaten, Angaben zur Messung und zur Strukturrechnung. 1 besitzt die gleiche Raumgruppe und annähernd gleiche Gitterkonstanten wie der entsprechende Cu-Komplex [3]. Für die erste Verfeinerungsrechnung wurden daher die Lageparameter der Atome des Cu-Komplexes übernommen. Die konvergierende Verfeinerung bestätigte die Isotypie der beiden Verbindungen. In den abschließenden Verfeinerungsrechnungen wurden die Ag- und N-Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren, die C-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren berücksichtigt. Die Positionen der H-Atome wurden berechnet und mit einem gemeinsamen, konstanten, isotropen Temperaturfaktor von 7,9·10⁴ pm² in die Verfeinerung einbezogen. Die Phenylringe wurden als starre Gruppen mit idealer hexagonaler Sym-

```
C_{72}H_{60}N_{24}Ag_4
1692,9
Formel
Molmasse
                                        orthorhombisch
Kristallsystem
Raumgruppe
                                        Pbcn
Gitterkonstanten (bei −60 °C)
                                        a = 1989,7(8) \text{ pm}
                                        b = 1917,5(3) \text{ pm}
                                        c = 1767,1(4) \text{ pm}
                                        6742,2 · 106 pm3
Volumen der Elementarzelle
Zahl der Formeleinheiten
                                        Z = 4
Berechnete Dichte
                                        1,66 \, \mathrm{g \cdot cm^{-3}}
                                         −60 °C
Meßtemperatur
Verwendete Strahlung
                                        Mo-K<sub>α</sub>, Graphitmonochromator
Meßgerät
                                        Vierkreisdiffraktometer AED-2
Meßbereich, Abtastung
                                        2 < 2\theta < 40^{\circ}, \omega/\theta-Abtastung nach der
                                        Methode der gelernten Profile [11]
Zahl der gemessenen Reflexe
                                        8857
Zahl der unabhängigen Reflexe
                                        2471
Zahl der Reflexe in den
  Verfeinerungsrechnungen
                                        1784 \text{ mit I} > 2\sigma(I)
Zahl der verfeinerten Parameter
                                        200
                                        Lorentz- und Polarisationsfaktor,
Korrekturen
                                        empirische Absorptionskorrektur,
                                        Absorptionskoeffizient 7,2 cm<sup>-1</sup>
Gütefaktoren
                                         R = 5.9\%
                                         R_{\rm w} = 5.0\% \text{ mit w} = 1/\sigma^2({\rm F_o})
Verwendete Rechenprogramme
                                        REDU 5 [12], SHELX 76 [13],
                                        SYMREF [14], ORTEP [15]
```

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung von [Ag(PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph)]₄.

metrie und einem C-C-Abstand von 139,5 pm behandelt. Die Lageparameter der H-Atome wurden an die Lageparameter der C-Atome bzw. der N-Atome mit einem konstanten Abstand von 95 pm angekoppelt. In Tab. II sind die Ortskoordinaten und die Temperaturparameter der Atome zusammengestellt.*

Ergebnisse und Diskussion

Der Komplex 1 entsteht bei der Reaktion von AgNO₃ mit dem Monoanion des ortho-Bis(phenyltriazeno)benzols in Form brauner, luft- und hydrolysestabiler Kristalle. Die Strukturbestimmung zeigt, daß 1 isotyp zum entsprechenden Cu-Komplex kristallisiert [3]. Die Elementarzelle von 1 enthält vier tetramere Komplexe, durch welche zweizählige kristallographische Achsen verlaufen. Die Komplexe besitzen demnach die Punktsymmetrie C₂. Abb. 1 zeigt die Struktur des Komplexes, Abb. 2 gibt eine stereoskopische Ansicht. Jedes Bis(phenyltriazenido)benzol-Anion mit den Stickstoffatomen N1 und N3 der anionischen N3-Kette zwei Silberatome eines verzerrten Ag₄-Rhombus. Diese Überbrückung findet alternierend oberhalb und unterhalb der Ag₄-Ebene statt, so daß ein stark gefalteter 16-gliedriger Ag₄N₁₂-Ring als zentrale Baueinheit des Komplexes resultiert. Einen analogen Aufbau besitzen beispielsweise die Triazenidokomplexe

[Cu(H₃CN₃CH₃)]₄ [4] und [Au(PhN₃Ph)]₄ [5]. In den *ortho*-Bis(phenyltriazenido)benzol-Komplexen von Cu⁺ und Ag⁺ koordiniert jedoch zusätzlich das nicht-protonierte N-Atom der neutralen N₃-Kette das jeweilige Cu- bzw. Ag-Atom. Dadurch erhalten die Metallatome eine Koordinationssphäre von drei Stickstoffatomen in nahezu planarer Anordnung. Die Ag-N-Abstände zu den überbrückenden N-Atomen betragen im Mittel 218,5 pm (Tab. III) und sind damit länger als die Summe der Kovalenzradien von 208 pm [6]. In den dimeren Triazenidokomplexen des Silbers werden Ag-N-Abstände zwischen 211 und 216 pm gefun-

Tab. II. Atomkoordinaten und Temperaturparameter B [10^4 pm²] der Atome in [$Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)$] $_4$. Für die Ag- und N-Atome sind äquivalente isotrope Temperaturparameter $B_{\bar{a}quiv.} = 8/3\,\pi^2(U_{11} + U_{22} + U_{33})\,[10^4$ pm²] angegeben. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle.

welchungen beziehen sich auf die letzte Stehe.						
Atom	X	y	Z	$\mathbf{B}/\mathbf{B}_{\ddot{a}quiv.}$		
Ag1	0,4906(1)	0,1864(1)	0,3770(1)	5,61(7)		
Ag2	0,4222(1)	0.2213(1)	0,2438(1)	5,60(7)		
N11	0,4828(6)	0,2981(6)	0,3975(7)	4,4(7)		
N12	0,4562(7)	0,3450(6)	0,3555(9)	4,2(7)		
N13	0,4302(6)	0,3253(6)	0,2931(8)	4,7(7)		
N 14	0,3586(7)	0,2969(6)	0,1671(9)	6,1(9)		
N15	0,3232(8)	0,2838(9)	0,109(1)	6,9(9)		
N16	0,3131(7)	0,2145(8)	0,0995(8)	6,8(9)		
N21	0,6077(6)	0,1113(6)	0,2717(7)	5,0(8)		
N 22	0,5749(8)	0,0638(6)	0,3062(8)	5,1(8)		
N 23	0,5238(6)	0,0824(6)	0,3474(7)	4,7(8)		
N 24	0,4350(8)	0,1070(7)	0,4571(9)	6,3(9)		
N 25	0,4035(8)	0,1136(8)	0.517(1)	6,5(9)		
N 26	0,3993(7)	0,1782(8)	0,5420(8)	7,0(9)		
C111	0,5058(5)	0,3220(4)	0,4682(6)	4,3(3)		
C111	0.5448(5)	0,3220(4)		6,4(4)		
C112	,	,	0,5106(6)	, , ,		
C113	0,5694(5)	0,2961(4)	0,5812(6)	7,2(5)		
	0,5549(5)	0,3624(4)	0,6094(6)	8,4(5)		
C115	0,5158(1)	0,4085(4)	0,5670(6)	7,0(4)		
C116	0,4913(5)	0,3883(4)	0,4964(6)	6,1(3)		
C 121	0,4070(5)	0,3820(6)	0,2464(5)	4,7(3)		
C122	0,3711(5)	0,3668(6)	0,1807(5)	5,1(4)		
C 123	0,3504(5)	0,4206(6)	0,1329(5)	6,3(4)		
C 124	0,3657(5)	0,4896(6)	0,1509(5)	7,7(5)		
C125	0,4016(5)	0,5049(6)	0,2166(5)	8,0(5)		
C 126	0,4222(5)	0,4510(6)	0,2644(5)	6,5(4)		
C131	0,2747(6)	0,1869(4)	0,0465(7)	5,9(4)		
C132	0,2457(6)	0,2266(4)	-0.0110(7)	6,7(4)		
C133	0,2044(6)	0,1948(4)	-0.0647(7)	6,3(5)		
C134	0,1922(6)	0,1232(4)	-0,0609(7)	8,1(5)		
C135	0,2213(6)	0,0835(4)	-0,0034(7)	7,5(5)		
C136	0,2626(6)	0,1153(4)	0,0502(7)	7,2(5)		
C211	0,3356(7)	0,0894(5)	0,2695(7)	5,1(4)		
C212	0,3115(7)	0,0211(5)	0,2659(7)	8,8(5)		
C213	0,2563(7)	0,0013(5)	0,3096(7)	12,5(6)		
C214	0,2252(7)	0,0498(5)	0,3569(7)	9,5(6)		
C215	0,2492(7)	0,1181(5)	0,3605(7)	9,0(6)		
C216	0,3044(7)	0,1379(5)	0,3168(7)	8,3(6)		
C 221	0,4880(4)	0,0253(6)	0,3751(5)	4,6(3)		
C 222	0,4406(4)	0,0397(6)	0,4311(5)	5,0(4)		
C 223	0,4008(4)	-0.0138(6)	0,4603(5)	6,3(4)		
C 224	0,4085(4)	-0.0818(6)	0,4335(5)	6,9(4)		
C 225	0.4560(4)	-0.0962(6)	0,3776(5)	6,0(4)		
C 226	0,4957(4)	-0.0427(6)	0,3483(5)	5,4(3)		
C 231	0,3728(5)	0,1963(6)	0,6127(7)	6,2(4)		
C232	0,3757(5)	0,2659(6)	0,6352(7)	7,7(5)		
C233	0,3493(5)	0,2859(6)	0,7050(7)	8,6(5)		
C 234	0,3200(5)	0,2363(6)	0,7523(7)	9,2(5)		
C235	0,3171(5)	0,1666(6)	0,7298(7)	8,8(6)		
C 236	0,3435(5)	0,1466(6)	0,6599(7)	7,8(5)		
2230	3,3 (3)	0,1 100(0)	0,0000(1)	,,5(5)		

den [7, 8]. Dies deutet an, daß die Basizität des Bis(phenyltriazenido)benzol-Liganden gegenüber den 1,3-Diaryltriazenido-Anionen verringert ist

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54420, der Autoren und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden.

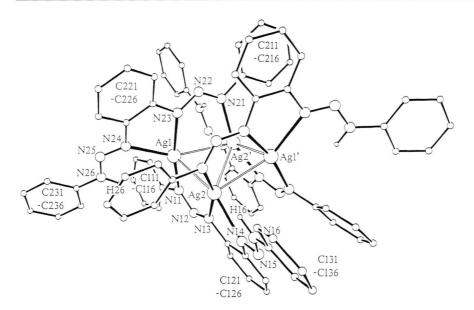


Abb. 1. Die Struktur von [Ag(PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph)]₄.

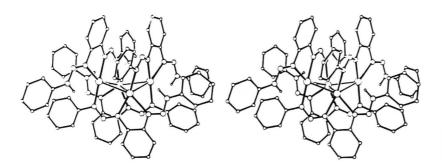


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Struktur von [Ag(PhN₃C₆H₄N₃(H)Ph)]₄.

und daß solche Ag-N-Bindungen einen gewissen Donor-Anteil enthalten. Zwischen den a-N-Atomen der neutralen N₃-Kette und den Ag-Atomen bilden sich reine Donor-Bindungen aus, was sich in verlängerten Ag-N-Abständen von 236 pm ausdrückt. Die Ag-Ag-Abstände an den Außenkanten des Ag₄-Rhombus betragen 279,9 und 283,1 pm. Zusätzlich kommt es zu einer Annäherung der Atome Ag 2 und Ag 2' auf 310,3 pm. In der Folge unterscheiden sich die Winkel Ag 2'-Ag 1-Ag 2 = 66,9° und Ag 1-Ag 2-Ag 1' = 106,3° beträchtlich. Der Ag₄-Ring ist an der Kante Ag 2-Ag 2' gefaltet, der Interplanarwinkel zwischen den Dreiecksebenen Ag 1/Ag 2/Ag 2' und Ag 1'/Ag 2/

Ag 2' beträgt 146,9°. Der zusätzliche transanulare Metall-Metall-Kontakt im Ag₄-Ring von 1 stellt einen charakteristischen Unterschied zum analog aufgebauten Kupferkomplex dar. Verglichen mit den Ag-Ag-Abständen in den dimeren 1,3-Diaryltriazenidokomplexen von 267 bis 270 pm [7, 8] sind die Abstände in 1 deutlich verlängert. Auch bei Kupfertriazenidokomplexen wird eine Verlängerung der Cu-Cu-Abstände beim Übergang vom dimeren zum tetrameren Komplex gefunden, wie der Vergleich zwischen [Cu(PhN₃Ph)]₂ mit Cu-Cu = 245 pm [9] und [Cu(H₃CN₃CH₃)]₄ mit Cu-Cu = 266 pm [4] verdeutlicht. Dennoch können die Ag-Ag-Abstände in 1 noch mit anzie-

Abstände [pm]					
Ag1-Ag2 Ag1-Ag2' Ag1-Ag1' Ag2-Ag2'	279,9(2) 283,1(2) 450,4(2) 310,3(2)	C111-N11 N11-N12 N12-N13 N13-C121	141(1) 128(1) 128(1) 144(1)		
Ag1-N11 Ag1-N23 Ag1-N24 Ag2-N13 Ag2-N14 Ag2-N21'	218(1) 217(1) 236(1) 218(1) 236(1) 221(1)	C122-N14 N14-N15 N15-N16 N16-C131 C211-N21 N21-N22 N22-N23 N23-C221 C222-N24 N24-N25 N25-N26 N26-C231	138(1) 126(1) 136(1) 132(1) 141(1) 127(1) 130(1) 140(1) 138(1) 124(1) 132(1) 140(1)		
Winkel [°]					
$Ag1-Ag2-Ag1' \\ Ag2'-Ag1-Ag2$	106,3(1) 66,9(1)	Ag2-N13-N12 Ag2-N13-C121 Ag2-N14-C122	130(1) 115,9(9) 114(1)		
Ag1-Ag2-N13 Ag1-Ag2-N14 Ag1-Ag2-N21' Ag1'-Ag2-N13	81,2(4) 153,2(4) 90,5(4) 118,3(4)	Ag2-N14-N15 Ag2-N21'-N22' Ag2-N21'-C211'	130(1) 127(1) 116(1)		
Ag 1'-Ag2-N14 Ag 1'-Ag2-N21 Ag2-Ag1-N11 Ag2-Ag1-N23 Ag2-Ag1-N24 Ag2'-Ag1-N11	92,3(4) 81,3(4) 82,5(3) 99,5(3) 115,5(4) 86,5(4)	C111-N11-N12 N11-N12-N13 N12-N13-C121 C122-N14-N15 N14-N15-N16 N15-N16-C131	115(1) 117(1) 114(1) 116(1) 113(1) 125(1)		
Ag 2'-Ag 1-N 23 Ag 2'-Ag 1-N 24	81,2(2) 153,6(4)	C211-N21-N22 N21-N22-N23	116(1) 118(1)		
N11-Ag1-N23 N11-Ag1-N24 N24-Ag1-N23 N13-Ag2-N14 N13-Ag2-N21 N14-Ag2-N21'	165,5(5) 120,1(5) 72,1(5) 72,9(5) 160,2(5) 111,5(5)	N22-N23-C221 C222-N24-N25 N24-N25-N26 N25-N26-C231	112(1) 115(1) 114(1) 124(1)		
Ag1-N11-C111 Ag1-N11-N12 Ag1-N23-C221 Ag1-N23-N22 Ag1-N24-N25 Ag1-N24-C222	116,4(8) 128,6(9) 118,9(9) 128,8(9) 133(1) 112(1)				

Tab. III. Bindungsabstände und -winkel in $[Ag(PhN_3C_6H_4N_3(H)Ph)]_4$. Die in Klammern angegebenen Standardabweichungen beziehen sich auf die letzte Stelle. Die mit ' bezeichneten Atome werden durch den Symmetrieoperator 1-x,y,0.5-z erzeugt.

henden Wechselwirkungen interpretiert werden. Vom Diimidazolsilber(I)-perchlorat, [Ag(imidazol)₂]ClO₄, ist bekannt, daß es ohne verbrückende Liganden als hexamerer Cluster mit noch deutlich längeren Ag-Ag-Abständen von 305 und 349 pm kristallisiert [10].

Wir danken dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (M.H.) und dem Conselho Nacional de Pesquisa (C.R.M.P.) für die Gewährung von Stipendien und der Gesellschaft für Technische Zusammenarbeit für die finanzielle Unterstützung unserer Forschungsarbeiten.

- [1] M. Hörner, H. Fenner, J. Beck und W. Hiller, Z. Anorg. Allg. Chem. 571, 69 (1989).
- [2] M. Hörner, H. Fenner und W. Hiller, J. Beck, Z. Naturforsch. 43b, 1174 (1988).
- [3] M. Hörner, H. Fenner, W. Hiller und J. Beck, Acta Crystallogr. C45, 204 (1989).
- [4] J. E. O'Connor, G. A. Janusonis und E. R. Corey, J. Chem. Soc. **1968**, 445.
- [5] J. Beck und J. Strähle, Angew. Chem. 98, 106 (1986).
- [6] L. Pauling, Die Natur der Chemischen Bindung, Verlag Chemie, Weinheim (1968).
- [7] J. Beck und J. Strähle, Z. Naturforsch. 41 b, 4 (1986).
- [8] E. Hartmann, R. Schmid und J. Strähle, Z. Naturforsch. 44b, 778 (1989).
- [9] I. D. Brown und J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. 14, 480 (1961).
- [10] G. W. Eastland, M. A. Mazid, D. R. Russel und M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. DALTON Trans. 1980, 1682.

- [11] W. Clegg, Acta Crystallogr. A37, 22 (1981). Programmsystem DIF4 zur Steuerung des Vierkreisdiffraktometers AED-2, Firmen Siemens und Stoe.
- [12] REDU 5, Programm zur Datenreduktion von Meßwerten des Vierkreisdiffraktometers AED-2, Firmen Siemens und Stoe, Karlsruhe/Darmstadt (1984).
- [13] SHELX 76, Program for Crystal Structure Determination, G. M. Sheldrick, University of Cambridge, UK (1976).
- [14] SYMREF, Programm zur Mittelung und zur geordneten Ausgabe der Reflexe eines Datensatzes, H. Bärnighausen, Universität Karlsruhe (1987).
- [15] ORTEP, A Thermal Ellipsoid Plot Program, C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA (1965).