

Wasserstoffbrücken

DOI: 10.1002/ange.200601093

[Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]Au·NH₃: Gold als Acceptor in N–H···Au[–]-Wasserstoffbrücken**

Hanne Nuss und Martin Jansen*

Professor Hansgeorg Schnöckel zum 65. Geburtstag gewidmet

Mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente wächst die Diskrepanz zwischen den Ergebnissen nichtrelativistischer und relativistischer Berechnungen der Elektronenstrukturen.^[1] Besonders markant sind die Effekte bei Gold. Hier führt die relativistische Behandlung zu einer starken Absenkung der 6s-Orbitalenergie, einhergehend mit einer Kontraktion des entsprechenden Orbitals (als direkter relativistischer Effekt) und einer Anhebung der 5d-Zustände (indirekter Effekt). Diese Merkmale spiegeln sich unmittelbar in den Ionisierungsenergien und in einer besonders hohen ersten Elektronenaffinität wider. In jüngerer Zeit gelang es an einer Reihe von Beispielen, den Einfluss solcher relativistischer Effekte auf die Chemie von Gold experimentell zu belegen.^[2] Erwähnt seien die Stabilität von Au[–] im Festkörper^[3,4] und in Lösung^[5] oder dessen Auftreten als integraler Bestandteil in Transportvorgängen.^[6] Überzeugend unter-

streichen auch die Parallelen zur Chemie der Halogenide, speziell von Br[–] und I[–], den anionischen Charakter von Gold, etwa hinsichtlich kristallchemischer Analogien^[7] oder der Disproportionierung von elementarem Gold.^[8] So kristallisiert beispielsweise [(NMe₄)Au], die erste farblose Aurid-Verbindung,^[9] isotyp zu (NMe₄)Br.^[10]

Halogenide zeichnen sich unter anderem durch die Eigenschaft aus, als gute Acceptoren innerhalb von Wasserstoffbrücken zu fungieren.^[11,12] Wenn auch hier der oben ausgeführte Äquivalenzgedanke greift, sollte es möglich sein, Verbindungen zu realisieren, in denen sich Wasserstoffbrücken zu Au[–] als Acceptor bilden. In [(NMe₄)Au]^[9] kommen sich die Wasserstoffatome der Methylgruppen und das Auridion bis auf 292(10) pm ($d_{\min}(\text{C}\cdots\text{Au}^-) = 366.3(1) \text{ pm}$) nahe. Dieser Abstand liegt im Bereich der Summe der Van-der-Waals-Radien von H und Au[–] ($\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{H}\cdots\text{Au}^-) = 290\text{--}310 \text{ pm}$;^[13] $\Sigma r_{\text{vdW}}(\text{C}\cdots\text{Au}^-) = 360 \text{ pm}$), was früher als Kriterium für die Existenz von Wasserstoffbrücken herangezogen wurde.^[14] Ob dieser Kontakt jedoch einer Wasserstoffbrücke entspricht, ist noch ungeklärt, da bei kurzen N⁺–C–H···X[–]-Abständen meist Coulomb-Wechselwirkungen zwischen N⁺ und X[–] die eigentliche Anziehungskraft sind und die H···X[–]-Kontakte eine weitere Annäherung des Anions an das positive Zentrum eher verhindern.^[12]

Hier stellen wir eine Verbindung vor, in der erstmals Wasserstoffbrücken zwischen neutralen Ammoniakmolekülen als Donoren und Auridanionen als Acceptoren beobachtet wurden. Die Titelverbindung ist ferner der erste charakterisierte Vertreter einer Klasse von Auriden, in der die Alkalimetallkationen der Ausgangsverbindungen MAu (M = Rb, Cs) mit Kronenethern komplexiert sind. Bislang wurde nur von verwandten Verbindungen berichtet, bei denen Cryptanden als Liganden verwendet wurden, deren Kristallstrukturen allerdings noch nicht aufgeklärt sind.^[15,16] Die Komplexierung mit dieser Art von Liganden führt zu einer starken Separierung der Auridionen, was sich beispielsweise in der Farblosigkeit dieser Verbindungen widerspiegelt (zum Vergleich: RbAu ist metallisch schwarz, CsAu ist gelb).

[Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]Au·NH₃ wurde durch Umsetzung von RbAu mit [18]Krone-6 in flüssigem Ammoniak bei 200 K hergestellt. Die durch Einengen der Reaktionslösung erhaltenen, farblosen Kristalle sind äußerst luft- und temperaturempfindlich (Aufbewahrung im Reaktionsgefäß unter NH₃-Atmosphäre bei 200 K maximal sieben Tage möglich). Die Zersetzung der Verbindung wird durch Bildung von elementarem Gold als Schwarzfärbung sichtbar.

Der Einkristallröntgenstrukturanalyse^[17] zufolge kristallisiert [Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]Au·NH₃ in der monoklinen Raumgruppe *P*₂₁/*n* (Nr. 14). Dabei liegt Rubidium als komplexiertes [Rb([18]Krone-6)(NH₃)₃]⁺-Kation vor ([6+3]-Koordination) und befindet sich ca. 105 pm oberhalb des Kronenetherschwerpunkts (Abbildung 1). Diese „sunrise conformation“^[18] ist typisch für Komplexe von [18]Krone-6 mit den schweren Alkalimetallen Rb und Cs, deren Ionenradien von 152 bzw. 167 pm für diesen Kronenether (Durchmesser 260–320 pm) zu groß sind.^[18]

Sowohl die Rubidiumkationen als auch die Auridanionen für sich bilden 6³-Netze aus *cis*-verknüpften, sechsgliedrigen Sesselringen parallel zur (101)-Ebene. Diese 6³-Netze sind

[*] Dipl.-Chem. H. Nuss, Prof. Dr. M. Jansen
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)
Fax: (+49) 711-689-1502
E-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

[**] Wir danken A. Müller für ihre Unterstützung bei den präparativen Arbeiten, Dr. J. Nuss für die hilfreiche Diskussion und dem Fonds der chemischen Industrie für die stete Förderung.

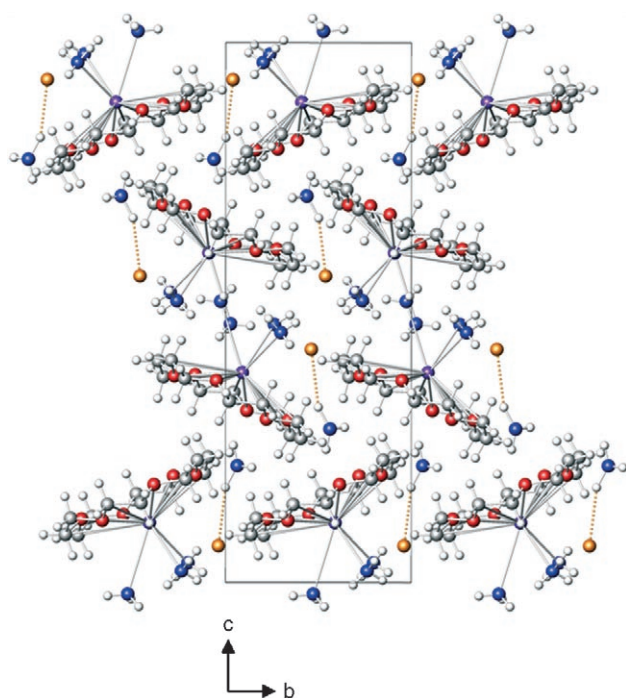


Abbildung 1. Strukturausschnitt von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_3]\text{Au-NH}_3$; grau C, weiß H, blau N, rot O, orange Au, violett Rb. $\text{N-H}\cdots\text{Au}^-$ -Wasserstoffbrücken (mit $d(\text{H}\cdots\text{Au}^-) = 258(1)$ pm) sind als orangefarbene, gestrichelte Linien gezeichnet.

dabei derart angeordnet, dass die Rb- und Au-Atome zusammen die gleichen Positionen einnehmen wie die P-Atome in schwarzem Phosphor (Abbildung 2).

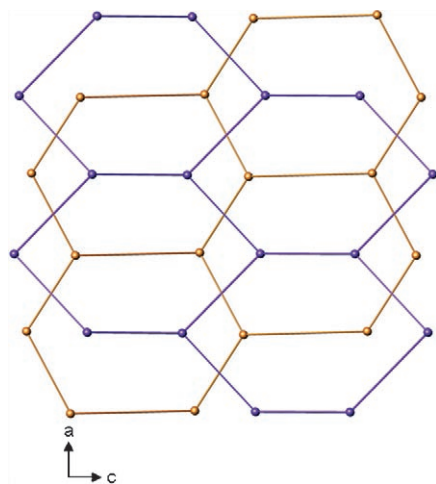


Abbildung 2. Packung der Kationen (Rb^+ , violett) und Anionen (Au^- , orange).

Die Umgebung der von Wasserstoff koordinierten Auridionen ist in Abbildung 3 dargestellt. Drei an ein Rb-Zentrum koordinierte NH_3 -Moleküle im mittleren Abstand $\text{N}\cdots\text{Au}^-$ von 373 pm und ein unkoordiniertes NH_3 -Molekül im Abstand $\text{N}\cdots\text{Au}^-$ von 363 pm bilden dabei ein verzerrtes Tetraeder um Au^- . Durch die Bestimmung der Wasserstofflagen des unkoordinierten NH_3 -Moleküls mittels Differenz-Fou-

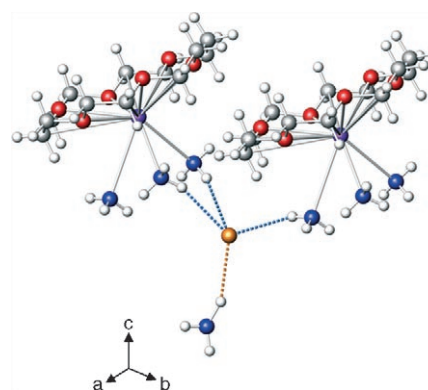


Abbildung 3. Umgebung der Auridionen. $\text{N-H}\cdots\text{Au}^-$ -Wasserstoffbrücken sind als gestrichelte Linien gezeichnet. Orangefarbene, gestrichelte Linie: $d(\text{H}\cdots\text{Au}^-) = 258(1)$ pm.

rier-Synthese und anschließender Verfeinerung der H-Atomkoordinaten und zugehörigen isotropen Auslenkungsparameter konnte erstmals ein $\text{H}\cdots\text{Au}^-$ -Abstand (258(1) pm) bestimmt werden. Der N-H-Au -Winkel beträgt $158(1)^\circ$. Diese Werte liegen exakt im Bereich von typischen $\text{N-H}\cdots\text{Br}^-$ - und $\text{N-H}\cdots\text{I}^-$ -Wasserstoffbrücken (Tabelle 1).

Tabelle 1: Mittlere Abstände in $\text{N-H}\cdots\text{A}^-$ -Wasserstoffbrücken mit $\theta > 140^\circ$ in pm.^[a]

Donor	Br^-	I^-	Abstand
$-\text{NH}_2$	252(2)	279(2)	$d(\text{H}\cdots\text{A}^-)$
	346(1)	366(1)	$d(\text{N}\cdots\text{A}^-)$
$-\text{N}^+\text{H}_3$	249(2)	272(2)	$d(\text{H}\cdots\text{A}^-)$
	344(1)	368(2)	$d(\text{N}\cdots\text{A}^-)$
$\text{R}_3\text{N}^+\text{H}$	229(1)	254(4)	$d(\text{H}\cdots\text{A}^-)$
	324.7(7)	350(3)	$d(\text{N}\cdots\text{A}^-)$

[a] Acceptor $\text{A}^- = \text{Br}^-, \text{I}^-$; alle Werte aus Lit. [12].

So genannte nichtkonventionelle Wasserstoffbrücken, also 3c-4e-Bindungen $\text{X-H}\cdots\text{A}$, in denen der Acceptor A ein Übergangsmetall ist und keine freien Elektronenpaare hat (anders als konventionelle Acceptoren wie F, N, O, Cl, Br etc.), werden seit den 1990er Jahren näher untersucht, und es gibt mittlerweile eine Reihe von Beispielen, in denen bei Komplexen von späten Übergangsmetallen (z.B. d^8 -Metallzentren: $\text{Ni}^{\text{II}}, \text{Rh}^{\text{I}}, \text{Pd}^{\text{II}}, \text{Ir}^{\text{I}}, \text{Pt}^{\text{II}}$; d^{10} -Metallzentren: $\text{Co}^{\text{I}}, \text{Ni}^0$) inter- und intramolekulare Wasserstoffbrücken auftreten.^[19] Brammer et al. formulierten in einem Übersichtsartikel zu diesem Thema^[20] Kriterien zur Charakterisierung solcher Wechselwirkungen. Demnach sollte unter anderem das Brückenwasserstoffatom an ein relativ elektronegatives Element gebunden und das Acceptormetallatom elektronenreich sein (späte Übergangsmetalle mit gefüllter d-Schale). Außerdem sei die Struktur solcher (intermolekularer) Wechselwirkungen annähernd linear, und sie würden typischerweise von elektronisch gesättigten 18-VE-Komplexen gebildet.

$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_3]\text{Au-NH}_3$ erfüllt (obwohl hier nicht das Zentrum eines Metallkomplexes, sondern erstmals ein „nacktes“ Übergangsmetallanion als Acceptor fungiert)

diese Kriterien gut, handelt es sich doch bei Au^- um ein spätes Übergangsmetallion mit abgeschlossener d-Schale (VE-Konfiguration: $5d^{10}6s^2$). Der Protonendonator Stickstoff ist stark elektronegativer, und der N-H-Au-Winkel liegt mit $158(1)^\circ$ im Bereich gängiger Werte für X-H...M-Bindungen.^[21]

Unseres Wissens gibt es bisher ausschließlich theoretische Arbeiten, die sich mit Gold als Acceptor in H-Brücken beschäftigen. Kryachko und Remacle berichten in diesen Arbeiten von DFT-Studien zu N-H...Au-Wechselwirkungen zwischen Formamid oder DNA-Basen als Donoren und Goldatomen aus kleinen Au_n -Clustern ($n=3,4$) als Acceptoren.^[22] Der Bereich errechneter Wechselwirkungslängen $d(\text{N}\cdots\text{Au}(\text{Cluster}))$ erstreckt sich dabei von 258.0 bis 289.0 pm und der entsprechender Winkel von 160.8 bis 179.7° . Berücksichtigt man die Tatsache, dass es sich im Fall der Titelverbindung um H-Brücken zu negativ geladenen Auridionen und nicht zu neutralen Goldatomen eines Clusters handelt, passen die experimentellen Werte, die jeweils am unteren Ende dieser Bereiche liegen, sehr gut ins Bild. Die hier beschriebene N-H...Au⁻-Wechselwirkung wird beiden Modellen, Au⁻ als Pseudohalogenid und Au⁻ als elektronenreiches Übergangsmetallzentrum, gleichermaßen gerecht.

$[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_3]\text{Au-NH}_3$ ist damit die erste röntgenographisch charakterisierte Verbindung mit N-H...Au⁻-Wasserstoffbrücken und illustriert als ein weiteres Beispiel die außerordentliche Vielfältigkeit der Chemie des Goldes.

Experimentelles

Alle Experimente wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt (modifizierte Schlenk-Technik oder Handschuhkasten (M. Braun), H_2O , $\text{O}_2 < 0.1$ ppm). Ammoniak (Westfalen AG, 3.8) wurde bis zur Verwendung als Kalium-Ammoniak-Lösung bei 195 K aufbewahrt. Rubidiumaurid wurde, entsprechend Literaturvorschriften zur Synthese von CsAu ,^[23] aus den Elementen in flüssigem Ammoniak hergestellt. $[18]\text{Krone-6}$ (99%, Acros Organics) wurde vor der Verwendung durch vorsichtiges Aufschmelzen im Vakuum von anhaftender Feuchtigkeit befreit.

$[18]\text{Krone-6}$ (100 mg; 0.38 mmol) und RbAu (106.9 mg; 0.38 mmol) wurden in einen Schenkel eines H-Rohrs mit Glasfritte (Porosität 3) eingewogen. Die Apparatur wurde auf ca. 200 K abgekühlt (Ethanol/Trockeneis) und NH_3 (ca. 10 mL) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde mehrfach bis zum Sieden gebracht, um eine möglichst große Menge der Ausgangsverbindungen zu lösen. Nach 5 h wurde die schwach gelbe Reaktionslösung filtriert und auf ungefähr die Hälfte des Ausgangsvolumens eingeengt, um nach 1–2 Tagen Aufbewahrung bei 200 K farblose, quaderförmige Kristalle zu erhalten. Wegen der sehr hohen Empfindlichkeit der Verbindung wurde ein geeigneter Kristall mithilfe einer mit kaltem, getrocknetem Perfluorpolyetheröl (Galden) benetzten Nylonschlaufe direkt aus der Mutterlösung gezogen und unter Kühlung mit flüssigem N_2 zum Diffraktometer transportiert.^[24]

Eingegangen am 20. März 2006

Online veröffentlicht am 24. Mai 2006

Stichwörter: Auride · Kronenverbindungen · Röntgenbeugung · Wasserstoffbrücken

- [1] a) I. P. Grant, *Adv. Phys.* **1970**, *19*, 747–811; b) J.-P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311–406; c) P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456.
- [2] M. Jansen, *Solid State Sci.* **2005**, *7*, 1464–1474, zit. Lit.
- [3] a) W. Biltz, F. Weibke, H. J. Ehrhorn, R. Wedemeyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, *236*, 12–23; b) A. Sommer, *Nature* **1943**, *152*, 215–215.
- [4] a) C. Feldmann, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1107–1108; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1049–1050; b) C. Feldmann, M. Jansen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1045–1046; c) „The Chemistry of Gold Oxides“: M. Jansen, A.-V. Mudring in *Gold—Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 747–793.
- [5] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehning, J. P. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 128–132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 120–124.
- [6] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 201–206.
- [7] C. Feldmann, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 1907–1912.
- [8] a) A.-V. Mudring, M. Jansen, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3194–3196; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3066–3067; b) A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, *155*, 29–36.
- [9] P. D. C. Dietzel, M. Jansen, *Chem. Commun.* **2001**, 2208–2209.
- [10] K. M. Harmon, I. Gennick, S. L. Madeira, *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2585–2591.
- [11] T. Steiner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 50–80; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 48–76.
- [12] G. R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond in Structural Chemistry and Biology*, Oxford University Press, Oxford, **1999**, S. 246–253.
- [13] Der Wert für den vdW-Radius des Wasserstoffatoms variiert in der Literatur: 120 pm in A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451, der am häufigsten gewählten Quelle für vdW-Radien; 110 pm in R. S. Rowland, T. Taylor, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384–7391.
- [14] Mittlerweile wird das „Van-der-Waals-Kriterium“ als zu streng angesehen (siehe dazu Lit. [11, 12]).
- [15] R. J. Batchelor, T. Birchall, R. C. Burns, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2009–2015.
- [16] R. C. Burns, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2627–2632.
- [17] Kristallstrukturdaten von $[\text{Rb}([18]\text{Krone-6})(\text{NH}_3)_3]\text{Au-NH}_3$: monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$ (Nr. 14), $a = 1108.6(4)$, $b = 820.2(3)$, $c = 2385.4(7)$ pm, $\beta = 91.80(1)^\circ$, $V = 2168.0(2) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.884 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9.05 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 1200$, $\lambda = 71.073$ pm, Bruker-AXS-Smart-APEX-Diffraktometer, Graphitmonochromator, $T = 100 \text{ K}$, ω -Scan, 19427 gemessene Reflexe, 4484 symmetrieunabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}} = 53.21^\circ$), 223 verfeinerte Parameter. Semiempirische Absorptionskorrektur (SADABS^[25]). Strukturlösung und Verfeinerung mit SHELXTL^[26] $R_1 = 0.0517$, $wR_2 = 0.1169$ ($2014 F_0 > 4\sigma(F_0)$), $R_1 = 0.1119$, $wR_2 = 0.1608$ (alle). Restelektronendichte $2.02/-1.14 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$. CCDC 602496 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [18] J. W. Steed, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 171–221.
- [19] L. Brammer, J. M. Charnock, P. L. Goggin, R. J. Goodfellow, T. F. Koetzle, A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1789–1798.

- [20] L. Brammer, D. Zhao, F. T. Ladipo, J. Braddock-Wilking, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1995**, 51, 632–640.
- [21] D. Braga, F. Grepioni, E. Tedesco, K. Biradha, G. R. Desiraju, *Organometallics* **1997**, 16, 1846–1856.
- [22] a) E. S. Kryachko, F. Remacle, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, 404, 142–149; b) E. S. Kryachko, F. Remacle, *Nano Lett.* **2005**, 5, 735–739.
- [23] W. J. Peer, J. J. Lagowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 6260–6261.
- [24] a) T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615–619; b) D. Stalke, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 171–178.
- [25] G. M. Sheldrick, SADABS Version 2.0, Programm zur Absorptionskorrektur, Bruker AXS, Inc., Madison, USA, **2001**.
- [26] G. M. Sheldrick, SHELXTL Version 6.12, Programmpaket zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Bruker AXS, Madison, USA, **2000**.