

# Bemerkenswerte Wirt-Gast-Beziehungen in Tetraphenylphosphoniumsalzen von *tris*-Trithiocarbonato-Komplexen des As(III), Bi(III) und Fe(III)

A. Müller\*, E. Diemann, E. Krickemeyer, H. Bögge, C. Menke und C. Kuhlmann

Fakultät für Chemie der Universität, Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, D-33501 Bielefeld, Germany

**Remarkable Host-Guest Relationships in Tetraphenylphosphonium Salts of *tris*-Trithiocarbonato Complexes of As(III), Bi(III), and Fe(III)**

**Summary.** The structure and packing of the lattice of the compounds  $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}(\text{CS}_3)_3]$  (**1**),  $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{CS}_3)_3]$  (**2**), and  $(\text{PPh}_4)_3[\text{Fe}(\text{CS}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (**3**) is discussed in terms of hostguest chemistry in a “soft” matrix of large cations. The hitherto unknown Fe-complex was characterized by elemental analysis and single crystal structure analysis. Here  $\text{CS}_3^{2-}$  acts as a classical bidentate ligand, whereas in the case of the arsenic and bismut complexes, the coordination of this ligand is essentially unidentate due to an interaction with the lone pair on the central atom. For the last two complexes, there seems to be an influence of the packing on the coordination geometry.

**Keywords.** Trithiocarbonato complexes; Tetraphenylphosphonium salts; Host-guest chemistry.

## Einleitung

Obwohl große Kationen häufig zur Isolierung komplexer Anionen verwendet werden, sind Gesetzmäßigkeiten zur Art der Vorgehensweise kaum bekannt [1]. Dies hat uns veranlaßt, die einfachen, relativ hochgeladenen Trithiocarbonatkomplexe **1** ( $(\text{PPh}_4)_3[\text{As}(\text{CS}_3)_3]$ ; [4]), **2** ( $(\text{PPh}_4)_3[\text{Bi}(\text{CS}_3)_3]$ ; [4]) und **3** ( $(\text{PPh}_4)_3[\text{Fe}(\text{CS}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), bei denen in diesem Zusammenhang auch interessante relevante Koordinationsverhältnisse zu erwarten waren, als Tetraphenylphosphoniumsalze darzustellen und zu untersuchen (vgl. Literaturübersicht [2]). Bei der Analyse von Detailspekten der Kristallstrukturen im Kontext verschiedener ungewöhnlicher Molekülstrukturen ergaben sich nun auf Grund des gezielt hergestellten hohen Volumenanteils der Kationen auch Befunde, die sich am besten unter dem Gesichtspunkt von Wirt-Gast-Beziehungen diskutieren lassen. Es

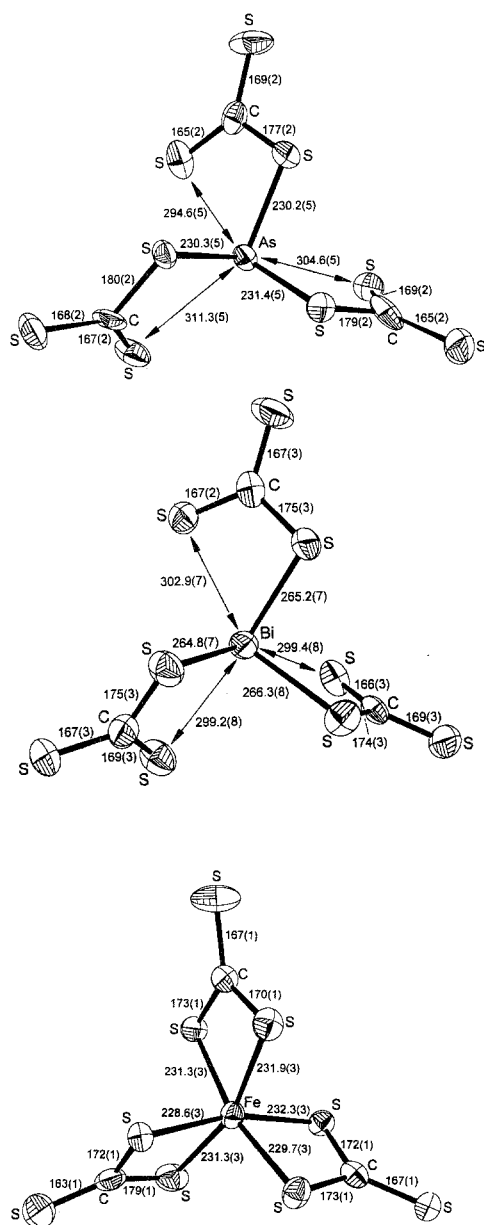
handelt sich hierbei um wichtige Teilaspekte einer aktuellen Supramolekularen Anorganischen Chemie [3], die besonders für die angesprochene Synthesepaltung bei der Isolierung komplexer Anionen in einer Kationen-Matrix von Bedeutung sind.

Durch Reaktion einer Lösung von Eisen(III)-acetylacetonat in Dimethyl-formamid mit Kaliumtrithiocarbonat [4] (siehe auch Lit. [5]) sowie anschließender Fällung mit wäßriger Tetraphenylphosphoniumchloridlösung konnten wir **3** in kristalliner Form isolieren und spektroskopisch sowie durch Elementaranalyse und eine vollständige Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisieren.

### Ergebnisse und Diskussion

(PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[As(CS<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**1**) und (PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Fe(CS<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]·H<sub>2</sub>O (**3**) sind praktisch isostrukturell und kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit acht Formeleinheiten in der Elementarzelle, während (PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>[Bi(CS<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] (**2**) in der Raumgruppe P2<sub>1</sub> kristallisiert. Die komplexen Anionen bestehen aus einem As-, Bi- bzw. Fe-Zentralatom, welches von jeweils drei CS<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden koordiniert wird (Abb. 1). Während das Fe-Atom aber von sechs praktisch gleichweit entfernten Schwefelatomen der Liganden umgeben ist (228.6–232.3 pm), findet man im Falle der Arsen- und Bismut-Verbindung eine stark unsymmetrische Koordination der CS<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden: ein Schwefelatom der CS<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden weist einen relativ kleinen Abstand zu den As- bzw. Bi-Zentren (230.2–231.4 bzw. 264.8–266.3 pm) auf, das zweite koordinierende Schwefelatom ist dagegen bemerkenswerterweise erheblich weiter vom Zentralatom entfernt (294.6–311.3 bzw. 299.2–302.9 pm). Für Dithiocarbamato- und -phosphinatokomplexe des As und Sb [7] sind früher ähnliche Werte gefunden und im Zusammenhang mit der Wechselwirkung mit dem lone pair am Metallzentrum und Packungseffekten diskutiert worden.

Die für das isolierte [As(CS<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>3-</sup>-Anion quantenchemisch (PM3) und nach Kraftfeldmethoden (MM+) [8] ermittelte optimale Geometrie weicht – insbesondere für den längeren As-S-Abstand – nun auffälligerweise nicht unwesentlich von der im Kristall von **1** gefundenen Struktur ab. Hierbei liegt der berechnete optimale Abstand zwischen dem Arsen – und dem zweiten koordinierenden Schwefelatom des Trithiocarbonatoliganden oberhalb von 360 pm, wobei sich die Gesamtenergie nur wenig ändert, wenn dieser Abstand noch weiter vergrößert wird. Bei geringeren Abständen erweist sich hingegen die repulsive Wechselwirkung mit dem einsamen Elektronenpaar am Arsenatom als strukturbestimmend. Ein Vergleich mit den entsprechenden Bindungslängen bei den Anionen der Eisenverbindung **3** (kein einsames Elektronenpaar) und der Bismutverbindung **2** bestätigt dies: beim Eisenkomplex finden wir nämlich – wie erwartet – eine praktisch symmetrische, klassische zweizählige Koordination der CS<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Liganden, während beim Bismutkomplex, trotz der Größe des Zentralatoms, der längere Abstand vergleichbar mit dem in der Arsen-Verbindung ist. Der letztere Befund erklärt sich dadurch, daß hier keine signifikante bindende Wechselwirkung besteht, und daß die sterische Wirkung des einsamen Elektronenpaares infolge größeren s-Anteils und dessen relativistischer Stabilisierung beim Bi-Komplex geringer ist. Mit diesen Überlegungen konnten wir zwar die andiskutierten Trends verstehen, nicht jedoch die konkret gefundenen ungewöhnlichen Bindungslängen der Größenordnung von 300 pm bei den Anionen



**Abb. 1.** Struktur der Anionen in **1**, **2** [4] und **3**; Bindungslängen in pm (Bereich der SCS-Winkel in den drei Anionen: 105.3–128.6°; Bereich der SAsS- bzw. der SBiS-Winkel zwischen den kurzen AsS- bzw. BiS-Bindungen: 86.2–95.4°, entsprechend der SFes-Winkel zwischen den koordinierenden Schwefelatomen des gleichen Liganden (73.6–74.8°) und der Winkel zwischen den koordinierenden Schwefelatomen von zwei Liganden (91.7–101.1° und 160.9–166.1°))

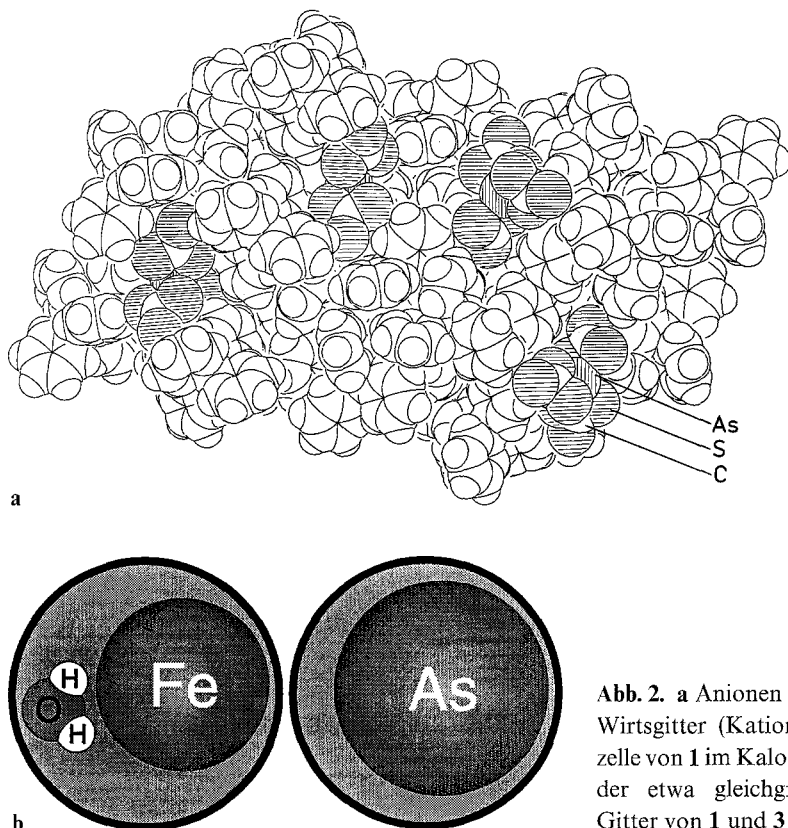
im Kristall von **1** und **2**, die deutlich kürzer waren, als es nach der Rechnung zu erwarten war.

Da die Gitterdimensionen von **1** und **3** praktisch identisch sind, konnte grundsätzlich mit einem ähnlichen Platzbedarf der beiden strukturell deutlich verschiedenen Anionen gerechnet werden. Nun beanspruchen aber die Kationen signifikant mehr als 80% des Volumens und bestimmen deswegen die Kristallstruktur. Das  $(\text{PPh}_4)^+$ -Molvolumen beträgt nämlich entsprechend einer einfachen Inkrementbetrachtung  $280 \text{ cm}^3/\text{mol}$  (also pro Formeleinheit  $840 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) [9], wobei das aus den Zelldimensionen folgende experimentelle Molvolumen für die Formeleinheit  $1024 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ist.

Das Anion befindet sich also in **1** und **3** praktisch als Gast in einer von den Kationen gebildeten hydrophoben Matrix (vgl. Abb. 2a), die nur ein begrenztes Platzangebot bereitstellt, nämlich *etwa*  $184 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Um diesen relativ begrenzten Platz im Kationenwirtsgitter einnehmen zu können, muß sich der  $\text{CS}_3^-$ -Ligand am Arsenatom soweit in Richtung Koordinationszentrum drehen – selbst unter Zunahme der repulsiven Wechselwirkung mit den einsamen Elektronenpaar – bis ein möglichst dem freien Raum entsprechender Umriß des Anions erreicht ist [11]. Die Größe des Eisenkomplexes entspricht dagegen schon bei der normalen regelmäßigen, d.h. zweizähligen Koordination der Liganden *etwa* dem Volumen des Hohlraums. Das komplexe Anion ist sogar klein genug, daß noch jeweils ein  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekül mit in den Hohlraum paßt (vgl. obige Bruttoformel).

Interessanterweise kann man nun bei **2** den Volumenbeitrag des zentralen Bismutatoms nicht mehr vernachlässigen. Obwohl die Zahl und Art der nächsten Nachbarn des Anions gegenüber denen von **1** und **3** unverändert bleibt, kommt es jetzt aufgrund seines größeren Volumens zu einer leichten Verschiebung der Kationenpositionen relativ zueinander und damit zu einer anderen Elementarzelle.

Von allgemeiner Bedeutung ist im vorliegenden Fall, daß sich – entsprechend der Diskussion – eine Kationen(!)-Matrix bildet, die praktisch mehr als 4/5 des Volumens des Gitters ausmacht. Die positiven Ladungen, die im wesentlichen in den Zentren der Kationen lokalisiert sind, wirken also nicht signifikant destabilisierend. Diese Matrix, die nur eine schwache Wechselwirkung mit den Anionen aufweist, ist



**Abb. 2.** **a** Anionen als Gäste im Kationen-Wirtsgitter (Kationen in der Elementarzelle von **1** im Kalottenmodell; **b** Besetzung der etwa gleichgroßen Hohlräume im Gitter von **1** und **3** (schematisch)

offensichtlich in der Lage, strukturell verschiedene, auch relativ instabile, anionische Spezies als Gäste aufzunehmen und abzuschirmen (vgl. Unabhängigkeit des Kationengitters von der Struktur der Anionen bei **1** und **3**). Bemerkenswert ist weiterhin, daß sich die Struktur des Gastes bei **1** der Matrix anpaßt. Für die schwache Wechselwirkung zwischen Matrix und Gast, die den Betrachtungsrahmen rechtfertigt, sprechen auch die niedrigen Schmelzpunkte [11, 12].

Überlegungen dieser Art, d.h. unter dem Aspekt einer Supramolekularen Chemie, bisher im relevanten Kontext geführt worden sind, sollten in Zukunft mehr zum Tragen kommen, dies auch im Hinblick auf die Verbesserung gezielter Isolierungen von komplexen Anionen [13].

## Experimentelles

### Arbeitsvorschriften

Schutzgas; alle Lösungsmittel getrocknet bzw. frisch destilliert und sauerstofffrei).

$K_2CS_3$  sowie **1** und **2** wurden nach den in Lit. [4] angegebenen Methoden dargestellt. Zur Darstellung von **3** geht man von einer Lösung von 1.4 g (4 mmol) Eisen(III)-acetylacetonat in 75 ml DMF aus, die unter Rühren mit 2.8 g (15 mmol)  $K_2CS_3$  versetzt wird. Dann wird noch 10 min gerührt; nach Zugabe von 5.2 g (13.8 mmol)  $(PPh_4)Cl$  in 30 ml Wasser läßt man das Gemisch im geschlossenen Gefäß bei 5 °C stehen. Die nach einer Woche ausgefallenen schwarzen Kristalle von **3** werden mit Wasser und 2-Propanol gewaschen und im Schutzgasstrom getrocknet. Ausb.: 3.5 g. **3** hat eine zutreffende Elementaranalyse. Die Substanz ist oxidationsempfindlich und muß unter Schutzgas aufbewahrt werden.

### Kristallstrukturanalyse

Siemens R3m/V-Vierkreisdiffraktometer, Mo-K $\alpha$  ( $\lambda = 71.073$  pm),  $\omega$ -Scan, Siemens-SHELXTL Plus V.4.11-Programmpaket und SHELXL-93 (G. M. Sheldrick, Univ. Göttingen, 1993); Lorentz- und Polarisationskorrekturen; Lösung der Struktur mit direkten Methoden. Die Phenylringe wurden als starre Einheiten (C–C 139.0 pm, C–H 95 pm, C–C–C und C–C–H 120°) in der Verfeinerung benutzt [6].

**3**: C<sub>2</sub>/c,  $a = 2257.6(5)$ ,  $b = 1424.0(3)$ ,  $c = 4255.7(9)$  pm,  $\beta = 98.72(3)^\circ$ ,  $V = 13523(5) \cdot 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $R = 0.091$  für 6489 unabh. Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ).

## Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der chemischen Industrie für ihre Unterstützung.

## Literatur

- [1] vgl. Lehn JM (1992) In: Williams AF, Floriani C, Merbach AE (eds) Perspectives in coordination chemistry. VCH, Weinheim, S447 sowie Lehrbücher der Anorganischen und Strukturchemie
- [2] Gattow G, Behrendt W (1977) In: Senning A (ed) Topics in sulfur chemistry, vol 2. Thieme, Stuttgart, S154f; Coucouvanis D (1979) Prog Inorg Chem **26**: 301f; Livingstone SE (1987) In: Wilkinson G, Gillard RD, McCleverty JA (eds) comprehensive coordination chemistry, vol 2. Pergamon, Oxford, S633f; Cras JA, Willemse J *ibid.*: 579f

- [3] Müller A, Reuter H, Dillinger S (1995) *Angew Chem* **107** (im Druck); Reuter H (1992) *Angew Chem* **104**: 1210; *Angew Chem Int Ed Engl* **31**: 1185
- [4] Müller A, Krickemeyer E, El-Katri F, Rehder D, Stammler A, Bögge, H, Hellweg F (1995) *Z Anorg Allg Chem* **621**: 1160
- [5] Deskin WA (1958) *J Am Chem Soc* **80**: 5680; Fackler Jr JP, Coucouvanis D (1966) *J Am Chem Soc* **88**: 3913
- [6] Weitere Einzelheiten zu der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-404389 angefordert werden
- [7] McAuliffe CA (1987) In: Wilkinson G, Gillard RD, McCleverty JA (eds) *Comprehensive coordination chemistry*, vol 3. Pergamon, Oxford, S237f und die dort zitierte Literatur
- [8] Eingesetzt wurden die Programmpakete CERIUS von Molecular Simulations Inc. und Hyperchem 4.0 von Hypercube Inc. mit den dort implementierten Parametern
- [9] Die Volumeninkremente [10] wurden aus den experimentellen Dichten einer größeren Zahl von entsprechenden Salzen für  $(\text{PPh}_4)^+$  zu 280 und für  $\text{CS}_3^{2-}$  zu  $63 \text{ cm}^3/\text{mol}$  ermittelt. Für die Formeleinheit von **1** stimmt das Molvolumen mit  $3 \times 280 + 189 = 1029$  sehr gut mit dem experimentellen Wert von  $1024 \text{ cm}^3/\text{mol}$  überein, d.h. das im Wirt bereitstehende Platzangebot und der vom Gast bei günstigster Packung benötigte Platzbedarf praktisch gleich sind. Für die Formeleinheit in **2** findet man experimentell ein Volumen von  $1061 \text{ cm}^3/\text{mol}$ . Hier steht dem Anion – der Erwartung entsprechend – etwas mehr Platz im Gitter bzw. Hohlraum zur Verfügung als denen in **1** oder **3**
- [10] Biltz W (1932) *Raumchemie der festen Stoffe*. Voß, Leipzig
- [11] Die großen Kationen zeigen sehr dicht gepackte, wesentlich unter Beteiligung von *van der Waals*-Wechselwirkungen zusammengehaltene Strukturen, die eine gewisse Ähnlichkeit zu den Clathraten aufweisen. Die Hohlraumstruktur bewirkt wie bei den Clathraten eine gewisse Fehlordnung der Gastteilchen, was zu den relativ hohen *R*-Werten führt. Die geringere Kristallqualität (schwach streuender Kristall; relativ starker Abfall der Reflexintensität mit steigendem Beugungswinkel) sollte ein weiterer Grund für den vergleichsweise hohen *R*-Wert von **1** sein [4]. Der Schmelzpunkt von **1** ist mit etwa  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  auch deutlich gegenüber dem von **3** ( $220 \text{ }^\circ\text{C}$ ), aber auch dem von **2** ( $195 \text{ }^\circ\text{C}$ ) erniedrigt. Der Raumbedarf in den Trithiocarbonatokomplexen von **1** und **3** wird überwiegend durch die sulfidischen Schwefelatome (etwa  $21 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ) verursacht, da sich die zentralen Kohlenstoff-, Arsen- bzw. Eisenatome quasi ohne eigenen zusätzlichen Platzbedarf in den Lücken zwischen den Schwefelatomen unterbringen lassen. Für das Bismut-Zentralatom in **2** gilt dies allerdings nicht mehr
- [12] Es sollte in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen werden, daß ein Vergleich mit Gittern, wie z.B. den Oxiden, die formal auch eine dichte Packung von Anionen aufweisen, nicht relevant ist, da dort die Kationen-Anionen-Wechselwirkung extrem groß ist, und die isolierten Anionen nicht existent sind
- [13] Bei den hier untersuchten Verbindungen, d.h. mit einfach negativ geladenen Anionen, liegen grundsätzlich andere Verhältnisse vor, als bei den in einem anderen Gitter-Typ kristallisierenden Salzen der Art  $(\text{PPh}_4)\text{X}$  (Typ AB) [15]. ( $\text{X} = \text{CrO}_3\text{Hal}^-$  (F, Cl, Br, R),  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ ,  $\text{VO}_2\text{F}_2^-$ ,  $\text{VO}_2\text{Cl}_2^-$ ,  $\text{OsO}_3\text{N}^-$ ,  $\text{ReS}_4^-$ ,  $\text{WS}_3(\text{SH})^-$ ). Diese weisen nämlich einen erheblich geringeren Kationenvolumenanteil und offensichtlich auch eine größere Gitterenergie auf, was letztendlich deren Schwerlöslichkeit in Wasser bewirkt. Wir konnten aus komplexen Reaktionsgemischen schon früher kleine, z.B. relativ schwer zugängliche Anionen (vgl. oben), in Kristallgittern dieses Typs isolieren [14] und auf der Schwerlöslichkeit von Verbindungen mit einfach negativ geladenen Anionen aufbauende Analysenverfahren entwickeln [15]. Bei  $(\text{PPh}_4)^+$ -Salzen mit größeren, vor allem einfach negativ geladenen Anionen, wird natürlich die dichteste Packung, die unsere obige Diskussion rechtfertigt, nicht mehr erreicht

- [14] Ahlborn E, Diemann E, Müller A (1972) *J Chem Soc Chem Comm* 378; Ahlborn E, Diemann E, Müller A (1972) *Z Anorg Allg Chem* **394**: 1; Ahlborn E, Diemann E, Müller A (1972) *Z Naturforsch* 27b: 1108; Königer-Ahlborn E, Müller A (1975) *Angew Chem* **87**: 599; (1975) *Angew Chem Int Ed Engl* **14**: 574; Königer-Ahlborn E, Müller A (1976) *Z Naturforsch* **31b**:1429; Diemann E, Müller A (1976) *Z Naturforsch* **31b**: 1287; Königer-Ahlborn E, Schulze H, Müller A (1977) *Z Anorg Allg Chem* **428**: 5; vgl. auch Behrends K, Kiel G (1969) *Z Anal Chem* **247**: 16
- [15] Müller A, Diemann E, Bollmann F (1968) *Naturwissenschaften* **55**: 443; Diemann E, Ahlborn E, Müller A (1972) *Z Anorg Allg Chem* **390**: 217

*Received July 6, 1995. Accepted (revised) September 7, 1995*