

**Polysulfonylamine, CXXII [1]  
Nicht-konventionelle Wasserstoff-  
brücken in Bis[diphenylphosphino-  
(diphenylphosphinselenid)methan]-  
gold(I)-di(methansulfonyl)amid**

Polysulfonylamine, CXXII.

Non-Conventional Hydrogen Bonds in  
Bis[diphenylphosphino(diphenylphos-  
phinselenid)methane]gold(I)  
Di(methanesulfonyl)amide

Birte Ahrens and Peter G. Jones

Institut für Anorganische und Analytische  
Chemie der Technischen Universität,  
Postfach 3329, D-38023 Braunschweig, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. P. G. Jones;  
E-mail: p.jones@tu-bs.de

Z. Naturforsch. **54b**, 1474–1477 (1999);  
eingegangen am 16. Juli 1999

Gold(I), Hydrogen Bonds, X-Ray Data

In the crystal structure of  $(\text{dppmSe})_2\text{Au}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2^-$  ( $\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ ) chains are formed from non-conventional hydrogen bonds of the type  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ . Within these chains two bifurcated hydrogen bond systems are present, each involving one methylene hydrogen ( $\text{H}\cdots\text{O}$  2.51, 2.65 Å) and one phenyl hydrogen ( $\text{H}\cdots\text{O}$  2.31, 2.35 Å) as donors.

## Einleitung

Die Untersuchung sekundärer Wechselwirkungen rückt seit einiger Zeit immer stärker in den Mittelpunkt des Interesses. Neben den schon gut untersuchten klassischen Wasserstoffbrückenbindungen gewinnen nicht-konventionelle Wasserstoffbrücken des Typs  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  immer stärker an Bedeutung; mittlerweile sind diese, nach anfangs kontroverser Diskussion, als strukturaufbauende Kräfte akzeptiert [2–4]. Die Stärke dieser nicht-konventionellen Wasserstoffbrücken scheint mit der Acidität der Donorgruppe in Zusammenhang zu stehen, d.h. je acider eine Donorgruppe ist, desto stärker sollte die ausgebildete nicht-konventionelle Wasserstoffbrücke sein. Auch das Verhältnis von Donor- und Akzeptorgruppen beeinflusst die Wahrscheinlichkeit der Ausbildung von nicht-konventionellen Wasserstoffbrücken: Je kleiner das Verhältnis der konventionellen Wasserstoffbrücken-Donorgruppen zu Akzeptorgruppen in einer Struktur ist, desto größer ist die Wahrscheinlich-

keit der Ausbildung nicht-konventioneller Wasserstoffbrücken.

Bei den Kristallstrukturanalysen von vier Verbindungen des Typs  $(\text{dppmSe})_2\text{M}^+\text{Cl}^-$  ( $\text{dppmSe} = \text{Diphenyl(diphenylselenid)methan}$ ,  $\text{M} = \text{Ag, Au}$ , verschiedene Solvate, [5]) wurde nicht-konventionellen Wasserstoffbrücken der Form  $\text{C-H}\cdots\text{Cl}^-$  [6] (mit der Methylen-Gruppe des  $\text{dppmSe}$  als Donorgruppe) ein wesentlicher Einfluß auf die Strukturbildung zugeordnet. Wir waren daher daran interessiert, die Auswirkungen auf die Struktur durch Einbringen eines Anions mit mehreren Akzeptorgruppen zu untersuchen.

Nach Austausch des Chloridanions gegen das Dimesylamid-Anion ( $\text{Mesyl} = \text{Methansulfonyl}$ ) erwarteten wir eine starke Beteiligung von  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken am Strukturaufbau. Da beim Dimesylamid-Anion insgesamt fünf Wasserstoffbrückenakzeptoren zur Verfügung stehen, war auch mit anderen Wasserstoffbrücken als denjenigen unter Einbeziehung der Methylengruppe des  $\text{dppmSe}$  zu rechnen.

## Ergebnisse

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von  $(\text{dppmSe})_2\text{Au}^+\text{N}(\text{SO}_2\text{CH}_3)_2^-$  (**1**) wurden aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{PE}$  erhalten. Wie wir erwartet hatten, sind die Methylengruppen des  $\text{dppmSe}$ -Liganden an Wasserstoffbrücken der Form  $\text{C-H}\cdots\text{O}$  beteiligt ( $\text{H1B}\cdots\text{O3}^i$  2.65,  $\text{H2B}\cdots\text{O2}^{ii}$  2.51 Å,  $\text{C1-H1B}\cdots\text{O3}^i$  159,  $\text{C2-H2B}\cdots\text{O2}^{ii}$  161°, nicht normiert, s. Tab. I). Durch diese Wasserstoffbrücken werden Ketten entlang der Flächendiagonalen der  $xy$ -Ebene gebildet, die mit dem Graphensatz  $\text{C}_2^z(12)$  beschrieben werden können.

Zusätzlich zu diesen Wasserstoffbrücken lassen sich noch weitere, von Phenylprotonen ausgehende  $\text{C-H}\cdots\text{O}$ -Kontakte feststellen, die überraschenderweise deutlich kürzer sind als die von den acideren Methylenprotonen ausgehenden ( $\text{H16}\cdots\text{O3}^i$  2.31,  $\text{H66}\cdots\text{O2}^{ii}$  2.35 Å,  $\text{C16-H16}\cdots\text{O3}^i$

Tab. I. Wasserstoffbrückenbindungen in **1**, nicht normiert.

D-H...A	d(D-H)	d(H...A)	d(D...A)	<(dHA)
C(1)-H(1B)...O(3) <sup>i</sup>	0.99	2.65	3.588(3)	159
C(2)-H(2B)...O(2) <sup>ii</sup>	0.99	2.51	3.466(3)	161
C(16)-H(16)...O(3) <sup>i</sup>	0.95	2.31	3.224(3)	162
C(66)-H(66)...O(2) <sup>ii</sup>	0.95	2.35	3.296(3)	171

Symmetrietransformationen für die äquivalenten Atome: i -x,-y,-z+1 ii -x+1,-y+1,-z+1.



162, C66-H66...O2<sup>ii</sup> 171°). Durch die sich daraus ergebenden gegabelten Wasserstoffbrücken erhält man für die Kette dann den vollständigen Graphensatz  $C_2^2(12)[R_2^1(7)]$ .

In den Chloridstrukturen sind auch C-H...Cl<sup>-</sup>-Wasserstoffbrücken der Phenylprotonen vorhanden, die in der vorläufigen Veröffentlichung [5] nicht kommentiert wurden. Die sind jedoch (gemittelter H...Cl-Abstand 2.81 Å) nicht kürzer als die von den Methylengruppen ausgehenden (gemittelter H...Cl-Abstand 2.69 Å). Wir vermuten, dass sich bei den sehr kurzen Wasserstoffbrücken in **1** der größere sterische Anspruch des Dimesylamid-Anions im Vergleich zum Chloridion bemerkbar macht, wodurch sich die erwarteten Wasserstoffbrücken zur acideren Methylengruppe nicht ungehindert ausbilden konnten. Trotz des Überangebots von Akzeptorgruppen konnten keine weiteren Wasserstoffbrücken festgestellt werden. Auch wenn sich in **1** die erwartete Kettenstruktur gebildet hat, muss festgehalten werden, dass die Ausbildung von kurzen Wasserstoffbrücken unter Einbeziehung der Phenyl-Wasserstoffatome nicht eingeplant worden war. Hier zeigt sich, dass die Vorhersage von Kristallstrukturen, und damit vom geplanten Aufbau von kristallinen Materialien auf der Grundlage weniger Strukturen, nicht immer zum gewünschten Ergebnis führt [7].

Die Konformation des (dppmSe)<sub>2</sub>Au<sup>+</sup>-Kations unterscheidet sich kaum von der in den früher bestimmten Chlorid-Strukturen: Das Goldatom ist verzerrt tetraedrisch koordiniert mit Bisswinkeln P4-Au-Se2 91.754(13), P2-Au-Se1 90.896(14)°, der größte Winkel am Goldatom ist P2-Au-P4 mit 146.473(18)°. Die Gold-Phosphor-Bindungslängen von 2.3180(5) (Au-P2) und 2.3242(5) Å (Au-P4) und die Gold-Selen-Bindungslängen von 2.8193(3) (Au-Se1) und 2.7720(3) Å (Au-Se2) entsprechen denjenigen in den Chloridstrukturen (Au-P 2.298(2) – 2.3286(19) Å; Au-Se 2.7535(9) – 3.0571(10) Å [4]). Auch der P-C-P-Winkel von 112.17(10)° entspricht dem in den Chloridstrukturen (113.0(5) bzw. 114.5(4)° [4]). Dieser Winkel steht in Übereinstimmung mit der erwarteten Acidität der Protonen der Methylengruppe, die sich auch in der Tieffeld-Verschiebung des Signals der Methylengruppe im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von 4.46 ppm bemerkbar macht.

Die Schwefel-Stickstoff-Bindungslängen von 1.5996(19) (S1-N) und 1.5918(19) Å (S2-N) sowie der Bindungswinkel S1-N-S2 von 120.68(11)° im Dimesylamid-Anion entsprechen denen in anderen Dimesylamid-Komplexen (z.B. S-N 1.5853(11) – 1.602(2) Å, S-N-S 121.21(10) – 122.27(7)° [8]). Diese Werte unterstützen die Annahme einer sp<sup>2</sup>-Hybridisierung des Stickstoffs.

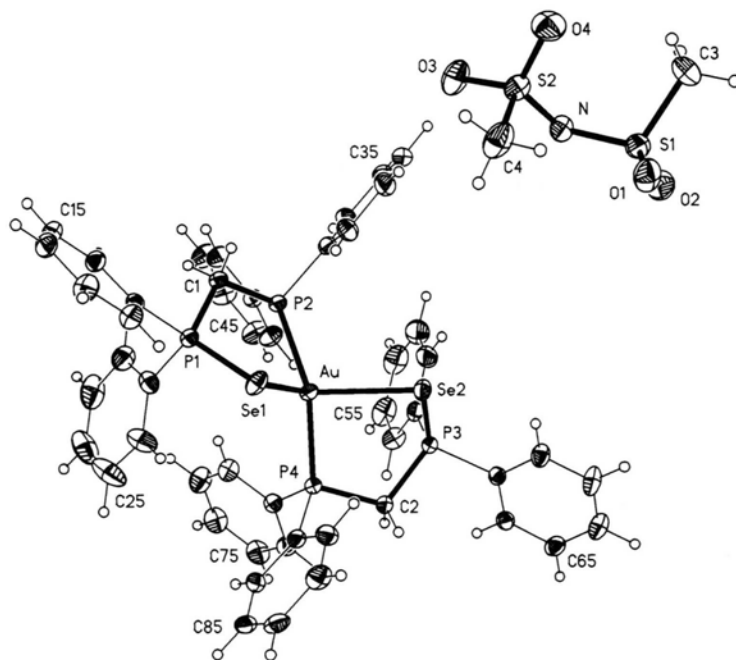


Abb. 1. **1**: asymmetrische Einheit, mit Numerierungsschema. Thermalellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit; Wasserstoffradialen willkürlich.

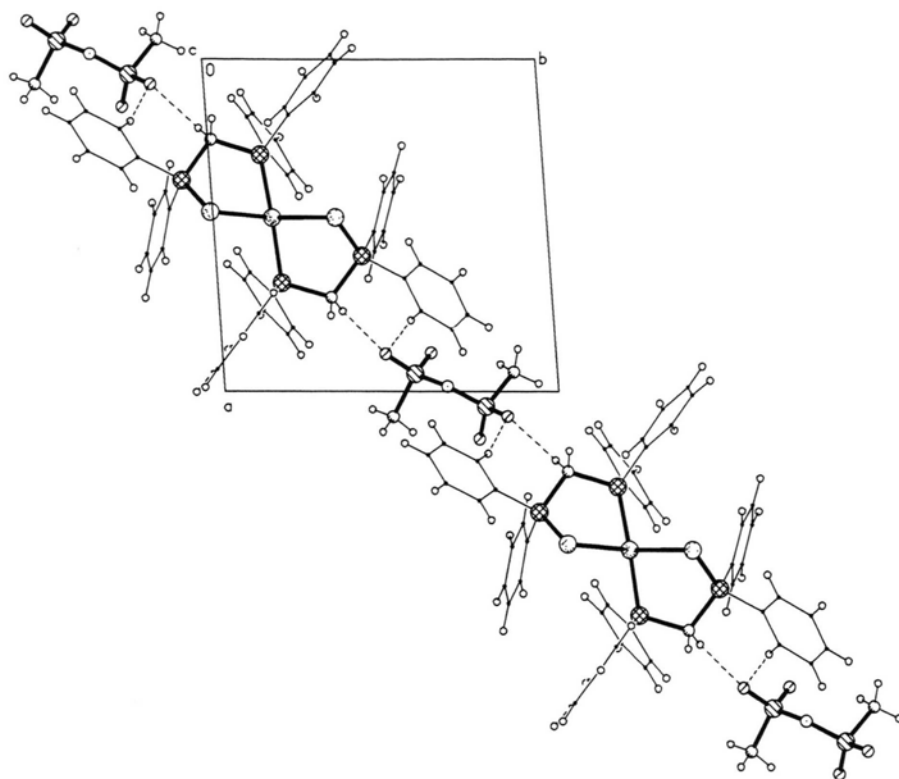


Abb. 2. **1**: Projektion entlang der  $z$ -Achse, Atomradien willkürlich. Unterbrochene Linien stellen C-H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken dar.

Das Dimesylamid-Anion liegt in gestaffelter Konformation vor, mit Torsionswinkeln O1-S1-N-S2 47.52(17), O2-S1-N-S2 175.66(13), O3-S2-N-S1 177.01(13) und O4-S2-N-S1 49.13(17)°. Die Atome O2, S1, N, S2 und O3 liegen dabei in einer Ebene und bilden das typische „W“.

### Experimenteller Teil

#### *Bis[diphenylphosphin(diphenylphosphinselenid)-methan]gold(I)-di(methansulfonyl)amid (1)*

290 mg (0.25 mmol) (dppmSe)<sub>2</sub>AuCl werden in 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und mit 90 mg (0.32 mmol) AgN(SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 10 ml MeCN versetzt. Nach 2 h Rühren (bei R.T., unter Lichtausschluss) wird das ausgefallene AgCl über MgSO<sub>4</sub> abfiltriert und das Produkt aus der Reaktionslösung mit ca. 40 ml PE (Siedefraktion 30–40 °C) ausgefällt. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/PE werden bei R.T. für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten.

Ausbeute 221 mg (68%), Zersetzung > 140 °C. NMR (CDCl<sub>3</sub>): <sup>1</sup>H 4.46 (dd, 4H, CH<sub>2</sub>) 7.31 (m,

24H m-, p-Ph) 7.66 (m, 16H, o-Ph); <sup>31</sup>P 27.47 (P<sup>III</sup>) 35.27 (P<sup>V</sup>) [A<sub>2</sub>X<sub>2</sub>-Spektrum].

C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>AuNO<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1295.89)

Ber. C 48,20 H 3,89 N 1,08 S 4,95%,

Gef. C 45,55 H 4,03 N 1,15 S 5,82%.

#### *Kristallographische Methoden und Kristallstrukturdaten von 1*

C<sub>52</sub>H<sub>50</sub>AuNO<sub>4</sub>P<sub>4</sub>S<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> (1295.89), triklin, P(-1),  $a = 11.3998(12)$ ,  $b = 11.6387(12)$ ,  $c = 19.236(2)$  Å,  $\alpha = 88.105(3)$ ,  $\beta = 85.601(3)$ ,  $\gamma = 85.659(3)$ °,  $V = 2536.4(5)$  Å<sup>3</sup>,  $D_{\text{ber.}} = 1.697$  Mg m<sup>-3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\mu = 4.59$  mm<sup>-1</sup>. Zur Messung wurde der Kristall in Inertöl auf einem Glasfaden montiert und in den Kaltgasstrom gebracht. Die Datensammlung erfolgte auf einem Bruker SMART Flächenzähler mit LT-3-Tiefentemperaaturaufsatz bei 143(2) K im  $\omega$ -scan-Modus. Anzahl der gemessenen Reflexe ( $2\theta_{\text{max}} = 60$ °) 30141, Absorptionskorrektur mit SADABS, max. und min. Durchlässigkeit 0.962 und 0.551, Strukturlösung (direkte Methoden [9]) und Verfeinerung (mit Hilfe von "Least-Squares"-

Tab. II. Ausgesuchte Bindungslängen und -winkel für **1**.

Au-P(2)	2.3180(5)	Au-P(4)	2.3242(5)
Au-Se(2)	2.7720(3)	Au-Se(1)	2.8198(3)
P(1)-C(1)	1.8237(19)	P(1)-Se(1)	2.1319(5)
P(2)-C(1)	1.8459(19)	P(3)-C(2)	1.8247(19)
P(3)-Se(2)	2.1343(6)	P(4)-C(2)	1.850(2)
S(1)-O(1)	1.4442(17)	S(1)-O(2)	1.4450(18)
S(1)-N	1.5996(19)	S(1)-C(3)	1.770(2)
S(2)-O(4)	1.4454(19)	S(2)-O(3)	1.4474(17)
S(2)-N	1.5918(19)	S(2)-C(4)	1.767(3)
P(2)-Au-P(4)	146.473(18)	P(2)-Au-Se(2)	110.146(14)
P(4)-Au-Se(2)	91.754(13)	P(2)-Au-Se(1)	90.896(14)
P(4)-Au-Se(1)	109.345(14)	Se(2)-Au-Se(1)	102.477(10)
C(1)-P(1)-Se(1)	111.73(7)	C(1)-P(2)-Au	110.33(6)
C(2)-P(3)-Se(2)	112.06(7)	C(2)-P(4)-Au	109.94(6)
P(1)-Se(1)-Au	85.407(16)	P(3)-Se(2)-Au	87.117(16)
P(1)-C(1)-P(2)	112.17(10)	P(3)-C(2)-P(4)	113.00(10)
O(1)-S(1)-O(2)	115.96(12)	O(1)-S(1)-N	112.77(10)
O(2)-S(1)-N	106.33(10)	O(1)-S(1)-C(3)	106.94(12)
O(2)-S(1)-C(3)	106.11(12)	N-S(1)-C(3)	108.33(11)
O(4)-S(2)-O(3)	115.13(12)	O(4)-S(2)-N	113.12(11)
O(3)-S(2)-N	107.07(10)	O(4)-S(2)-C(4)	106.70(14)
O(3)-S(2)-C(4)	105.58(12)	N-S(2)-C(4)	108.87(12)
S(2)-N-S(1)	120.68(11)		

Methoden auf  $F^2$  unter Einbeziehung der Gewichtungsfunktion  $w^{-1} = [s^2(F_o^2) + (aP)^2]$  mit  $P = (F_o^2$

+  $2F_c^2)/3$ ;  $a$  Gewichtungsfaktor) mit SHELXL-97 [10] an 14612 unabhängigen Reflexen ( $R_{\text{Int.}} 0.0346$ ) mit 448 Restriktionen und 597 Parametern,  $\Delta\rho 1.48 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $S 0.990$ , konventioneller  $R$ -Wert  $R1[I > 2\sigma(I)] 0.0240$ , gewichteter  $R$ -Wert  $wR2$  (alle Daten)  $0.0550$ . Die Lagen der Wasserstoffatome wurden berechnet. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert.

Ausgesuchte Bindungslängen und Winkel finden sich in Tab. II. Vollständige Einzelheiten der Strukturbestimmung (außer Strukturparametern) wurden unter der Nummer CCDC 132216 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (FAX: Int.+1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

#### Dank

Wir danken dem Fonds der chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und Herrn A. Weinkauff für die technische Diffraktometerbetreuung.

- [1] Teil CXXI: H.-H. Pröhl, M. Näveke, P. G. Jones, A. Blaschette, Acta Crystallogr. C, in Vorbereitung.  
 [2] G. R. Desiraju, Acc. Chem. Res. **26**, 441 (1996).  
 [3] T. Steiner, Chem. Commun. 727 (1997).  
 [4] T. Steiner, G. R. Desiraju, Chem. Commun. 891 (1998).  
 [5] P. G. Jones, B. Ahrens, Chem. Commun. 2307 (1998).  
 [6] C. B. Aakeröy, T. A. Evans, K. R. Seddon, I. Pálinkó, New J. Chem. 145 (1999).

- [7] C. B. Aakeröy, Acta Crystallogr. **B53**, 569 (1997).  
 [8] K. Linoh, K.-H. Nagel, I. Lange, O. Moers, A. Blaschette, P. G. Jones, Z. Anorg. Allg. Chem. **623**, 1175 (1997).  
 [9] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Programm zur Lösung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).  
 [10] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen (1997).