

# Synthese und Kristallstrukturbestimmung von Cs([18]Krone-6)Au · 8NH<sub>3</sub>

Synthesis and Crystal Structure Determination of Cs([18]crown-6)Au · 8NH<sub>3</sub>

Hanne Nuss und Martin Jansen

Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Heisenbergstr. 1, D-70569 Stuttgart

Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. Dr. h. c. M. Jansen. E-mail: m.jansen@fkf.mpg.de

Z. Naturforsch. **61b**, 1205 – 1208 (2006); eingegangen am 30. Mai 2006

Cs([18]crown-6)Au · 8NH<sub>3</sub> was synthesized from CsAu and [18]crown-6 in liquid ammonia. The extremely air- and temperature-sensitive colorless, block-shaped crystals were analyzed by single crystal X-ray diffractometry. The compound forms triclinic crystals of space group *P1* (no. 1) with  $a = 8.765(2)$ ,  $b = 11.186(2)$ ,  $c = 13.997(3)$  Å,  $\alpha = 86.180(6)$ ,  $\beta = 89.669(6)$ ,  $\gamma = 83.774(6)^\circ$ ,  $V = 1361.2(4)$  Å<sup>3</sup>. The crystal structure consists of ammonia nets extending perpendicular to [110] in which the Cs([18]crown-6) fragments and the auride anions are embedded.

**Key words:** Aurides, Hydrogen Bonds, Crown Ether, Ammonia Nets, Low-Temperature Crystal Structure Analysis

## Einleitung

Die Zahl der Verbindungen, die definierte Auridanionen enthalten ist auch fast 70 Jahre nach der Entdeckung von CsAu durch Biltz *et al.* bzw. Sommer noch sehr überschaubar [1]. Neben den durch klassische Festkörpersynthesemethoden zugänglichen Auriden [2], Auridoxiden [3] und Auridauraten [4] finden sich auch Auridverbindungen, die nur unter „milderen“ Reaktionsbedingungen zugänglich sind. Tetramethylammoniumaurid beispielsweise lässt sich nur durch eine Ionenaustauschreaktion in flüssigem Ammoniak gewinnen [5]. Generell erweist sich Ammoniak in der Chemie der äußerst empfindlichen Auride nicht nur als gutes Reaktionsmedium, es ist auch in der Lage, als Reaktionspartner zu neuen Auridverbindungen mit besonderen physikalischen und strukturellen Eigenschaften zu führen. So kristallisiert das ionische, gelbe Cäsiumaurid aus Ammoniak als blau metallisch glänzendes CsAu · NH<sub>3</sub> aus. Untersuchungen zu den physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung zeigen einen partiellen Elektronentransfer von den Auridionen zur Ammoniak-Teilstruktur und die damit verbundene Verringerung der negativen Ladung des Aurids. Das Aufbrechen der „closed-shell“-Situation (Au<sup>-</sup>: 5d<sup>10</sup> 6s<sup>2</sup>) führt dabei zur Ausbildung von homoatomaren Gold-Gold-Bindungen [6]. Eine ganz andere Bindungssituation findet man in der erst kürzlich gefundenen farblosen Verbindung [Rb([18]Krone-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Au · NH<sub>3</sub>, in der die isolierten Au<sup>-</sup>-

Ionen mit Ammoniak über N-H...Au<sup>-</sup> Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind [7].

In dieser Arbeit stellen wir die neue Verbindung Cs([18]Krone-6)Au · 8NH<sub>3</sub> vor, deren Schichtstruktur von ausgedehnten Ammoniaknetzwerken dominiert wird, in die sowohl die Cs([18]Krone-6)-Einheiten als auch die Auridionen eingebettet sind.

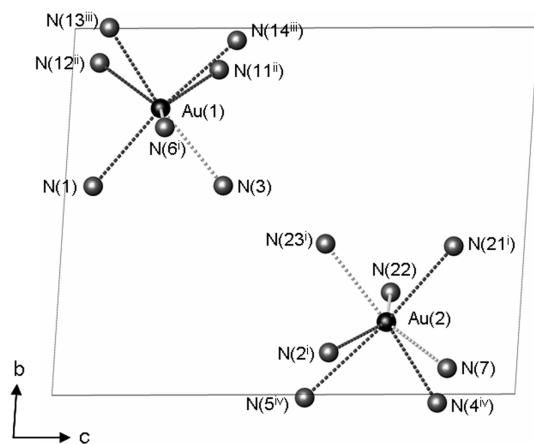
## Ergebnisse und Diskussion

Cs(18-Krone-6)Au · 8NH<sub>3</sub> wurde durch Umsetzung von CsAu mit 18-Krone-6 in flüssigem Ammoniak erhalten. Die äußerst luft- und temperaturempfindlichen farblosen Kristalle sind in einer gesättigten Ammoniakatmosphäre für maximal 7 Tage lagerbar.

Die Verbindung kristallisiert triklin in der azentrischen Raumgruppe *P1* (Nr. 1) mit zwei Cs(18-Krone-6)Au-Einheiten pro Elementarzelle. Dabei sind die Auridionen von je 7 Ammoniakmolekülen in einem Abstand kleiner 4 Å umgeben. In Abb. 1 sind diese kurzen N-Au-Kontakte durch gestrichelte Linien dargestellt. Hell hervorgehoben sind dabei Abstände, die kürzer sind als 3,7 Å. Durch theoretische Rechnungen [8] und seit kurzem auch experimentell [7] konnten typische Bindungslängen und -winkel für N-H...Au Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt werden. Legt man diesen Wertebereich von  $3,6 \leq d(\text{N}\cdots\text{Au}) \leq 3,7$  Å zugrunde, können zumindest die N...Au<sup>-</sup> Kontakte von N(3) und N(6<sup>1</sup>) mit Au(1) bzw. von N(7), N(22) und N(23<sup>1</sup>) mit Au(2) als N-H...Au

Tab. 1. Kristallographische Daten der Titelverbindung.

Summenformel	C <sub>12</sub> H <sub>48</sub> O <sub>6</sub> N <sub>8</sub> CsAu
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P1 (Nr. 1)
Flack-Parameter [17]	0,307(12)
<i>a</i> [Å]	8,765(2)
<i>b</i> [Å]	11,186(2)
<i>c</i> [Å]	13,997(3)
$\alpha$ [°]	86,180(6)
$\beta$ [°]	89,669(6)
$\gamma$ [°]	83,774(6)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1361,2(4)
<i>Z</i>	2
Berechnete Dichte $\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,782
Messtemperatur <i>T</i> [K]	100(2)
Absorptionskoeffizient $\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	6,76
Erfasster Teil des reziproken Gitters	-12 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -15 ≤ <i>k</i> ≤ 15 -19 ≤ <i>l</i> ≤ 19
2 $\theta$ -Bereich	4,516–59,890
Scanmodus	$\omega$ -Scan
Gemessene Reflexe	46957
Symmetrieunabhängige Reflexe	15608
<i>R</i> <sub>int</sub>	0,0830
Anzahl der Parameter	506
Anzahl der Reflexe mit <i>I</i> ≥ 4 $\sigma$ ( <i>I</i> )	12552
<i>R</i> <sub>1</sub> (für <i>I</i> ≥ 4 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,0911
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (für <i>I</i> ≥ 4 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,2456
<i>R</i> <sub>1</sub> (für alle Daten)	0,1264
<i>R</i> <sub>w</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> ) (für alle Daten)	0,3222
Max./min. Restelektronendichte [e Å <sup>-3</sup> ]	9,59 (0,06 Å von Au1)/ -4,93 (0,58 Å von Au2)

Abb. 1. Umgebung der Auridionen: gestrichelt N...Au<sup>-</sup> Kontakte < 4 Å, hell hervorgehoben potentielle N-H...Au<sup>-</sup> Wasserstoffbrückenbindungen.

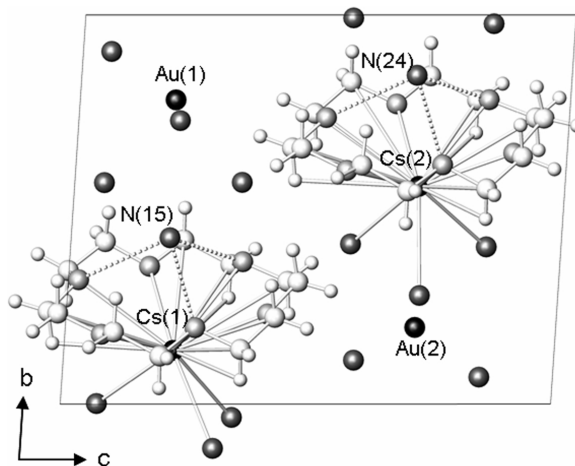
Wasserstoffbrückenbindungen gedeutet werden (siehe auch Tab. 2). Der kürzeste Gold-Gold-Abstand beträgt 8,16 Å.

Die Cäsiumionen werden neben den Kronenetherliganden auch durch 3 Ammoniakmoleküle im Ab-

Tab. 2. Umgebung der Auridionen; Au...N Abstände mit  $d(\text{Au}\dots\text{N}) \leq 4 \text{ \AA}$ .

Au1-		Au2-	
N1	3,74(2)	N2 <sup>i</sup>	3,75(2)
N3	3,67(2)	N4 <sup>iv</sup>	3,72(2)
N6 <sup>i</sup>	3,68(3)	N5 <sup>iv</sup>	3,95(3)
N11 <sup>ii</sup>	3,82(2)	N7	3,68(2)
N12 <sup>ii</sup>	3,90(2)	N21 <sup>i</sup>	3,76(3)
N13 <sup>iii</sup>	3,75(2)	N22	3,69(2)
N14 <sup>iii</sup>	3,78(3)	N23 <sup>i</sup>	3,70(2)

Symmetrieeoperationen: <sup>i</sup>  $x-1, y, z$ ; <sup>ii</sup>  $x, y-1, z$ ; <sup>iii</sup>  $x-1, y-1, z$ ; <sup>iv</sup>  $x, y+1, z$ .

Abb. 2. Elementarzelle von Cs([18]Krone-6)Au · 8NH<sub>3</sub>; H (weiß), C (weiß), O (hellgrau), N (grau), Cs, Au (schwarz).

stand kleiner 3,4 Å komplexiert und liegen entsprechend als [Cs([18]Krone-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> Komplexkationen vor (Abb. 2). Die Stickstoffatome N(15) und N(24), die sich mit einem Abstand  $d(\text{Cs-N})$  von ungefähr 3,5 Å auf der von Cs abgewandten Seite des Kronenethers befinden, sind nicht an das Alkalimetall koordiniert, sondern über drei N-H...O Wasserstoffbrückenbindungen an den Kronenether gebunden.

Die Ausrichtung der polaren [Cs([18]Krone-6)-(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]Au-Einheiten entlang der *b* Achse führt zur Ausbildung einer polaren Struktur und bedingt die Kristallisation in einer azentrischen Raumgruppe.

Die außerordentlich geringe Stabilität der Kristalle, die sich in einer unvermeidbaren Abscheidung von Spuren von elementarem Gold an der Kristalloberfläche und den dadurch bedingten schlechten Absorptionseigenschaften äußert, verhindert in diesem Fall die Bestimmung der Wasserstofflagen mittels Differenz-Fouriersynthese. Der Vergleich mit Kronenetheralkalimetallazoniden [9], bei denen die entsprechenden Wasserstofflagen aus Differenz-Fourierkarten be-

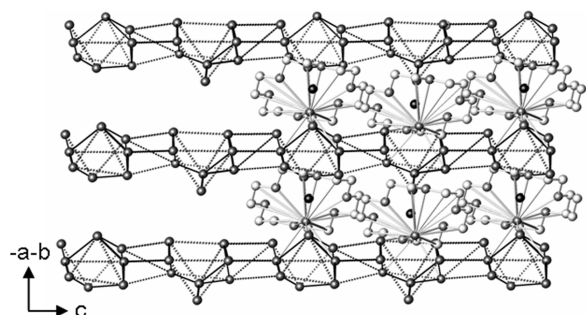


Abb. 3. Blick entlang [1-10]: Schichten von Ammoniaknetzen und Cs([18]Krone-6)Au-Einheiten wechseln sich ab. Zur Verdeutlichung der Ammoniaknetze wurden links die Cs([18]Krone-6)Au-Einheiten in der Zeichnung entfernt.

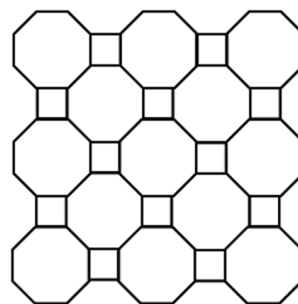
stimmt werden konnten, rechtfertigt jedoch die obige „Annahme“, die auch der Bindungssituation in reinem [18]Krone-6-Ammoniak entspricht [10].

Die koordinierten NH<sub>3</sub>-Moleküle sind mit 9 unkoordinierten in ein Netzwerk von N-H...N Wasserstoffbrücken eingebunden. Abb. 3 zeigt den schichtartigen Aufbau der Struktur: Senkrecht zu [110] findet man abwechselnd Schichten von [Cs(18c6)]-Fragmenten und „Ammoniaknetze“. Diese Netze ähneln den bekannten 4.8<sup>2</sup> Netzen, sind aber etwas komplexer aufgebaut. Abb. 4a und b zeigen den Vergleich eines idealen 4.8<sup>2</sup>-Netzes mit dem Ammoniaknetzwerk, wie man es in der Titelverbindung findet. Nach jeder zweiten Reihe aus 4- und 8-Ringen folgt eine Reihe, welche ausschließlich aus 4-Ringen besteht. Der Blick parallel zur Netzebene (Abb. 4c) zeigt nun, dass die Netze nicht planar sondern stufenförmig sind, wobei die 4-Ringreihe gerade die Kante bildet und somit der Stufenhöhe entspricht (N-Atome, die nicht zu den Elementarmaschen des Netzes gehören, sind hell gezeichnet).

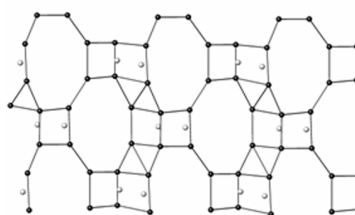
### Experimenteller Teil

Alle Experimente wurden unter gereinigtem Argon durchgeführt (modifizierte Schlenk-Technik oder Handschuhkasten (M. Braun), H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub> < 0,1 ppm). Ammoniak (Westfalen AG, 3,8) wurde bis zur Verwendung als Kalium-Ammoniak-Lösung bei 195 K aufbewahrt. Cäsiumaurid wurde entsprechend einer Literaturvorschrift [11] aus den Elementen in fl. Ammoniak hergestellt. [18]Krone-6 (99 %, Acros Organics) wurde vor der Verwendung durch vorsichtiges Aufschmelzen im Vakuum von anhaftender Feuchtigkeit befreit.

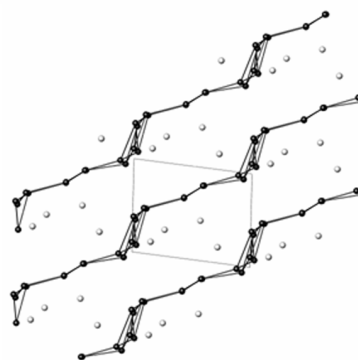
[18]Krone-6 (100,0 mg, 0,38 mmol) und CsAu (125,4 mg, 0,38 mmol) wurden in einen Schenkel eines H-Rohrs mit Glasfritte (Porosität 3) eingewogen. Die Apparatur wurde auf ca. 200 K abgekühlt (Ethanol/Trockeneis) und NH<sub>3</sub> (ca. 10 ml) einkondensiert. Das Reaktionsgemisch wurde mehr-



a)



b)



c)

Abb. 4. Vergleich eines idealen 4.8<sup>2</sup> Netzes (a) und des NH<sub>3</sub>-Netzwerks in der Titelverbindung (b); Blick entlang der stufenförmigen NH<sub>3</sub>-Netzebenen ([001]) (c).

fach bis zum Sieden erhitzt, um eine möglichst große Menge der Ausgangsverbindungen zu lösen. Nach 3 h wurde die schwach gelbe Reaktionslösung filtriert und auf ungefähr die Hälfte des Ausgangsvolumens eingengt, 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 mit Hilfe einer mit kaltem, getrocknetem Perfluorpolyetheröl (Galden) benetzten Ny-lonschlaufe direkt aus der Mutterlösung gezogen und unter Kühlung mit fl. N<sub>2</sub> zum Diffraktometer transportiert [12]. Die Intensitätsmessung wurde auf einem SMART-APEX

CCD Röntgendiffraktometer (Bruker AXS Inc.) mit Graphitmonochromator bei einer Wellenlänge von 0,71073 Å ( $M\alpha$ ) durchgeführt. Die Integration der Daten erfolgte mit dem SAINT [13] Programm des SMART [14] Software Paketes. Die Absorption wurde empirisch mit Hilfe des Programms SADABS [15] korrigiert. Die Kristallstruktur wurde mittels Direkter Methoden gelöst und nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kronenetherliganden wurden mit einem „Reiter“-Modell in tetraedrischer Symmetrie bezüglich der C-C-Bindungen

mit vorgegebenen C-H-Abständen und an das jeweilige C Atom gekoppelten Temperaturfaktoren isotrop verfeinert (SHELXTL [16]). CCDC 609445 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

#### Dank

Die Autoren danken Frau A. Müller für ihre Hilfe bei den präparativen Arbeiten.

- 
- [1] W. Biltz, F. Weibke, H. J. Ehrhorn, R. Wedemeyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **236**, 12 (1938); A. Sommer, Nature **152**, 215 (1943).
- [2] A.-V. Mudring, M. Jansen, Z. Kristallogr. NCS **216**, 325 (2001); J. Nuss, M. Jansen, Z. Kristallogr. NCS **217**, 313 (2002).
- [3] C. Feldmann, M. Jansen, Angew. Chem. **105**, 1107 (1993), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **32**, 1049 (1993); C. Feldmann, M. Jansen, Z. Anorg. Allg. Chem. **621**, 201 (1995).
- [4] A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, J. Solid State Chem. **155**, 29 (2000); A.-V. Mudring, M. Jansen, Angew. Chem. **112**, 3194 (2000), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **39**, 3066 (1993).
- [5] P. D. C. Dietzel, M. Jansen, Chem. Commun. 2208 (2001).
- [6] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. P. Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, Angew. Chem. **114**, 128 (2002), Angew. Chem. Int. Ed. **41**, 120 (2002).
- [7] H. Nuss, M. Jansen, Angew. Chem. **118**, 4476 (2006), Angew. Chem. Int. Ed. **45**, 4369 (2006).
- [8] E. S. Kryachko, F. Remacle, Chem. Phys. Lett. **404**, 142 (2005); E. S. Kryachko, F. Remacle, Nano Lett. **5**, 735 (2005).
- [9] H. Nuss, J. Nuss, M. Jansen, noch unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] C. Suchentrunk, T. Roßmeier, N. Korber, Z. Kristallogr. **221**, 162 (2006); H. Nuss, M. Jansen, Acta Crystallogr. **E61**, o3142 (2005).
- [11] W. J. Peer, J. J. Lagowski, J. Am. Chem. Soc. **100**, 6260 (1978).
- [12] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. **26**, 615 (1993); D. Stalke, Chem. Soc. Rev. **27**, 171 (1998).
- [13] SAINT 6.45, Bruker AXS Inc., Madison, WI (2003).
- [14] SMART 5.630, Bruker AXS Inc., Madison, WI (1997).
- [15] G. M. Sheldrick, SADABS 2.10, Bruker AXS Inc., Madison, WI (2001).
- [16] G. M. Sheldrick, SHELXTL 6.12, Bruker AXS Inc., Madison (2000).
- [17] H. D. Flack, Acta Crystallogr. **A39**, 876 (1983).