

Chlor(trifluorophosphan)gold(I): [Au(PF₃)Cl]Chloro(trifluorophosphane)gold(I): [Au(PF₃)Cl]

Frauke Schödel, Michael Bolte, Matthias Wagner und Hans-Wolfram Lerner*

Frankfurt, Institut für Anorganische Chemie der Johann Wolfgang Goethe-Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 21. November 2005.

Abstract. X-ray quality crystals of [Au(PF₃)Cl] (orthorhombic, *Pnma*) are obtained from a toluene / pentane solution at 6 °C. According to the result of the X-ray structural analysis, [Au(PF₃)Cl]

contains an almost linear F₃P-Au-Cl unit. The shortest Au-Au contacts between two of these units are 3.3495(9) Å.

Keywords: Gold; Trifluorophosphane; X-ray structure analysis

Einleitung

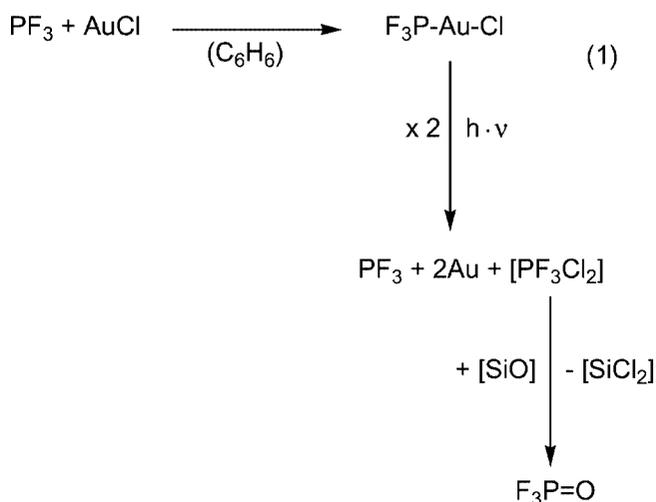
Liganden mit starkem σ -Donorcharakter sind geeignet Koordinationsverbindungen mit ungewöhnlichen Geometrien zu stabilisieren. Die Strukturen dieser Komplexe weisen vielfach zusätzliche Wechselwirkungen zwischen den Metallatomen auf. Unserer Arbeitsgruppe gelang es durch Umsetzung von CuCl₂ bzw. CuBr₂ mit LiN(SiMe₃)₂ und 1,4-Dihydroxynaphthalin die Ammoniak-Addukte Cu(NH₃)Cl und Cu(NH₃)₂Br zu synthetisieren. Bemerkenswerterweise zeigen die Festkörperstrukturen von Cu(NH₃)Cl und Cu(NH₃)₂Br kurze Cu-Cu-Kontakte [Cu(NH₃)Cl: 2.979(1) Å; Cu(NH₃)₂Br: 2.931(1) Å] [1].

Häufig wird bei Cu-Komplexen mit kurzen Cu-Cu Abständen im Festkörper durch Anregung mit ultraviolettem Licht eine Emission im sichtbaren Spektralbereich festgestellt. Im Gegensatz dazu konnte jedoch bei den beiden Komplexen Cu(NH₃)Cl und Cu(NH₃)₂Br dieses Phänomen nicht beobachtet werden. Bei Au-Komplexen wird einerseits als Ursache für das Auftreten einer roten Lumineszenz die Anregung eines metallnahen Elektrons diskutiert [2], wobei ein Zusammenhang mit kurzen Metall-Metall-Abständen im Molekül gesehen wird. Andererseits wird bei Au-Komplexen eine Lumineszenz im blauen Spektralbereich einem Charge-Transfer von Metall zu Ligand zugeordnet [2]. Obwohl die Festkörperstruktur von Au(CO)Cl verhältnismäßig lange Gold-Gold-Kontakte [3] zeigt, wurde durch Anregung mit ultraviolettem Licht bei 273 K eine rote und bei 77 K sowohl eine rote als auch blaue Lumineszenz aufgefunden [4]. Erst in jüngerer Zeit wurden die Darstellung

und die Eigenschaften des Addukts von Gold(I)-chlorid mit Trifluorophosphan beschrieben, welches ähnliche Eigenschaften wie Au(CO)Cl aufweisen sollte. Der Komplex Au(PF₃)Cl erwies sich stabiler als Au(CO)Cl und dissoziierte im Vakuum nicht so leicht wie der CO-Komplex [5]. Eingehende Studien zeigten jedoch eine Zersetzung des Addukts Au(PF₃)Cl durch Lichteinwirkung, was die photochemischen Abscheidung von Gold aus der Gasphase ermöglicht [5, 6]. Nachfolgend berichten wir über das Ergebnis der Einkristall-Röntgenstrukturanalyse des Komplexes aus Gold(I)-chlorid und Trifluorophosphan.

Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese des Komplexes aus Gold(I)-chlorid und Trifluorophosphan erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift [7] aus AuCl und PF₃ gemäß Schema 1.



Schema 1

* Dr. H.-W. Lerner
 Institut für Anorganische Chemie
 Johann Wolfgang Goethe-Universität
 Marie-Curie-Straße 11
 D-60439 Frankfurt am Main
 Fax: + +49-69-79829260
 E-mail: lerner@chemie.uni-frankfurt.de

Es zeigte sich, dass beim Einwirken von Tageslicht auf Benzollösungen des Komplexes $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ dieselben Photolyseprodukte wie beim Bestrahlen in der Gasphase [5] auftraten. Wie in Schema 1 aufgezeigt ist, bildeten sich hierbei neben elementarem Gold die Phosphorfluoride PF_3 und POF_3 [8]. Die Phosphorfluoride wurden durch ^{31}P -NMR-Spektroskopie und das Gold durch Pulverröntgendiffraktometrie identifiziert. Darüber hinaus beobachteten wir beim Einwirken von Licht der Wellenlänge von 340 nm bei 298 K auf eine Lösung von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ in Benzol eine Emission mit der Wellenlänge 464 nm im blauen sichtbaren Spektralbereich. Abbildung 1 zeigt das Anregungs- und das Emissionsspektrum von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ bei einer Konzentration von 0.128 mol/L in Benzol.

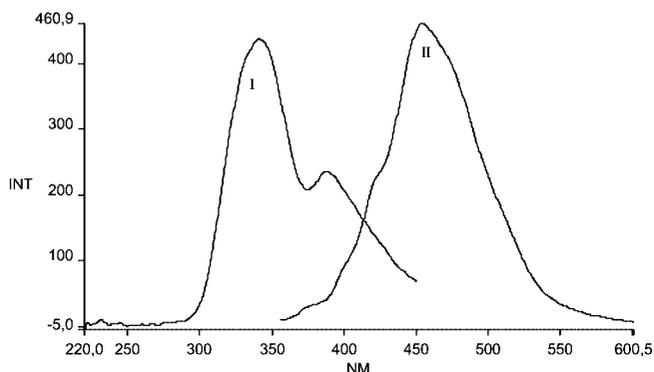


Abbildung 1 Anregungs(I)- und Emissionsspektrum(II) von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$. Anregung von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ bei Wellenlänge $\lambda = 340$ nm führt zu einer intensiven Emission bei der Wellenlänge $\lambda = 464$ nm.

Geeignete Einkristalle der Verbindung $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ wurden durch Zugabe von Pentan aus einer Lösung in Toluol bei 6 °C erhalten. Abbildung 1 gibt die ORTEP-Darstellung des Moleküls wieder. Das Addukt $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ besitzt im Kristall eine orthorhombische Elementarzelle (Raumgruppe $Pnma$).

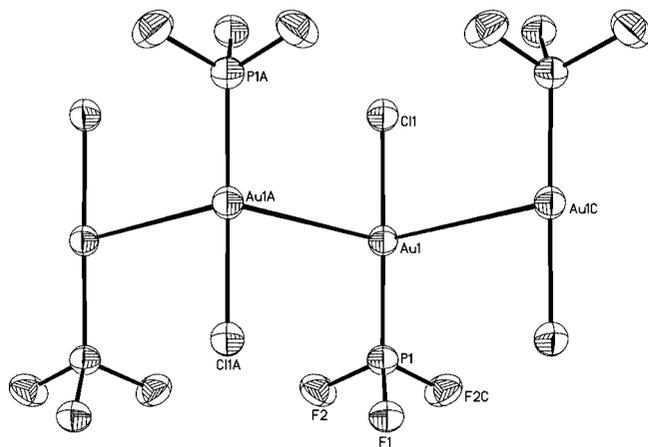


Abbildung 2 Festkörperstruktur von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$. Die thermischen Ellipsoide geben eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % an.

Zentrales Strukturelement von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ ist die nahezu lineare $\text{F}_3\text{P}-\text{Au}-\text{Cl}$ -Einheit [$\text{P}(1)-\text{Au}(1)-\text{Cl}(1): 173.6(2)^\circ$], an der das Au-Atom des weiteren noch mit je zwei benachbarten Au-Zentren verknüpft ist. Die Au-Atome bilden im Festkörper von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ eine unendliche Zick-Zack-Kette [$\text{Au}(1)\#1-\text{Au}(1)-\text{Au}(1)\#2: 107.75(4)^\circ$]. Die P–F-Bindungslängen mit im Mittel 1.522(11) Å und der Au–Cl-Abstand von 2.283(4) Å liegen innerhalb der entsprechenden Normalbereiche [9]. Der ermittelte Au–P-Abstand in $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ von 2.172(5) Å ist der kürzeste aller bisher durch Röntgenstrukturanalyse für Gold(I)chlorid-Phosphan-Addukte ($\text{R}_3\text{P}-\text{Au}$ -Bindungslängen: 2.183 – 2.280 Å) bestimmten Werte [9]. Die kürzere Au–P-Distanz in $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ im Vergleich zu den entsprechenden Gold-Komplexen mit anderen Phosphanderivaten als Liganden lässt sich auf das hohe σ -Donor-Vermögen und die guten π -Akzeptoreigenschaften von PF_3 zurückführen. Der P–Au–Cl-Bindungswinkel von $173.6(2)^\circ$ liegt im Bereich der bisher bestimmten Werte von AuCl-Phosphan-Addukten ($\text{R}_3\text{P}-\text{Au}-\text{Cl}$ -Winkel: $164.18 - 180^\circ$) [9]. Die durch Röntgenbeugung sichtbar gemachten Strukturmodelle von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ und von $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ stimmen sehr gut überein. Jedoch ist, wie in Tabelle 1 ersichtlich wird, der Au–Au-Abstand in $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ etwas kürzer als der in $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$, wobei beide Werte im Bereich der bisher bestimmten Au–Au-Abstände von AuCl-Addukten liegen [9]. Die Au–Au Abstände in $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ und $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ sind allgemein um ca. 0.8 Å länger als die in Gold(I)-Verbindungen mit den kürzesten Au–Au-Kontakten (ca. 2.5 Å) [9].

Tabelle 1 Vergleich der Bindungslängen /Å und Bindungswinkel /° von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ und $\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ bestimmt durch Röntgenbeugung.

	$\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$	$\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}$ [3]	$\text{Au}(\text{PR}_3)\text{Cl}$ [9]	$\text{Au}(\text{NR}_3)\text{Cl}$ [9]
Au–Au	3.3495(9)	3.38	–	–
Au–Cl	2.283(4)	2.261(6)	2.233 – 2.391	2.243 – 2.269
Au–E ^{a)}	2.172(5)	1.93(2)	2.183 – 2.280	1.976 – 2.089
Cl–Au–E ^{a)}	173.6(2)	180	164.2 – 180	176.7 – 178.9

^{a)} E = P, C, N

Experimentelles

Alle Untersuchungen wurden unter Ausschluss von Luft und Wasser unter Verwendung von Stickstoff (99.9996 %) und Argon (99.9996 %) als Schutzgas durchgeführt. Toluol und Benzol wurden mit Natrium in Gegenwart von Benzophenon vorgetrocknet und vor Gebrauch über diesen Stoffen abdestilliert. Zur Verfügung stand AuCl. PF_3 wurde aus ZnF_2 und PCl_3 (Molverhältnis 3:2) synthetisiert. Für NMR-Spektren dienten Kernresonanzspektrometer Bruker DPX 250 und Bruker Avance 400. Das UV-Spektrum wurde mit einem Varian Cary-50 Scan UV-Vis-Spektrometer aufgenommen. Das Emissionsspektrum wurde mit einem Perkin Elmer LS 50B Fluororeferenz-Spektrometer bestimmt.

Darstellung von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$. In eine Suspension aus AuCl (1.51 g, 6.5 mmol) und Toluol wurde PF_3 (18.5 mmol) einkondensiert. Die Mischung wurde zwei Tage lang bei -65 °C gekühlt. Nach Filtration und langsamer Zugabe von Pentan schieden sich bei 6 °C perlmuttartige Plättchen ab.

^{31}P -NMR (C_6D_6 , extern H_3PO_4): $\delta = 113.3$ (q, $^1J_{\text{PF}} = -1357.3$ Hz). – ^{19}F -NMR (C_6D_6 , extern CFCl_3): $\delta = -38.1$ (d, $^1J_{\text{PF}} = -1357.9$ Hz). UV_{vis}: $\lambda_{\text{max}} = 340$ nm, $\epsilon_1 = 9.3 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.

Anmerkung: Eine 0.1 molare Lösung von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ in C_6D_6 wurde 7 d dem Tageslicht ausgesetzt. Das ^{31}P -NMR-Spektrum der so erhaltenen Lösung zeigte ausschließlich Signale die PF_3 [$\delta = 97.0$ (q, $^1J_{\text{PF}} = -1441$ Hz)] und POF_3 [$\delta = -35.5$ (q, $^1J_{\text{PF}} = -1080$ Hz)] zugeordnet werden konnten. Das hierbei abgeschie-

Tabelle 2 Ausgewählte Parameter der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{Au}(\text{PF}_3)]\text{Cl}$.

Summenformel	AuClF_3P
Molmasse	320.39
Temperatur /K	173(2)
Wellenlänge /Å	0.71073
Kristallgröße /mm ³	0.09 · 0.08 · 0.01
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
<i>a</i> /Å	18.366(3)
<i>b</i> /Å	5.4110(9)
<i>c</i> /Å	4.6503(11)
<i>V</i> /Å ³	462.14(15)
<i>Z</i>	4
Dichte (ber.) /Mg · m ⁻³	4.605
μ /mm ⁻¹	32.668
Index-Bereich	$-23 \leq h \leq 21$ $-6 \leq k \leq 6$ $-5 \leq l \leq 5$
θ -Bereich /°	4.37 – 26.53
gesammelte Reflexe	3783
unabhängige Reflexe	528
GOOF	0.864
<i>R</i> 1 [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	0.0307
<i>wR</i> 2	0.0665
max. Restelektronendichte /e Å ⁻³	1.191, –1.570

dene Gold konnte durch Pulver-Röntgendiffraktometrie eindeutig nachgewiesen werden.

Kristallstruktur. Ein zur Röntgenstrukturanalyse (Daten s. Tabelle 2) geeigneter Kristall wurde an einem Glasfaden fixiert. Für die Strukturbestimmung von $\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}$ wurde ein Stoe IPDS II Röntgendiffraktometer benutzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst. Alle Atome wurden anisotrop verfeinert. Einzelheiten zu Kristallstrukturuntersuchung von $[\text{Au}(\text{PF}_3)\text{Cl}]$ können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-415842 angefordert werden.

Literatur

- [1] G. Margraf, J. W. Bats, M. Bolte, H.-W. Lerner, M. Wagner, *Chem. Commun.* **2003**, 956.
- [2] E. Eitel, D. Oelkrug, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1980**, *35b*, 1247.
- [3] P. G. Jones, *Z. Naturforsch.* **1982**, *37b*, 823.
- [4] H.-N. Adams, W. Hiller, J. Strähle, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, *485*, 81.
- [5] W. Fuß, M. Rühle, *Z. Naturforsch.* **1992**, *47b*, 591.
- [6] O. Takaoka, R. Hagiwara, (Seiko Instruments, Inc.; Japan), Jpn. Kokai Tokkyo Koho **2003**, 3pp. CODEN: JKXXAF JP 2003186178 A2 20030703.
- [7] A. Gräfe, T. Kruck, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *506*, 31.
- [8] POF_3 entsteht durch Reaktion von PCl_2F_3 mit Glas.
- [9] Cambridge Structural Database (CSD, Version 5.26 with two updates, August 2005; Allen, 2002). F. H. Allen, *Acta Crystallogr.* **2002**, *B58*, 380.