

Intakte As₄-Tetraeder „side-on“ an Metallkationen koordiniert**

Christoph Schwarzmaier, Marek Sierka und Manfred Scheer*

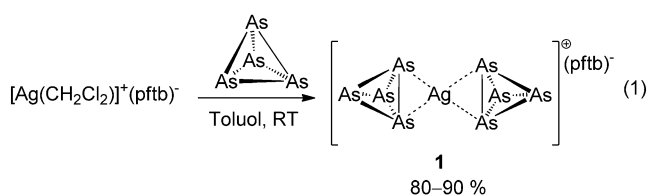
Professor Dieter Fenske zum 70. Geburtstag gewidmet

In den letzten Jahrzehnten ist die Aktivierung von weißem Phosphor durch Hauptgruppenelemente^[1] und Übergangsmetalle^[2] zu einem Gebiet von aktuellem Interesse in der Chemie geworden. Sein schwereres Homologes, das Arsen, ist bekannt für seine Toxizität und wird hauptsächlich als Additiv in Metall-Legierungen und in GaAs-13/15-Halbleitern eingesetzt. Gelbes Arsen ist isostrukturell mit weißem Phosphor und wurde erstmals durch Bettendorff vor fast 150 Jahren beschrieben.^[3] Es besteht aus tetraedrischen As₄-Einheiten, was 1966 durch Elektronenbeugung bestimmt wurde.^[4] Gelbes Arsen wird in einer zeitaufwändigen Synthese durch Erhitzen von grauem Arsen auf 750 °C hergestellt. Das entstehende As₄ wird durch einen konstanten Strom eines Trägergases aufgenommen, um es in ein Lösungsmittel einzubringen und so eine verdünnte As₄-Lösung zu erhalten. Gelbes Arsen ist unter normalen Bedingungen sehr instabil. Besonders wenn es Licht ausgesetzt wird, zersetzt es sich augenblicklich zu grauem Arsen. Geringste Spuren von grauem Arsen bewirken eine Zersetzung von As₄ selbst in Lösung. Deshalb ist As₄ als Festkörper oder in Lösung nicht lagerfähig, was für das leichtere Homologe P₄ möglich ist, und bestimmte Stöchiometrien können während einer Reaktion nur schwer eingehalten werden. Folglich sind bisher nur wenige Ergebnisse zur Verwendung von As₄ in der Hauptgruppen-^[5] und Übergangsmetallchemie publiziert worden.^[6] Weiterhin sind keine Studien zum Koordinationsverhalten des intakten^[7] As₄-Tetraeders vorhanden. Bislang konnten die physikalischen Eigenschaften von As₄ unter Gasphasenbedingungen^[4] oder in dünnen Filmen, abgeschieden an kalten Substraten, durch spektroskopische und kalorimetrische Methoden untersucht werden.^[8]

Um all diese Probleme zu überwinden, beabsichtigten wir eine geeignete Quelle von gelbem Arsen zu entwickeln. Wir präsentieren hier die Synthese von [Ag(η²-As₄)₂]⁺ (**1**), einem beispiellosen homoleptischen Komplex, der intakte As₄-Te-

traeder als Liganden enthält. Er ist lichtstabil und kann unter inerten Bedingungen ohne Zersetzung gelagert werden. Weiterhin kann dieser Komplex als effektive Quelle von intaktem As₄ genutzt werden, was am Beispiel der Synthese von [(PPh₃)Au(η²-As₄)]⁺ (**2**) gezeigt wird.

Die Reaktion von frisch hergestelltem As₄^[9] mit dem Silber(I)-Salz [Ag(CH₂Cl₂)](pftb) (pftb = Al{OC(CF₃)₃}₄)^[10] eines schwach koordinierenden Anions führt zur Bildung des ersten homoleptischen Metall-Arsen-Komplexes [Ag(η²-As₄)₂](pftb) (**1**) in exzellenten Ausbeuten [Gl. (1)]. Verbindung **1** wird als luft- und feuchtigkeitsempfindliches farbloses Pulver erhalten, das interessanterweise lichtstabil ist und unter Argon-Atmosphäre bei –30 °C ohne Zersetzung gelagert werden kann. Es ist in polaren Lösungsmitteln, besonders in Dichlormethan, gut löslich, aber unlöslich in Hexan.



Im kationischen Teil zeigt das ESI-Massenspektrum von **1** den Molekülionenpeak und auch den Peak für das um As₄ verminderte Fragment [Ag(As₄)]⁺. Im anionischen Teil wird das komplette Ion [Al{OC(CF₃)₃}₄][–] detektiert. Das Raman-Spektrum von **1** weist im Festkörper drei Banden bei 210, 265 und 343 cm^{–1} auf. Rechnungen sagen sechs Raman-aktive Schwingungen für **1** in D_{2h}-Symmetrie bei 206, 208, 228, 260, 261 und 339 cm^{–1} voraus, wobei die Bande bei 228 cm^{–1} die geringste Intensität haben sollte. Die gemessenen Schwingungsfrequenzen für **1** sind auch mit denen des freien As₄ vergleichbar, die experimentell im Festkörper bestimmt wurden (193 (zweifach entartet), 250 und 341 cm^{–1}),^[8] und mit denen die theoretisch für As₄ in der Gasphase berechnet wurden (203 (zweifach entartet), 259 (dreifach entartet) und 349 cm^{–1}). Die ähnliche Anzahl und Position der Raman-aktiven Banden für **1** und freies As₄ belegen eine eher schwache Wechselwirkung zwischen dem Ag⁺-Kation und den zwei intakten As₄-Tetraedern. Jedoch ist diese stark genug, um **1** zu einer lichtstabilen und lagerbaren Verbindung zu machen. Die Ursache mag in der positiven Ladung des Komplexes liegen, die ihn vor intermolekularen Kontakten und deshalb vor Arsen-Arsen-Wechselwirkungen schützt, die zur Bildung von grauem Arsen führen würden.

Die Molekülstruktur von **1**^[11] zeigt eine einzigartige „side-on“-Koordination zweier intakter As₄-Tetraeder an das Sil-

[*] Dipl.-Chem. C. Schwarzmaier, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: manfred.scheer@ur.de

Prof. Dr. M. Sierka
Institut für Materialwissenschaft und Werkstofftechnologie
Friedrich-Schiller-Universität Jena
Löbdergraben 32, 07743 Jena (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. C.S. bedankt sich für ein Promotionsstipendium des Fonds der Chemischen Industrie.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (komplette experimentelle, spektroskopische und röntgenkristallographische Daten und die Details der Rechnungen) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201208226> zu finden.

ber(I)-Kation in einer fast coplanaren Weise (Abbildung 1). Die beiden AgAs_2 -Ebenen weichen nur um 9° von der perfekten Coplanarität ab, was gut mit der Abweichung von 10.9° im Phosphorderivat $[\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2][\text{pftb}]^{[12]}$ vergleichbar ist. Die

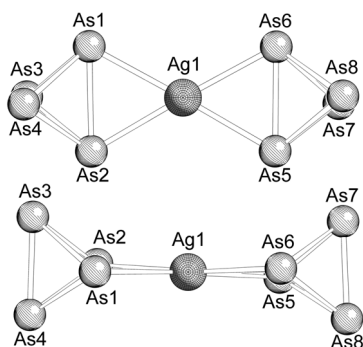


Abbildung 1. Draufsicht und Seitenansicht des kationischen Teils von **1** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [$^\circ$]: Ag1-As1 2.626(2), Ag1-As2 2.616(2), Ag1-As5 2.620(2), Ag1-As6 2.611(2), As1-As2 2.585(2), As1-As3 2.396(2), As1-As4 2.389(2), As2-As3 2.380(2), As2-As4 2.384(2), As3-As4 2.423(2), As5-As6 2.569(2), As5-As7 2.387(2), As5-As8 2.385(2), As6-As7 2.383(2), As6-As8 2.378(2), As7-As8 2.419(2); As1-Ag1-As2 59.10(6), As5-Ag1-As6 58.83(5), As1-Ag1-As6 122.79(5), As2-Ag1-As5 119.61(5).

Ag-As -Abstände in **1** variieren von 2.611(1) Å bis 2.626(2) Å. Sie sind kürzer als die Ag-As -Abstände in $[(\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{As}_3)_4\text{Ag}_2)[\text{pftb}]_2]^{[13]}$ (2.665–2.828 Å), das eine „side-on“-Koordination des cyclo-As_3 -Rings an ein Silber(I)-Kation aufweist. Die koordinierenden As1-As2 - und As5-As6 -Bindungen in **1** sind mit 2.585(2) Å und 2.569(2) Å länger als die As-As -Bindungen im As_4 (Elektronenbeugung: 2.435 Å,^[4] DFT-Rechnungen: 2.4372 Å^[6d]), während die As3-As4 - und As7-As8 -Bindungen mit 2.423(2) Å und 2.419(2) Å etwas kürzer sind. Die kürzesten Bindungen werden zwischen den koordinierenden und nichtkoordinierenden Arsenatomen gefunden und liegen im Bereich von 2.379(2) Å bis 2.396(2) Å. Die As-As-As -Bindungswinkel variieren von $57.11(5)^\circ$ bis $65.59(5)^\circ$, was ebenfalls die Verzerrung des As_4 -Tetraeders veranschaulicht, die durch die Koordination an das Silber(I)-Kation hervorgerufen wird. Ähnliche Tendenzen für die Bindungslängen und -winkel wurden für das P_4 -Derivat $[\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2][\text{pftb}]$ berichtet und sind das Resultat einer Polarisation der X_4 -Tetraeder ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) durch die Lewis-Säure.

Um einen besseren Einblick in die Bindungssituation und Stabilität von $[\text{Ag}(\eta^2\text{-As}_4)_2]^+$ (**1**) im Vergleich mit $[\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2]^+$ zu erhalten, wurden detaillierte Rechnungen zur elektronischen Struktur durchgeführt.^[11] Die Strukturoptimierungen der Komplexe $[\text{Ag}(\eta^2\text{-X}_4)_2]^+$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) ergaben zwei Konformationsisomere mit D_{2h} - und D_{2d} -Symmetrie (Abbildung 2). Im Fall von **1** sind diese Konformere fast isoenergetisch, während für das Phosphoranalogon eine etwas größere Energiedifferenz vorausgesagt wird (Tabelle 1).

Für die Einschätzung der Stabilität von **1** wurden die entsprechenden Gibbs-Reaktionsenergien für die erste und zweite Dissoziation der Komplexe $[\text{Ag}(\eta^2\text{-X}_4)_2]^+$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) in der Gasphase sowie in CH_2Cl_2 -Lösung bei 293.15 K berechnet (Tabelle 2). Die Dissoziation der Komplexe

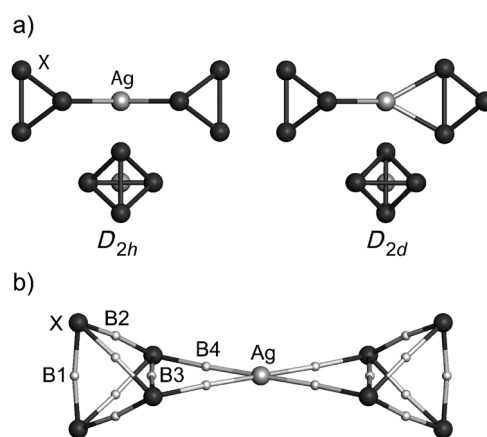


Abbildung 2. a) Konformationsisomere von $[\text{Ag}(\text{X}_4)_2]^+$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}$) mit entsprechenden Punktgruppensymmetrien. b) Bindungskritische Punkte (graue Kugeln) in $[\text{Ag}(\text{X}_4)_2]^+$ (D_{2h} -Isomer), bezeichnet als B1–B4.

Tabelle 1: Relative Energien der Konformationsisomere von $[\text{Ag}(\eta^2\text{-X}_4)_2]^+$ (kJ mol^{-1}).

X	$D_{2h}^{[a]}$	D_{2d}
As	0.00 (3.1)	0.14
P	0.00 (8.8)	–1.06

[a] Die imaginären Frequenzen der Sattelpunkte erster Ordnung sind in Klammern angegeben.

Tabelle 2: Berechnete Gibbs-Reaktionsenergien [kJ mol^{-1}] bei 293.15 K in der Gasphase und in CH_2Cl_2 -Lösungen (sol).

Reaktion	ΔG_{g}	ΔG_{l}
$[\text{Ag}(\text{As}_4)_2]^+ \rightarrow [\text{Ag}(\text{As}_4)]^+ + \text{As}_4$	118.3	–
$[\text{Ag}(\text{As}_4)]^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{As}_4$	180.1	–
$[\text{Ag}(\text{As}_4)_2]^+ + \text{sol} \rightarrow [\text{Ag}(\text{As}_4)(\text{sol})]^+ + \text{As}_4$	47.9	39.5
$[\text{Ag}(\text{As}_4)(\text{sol})]^+ + \text{sol} \rightarrow [\text{Ag}(\text{sol})_2]^+ + \text{As}_4$	66.3	55.7
$[\text{Ag}(\text{P}_4)_2]^+ \rightarrow [\text{Ag}(\text{P}_4)]^+ + \text{P}_4$	107.5	–
$[\text{Ag}(\text{P}_4)]^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{P}_4$	149.5	–
$[\text{Ag}(\text{P}_4)_2]^+ + \text{sol} \rightarrow [\text{Ag}(\text{P}_4)(\text{sol})]^+ + \text{P}_4$	32.7	30.8
$[\text{Ag}(\text{P}_4)(\text{sol})]^+ + \text{sol} \rightarrow [\text{Ag}(\text{sol})_2]^+ + \text{P}_4$	40.0	37.9

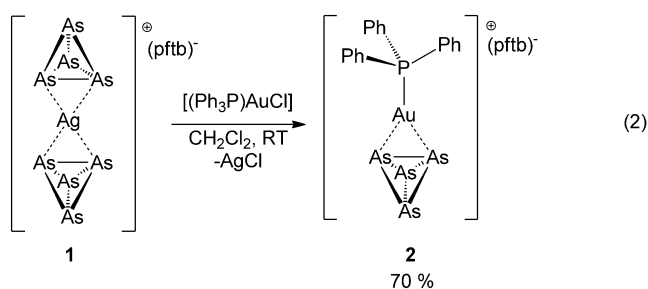
$[\text{Ag}(\text{X}_4)_2]^+$ ist endergonisch für Phosphor sowie für Arsen in der Gasphase und in Lösung. Die Komplexe $[\text{Ag}(\text{As}_4)_2]^+$ und $[\text{Ag}(\text{As}_4)]^+$ sind um 10–20 kJ mol^{-1} stabiler als die entsprechenden Phosphorverbindungen, was durch die größere Polarisierbarkeit des As_4 -Tetraeders im Vergleich mit dem P_4 -Tetraeder erklärt werden kann.

Weiterhin wurden bindungskritische Punkte berechnet (BCP, Abbildung 2), um die Bindungssituation in **1** und seinem Phosphorderivat zu untersuchen.^[11] Die berechneten Eigenschaften der Elektronendichte an den BCPs in $[\text{Ag}(\eta^2\text{-X}_4)_2]^+$ und freien X_4 -Molekülen sind für $\text{X} = \text{As}$ und $\text{X} = \text{P}$ ähnlich. Nach Koordination an Ag^+ zeigt nur die Bindung zwischen den zwei X-Atomen, die an der Koordination beteiligt sind (B3, Abbildung 2b), eine nennenswerte Verarmung der Elektronendichte, während alle anderen BCPs des X_4 -Tetraeders nahezu unverändert bleiben. Dies demon-

striert eine nur moderate Änderung in der elektronischen Struktur der X_4 -Tetraeder.

Da die Raman-Spektroskopie gemeinsam mit den durchgeführten theoretischen Studien das Vorliegen intakter As_4 -Tetraeder in **1** belegt, beschlossen wir, das Potential von **1** als As_4 -Quelle zu untersuchen. Interessanterweise wurden solche Reaktionen niemals mit der P_4 -Verbindung $[Ag(\eta^2-P_4)_2][pftb]^{[12]}$ durchgeführt, da P_4 -Phosphor selbst eine stabile Ausgangsverbindung in der Phosphorchemie repräsentiert. Die Umsetzung von **1** mit einem löslichen halogenierten Substrat sollte in einem Schritt zur Bildung von unlöslichem $AgCl$ und zu einer Übertragung des As_4 an das erzeugte Substratkation führen. Während der Reaktion werden nur geringe Mengen an Lösungsmittel benötigt, und die Nutzung von niedrig siedenden Lösungsmitteln wird möglich. Infolge seiner Stabilität kann **1** gelagert und abgewogen werden, was den Weg für stöchiometrische Reaktionen bei Tageslicht mit **1** als As_4 -Synthon eröffnet.

Die Reaktion von **1** mit $[(PPh_3)AuCl]^{[14]}$ in Dichlormethan [Gl. (2)] führt zur sofortigen Bildung eines beigefarbenen Niederschlags von $AgCl$ sowie des ionogenen Komplexes $[(PPh_3)Au(\eta^2-As_4)][pftb]$ (**2**), der als luft- und feuchtigkeitsempfindliches gelbes Pulver in guten Ausbeuten erhalten wird.



Im ESI-Massenspektrum von **2** kann das kationische Fragment $[(PPh_3)_2Au]^+$ im Kationenbereich detektiert werden, während ein Peak für das Gegenion $[pftb]^-$ im Anionenbereich beobachtet wird. Im $^{31}P\{^1H\}$ -NMR-Spektrum wurde ein Singulett bei $\delta = 54.6$ ppm für den PPh_3 -Liganden gefunden. Verglichen mit der halogenhaltigen Ausgangsverbindung $[(PPh_3)AuCl]$ ist das Signal um 21 ppm nach tiefem Feld verschoben.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2**^[11] belegt die Koordination eines intakten As_4 -Tetraeders an ein Gold(I)-Kation. Dies wird auch durch die topologische Analyse der Elektrodendichte von $[(PPh_3)Au(As_4)]^+$ bestätigt, welche sehr ähnliche Eigenschaften der BCPs wie im Fall von $[Ag(\eta^2-As_4)_2]^+$ zeigt.^[11]

Die Molekülstruktur von **2** zeigt ein linear koordiniertes Au^I -Kation, dessen eine Koordinationsstelle durch den PPh_3 -Liganden und die andere durch das „side-on“-koordinierte As_4 -Tetraeder besetzt ist (Abbildung 3). Die Au - As -Bindungen sind mit 2.536(1) Å und 2.551(1) Å etwas kürzer als die entsprechenden Ag - As -Bindungen in **1**. Die koordinierende $As1$ - $As2$ -Bindung ist mit 2.616(1) Å etwas länger als die entsprechende Bindung in **1**, kann aber immer noch als in-

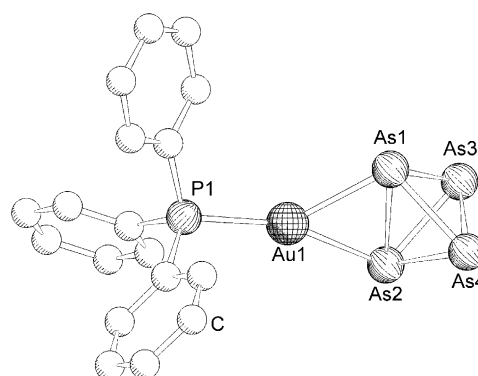


Abbildung 3. Molekülstruktur des kationischen Teils von **2** im Kristall (ohne Wasserstoffatome). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: $Au1-As1$ 2.5358(6), $Au1-As2$ 2.5514(5), $Au1-P1$ 2.3136(9), $As1-As2$ 2.6162(8), $As1-As3$ 2.4072(7), $As1-As4$ 2.4093(9), $As2-As3$ 2.4009(8), $As2-As4$ 2.3935(7), $As3-As4$ 2.421(1); $As1-Au1-As2$ 61.90(2), $As1-Au1-P1$ 138.69(3), $As2-Au1-P1$ 159.34(3).

take Bindung betrachtet werden.^[11] Die Bindungslängen zwischen den koordinierenden und nichtkoordinierenden Arsenatomen liegen zwischen 2.3953(7) Å und 2.4093(9) Å und sind gut mit den entsprechenden Bindungslängen in **1** vergleichbar. Die Bindung $As3-As4$ ist mit 2.421(1) Å etwas verlängert und erinnert an die $As-As$ -Bindungslänge von 2.435 Å, die in gelbem Arsen gefunden wird. Als ein Ergebnis der kürzeren $Au-As$ -Bindungslängen ist der $As1-Au1-As2$ -Winkel mit 61.90(2) größer als die $As-Ag-As$ -Winkel in **1**. Der Winkel $As1-Au1-P1$ ist mit 138.69(3)° kleiner als der $As2-Au1-P1$ -Winkel (159.34(3)°). Folglich ist der As_4 -Tetraeder etwas geneigt, und das Gold(I)-Kation ist verzerrt linear koordiniert.

Zusammenfassend konnte der beispiellose homoleptische As_4 -Metallkomplex $[Ag(\eta^2-As_4)_2][pftb]$ (**1**) durch die Reaktion von gelbem Arsen mit dem Silber(I)-Salz eines schwach koordinierenden Anions in exzellenter Ausbeute synthetisiert werden. Die Röntgenstrukturanalyse zeigt ein zentrales Silberkation, das von zwei Tetraedern „side-on“ koordiniert wird. Raman-Spektroskopie und detaillierte theoretische Rechnungen belegen klar das Vorhandensein zweier intakter As_4 -Tetraeder. Folglich ist Komplex **1** die bisher erste Koordinationsverbindung von gelbem Arsen. Da **1** lichtstabil, lagerfähig und gut löslich ist, kann es als ein einzigartiges stöchiometrisches As_4 -Äquivalent in der präparativen Chemie verwendet werden. Dies wurde durch die Reaktion mit $[(PPh_3)AuCl]$ gezeigt, die $[(PPh_3)Au(\eta^2-As_4)][pftb]$ (**2**) in guten Ausbeuten erbrachte. Zukünftige Forschungen zielen auf die Freisetzung von gelbem Arsen ab, um weitere Informationen über seine Reaktivität und Koordinationschemie zu erhalten.

Eingegangen am 12. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 5. Dezember 2012

Stichwörter: Arsen · Dichtefunktionalrechnungen · Gold · Schwach koordinierende Anionen · Silber

-
- [1] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236–4256.
- [2] a) B. M. Cossairt, N. A. Piro, C. C. Cummins, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4164–4177; b) M. Caporali, L. Gonsalvi, A. Rossin, M. Perruzini, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4178–4235.
- [3] A. Bettendorff, *Ann. Chem. Pharm.* **1867**, *184*, 110–114.
- [4] Y. Morino, T. Ukaji, T. Ito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1966**, *39*, 64–71.
- [5] a) R. P. Tan, N. M. Comerlato, D. R. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1251–1252; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1217–1218.
- [6] a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; b) O. J. Scherer, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 751–762; c) C. Schwarzmaier, A. Noor, G. Glatz, M. Zabel, A. Y. Timoshkin, B. M. Cossairt, C. C. Cummins, R. Kempe, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421–7424; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7283–7286; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7421–7424; d) H. A. Spinney, N. A. Piro, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16233–16243.
- [7] In diesem Zusammenhang bedeutet „intakt“, dass keine der sechs Bindungen des Tetraeders gespalten ist.
-
- [8] J. Eiduss, R. Kalendarev, A. Rodinov, A. Saznov, G. Chikvaidze, *Phys. Status Solidi B* **1996**, *193*, 3–23.
- [9] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *309*, 77–86.
- [10] I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 490–502.
- [11] Siehe die Hintergrundinformationen.
- [12] a) I. Krossing, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 4603–4604; b) I. Krossing, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 700–711; zum Kupfersalz: c) G. Santiso-Quiñones, A. Reisinger, J. M. Slattery, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2007**, 5046–5048; zum Goldsalz: d) L. C. Forfar, T. J. Clark, M. Green, S. M. Mansell, C. A. Russell, A. R. Sanguramath, J. M. Slattery, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1970–1972; detaillierte theoretische Untersuchungen: e) H. Tai, I. Krossing, M. Seth, D. V. Deubel, *Organometallics* **2004**, *23*, 2343–2349.
- [13] L. J. Gregoriades, H. Krauss, J. Wachter, A. V. Virovets, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4295–4298; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4189–4192.
- [14] P. Braunstein, H. Lehner, D. Matt, *Inorg. Synth.* **1990**, *27*, 218–221.