

(Se,O)-Koordinierte Komplexe niedervalenter Hauptgruppenmetalle: Die Kristallstruktur von Bis(N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoureato)blei(II)

(Se,O)-Coordinated Complexes of Subvalent Main Group Metals:
The Crystal Structure of Bis(N,N-diethyl-N'-benzoylselenoureato)lead(II)

M. Schuster*

Anorganisch-chemisches Institut, Technische Universität München, Lichtenbergstraße 4,
D-85747 Garching

W. Bensch

Institut für Anorganische Chemie, Universität Frankfurt, Marie-Curie-Straße 11,
D-60439 Frankfurt am Main

Herrn Prof. Dr. H. Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **49b**, 1615–1619 (1994); eingegangen am 16. Mai 1994

Subvalent Main Group Metals, Bis(N,N-diethyl-N'-benzoylselenoureato)lead(II),
Crystal Structure

Bis(N,N-diethyl-N'-benzoylselenoureato)lead(II) has been prepared and characterized by single-crystal structure analysis. $\text{Pb}(\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{OSe})_2$ crystallizes in the non-centrosymmetric orthorhombic space group $Iba2$. The cell parameters are $a = 13.206(3)$, $b = 20.542(4)$, $c = 10.089(2)$ Å and $Z = 4$, $R = 0.025$. The direction of the polar axis was determined unambiguously. Pb(II) is bidentally coordinated to two N,N-diethyl-N'-benzoylselenourea molecules. The coordination polyhedron is a distorted pseudo-trigonal bi-pyramid with one equatorial position occupied by an electron lone-pair. The Pb–Se and Pb–O bond lengths are 2.876(1) and 2.444(4) Å, respectively. In the crystal lattice, each Pb atom also shows interactions with two Se atoms of a neighboring molecule. The Pb–Se distance of that interaction is 3.643 Å.

Einleitung

N-Acylselenoharnstoffe sind vergleichsweise leicht zugängliche Liganden [1], die ein ausgeprägt selektives Komplexbildungsverhalten für „weiche“ Akzeptoren besitzen. Sie lassen sich deshalb auch erfolgreich bei der Spurenanalyse von Schwermetallen einsetzen [2–4].

Bei der Komplexbildung entstehen überwiegend zweizählig koordinierte Metallkomplexe. Zn(II) bildet z. B. mit N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoharnstoff einen zweizählig koordinierten Komplex, in dem die Selen- und Sauerstoff-Donoratome in Form eines verzerrten Tetraeders an das Zentralatom gebunden sind [5]. Im dimeren Cd(II)-Komplex des gleichen Liganden ist das Koordinationspolyeder dagegen eine verzerrte trigonale Bipyramide, in der das Cadmium-Zentralatom von drei Sauerstoff- und zwei Selenatomen koordiniert ist [6]. Der Tl(I)-Komplex [7] liegt

ebenfalls als Dimer vor. In dieser Verbindung sind zwei Komplexmoleküle zu einem planaren Vierling aus *trans*-angeordneten Thallium- und Selenatomen verknüpft.

Von Pb(II) sind bisher nur wenige Strukturuntersuchungen von zweizählig Chelatkomplexen mit Selendonatoratomen bekannt [8, 9], solche von Komplexen mit einem Se,O- oder Se,S-Donorsatz fehlen völlig [10]. In den beiden bekannten Verbindungen liegen verzerrt ψ -trigonal-bipyramidale Koordinationen mit unterschiedlich langen axialen Pb–Se-Bindungen und axial sowie äquatorial verkürzten Se–Pb–Se-Winkeln vor. Vergleichbare Struktureinheiten wurden auch in Pb(II)dithiocarbamaten und -xanthenaten [11–13] gefunden. In Pb(II)-Dithiolatverbindungen werden ebenfalls ψ -trigonal-bipyramidale aber auch tetragonal-pyramidale und verzerrt tetraedrische Anordnungen beobachtet [14–16].

Die Koordination des in dieser Arbeit beschriebenen Pb(II)-Komplexes des N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoharnstoffs läßt sich am besten durch eine axial und äquatorial verzerrte trigonale Bi-

* Sonderdruckerfordernungen an Prof. Dr. M. Schuster.

pyramide beschreiben, in der eine äquatoriale Position durch ein stereochemisch aktives Elektronenpaar besetzt ist.

Experimentelles

Der Komplexbildner N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoharnstoff (DEBSe) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von I. B. Douglas [1] dargestellt. 0,1 mol frisch destilliertes Benzoylchlorid werden unter Rühren zu einer siedenden Lösung von 0,1 mol Kaliumselenocyanat in 100 ml wasserfreiem Aceton zugetropft. Anschließend werden unter Kühlung in einem Wasserbad 0,1 mol Diethylamin zugesetzt. Nach Beendigung der exothermen Reaktion wird der Ligand durch Einrühren der Lösung in 400 ml eisgekühlte Salzsäure $c \text{ HCl} = 0,1 \text{ mol/l}$ ausgefällt und zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Ausbeute: 36–51%; Fp.: 109 °C.

1 g des Liganden wird unter leichtem Erwärmen in 60 ml Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 0,67 g $\text{Pb}(\text{ac})_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ in 40 ml Wasser versetzt. Die Lösung wird unter Rühren mit 0,5 g Natriumacetat versetzt und zur Vervollständigung der Fällung 24 Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Der Niederschlag wird abgesaugt, getrocknet und aus Toluol/n-Hexan 9+1 umkristallisiert. Gelbe, nadelartige Kristalle; Ausbeute: 97%; Fp.: 129–130 °C.

Bestimmung und Verfeinerung der Struktur

Einige experimentelle Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung sind in Tab. I zusammengefaßt.

Die Datenreduktion erfolgte in der üblichen Weise. Bei der Verfeinerung wurden die Atomformfaktoren für neutrale Atome verwendet, anomale Dispersion wurde berücksichtigt. Die Struktur konnte mit Patterson- und Direkten Methoden gelöst werden. Da die Wasserstoffatome in Differenzfouriersynthesen nicht lokalisiert werden konnten, wurden die Lagen berechnet und als starre Körper (C–H-Abstand 0,96 Å) mit einem fixierten isotropen Temperaturfaktor ($U = 0,08$) verfeinert. Die Verfeinerung der Nicht-Wasserstoffatome erfolgte mit anisotropen Temperaturfaktoren. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) des Strukturmodells konvergierte auf $R = 0,025$ und $R_w = 0,026$. Die höchsten Restelektronendichten in der letzten Differenzfouriersynthese (siehe Tab. I) be-

Tab. I. Kristallographische Daten und Ergebnisse der Strukturverfeinerung von Bis(N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoureato)Pb(II).

Kristallgröße [mm]	0,1×0,1×0,34
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Iba2
Gitterkonstanten [Å]	$a = 13,206(3)$ $b = 20,542(4)$ $c = 10,089(2)$
Z	4
Volumen [Å ³]	2736,9(14)
Molekulargewicht [g/mol]	771,6
Berechnete Dichte [g/cm ³]	1,873
Wellenlänge MoK α [Å]	0,71073
F(000)	1472
Unabhängige Daten	2270
Beobachtete Daten	1972 ($F > 4,0\sigma(F)$)
h, k, l	+15, +24, ± 12
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	8,851
y^a	0,0006
x^b	0,00021(2)
Zahl der Parameter	152
δ [e/Å ³]	1,28
R	0,025
R_w	0,026
GOOF	1,08

^a Wichtungsschema: $w = 1/[\sigma^2(F) + yF^2]$; ^b Extinktionskorrektur: $F^* = F[1 + 0,002 xF^2/\sin 2\theta]^{-0,25}$.

finden sich in der Nähe des Bleiatoms. Die Wichtung $w = 1/(\sigma^2(F) + yF^2)$ wurde variiert, bis keine signifikanten Abhängigkeiten der Intensitätsdaten von F/F_{max} und $(\sin \theta/\lambda)$ zu beobachten waren. Die Richtung der polaren Achse konnte bestimmt werden. Da die Verfeinerung von Rogers η -Parameter keine definitive Entscheidung zuließ ($\eta = 0,54(2)$), wurden die Koordinaten invertiert. Für den R - und R_w -Wert ergaben sich 0,040 und 0,043. Diese Gütefaktoren sind signifikant schlechter als die für das gewählte Strukturmodell. Die Atomparameter der Struktur sind in Tab. II aufgeführt, die Numerierung der Atome ist aus Abb. 1 ersichtlich*. In Tab. II wird auf die Angabe der Atomparameter der H-Atome verzichtet, da deren Lage idealisiert wurde. Alle Berechnungen wurden mit

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 380027, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalenter Verschiebungsparameter U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von Bis(N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoureato)Pb(II).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Pb	0	0	2991	51(1)
Se	-1230(1)	601(1)	4999(1)	52(1)
O(1)	1031(3)	943(2)	3589(4)	52(1)
N(1)	593(4)	1285(3)	5686(7)	49(2)
N(2)	-872(3)	1859(3)	5942(5)	49(2)
C(1)	1230(4)	1056(3)	4787(7)	47(2)
C(2)	2289(4)	955(2)	5270(6)	47(2)
C(3)	2541(5)	1008(3)	6597(7)	56(2)
C(4)	3528(5)	903(4)	6992(10)	73(3)
C(5)	4253(6)	745(5)	6098(13)	84(4)
C(6)	4027(6)	690(5)	4799(13)	85(4)
C(7)	3032(6)	790(4)	4361(8)	69(3)
C(8)	-418(4)	1319(3)	5547(9)	43(2)
C(9)	-289(6)	2440(3)	6295(8)	61(3)
C(10)	4(7)	2457(6)	7736(15)	87(5)
C(11)	-1968(5)	1920(4)	6084(8)	68(2)
C(12)	-2454(7)	2209(5)	4857(14)	99(4)

Der äquivalente Temperaturfaktor ist definiert als 1/3 der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors.

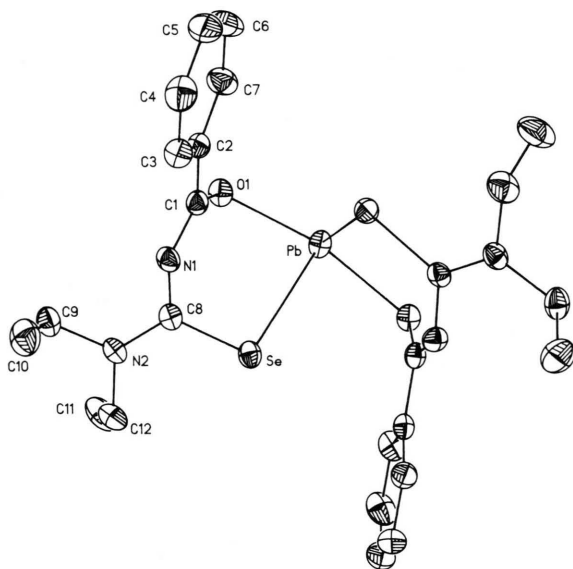


Abb. 1. Die Molekülstruktur von Bis(N,N-diethyl-N'-benzoylselenoureato)Pb(II). Die Wahrscheinlichkeitsellipsoide sind auf dem 25% Level gezeichnet.

dem Programmpaket SHELXTL-Plus durchgeführt.

Beschreibung und Diskussion der Struktur

Die Molekülstruktur von Bis(N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoureato)Pb(II) ist in Abb. 1 darge-

stellt. Tab. III enthält die intramolekularen Abstände und die wichtigsten Winkel.

Das Bleiatom befindet sich auf einer 2-zähligen Achse in einer stark verzerrt ψ -trigonal bipyramidalen Umgebung mit einem axialen O–Pb–O-Winkel von $151,4(2)^\circ$ und einem äquatorialen Se–Pb–Se-Winkel von $90,4(1)^\circ$. Die Pb–Se- und Pb–O-Bindungslängen betragen $2,876(1)$ bzw. $2,444(4)$ Å. Der Abstand zwischen dem Bleiatom und den Selenatomen des benachbarten Moleküls beträgt $3,643$ Å. In der Literatur werden je nach Koordinationszahl des Bleis Pb–Se-Abstände bis zu $3,3$ Å diskutiert [18–20]. Der für die Titelverbindung beobachtete Abstand ist deutlich länger, es muß aber trotzdem angenommen werden, daß im vorliegenden Fall signifikante Wechselwirkungen zwischen den Blei- und Selenatomen vorhanden sind. Berücksichtigt man diese Wechselwirkungen, so resultiert für das Bleiatom eine stark verzerrte oktaedrische Koordinationskugel (siehe Abb. 2).

Hinsichtlich der primären koordinativen Umgebung und den dort beobachteten axialen und äquatorialen Winkeln ergeben sich Ähnlichkeiten zu den bereits beschriebenen Kristallstrukturen des Bis-(Tetraphenylarsonium) bis(2,2-dicyanoethylen-1,1-diselenato)- [8] und des Bis-(Tetraphenylphosphonium) bis(tetraselenido)Pb(II)-

Tab. III. Bindungsabstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] in Bis-(N,N-Diethyl-N'-benzoylselenoureato)Pb(II).

Pb–Se	2,876(1)	Pb–O(1)	2,444(4)
Se–C(8)	1,905(6)	O(1)–C(1)	1,258(8)
N(1)–C(1)	1,323(9)	N(1)–C(8)	1,345(7)
N(2)–C(8)	1,322(8)	N(2)–C(9)	1,464(9)
N(2)–C(11)	1,460(8)	C(1)–C(2)	1,495(8)
C(2)–C(3)	1,385(9)	C(2)–C(7)	1,385(10)
C(3)–C(4)	1,380(10)	C(4)–C(5)	1,355(14)
C(5)–C(6)	1,348(18)	C(6)–C(7)	1,402(12)
C(9)–C(10)	1,504(17)	C(11)–C(12)	1,516(15)
Se–Pb–O(1)	78,5(1)	Se–Pb–Se	90,4(1)
O(1)–Pb–Se	81,5(1)	Se–Pb–O(1)	81,5(1)
O(1)–Pb–O(1)	151,4(2)	SeA–Pb–O(1A)	78,5(1)
Pb–Se–C(8)	102,6(2)	Pb–O(1)–C(1)	120,0(4)
C(1)–N(1)–C(8)	125,3(7)	C(8)–N(2)–C(9)	121,2(5)
C(8)–N(2)–C(11)	123,5(5)	C(9)–N(2)–C(11)	115,3(5)
O(1)–C(1)–N(1)	126,2(6)	O(1)–C(1)–C(2)	118,9(5)
N(1)–C(1)–C(2)	114,9(6)	C(1)–C(2)–C(3)	122,0(5)
C(1)–C(2)–C(7)	118,8(6)	C(3)–C(2)–C(7)	119,3(6)
C(2)–C(3)–C(4)	119,6(7)	C(3)–C(4)–C(5)	120,8(9)
C(4)–C(5)–C(6)	120,7(8)	C(5)–C(6)–C(7)	120,1(9)
C(2)–C(7)–C(6)	119,5(8)	Se–C(8)–N(1)	123,3(4)
Se–C(8)–N(2)	118,8(4)	N(1)–C(8)–N(2)	117,5(5)
N(2)–C(9)–C(10)	112,9(7)	N(2)–C(11)–C(12)	112,0(7)

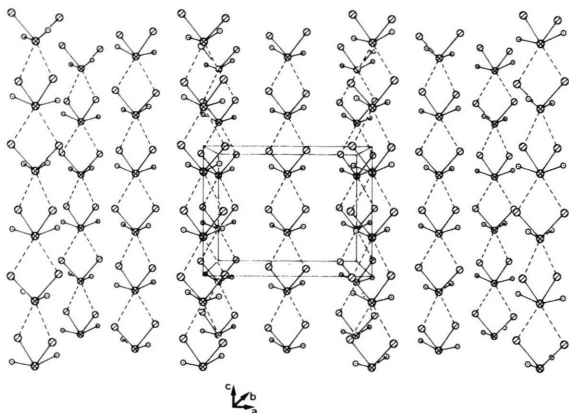


Abb. 2. Die Anordnung der PbO_2Se_4 -Einheiten parallel zur kristallographischen c -Achse.

Komplexes [9], in denen Blei jeweils von vier Selenatomen koordiniert ist.

Der Diselenolatkomplex [8] weist eine verzerrt ψ -trigonal-bipyramidale Koordination auf, in der die axialen und äquatorialen Pb–Se-Bindungen 2,912(4) und 3,059(3) Å bzw. 2,839(3) und 2,983(3) Å betragen. Die axiale Verzerrung ist mit einem Se–Pb–Se-Winkel von $143,5(1)^\circ$ sehr stark ausgeprägt; der äquatoriale Se–Pb–Se-Winkel beträgt $95,67(1)^\circ$.

Im Tetraselenid-Komplex [9] liegt ebenfalls eine verzerrte ψ -trigonal-bipyramidale Koordination mit deutlich unterschiedlichen axialen Pb–Se-Abständen von 2,91 und 3,19 Å vor. Der axiale Se–Pb–Se-Winkel beträgt hier 154° . Die vergleichsweise kurzen äquatorialen Pb–Se-Abstände sind mit 2,77 und 2,79 Å nahezu gleich; der entsprechende Se–Pb–Se-Winkel beträgt 102° .

Der Pb–Se-Abstand von 2,876(1) Å im vorliegenden Selenoharnstoff-Komplex liegt unter dem Durchschnittswert der äquatorialen Pb–Se-Bindungen im Diselenolatkomplex [8] (2,911 Å) aber deutlich über dem entsprechenden Durchschnittswert im Tetraselenidkomplex [9] (2,78 Å). Für kovalente Pb–Se-Bindungen wird ein Wert von 2,71 Å angegeben [17]. In der Cambridge Data Base (CSD) sind fünf Strukturen enthalten, in denen Blei von Se koordiniert ist. Als Durchschnittswert für die Pb–Se-Bindungslänge ergibt sich 2,899 Å (24 Pb–Se-Abstände; Minimum: 2,726 Å, Maximum: 3,186 Å).

Der Pb–O-Abstand von 2,444 Å ist eher als kurz anzusehen, wie aus einem Vergleich mit den in der CSD hinterlegten Daten hervorgeht. Für 121 Strukturen ergibt sich als Mittelwert für den Pb–O-Abstand 2,603 Å (667 Pb–O-Abstände), wobei als kürzester Abstand 2,005 Å und als längster Abstand 3,321 Å angegeben werden. Eine deutliche Häufung wird bei etwa 2,6 Å gefunden.

Die C–N-Bindungen C1–N1 und C8–N1 (1,323(9), 1,345(7) Å) in den stark verzerrten Chelatringen und die C–N-Bindung C8–N2 (1,322(8) Å) zwischen dem Chelatring und der Diethylaminogruppe liegen ebenso wie die C8–Se1 (1,905(6) Å) und die C1–O1 (1,258(8) Å) zwischen den Werten für Einfach- und Doppelbindungen, was auf eine weitreichende π -Elektronen-delokalisierung im Komplex schließen läßt.

Das Stickstoffatom N2 befindet sich in einer nahezu planaren Umgebung. Die Abweichung von der least-squares-Ebene N2–C8–C9–C11 beträgt nur 0,0029 Å, was ebenfalls auf starke Doppelbindungsanteile der C8–N2-Bindung hindeutet.

- [1] I. B. Douglass, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 740 (1937).
- [2] M. Schuster, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **327**, 102 (1987).
- [3] K.-H. König, H.-J. Pletsch, M. Schuster, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **325**, 621 (1986).
- [4] M. Schuster, K.-H. König, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **331**, 383 (1988).
- [5] W. Bensch, M. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 786 (1993).
- [6] W. Bensch, M. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 791 (1993).
- [7] W. Bensch, M. Schuster, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1689 (1993).
- [8] H.-U. Hummel, E. Fischer, T. Fischer, D. Gruss, A. Franke, W. Dietzsch, *Chem. Ber.* **125**, 1565 (1992).
- [9] R. M. H. Banda, J. Cusick, M. L. Scudder, D. C. Craig, I. G. Dance, *Polyhedron* **8**, 1995 (1989).
- [10] Cambridge Structural Database, Stand Februar 1994.
- [11] H. Hagihara, S. Yamashita, *Acta Crystallogr.* **21**, 350 (1966).
- [12] H. Hagihara, Y. Watanabe, S. Yamashita, *Acta Crystallogr. Sect. B* **21**, 350 (1968).
- [13] H. Iwasaki, H. Hagihara, *Acta Crystallogr. Sect. B* **28**, 507 (1972).
- [14] H.-U. Hummel, H. Meske, *Z. Naturforsch.* **43b**, 389 (1988).
- [15] H.-U. Hummel, H. Meske, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 627.
- [16] H.-U. Hummel, H. Meske, *Z. Naturforsch.* **44b**, 293 (1989).
- [17] L. Pauling, *Die Natur der Chemischen Bindung*, 2. Auflage, Kap. 7, Verlag Chemie, Weinheim (1964).
- [18] B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **396**, 137 (1973).
- [19] P. J. Guillevic, H. Lesbrat, D. Grandjean, *Acta Crystallogr. Sect. B* **32**, 1342 (1976).
- [20] M. Björgvinsson, J. F. Sawyer, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **26**, 741 (1987).