Die Kristallstruktur von PPh₄[MoOCl₄(OCHNMe₂)]

The Crystal Structure of PPh₄[MoOCl₄(OCHNMe₂)]

Dieter Fenske

Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe, Engesserstraße, D-7500 Karlsruhe

Kay Jansen und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **41b**, 523-526 (1986); eingegangen am 19. Dezember 1985

Dimethylformamide Complex of PPh₄[MoOCl₄], Synthesis, IR Spectra, Crystal Structure

Green crystals of the title compound are formed in the reaction of

 $(PPh_4)_2[Mo_2(O_2C-Ph)_4Cl_2] \cdot 2 CH_2Cl_2$ with methyl formamide/carbon tetrachloride in the presence of water. According to the structural investigations by X-ray methods PPh₄[MoCl₄(OCHNMe₂)] crystallizes orthorhombically in the space group C2221 with four formula units per unit cell (3132 observed, independent reflexions, R = 0.068). The cell dimensions are a = 792.1 pm, b = 1656.8 pm,c = 2211.3 pm. The structure consists of PPh₄ cations and anions [MoOCl₄(OCHNMe2)][⊕], in which the coordination sphere of the molybdenum atom is of distorted octahedral geometry. The ligands are four equatorial chlorine atoms, one terminal O atom (Mo=O 165 pm) and the O atom of the dimethyl formamide molecule (MoO 232 pm). The IR spectrum is reported.

1. Bildung und IR-Spektrum von PPh₄[MoOCl₄(OCHNMe₂)]

Hellgrüne Einkristalle des N,N-Dimethylformamidkomplexes PPh₄[MoOCl₄(OCHNMe₂)] erhielten wir in guter Ausbeute bei der Suche nach geeigneten polaren Lösungsmitteln des unlängst von uns charakterisierten Mo \equiv Mo-Komplexes (PPh₄)₂[Mo₂(O₂C-Ph)₄Cl₂] · 2 CH₂Cl₂ [1], als wir diesen in N,N-Dimethylformamid/Tetrachlorkohlenstoff-Gemischen lösten. Aus der zunächst dunkelgrünschwarzen Lösung kristallisiert die Titelverbindung bei 5 °C innerhalb von etwa drei Wochen aus. Wir nehmen an, daß zu ihrer Bildung die Mitwirkung von Feuchtigkeit und die oxydierende Wirkung des Tetrachlorkohlenstoffs erforderlich sind, da sich das

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke. Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen 0340-5087/86/0400-0523/\$ 01.00/0 Produkt bei Fehlen einer dieser Komponenten nicht bildet.

Im IR-Spektrum von PPh₄[MoOCl₄(OCHNMe₂)] sind die Banden des Kations PPh4[⊕] praktisch unverändert im Vergleich zum Spektrum von PPh₄Cl. Auch die inneren Schwingungen des N,N-Dimethylformamid-Liganden sind im Vergleich zum Schwingungsspektrum des freien Moleküls in flüssiger Phase [2] nur wenig beeinflußt. Dies steht im Einklang mit der nur lockeren Bindung des DMF-Moleküls an das Molybdänatom (s.u.). Erwartungsgemäß wird die C=O-Valenzschwingung von 1675 cm⁻¹ [2] langwellig nach 1650 cm⁻¹ verschoben, worin sich die direkte Bindungsbeziehung des Carbonylsauerstoffs an das Molybdän äußert. Die Mo=O-Valenzschwingung beobachten wir bei 980 cm⁻¹ als starke Absorption, wie sie auch bei anderen Oxoverbindungen des Molybdän(V) gefunden wird [3]. Im Bereich der MoCl-Valenzschwingungen [3] tritt eine starke und breite Bande bei 320 cm⁻¹ auf, unter der sich noch die symmetrische NC2-Deformationsschwingung des DMF-Liganden [2] verbirgt. Eine Absorption mittlerer Intensität bei 390 cm⁻¹ kann der O=MoCl-Deformationsschwingung zugeordnet werden, während eine schwache Bande bei 270 cm⁻¹ von der Mo-O-Valenzschwingung des DMF-Liganden herrühren könnte.

2. Kristallstruktur

Tab. I enthält die Kristalldaten und Angaben zur Strukturbestimmung, in Tab. II sind die Bindungsabstände und -winkel, in Tab. III die Atomkoordinaten verzeichnet*.

Die Struktur besteht aus Tetraphenylphosphoniumkationen und Anionen $[MoOCl_4(OCHNMe_2)]^{\ominus}$, in denen das Molybdän von vier äquatorialen Chloratomen, einem terminal gebundenen Oxoliganden und von dem O-Atom des N,N-Dimethylformamidmoleküls verzerrt oktaedrisch umgeben ist (Abb. 1). Der Mo=O-Abstand entspricht mit 165 pm etwa einem Bindungsgrad von 2,5 [4]; die Mo-O-Bindung des trans-ständigen OCHNMe2-Liganden unterliegt einem starken trans-Einfluß, so daß nur ein langer Mo-O-Abstand von 232 pm resultiert, der für eine Donor-Akzeptorbindung typisch ist. Vergleichbare Bindungsabstände werden auch für das [MoOCl₄(H2O)][⊖]-Ion gefunden, das als $AsPh_4[MoOCl_4(H_2O)]$



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung "Keine Bearbeitung") beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen. This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

^{*} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51784, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

| Gitterkonstanten | a = 792,1(2), b = 1656,8(7), c = 2211,3(6) pm | |
|---|--|---|
| Zellvolumen | 2902,1 Å ³ | 4 |
| Zahl der Formeleinheiten pro Zelle | 4 | ` |
| Kristallsystem, Raumgruppe | orthorhombisch, C222 ₁ | |
| Meßgerät | Vierkreisdiffraktometer, Syntex R3 | |
| Strahlung | $MoK\alpha$ (Graphit-Monochromator) | |
| Meßtemperatur | 20 °C | |
| Zahl der Reflexe zur | | |
| Gitterkonstantenberechnung | 25 | |
| Meßbereich, Abtastungsmodus | 3,5–58°, θ-scan | |
| Zahl der gemessenen Reflexe | 4283 | |
| Zahl der unabhängigen Reflexe | 3132 | |
| Zahl der unbeobachteten Reflexe | 309 | |
| Korrekturen | Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische | |
| | Absorptionskorrektur (ψ -scan) | |
| Strukturaufklärung | Pattersonmethoden | |
| Verfeinerung | anisotrop | |
| Restriktionen | H-Atome an den Phenylgruppen und an C14 | |
| | berechnet und als starre Gruppe verfeinert | |
| Verwendete Rechenprogramme Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$ $R = \Sigma F_1 - F_1 /\Sigma F_1 $ | SHELXTL [10], ORTEP [11] [12, 13] 0.068 | |
| | -, | |

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von PPh₄[MoOCl₄·OCHNMe₂].

| Tab. II. | Bindungsabstände | [pm] | und | -winkel | [Grad] | im |
|----------------------|---------------------------|------|-----|---------|--------|----|
| PPh ₄ [Mo | $OOCl_4 \cdot OCHNMe_2].$ | | | | | |

| | Mo-Cl(1) Mo-Cl(2) Mo-O(1) Mo-O(2) O(2)-C(13') N(1)-C(13') N(1)-C(14) P-C(1) P-C(7') | 235,3(4) 236,8(3) 165,3(5) 231,7(7) 121,5(15) 139,8(12) 140,8(13) 180,5(6) 179,7(6) | $\begin{array}{l} Cl(1) - Mo - Cl(2) \\ Cl(1) - Mo - Cl(1') \\ Cl(1') - Mo - Cl(2') \\ Cl(2) - Mo - Cl(2') \\ O(1) - Mo - Cl(2) \\ O(2) - Mo - Cl(2) \\ O(2) - Mo - Cl(2) \\ O(2) - Mo - Cl(2) \\ O(1) - Mo - O(2) \\ Mo - O(2) - C(13') \\ O(2) - C(13') - N(1) \\ C(13') - N(1) - C(14) \\ C(13') - N(1) - C(14') \\ C(1) - P - C(7') \\ C(1) - P - C(7') \\ C(1) - P - C(7'') \\ C(7') - P - C(7'') \\ \end{array}$ | $\begin{array}{c} 89,6(2)\\ 164,0(2)\\ 89,6(2)\\ 164,9(2)\\ 98,0(1)\\ 97,6(1)\\ 90,1(2)\\ 89,0(3)\\ 169,5(2)\\ 125,3(9)\\ 116,7(10)\\ 139,8(8)\\ 102,0(7)\\ 118,1(12)\\ 111,5(3)\\ 105,3(4)\\ 110,6(3)\\ 107,4(4) \end{array}$ |
|--|---|---|--|--|
|--|---|---|--|--|

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingungen. Die u-Werte beziehen sich auf den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2 \sin^2 \theta/\lambda^2]$; sie sind in Å² angegeben.

| Atom | x | у | z | u _{eq} |
|-------|-----------|----------|----------|-----------------|
| Mo(1) | 0 | 2291(1) | 2500 | 78(1) |
| Cl(1) | 2926(5) | 2489(2) | 2608(2) | 141(2) |
| Cl(2) | 270(7) | 2479(2) | 1443(1) | 129(2) |
| Cl(3) | 1740(24) | 2443(6) | 1658(7) | 220(8) |
| Cl(4) | -2316(22) | 2509(7) | 1860(10) | 214(9) |
| O(1) | 0 | 1293(3) | 2500 | 92(2) |
| O(2) | 444(10) | 3667(4) | 2395(6) | 86(4) |
| C(13) | 263(17) | 4190(7) | 2315(5) | 72(4) |
| N(1) | 0 | 4986(4) | 2500 | 86(2) |
| C(14) | 902(16) | 5423(8) | 2059(5) | 145(5) |
| P(1) | 2507(3) | 5000 | 0 | 69(1) |
| C(1) | 1124(8) | 5850(3) | 125(3) | 76(2) |
| C(2) | 1354(11) | 6368(4) | 617(3) | 92(2) |
| C(3) | 137(16) | 6974(4) | 696(4) | 113(3) |
| C(4) | -1184(13) | 7066(6) | 315(4) | 117(3) |
| C(5) | -1376(11) | 6570(6) | - 174(4) | 108(3) |
| C(6) | -217(12) | 5952(4) | - 265(3) | 93(2) |
| C(7) | -1150(8) | - 178(4) | 641(3) | 74(2) |
| C(8) | 168(13) | 368(4) | 760(3) | 96(2) |
| C(9) | 1212(11) | 244(6) | 1249(4) | 106(3) |
| C(10) | 952(11) | - 397(6) | 1614(4) | 107(3) |
| C(11) | -333(10) | - 933(5) | 1505(3) | 93(3) |
| C(12) | -1395(9) | - 838(4) | 1022(3) | 80(2) |

(MoO-Abstände 167 und 239 pm [5]) und als (NEt₄)₃(H₅O₂)[Mo₂Cl₈H][MoOCl₄(H₂O)] (MoO-Abstände 166 und 233 pm [6]) kristallographisch charakterisiert ist. Der kurze Mo=O-Abstand verursacht zugleich ein Abknicken der äquatorialen Chloratome (Bindungswinkel O=Mo-Cl etwa 98°), so daß die Chloratome mit dem Molybdän keine gemeinsame Ebene bilden können. Ganz ähnlich sind die O=Mo-Cl-Bindungswinkel im [MoOCl₄(H₂O)]^{\odot}-Ion, für das Werte zwischen 95 und 99° angegeben werden [5, 6]. In dem fünffach

koordinierten, tetragonal-pyramidalen Anion des AsPh₄[MoOCl₄] steigt dieser Wert auf 105° an [7, 8]. Deutlich verschieden sind die Bindungswinkel

Deutlich verschieden sind die Bindungswinker O=Mo-O in den Ionen $[MoOCl_4(H_2O)]^{\ominus}$ (etwa



Abb. 1. Ansicht des $[MoOCl_4(OCHNMe_2)]^{\ominus}$ -Ions. Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 20 °C.

180° [5, 6]) und $[MoOCl_4(OCHNMe_2)]^{\ominus}$, wo er nur 169,5° beträgt. Die Ursache hierfür ist in der anisotropen Molekülgestalt des innerhalb Fehlergrenzen ebenen DMF-Moleküls zu der suchen. Etwas kürzere Mo-O-Bindungen als im [MoOCl₄(OCHNMe₂)][⊖] werden mit 220 pm in dem Molekülkomplex MoO₂Cl₂(OCHNMe₂)₂ gefunden, in dem die beiden DMF-Moleküle ebenfalls in trans-Position zu den terminalen Oxoliganden (Mo=O 168 pm) angeordnet sind bei axial-ständigen Chloratomen [9]. Die Ursachen hierfür dürften hauptsächlich in der höheren Oxydationsstufe des Molybdäns und in dem Fehlen einer negativen Überschußladung zu suchen sein. Mit dem kürzeren Mo-O-Abstand im MoO₂Cl₂(OCHNMe₂)₂ korrespondiert der relativ lange C=O-Abstand (129 pm [9]), der im PPh₄[MoOCl₄(OCHNMe₂)] nur 122 pm aufweist.

Die Struktur des Anions ist in bezug auf die Lagen der Chloratome und des DMF-Moleküls statistisch in zwei Lagen fehlgeordnet, wodurch die Genauigkeit der Ortsparameter beeinflußt wird. Das Fehlordnungsverhalten ist in Abb. 2 wiedergegeben.

Experimenteller Teil

N,N-Dimethylformamid, Dichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff wurden durch Destillation gereinigt. $(PPh_4)_2[Mo_2(O_2C-Ph)_4Cl_2] \cdot 2 CH_2Cl_2$ erhielten wir wie beschrieben [1] aus dem entsprechenden Azidokomplex in Dichlormethan. Das IR-Spektrum wurde mittels eines Perkin-Elmer-Gerätes Typ 577 registriert, Nujol-Verreibung, CsI-Scheiben.

$P(C_6H_5)_4[MoOCl_4(OCHN(CH_3)_2]]$

 $1,7 \text{ g} (\text{PPh}_4)_2 [\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{C}-\text{Ph})_4\text{Cl}_2] \cdot 2 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$

(1,1 mmol) werden in 25 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und bis zur beginnenden Trübung mit etwa 175 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Den Ansatz kühlt man einige Tage auf 5 °C, wobei durch gelegentliches Öffnen des Kolbens der Zutritt von Luftfeuchtigkeit gewährt wird. Die ausgeschiedenen hellgrünen Kristallnadeln werden filtriert, mit CCl₄ gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 1,1 g, entsprechend 75% der Theorie.

| Gef. | C 48,20 | H 4,11 | N 2,33 | Cl 22,18, |
|------|---------|--------|--------|-----------|
| Ber. | C 48,67 | H 4,09 | N 2,10 | Cl 21,28. |

Der Fonds der Chemischen Industrie unterstützte diese Arbeit in dankenswerter Weise.



Abb. 2. Darstellung des Fehlordnungsverhaltens des $[MoOCl_4(OCHNMe_2)]^{\ominus}$ -Ions (ohne H-Atom an C-Atom 13 bzw. 13').

- [1] K. Jansen, K. Dehnicke und D. Fenske, Z. Naturforsch. **40b**, 13 (1985).
- [2] T. C. Jao, I. Scott und D. Steele, J. Mol. Spectrosc. 92, 1 (1982).
- [3] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen II, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York 1986.
- [4] F. A. Schröder, Acta Crystallogr. B 31, 2294 (1975).
- [5] C. D. Garner, C. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden und A. T. McPhail, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1202.
- [6] A. Bino und F. A. Cotton, J. Am. Chem. Soc. 101, 4150 (1979).
- [7] B. Krupp, K.-P. Lörcher und J. Strähle, Z. Naturforsch. 32b, 1361 (1977).

- [8] C. D. Garner, L. H. Hill, F. E. Mabbs, D. L. McFadden und A. T. McPhail, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 853.
- [9] L. R. Florian und E. R. Corey, Inorg. Chem. 7, 722 (1968).
- [10] G. M. Sheldrick, SHELX-XTL, An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data, Universität Göttingen 1983.
- [11] C. K. Johnson, ORTEP, Report 3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964.
- [12] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968).
- [13] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. 53, 1891 (1970).