Zweikernige μ-Nitridokomplexe von Molybdän

Binuclear μ-Nitrido Complexes of Molybdenum

Josef Schmitte und Kurt Dehnicke*

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

Z. Naturforsch. **41b,** 793–795 (1986); eingegangen am 28. Februar 1986

μ-Nitrido Complexes of Molybdenum, Synthesis, IR Spectra

The μ-nitrido complexes $[Mo_2NCl_9]^{2\ominus}$ and $[Mo_2NCl_9]^{\ominus}$, with $PPh_3Me^{\oplus}$ as the counter ions, are prepared by reactions of $[MoNCl_4]^{2\ominus}$ and $[MoNCl_4]^{\ominus}$, respectively, with molybdenum pentachloride in CH_2Cl_2. With $POCl_3$ $[Mo_2NCl_9]^{2\ominus}$ forms the donor-acceptor complex $[Mo_2NCl_9(POCl_3)]^{2\ominus}$, whereas with acetonitrile disproportionation occurs, $[MoNCl_4]^{\ominus}$ and $[MoCl_5(CH_3CN)]^{\ominus}$ being formed, respectively. The IR spectra are discussed.

1. Einleitung

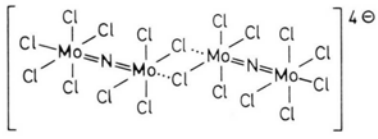
Zweikernige μ-Nitridokomplexe von Übergangsmetallen sind erst in geringer Zahl bekannt [1]. Beschrieben wurden Beispiele von Tantal [2], Ruthenium [3, 4], Osmium [5, 6], Eisen [7] und Wolfram [8, 9]. Kristallstrukturuntersuchungen lassen erkennen, daß die MNM-Brücken gestreckt sind, wobei sowohl Beispiele mit gleich langen, als auch mit etwas verschieden langen Metall-Stickstoff-Abständen bekannt sind [2–9]. Letztere betragen etwa 180 pm und entsprechen damit nach allen Erfahrungen [1] Doppelbindungsabständen gemäß der Schreibweise $\overset{1/2\ominus}{M} = \overset{\oplus}{N} = \overset{1/2\ominus}{M}$. Wir berichten im folgenden über zweikernige μ-Nitridokomplexe des Molybdäns.

2. Synthesen und IR-Spektren

Läßt man das aus der Reaktion von $PPh_3Me[MoNCl_4]$ durch Reduktion mit $(PPh_3Me)I$ zugängliche $[PPh_3Me]_2[MoNCl_4]$ [10] auf Molybdänpentachlorid in Dichlormethan einwirken, so findet innerhalb kurzer Zeit Reaktion statt, wobei sich $[PPh_3Me]_2[Mo_2NCl_9]$ als rotbraunes, mikrokristallines feuchtigkeitsempfindliches Pulver isolieren läßt:

$$[MoNCl_4]^{2\ominus} + MoCl_5 \rightarrow [Mo_2NCl_9]^{2\ominus} \qquad (1)$$

Im IR-Spektrum (Tab. I) wird die MoN-Valenzschwingung des $[MoNCl_4]^{2\ominus}$-Ions von 1050 cm^{-1} [10] langwellig nach 940 cm^{-1} beeinflußt. Da beide Molybdänatome die Oxydationszahl +V haben, kann mit einer zumindest weitgehend symmetrischen Mo=N=Mo-Brücke gerechnet werden, so daß die Bande bei 940 cm^{-1} einer Schwingung ν_{as}MoNMo entspricht. Für das $[Ta_2NBr_{10}]^{3\ominus}$-Ion liegt diese Schwingung bei 985 cm^{-1} [2], für W_2NCl_9 bei 1035 cm^{-1} [9]. Wie bei W_2NCl_9 und in dem vergleichbaren $[Nb_2OCl_9]^{\ominus}$-Ion [11] werden auch bei $[Mo_2NCl_9]^{2\ominus}$ neben MoCl-Valenzschwingungen des terminalen Typs auch $MoCl_2Mo$-Brückenvalenzschwingungen beobachtet, so daß wir auch in diesem Fall eine Dimerisierung anzunehmen haben:



Hierfür spricht auch die Bildung des $POCl_3$-Solvates $[PPh_3Me]_2[Mo_2NCl_9(POCl_3)]$, das rotorange Kristalle bildet und im Hochvakuum langsam das koordinierte $POCl_3$ wieder abgibt. Die relativ schwache Bindung des $POCl_3$-Moleküls erkennt man auch an der Lage der PO-Valenzschwingung, die mit 1275 cm^{-1} nur wenig langwelliger ist als im freien $POCl_3$ (1290 cm^{-1} [12]). Stabilere $POCl_3$-Solvate weisen νPO im Bereich von 1200 bis 1250 cm^{-1} auf [12]. Die Solvatation durch $POCl_3$ läßt die MoNMo-Valenzschwingung nahezu unverändert.

Von Interesse war nun die Frage, ob auch das $[MoNCl_4]^{\ominus}$-Ion [1] mit Molybdän(VI) zur Ausbildung eines μ-Nitridokomplexes mit Molybdänpentachlorid befähigt ist. Vereinigt man eine Lösung von $PPh_3Me[MoNCl_4]$ in Dichlormethan mit einer benzolischen Lösung von Molybdänpentachlorid, so kommt es zur Fällung schwarzer, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle:

$$[MoNCl_4]^{\ominus} + MoCl_5 \rightarrow [Mo_2NCl_9]^{\ominus} \qquad (2)$$

Anders als im Falle des $[Mo_2NCl_9]^{2\ominus}$-Ions wird die MoNMo-Valenzschwingung gegenüber der MoN-Valenzschwingung des $[MoNCl_4]^{\ominus}$-Ions (1059 cm^{-1} [1]) nur wenig nach 1019 cm^{-1} verschoben, so daß es sich um eine stark asymmetrische Brücke des Typs $Mo^{VI}{\equiv}N{-}Mo^{V}$ handeln dürfte, wie wir sie auch im $[W_2NCl_{10}]^{2\ominus}$-Ion beobachtet haben, in dem ebenfalls Wolfram(VI) und Wolfram(V) miteinander verknüpft sind [8].

Im Bereich der MoCl-Valenzschwingungen gibt es keine Anzeichen für das Vorliegen von $MoCl_2Mo$-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-7400 Tübingen
0340–5087/86/0600–0793/$ 01.00/0

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.

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.

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.

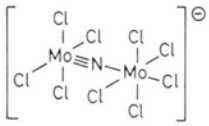
On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Tab. I. IR-Daten der μ-Nitridokomplexe.

$[Mo_2NCl_9]^{2\ominus}$ cm^{-1}	Int.*	$[Mo_2NCl_9(POCl_3)]^{2\ominus}$ cm^{-1}	Int.	$[Mo_2NCl_9]^{\ominus}$ cm^{-1}	Int.	Zuordnung
		1275	sst			νP=O
940	m	943	m	1019	sst	ν_{as}MoNMo
		903	ss	920	ss	
		618	Sch			
		603	sst			$\nu_{as}PCl_3$
		585	Sch			
350	Sch	350	Sch	376	m	νMoCl +
339	m	338	sst	357	sst	δPOCl
319	m	300	m	328	m	
298	m					$\nu MoCl_2Mo$
275	s					

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter.

Brücken (Tab. I). Die Koordination des $MoCl_5$ am Nitridostickstoff des $[MoNCl_4]^{\ominus}$-Ions verändert somit nicht dessen tetragonale Struktur [1]:



Die Ursache für das unterschiedliche Verhalten von $[Mo_2NCl_9]^{2\ominus}$- und $[Mo_2NCl_9]^{\ominus}$-Ion dürfte der stärkere *trans*-Effekt der Mo≡N-Dreifachbindung sein, der keine zusätzliche Koordination erlaubt.

3. Reaktionen der μ-Nitridokomplexe

Eine charakteristische Eigenschaft dieser Komplexe ist ihr Abbau durch nucleophile Reagentien. So führt die Einwirkung von Chlorid auf $[Mo_2NCl_9]^{\ominus}$ in Dichlormethan glatt zur Lösung der Nitridobrücke:

$$[Mo_2NCl_9]^{\ominus} + Cl^{\ominus} \rightarrow [MoNCl_4]^{\ominus} + [MoCl_6]^{\ominus} \quad (3)$$

Bei dem $Mo^{V}NMo^{V}$-Komplex führt diese Reaktion zur Redox-Disproportionierung:

$$[Mo_2NCl_9(POCl_3)]^{2\ominus} + Cl^{\ominus} \rightarrow [MoNCl_4]^{\ominus} + [MoCl_6]^{2\ominus} + POCl_3 \quad (4)$$

Die nach den Reaktionen (3, 4) entstandenen Produkte ließen sich als $PPh_3Me^{\oplus}$-Salze aufgrund ihrer unterschiedlichen Löslichkeiten trennen und charakterisieren, näheres hierzu siehe [13]. Zur Redox-Disproportionierung führt auch die Einwirkung von Acetonitril:

$$[Mo_2NCl_9]^{2\ominus} + CH_3CN \rightarrow [MoNCl_4]^{\ominus} + [MoCl_5(CH_3CN)]^{\ominus} \quad (5)$$

$PPh_3Me[MoCl_5(CH_3CN)]$, das bisher nicht beschrieben wurde, fällt aus der Acetonitrillösung bei Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff in Form dunkelroter Kristalle aus. Zum IR-Spektrum siehe experimentellen Teil. Charakteristisch für die IR-Spektren von Acetonitriladdukten ist eine kurzwellige Verschiebung der CN-Valenzschwingung gegenüber freiem Acetonitril [12]. Wir beobachten diesen Effekt für das $[MoCl_5(CH_3CN)]^{\ominus}$-Ion in etwa demselben Ausmaß, wie er für $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$ angegeben wird [14], während er beim Molybdän(III)-Komplex $(NH_3Me)_2[MoCl_5(CH_3CN)]$ geringer ausgeprägt ist [15].

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Dichlormethan, Tetrachlorkohlenstoff, Phosphorylchlorid und Acetonitril wurden über P_4O_{10} destilliert, Benzol über Natrium. $PPh_3Me[MoNCl_4]$ und $(PPh_3Me)_2[MoNCl_4]$ erhielten wir wie beschrieben aus $MoNCl_3$ und $[PPh_3Me]Cl$ [10], bzw. durch Reduktion von $PPh_3Me[MoNCl_4]$ mit $[PPh_3Me]I$ in Dichlormethan [10]. Molybdänpentachlorid wurde aus den Elementen hergestellt und zur Reinigung i.Vak. sublimiert. Die IR-Spektren wurden von Proben in Nujol-Verreibungen zwischen CsI-Scheiben erhalten, Perkin-Elmer-Gerät 577.

$[P(C_6H_5)_3CH_3]_2[Mo_2NCl_9]$

1,52 g $(PPh_3Me)_2[MoNCl_4]$ (1,88 mmol) werden mit 0,51 g $MoCl_5$ (1,88 mmol) 1 h bei R.T. in 30 ml CH_2Cl_2 gerührt. Man filtriert den rotbraunen, feinkristallinen Niederschlag von der schwarzen Lösung, wäscht mit CH_2Cl_2 und trocknet i.Vak. Ausbeute 1,65 g (81% bez. auf $(PPh_3Me)_2[MoNCl_4]$).

$C_{38}H_{36}Cl_9Mo_2NP_2$ (1079,2)

Gef.	C 41,21	H 3,50	N 1,31	Cl 28,57,
Ber.	C 42,28	H 3,36	N 1,30	Cl 29,55.

$[P(C_6H_5)_3CH_3]_2[Mo_2NCl_9 \cdot POCl_3]$

Auf eine Mischung von 0,74 g $MoCl_5$ (2,71 mmol) mit 2,18 g $(PPh_3Me)_2[MoNCl_4]$ (2,70 mmol) werden unter Kühlung und unter Rühren 30 ml $POCl_3$ aufdestilliert, wobei ein rotoranger, feinkristalliner Niederschlag unter einer roten Lösung entsteht. Man filtriert, wäscht mit CCl_4 und trocknet nur kurze Zeit i.Vak., um thermischen Abbau des $POCl_3$-Solvats zu vermeiden. Ausbeute 2,56 g (77%).

$C_{38}H_{36}Cl_{12}Mo_2NOP_3$ (1233,0)

Gef.	C 36,40	H 2,75	N 1,41	Cl 32,90,
Ber.	C 37,02	H 2,94	N 1,14	Cl 34,51.

$[P(C_6H_5)_3CH_3][Mo_2NCl_9]$

2,44 g $PPh_3Me[MoNCl_4]$ (4,61 mmol) werden mit 1,26 g $MoCl_5$ (4,61 mmol) 2 h bei R.T. in 40 ml CH_2Cl_2 gerührt, wobei über einer schwarzen Lösung ein feinkristalliner, schwarzer Niederschlag entsteht, den man filtriert, mit CH_2Cl_2 wäscht und i.Vak. trocknet. Ausbeute 3,24 g (88%). Ein besser kristallisierendes Produkt erhält man durch Vereinigung einer Lösung von $PPh_3Me[MoNCl_4]$ in CH_2Cl_2 mit einer von $MoCl_5$ in Benzol. Das sich hierbei zunächst abscheidende schwarze Öl kristallisiert im Verlauf eines Tages unter Bildung schwarzglänzender, kompakter Kristalle.

$C_{19}H_{18}Cl_9Mo_2NP$ (802,3)

Gef.	C 28,59	H 2,44	N 1,47	Cl 41,75,
Ber.	C 28,44	H 2,26	N 1,75	Cl 39,77.

$[P(C_6H_5)_3CH_3][MoCl_5(CH_3CN)]$

1,90 g $[PPh_3Me]_2[Mo_2NCl_9]$ (1,76 mmol) werden unter Rühren in 20 ml Acetonitril gelöst. Die karminrote Lösung wird i.Vak. auf 5 ml eingeengt, wobei rote Kristalle ausfallen, die man filtriert, mit CCl_4/CH_2Cl_2 wäscht und i.Vak. trocknet. Ausbeute 0,5 g (48%).

IR-Spektrum (Zahlenwerte in cm^{-1}): 2310 (m), 2283 (s) $\nu C{\equiv}N$; 1373 (s) δCH_3; 1025 (m) δCCN; 943 (s) νCC; 357 (Sch), 335 (Sch), 320 (sst), 279 (Sch), 257 (s) $\nu MoCl + \nu Mo{-}N$.

Durch Eindampfen der Mutterlauge zur Trockne isoliert man 0,53 g $PPh_3Me[MoNCl_4]$ als Rohprodukt.

$C_{21}H_{21}Cl_5MoNP$ (591,6)

Gef.	C 43,11	H 3,57	N 2,98,
Ber.	C 42,63	H 3,58	N 2,73.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft und der Fonds der Chemischen Industrie unterstützten diese Arbeit mit Sachmitteln.

[1] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93,** 451 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20,** 413 (1981).
[2] K.-P. Frank, J. Strähle und J. Weidlein, Z. Naturforsch. **35b,** 300 (1980).
[3] M. Ciechanovicz und A. C. Skapski, J. Chem. Soc. (A) **1971,** 1972.
[4] R. J. Gee und H. M. Powell, J. Chem. Soc. (A) **1971,** 1795.
[5] H. G. von Schnering, Privatmitteilung.
[6] K. W. Given und L. H. Pignolet, Inorg. Chem. **16,** 2982 (1977).
[7] W. R. Scheidt, D. A. Summerville und I. A. Cohen, J. Am. Chem. Soc. **98,** 6623 (1976).
[8] F. Weller, W. Liebelt und K. Dehnicke, Angew. Chem. **92,** 211 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19,** 220 (1980); Z. Anorg. Allg. Chem. **484,** 124 (1982).
[9] T. Godemeyer, A. Berg, H.-D. Groß, U. Müller und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. **40b,** 999 (1985).
[10] J. Schmitte, C. Friebel, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **495,** 148 (1982).
[11] E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **502,** 45 (1983).
[12] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsfrequenzen I, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York 1981.
[13] J. Schmitte, Dissertation Universität Marburg 1983.
[14] E. A. Allen, B. J. Brisdon und G. W. A. Fowles, J. Chem. Soc. **1964,** 4531.
[15] P. W. Smith und A. G. Wedd, J. Chem. Soc. (A) **1966,** 231.