

Die Kristallstruktur des Rhenium-Tolankomplexes [ReCl₄(PhC≡CPh)(OPCl₃)]

The Crystal Structure of the Rhenium-tolane Complex [ReCl₄(PhC≡CPh)(OPCl₃)]

Gerlinde Frenzen, Dorothea Wolff von Gudenberg und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg/Lahn

Z. Naturforsch. **48b**, 1019–1022 (1993); eingegangen am 4. Februar 1993

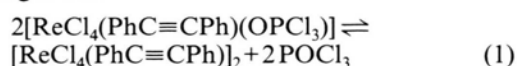
Alkyne Complex of Rhenium(+VI), Crystal Structure

The crystal structure of [ReCl₄(PhC≡CPh)(OPCl₃)] was solved with X-ray methods. Space group P $\bar{1}$, $Z = 2$, 2085 observed unique reflections, $R = 0.029$. Lattice dimensions at -70°C : $a = 857.0(2)$, $b = 937.9(2)$, $c = 1249.6(2)$ pm, $\alpha = 87.43(3)^\circ$, $\beta = 83.48(3)^\circ$, $\gamma = 89.80(3)^\circ$. [ReCl₄(PhC≡CPh)(OPCl₃)] has a molecular structure with the alkyne ligand bonded side-on (bond lengths Re–C 198.9(8) and 198.6(7) pm). The oxygen atom of the solvating POCl₃ molecule is coordinated in *trans* position to the ReC₂ unit of the alkyne ligand (bond length Re–O 226.7(5) pm).

Von Acetylenkomplexen des Rheniums in hohen Oxidationsstufen sind erst verhältnismäßig wenige Vertreter eingehend charakterisiert. Hierzu gehören [ReCl₄(PhC≡CPh)]₂ [1], Verbindungen des Typs [CpReX₂(RC≡CR)] mit X = Cl, Br, I und R = Alkyl sowie hiervon abgeleitete ionische Vertreter [2] und die durch Desoxygenierung aus ReO₃CH₃ in Gegenwart von Acetylenen zugänglichen Komplexe [ReO₂(CH₃)(RC≡CR)] und [Re₂O₃(CH₃)₂(RC≡CR)]₂ [3]. Für die Beispiele [ReCl₄(PhC≡CPh)]₂ und [ReCl₄(PhC≡CPh)(CH₃CN)] hatten wir aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen die Oxidationszahl +VI am Rheniumatom ableiten können [4]. Indirekt wurde dies auch später durch *ab initio*-Rechnungen an analog zusammengesetzten und aufgebauten Wolframkomplexen bestätigt [5, 6].

Wir berichten hier über die Kristallstruktur des bereits früher beschriebenen Phosphorylchlorid-Derivates [ReCl₄(PhC≡CPh)(OPCl₃)] [1], das sich

in Dichlormethanlösung entsprechend dem Gleichgewicht



unter Bildung des solvatenfreien Komplexes zersetzt [1]. Wir erhielten nun in reinem POCl₃ Einkristalle des Solvats, die für eine Kristallstrukturanalyse geeignet waren.

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungslängen und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten*.

Die Verbindung hat die in Abb. 1 wiedergegebene Molekülstruktur, in der das Rheniumatom von den vier Chloratomen, dem seitlich koordinierenden Diphenylalkinliganden und in *trans*-Stellung hierzu vom O-Atom des solvatisierenden POCl₃-Moleküls siebenfach umgeben ist. Die Struktur ist analog zu der des Wolframkomplexes [WCl₄(PhC≡CPh)(OPCl₃)] [7], der in der Raumgruppe P2₁/c kristallisiert, so daß die Komplexe nicht isotyp sind. Die Re–C-Abstände sind mit 198,8 pm nur geringfügig kürzer als die W–C-Bindungen (200,0 pm), ebenso ist der Re–O-Abstand mit 226,7 pm etwas kürzer als die W–O-Bindung mit 229,4 pm [7]. Etwas größere Unterschiede ergeben sich im Vergleich mit der Struktur des *n*-Propylacetylenkomplexes

[ReCl₄[(*n*-C₃H₇)C≡C(*n*-C₃H₇)](OPCl₃)] [4], die sich auch mit der größeren Beständigkeit dieses POCl₃-Solvats in verdünnten Dichlormethanlösungen korrelieren lassen. Verschiedenheiten findet man insbesondere bei den Abständen ReO, PO und CC der Alkinfunktion, sowie bei den Bindungswinkeln ReOP:

[ReCl ₄ [(<i>n</i> -C ₃ H ₇)C≡C(<i>n</i> -C ₃ H ₇)](OPCl ₃)] [4]		
ReO	[pm]	223,7(3)
PO	[pm]	146,2(4)
C=C	[pm]	130,8(7)
ReOP	[Grad]	147,1(2)

[ReCl ₄ (PhC≡CPh)(OPCl ₃)]		
ReO	[pm]	226,7(5)
PO	[pm]	145,3(5)
C=C	[pm]	133(1)
ReOP	[Grad]	140,6(3)

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 56979, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

* Sonderdruckeranforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen
0932-0776/93/0700-1019/\$ 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.

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.

Gitterkonstanten	$a = 857,0(2)$; $b = 937,9(2)$; $c = 1249,6(2)$ pm; $\alpha = 87,43(3)^\circ$; $\beta = 83,48(3)^\circ$; $\gamma = 89,80(3)^\circ$
Zellvolumen	$V = 996,9(4) \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$\rho = 2,197 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	triklin, P1
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-70°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2\theta = 4,4-49,3^\circ$
Zahl der gemessenen Reflexe	3787
Zahl der unabhängigen Reflexe	2936
Zahl der beobachteten Reflexe	2085 mit $F > 4,0\sigma(F)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor
Strukturaufklärung	Patterson-Methode
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadratsummen
Restriktionen	H-Atomlagen berechnet
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL-Plus [8], ORTEP [9]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[10, 11]
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	2,9%
wR	3,1%

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $[\text{ReCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{OPCl}_3)]$.

Re-C(1)	198,9(8)	C(1)-C(2)	133(1)
Re-C(2)	198,6(7)	C(1)-C(16)	143(1)
Re-O	226,7(5)	C(2)-C(26)	144(1)
Re-Cl(1)	235,7(2)	P-O	145,3(5)
Re-Cl(2)	234,9(2)	P-Cl(5)	197,9(3)
Re-Cl(3)	233,4(2)	P-Cl(6)	196,4(3)
Re-Cl(4)	234,1(2)	P-Cl(7)	196,2(3)
Cl(1)-Re-Cl(2)	87,2(1)	O-Re-C(1)	161,4(3)
Cl(1)-Re-Cl(3)	163,4(1)	O-Re-C(2)	159,3(3)
Cl(1)-Re-Cl(4)	91,2(1)	C(1)-Re-C(2)	39,1(3)
Cl(2)-Re-Cl(3)	89,6(1)	Re-C(1)-C(16)	144,1(6)
Cl(2)-Re-Cl(4)	161,3(1)	Re-C(2)-C(26)	143,6(6)
Cl(3)-Re-Cl(4)	86,6(1)	Re-C(1)-C(2)	70,4(5)
Cl(1)-Re-C(1)	106,4(2)	Re-C(2)-C(1)	70,6(5)
Cl(1)-Re-C(2)	84,7(2)	Re-O-P	140,6(3)
Cl(2)-Re-C(1)	83,1(2)	C(16)-C(1)-C(2)	145,4(8)
Cl(2)-Re-C(2)	114,4(2)	C(26)-C(2)-C(1)	145,8(8)
Cl(3)-Re-C(1)	89,3(2)	C(1)-C(16)-C(11)	118,1(7)
Cl(3)-Re-C(2)	111,4(2)	C(1)-C(16)-C(15)	121,2(8)
Cl(4)-Re-C(1)	115,1(2)	C(2)-C(26)-C(21)	123,0(7)
Cl(4)-Re-C(2)	84,0(2)	C(2)-C(26)-C(25)	117,5(7)
O-Re-Cl(1)	81,9(1)	O-P-Cl(5)	110,1(3)
O-Re-Cl(2)	80,6(1)	O-P-Cl(6)	115,5(2)
O-Re-Cl(3)	81,6(1)	O-P-Cl(7)	114,4(3)
O-Re-Cl(4)	80,7(1)	Cl(5)-P-Cl(6)	104,7(1)
		Cl(5)-P-Cl(7)	104,7(1)
		Cl(6)-P-Cl(7)	106,3(1)
Diederwinkel:			
Re-C(1)-C(2)/Ph I	25,4(6)	Re-C(1)-C(2)/Cl(1)-Re-Cl(3)	55,5(6)
Re-C(1)-C(2)/Ph II	8,0(6)		

Tab. II. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $[\circ]$ in $[\text{ReCl}_4(\text{PhCCPh})(\text{OPCl}_3)]$.

Tab. III. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) [12] für $[\text{ReCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{OPCl}_3)]$ bei -70°C . U_{eq} -Werte sind definiert gemäß $\exp[-8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2\theta/\lambda^2]$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
Re	1293(1)	3085(1)	2342(1)	20(1)
Cl(1)	2136(2)	697(2)	2489(2)	30(1)
Cl(2)	904(3)	3027(2)	4235(2)	31(1)
Cl(3)	-252(2)	5136(2)	2292(2)	29(1)
Cl(4)	856(2)	2832(2)	545(2)	28(1)
P	-1819(3)	620(2)	2702(2)	25(1)
Cl(5)	-4136(3)	788(2)	2879(2)	36(1)
Cl(7)	-1335(3)	-559(2)	3959(2)	41(1)
Cl(6)	-1340(3)	-556(3)	1445(2)	47(1)
O	-1103(6)	2028(5)	2612(4)	27(2)
C(1)	3128(9)	4293(8)	2550(7)	23(3)
C(11)	5343(11)	5354(9)	3297(7)	34(3)
C(12)	5956(11)	6313(10)	3957(7)	41(4)
C(13)	4935(12)	7241(11)	4527(8)	51(4)
C(14)	3321(13)	7175(10)	4472(8)	52(4)
C(15)	2685(12)	6212(9)	3836(7)	39(3)
C(16)	3706(10)	5308(9)	3233(7)	29(3)
C(2)	3492(9)	3479(8)	1715(6)	20(3)
C(21)	4507(10)	2013(8)	185(6)	25(3)
C(22)	5684(11)	1739(9)	-636(7)	34(3)
C(23)	7022(11)	2552(9)	-780(7)	35(3)
C(24)	7223(10)	3651(9)	-122(7)	26(3)
C(25)	6082(9)	3963(8)	710(7)	25(3)
C(26)	4676(10)	3119(8)	859(6)	24(3)

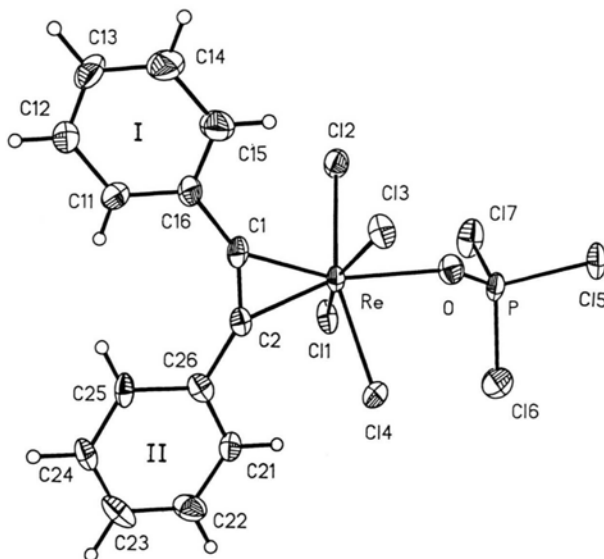


Abb. 1. ORTEP-Plot des $[\text{ReCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{OPCl}_3)]$ -Moleküls. Thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei -70°C .

Danach paßt der längere Re–O-Abstand in der Phenylverbindung gut zu der geringen Stabilität des Solvats in Lösung (vgl. Reaktion (1)). Es sei bemerkt, daß die Donorstärke der in *trans*-Stel-

lung zum Alkinliganden angeordneten Solvatmoleküle eng mit der Stabilität der Bindung des Alkinliganden verknüpft ist. So führt z. B. die Einwirkung von THF zur Ablösung des Alkinliganden und Bildung des Solvats $[\text{ReCl}_4(\text{THF})_2]$ [4].

Der längere CC-Abstand des Alkinliganden in $[\text{ReCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{OPCl}_3)]$ im Vergleich zu dem

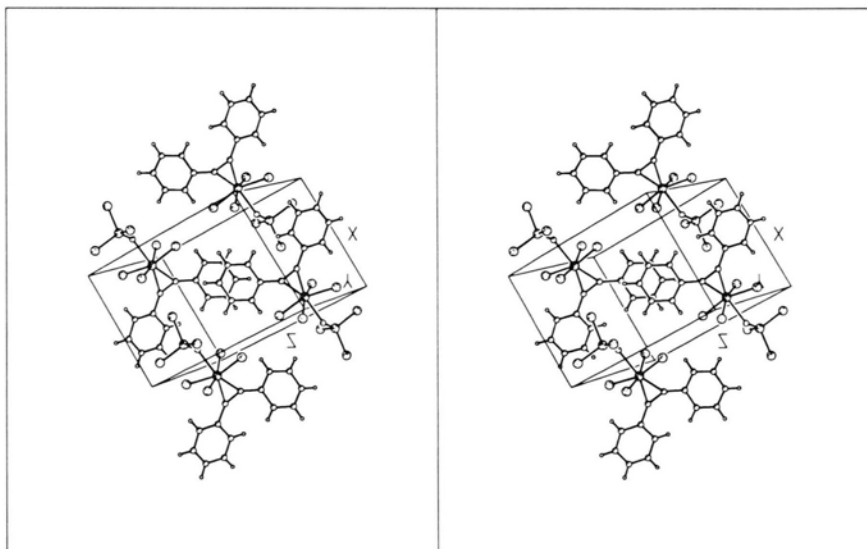


Abb. 2. Stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von $[\text{ReCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{OPCl}_3)]$.

in der *n*-Propylverbindung ist vermutlich eine Folge der Konjugation mit den beiden Phenylringen. Hierfür sprechen die auffällig kurzen Abstände C(1)–C(16) und C(1)–C(26) sowie die kleinen Diederwinkel von 25,4° und 8,0°, welche die Phenylringe mit der Metallacyclopropen-Einheit ReC₂ bilden.

In Abb. 2 sind die Packungsverhältnisse wiedergegeben, welche die Parallelstellung eines der beiden Phenylringe zwischen den Molekülen erkennen lassen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

-
- [1] E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514**, 25 (1984); H.-W. Swidersky, O. Kindel, F. Weller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **580**, 18 (1990).
- [2] W. A. Herrmann, R. A. Fischer und E. Herdtweck, *Angew. Chem.* **99**, 1286 (1987); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **26**, 1263 (1987).
- [3] W. A. Herrmann, J. F. Felixberger, J. G. Kuchler und E. Herdtweck, *Z. Naturforsch.* **45b**, 876 (1990).
- [4] H.-W. Swidersky, J. Pebler, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **45b**, 1227 (1990).
- [5] A. J. Nielson, P. D. W. Boyd, G. R. Clark, T. A. Hunt, J. B. Metson, C. E. F. Rickard und P. Schwerdtfeger, *Polyhedron* **11**, 1419 (1992).
- [6] A. Neuhaus, Dissertation, Universität Marburg (1992).
- [7] I. Pauls, F. Weller, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **587**, 61 (1990).
- [8] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [9] C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (1965).
- [10] D. T. Cromer und J. B. Mann, *Acta Crystallogr.* **A24**, 321 (1968).
- [11] D. T. Cromer und J. Liberman, *J. Chem. Phys.* **53**, 1891 (1970).
- [12] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).