

Darstellung, Eigenschaften und Struktur von Di- μ -jodo-bis-(tetracarbonylmolybdän)(Mo—Mo) und -wolfram(W—W)

Günter Schmid*, Roland Boese und Eckhard Welz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn,
D-3550 Marburg/Lahn, Lahnberge

Eingegangen am 16. Juli 1974

Hexacarbonylmolybdän reagiert mit SiJ_4 , Hexacarbonylwolfram mit $(\text{CH}_3)_2\text{SiJ}_2$, HgJ_2 , Hg_2J_2 , Ag_2HgJ_4 und Jod zu $[(\text{CO})_4\text{MoJ}]_2$ bzw. $[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$. Diese zweikernigen Komplexe sind diamagnetisch, die Jodatome dienen als Brückenliganden zwischen den Metallatomen. Neben spektroskopischen Untersuchungen wurde von $[(\text{CO})_4\text{MoJ}]_2$ eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt, aus der die Existenz einer Mo—Mo-Bindung hervorgeht.

Preparation, Properties and Structure of Di- μ -iodo-bis(tetracarbonylmolybdenum)(Mo—Mo) and -tungsten(W—W)

Hexacarbonylmolybdenum reacts with SiI_4 , hexacarbonyltungsten with $(\text{CH}_3)_2\text{SiI}_2$, HgI_2 , Hg_2I_2 , Ag_2HgI_4 , and iodine to give $[(\text{CO})_4\text{MoI}]_2$ and $[(\text{CO})_4\text{WI}]_2$ respectively. These binuclear complexes are diamagnetic, the iodine atoms serve as bridging ligands between the metal atoms. Besides spectroscopic investigations in $[(\text{CO})_4\text{MoI}]_2$ the existence of a Mo—Mo bond has been shown by x-ray analysis.

Die Zahl der bekannten neutralen Carbonylhalogenide der Elemente der VI. Nebengruppe beschränkt sich auf wenige Beispiele. 1961 wurde das monomere, paramagnetische $(\text{CO})_5\text{CrJ}^{1)}$ und 1964 das $[\text{Cr}(\text{CO})_5\text{J}]_2^{2)}$ beschrieben. Ferner kennt man seit wenigen Jahren Dihalogenide vom Typ $(\text{CO})_4\text{MX}_2$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$)³⁾, die durch Halogenierung der Hexacarbonyle gebildet werden. Da des weiteren die Anionen $[(\text{CO})_5\text{MX}]^-$ mit $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ und J dargestellt werden konnten⁴⁾, interessierten wir uns für die Präparation der unbekanntenen Carbonylmonoiodide des Molybdäns und Wolframs.

Darstellung von Di- μ -jodo-bis(tetracarbonylmolybdän)(Mo—Mo) und Di- μ -jodo-bis(tetracarbonylwolfram)(W—W)

Bei der Umsetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ mit verschiedenen Jodierungsmitteln unter gleichzeitiger UV-Bestrahlung (Gl. (1)–(4)) bilden sich die Komplexe 1 bzw. 2.

Es kommt somit bei keiner der Reaktionen zur Bildung von $(\text{CO})_5\text{MJ}$. Vielmehr entstehen die dimeren, diamagnetischen Komplexe $[(\text{CO})_4\text{MJ}]_2$, in denen, wie später noch gezeigt wird, die Jodatome Brückenfunktionen zwischen den Metallatomen

1) H. Behrens und H. Zizlsperger, Z. Naturforsch. 16B, 305 (1961).

2) H. Behrens und R. Schwab, Z. Naturforsch. 19B, 768 (1964).

3) R. Colton und C. J. Rix, Aust. J. Chem. 22, 305 (1969).

4) E. W. Abel, J. S. Butler und J. G. Reid, J. Chem. Soc. 1963, 2068.



einnehmen. Als präparativ beste Methoden eignen sich die Reaktionen (1) und (4). Um bei Reaktion (4) die Bildung von $(\text{CO})_4\text{WJ}_2$ zu unterbinden, verfährt man so, daß entgegen der Darstellungsvorschrift für $(\text{CO})_4\text{WJ}_2$ ³⁾ das Jod nicht von Anfang an zusammen mit dem $\text{W}(\text{CO})_6$ vorgelegt wird, sondern, in Petroläther gelöst, langsam zur bestrahlten Lösung des $\text{W}(\text{CO})_6$ getropft wird, um einen Jodüberschuß zu vermeiden. Diese Methode versagt überraschenderweise beim $\text{Mo}(\text{CO})_6$, wo neben $(\text{CO})_4\text{MoJ}_2$ nicht identifizierbare Produkte gebildet werden.

Die Reaktionen (2) und (3) sind nur von prinzipiellem Interesse, da sie $[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$ nur in geringen Ausbeuten liefern. 1 und 2 bilden dunkelblau-schwarze Kristalle, die sich an der Luft zersetzen. Erste informierende Versuche haben gezeigt, daß Lewis-Basen wie Phosphine ohne CO-Entwicklung mit 1 und 2 reagieren und wahrscheinlich die Brückenfunktionen der Jodatome übernehmen.

Spektroskopische Untersuchungen

Der durch die kryoskopischen Molmassenbestimmungen von 1 und 2 in Benzol nahegelegte dimere Charakter dieser Komplexe konnte durch die Massenspektren bestätigt werden. In den Tab. 1 und 2 sind die massenspektroskopischen Abbaureihen wiedergegeben, wobei auf die Angabe von doppelt geladenen Ionen verzichtet wurde. Ferner sind für jedes Bruchstück nur diejenigen Massen aufgeführt, die mit der größten Häufigkeit auftreten. Von den 25 Kombinationsmöglichkeiten der 7 Mo-Isotope ist dies die Kombination $^{96/98}\text{Mo}_2^+ = 194$, von den 4 signifikanten Wolframisotopen 182, 183, 184 und 186 wurde die Kombination $^{184/184}\text{W}_2^+ = 368$ verwendet.

Tab. 1. Massenspektroskopisches Fragmentierungsschema von $[(\text{CO})_4\text{MoJ}]_2$ (1)
(70 eV, Probertemp. 68°C)

Massenzahl	rel. Intensität [%]	Zuordnung	Massenzahl	rel. Intensität [%]	Zuordnung
672	25.6	$(\text{CO})_8\text{Mo}_2\text{J}_2^+$	504	50.7	$(\text{CO})_2\text{Mo}_2\text{J}_2^+$
644	11.9	$(\text{CO})_7\text{Mo}_2\text{J}_2^+$	476	48.4	$(\text{CO})\text{Mo}_2\text{J}_2^+$
616	31.3	$(\text{CO})_6\text{Mo}_2\text{J}_2^+$	448	100.0	Mo_2J_2^+
588	18.7	$(\text{CO})_5\text{Mo}_2\text{J}_2^+$	321	100.0	Mo_2J^+
560	19.2	$(\text{CO})_4\text{Mo}_2\text{J}_2^+$	194	46.1	Mo_2^+
532	44.8	$(\text{CO})_3\text{Mo}_2\text{J}_2^+$			

Tab. 2. Massenspektroskopisches Fragmentierungsschema von $[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$ (2) (70 eV, Probertemp. 40°C)

Massenzahl	rel. Intensität [%]	Zuordnung	Massenzahl	rel. Intensität [%]	Zuordnung
846	50.0	$(\text{CO})_8\text{W}_2\text{J}_2^+$	678	89.0	$(\text{CO})_2\text{W}_2\text{J}_2^+$
818	40.3	$(\text{CO})_7\text{W}_2\text{J}_2^+$	650	93.5	$(\text{CO})\text{W}_2\text{J}_2^+$
790	48.6	$(\text{CO})_6\text{W}_2\text{J}_2^+$	622	100.0	W_2J_2^+
762	64.0	$(\text{CO})_5\text{W}_2\text{J}_2^+$	495	51.2	W_2J^+
734	76.6	$(\text{CO})_4\text{W}_2\text{J}_2^+$	368	13.0	W_2^+
706	89.8	$(\text{CO})_3\text{W}_2\text{J}_2^+$			

Beide Komplexe werden durch schrittweise CO-Abgabe zum M_2^+ abgebaut. Bemerkenswert ist die große Stabilität von Mo_2J_2^+ bzw. W_2J_2^+ , die jeweils mit der höchsten Intensität auftreten.

Die IR-Spektren von **1** und **2** gleichen sich ebenfalls weitgehend. Im νCO -Schwingungsbereich sind je 3 Banden zu beobachten. In Tab. 3 sind die Frequenzen von **1** und **2** im νCO -Bereich sowie im fernen IR zwischen 250 und 50 cm^{-1} aufgeführt und versuchsweise zugeordnet. Zum Vergleich sind die $\delta\text{C}-\text{M}-\text{C}$ - und die $\nu\text{M}-\text{Halogen}$ -Banden für $\text{W}(\text{CO})_5\text{X}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) angegeben.

Tab. 3. IR-Daten von **1** und **2** sowie von $(\text{CO})_5\text{WX}^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) in cm^{-1}

Verbindung	νCO	$\delta\text{C}-\text{M}-\text{C}$	$\nu\text{M}-\text{X}$
$[(\text{CO})_4\text{MoJ}]_2$ (1)	2048, 1990, 1977	151, 112, 81	237, 208
$[(\text{CO})_4\text{WJ}]_2$ (2)	2049, 1991, 1976	142, 107, 85	205, 193
$(\text{CO})_5\text{WCl}^-$		143, 121, 105 ⁵⁾	238 ⁵⁾
$(\text{CO})_5\text{WBr}^-$		127, 94, 80 ⁵⁾	163 ⁵⁾
$(\text{CO})_5\text{WJ}^-$		128, 92, 75 ⁵⁾	139 ⁵⁾

Die UV-Spektren von **1** und **2** gleichen sich ebenfalls weitgehend. Im Bereich von 800 bis 220 nm in Pentanlösung tritt je eine sehr intensive Bande bei 446 (**1**) bzw. 438 nm (**2**) auf. Zwei intensitätsschwache Banden bei 360 und 330 nm (**1**) bzw. 373 und 333 nm (**2**) sowie je eine Schulter bei 250 nm auf einem starken Anstieg, der bei ca. 300 nm beginnt, vervollständigen das Spektrum.

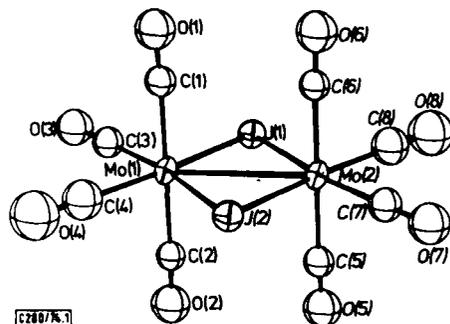
Bindungs- und Strukturverhältnisse

Zur Absicherung der spektroskopischen Untersuchungen wurde von $[(\text{CO})_4\text{MoJ}]_2$ eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt⁶⁾. Die Abb. zeigt die Molekülstruktur von **1**. Die beiden Mo-Atome sind verzerrt oktaedrisch von 4 CO-Gruppen und den beiden gemeinsamen Jodatomen umgeben. Obwohl formal Molybdänatome der Oxidations-

⁵⁾ R. J. H. Clark und B. C. Crosse, J. Chem. Soc. A 1969, 224.

⁶⁾ Die Strukturanalyse wurde von den Herren Prof. Dr. U. Müller und Dipl.-Chem. R. Boese im Fachbereich Chemie der Universität Marburg durchgeführt. Eine detaillierte Beschreibung der Struktur erfolgt an anderer Stelle.

stufe + 1 (d^5) vorliegen, ist die Verbindung diamagnetisch, wie ESR- und magnetochemische Untersuchungen ergaben. Dasselbe gilt naturgemäß für die Wolframverbindung. Somit deutet bereits der Diamagnetismus auf eine erhebliche Mo—Mo-Wechselwirkung hin, was nun auch mit den Strukturergebnissen in Einklang steht. Der Mo—Mo-Abstand liegt mit 3.161 Å im Bereich von Mo—Mo-Abständen anderer Komplexe. Erwähnt seien $[(C_5H_5)Mo(CO)_3]_2$ (Mo—Mo = 3.22 Å)⁷⁾, $C_{10}H_8Mo_2(CO)_6$ (Mo—Mo = 3.25 Å)^{8,9)} oder $C_{12}H_{12}Mo_2(CO)_6$ (Mo—Mo = 3.193 Å)¹⁰⁾, in denen ebenfalls Metall-Metall-Bindungen vorliegen.



Abstände (Å)		Winkel (°)	
Mo(1) — J(1)	2.773	Mo(1) — J(1) — Mo(2)	69.56
Mo(1) — J(2)	2.769	J(1) — Mo(1) — J(2)	110.44
Mo(1) — Mo(2)	3.161	J(2) — Mo(1) — C(3)	166.89
J(1) — J(2)	4.549	J(1) — Mo(1) — C(4)	166.58
Mo(1) — C(1)	2.029	Mo(2) — Mo(1) — C(1)	91.26
Mo(1) — C(2)	2.005	Mo(2) — Mo(1) — C(2)	88.87
Mo(1) — C(3)	1.982	Mo(1) — C(1) — O(1)	177.48
Mo(1) — C(4)	2.039	Mo(1) — C(2) — O(2)	176.99
C(1) — O(1)	1.141	Mo(1) — C(3) — O(3)	177.69
C(2) — O(2)	1.161	Mo(1) — C(4) — O(4)	176.55
C(3) — O(3)	1.159	C(1) — Mo(1) — C(2)	179.41
C(4) — O(4)	1.100	C(3) — Mo(1) — C(4)	84.85

Abb. Molekülstruktur von $[(CO)_4MoJ]_2$ (1) mit Bindungsabständen und -winkeln

Im Gegensatz zum monomeren $(CO)_5CrJ$ wird also im Falle des Molybdäns und Wolframs eine CO-Gruppe durch ein Jodatomb substituiert. Der Grund hierfür mag in den größeren Atomradien von Molybdän und Wolfram begründet sein, welche die Koordination eines zweiten Jodatoms besser ermöglichen als dies beim kleineren Chrom der Fall ist.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* sowie dem *Fonds der Chemischen Industrie*, die diese Arbeit finanziell unterstützt haben.

⁷⁾ F. C. Wilson und D. P. Shoemaker, *J. Chem. Phys.* **27**, 809 (1957).

⁸⁾ P. H. Bird und M. R. Churchill, *Chem. Commun.* **1967**, 746.

⁹⁾ J. S. Mc Kechnie und J. C. Paul, *Chem. Commun.* **1967**, 747.

¹⁰⁾ P. F. Lindley und O. S. Mills, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 1286.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in absoluten, stickstoffgesättigten Lösungsmitteln ausgeführt. Die Analysen wurden von der Analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Universität Marburg und bei der Firma A. Bernhard, Elbach, gefertigt. Die UV-Bestrahlung erfolgte in einer Zwangsumlaufapparatur mittels eines 150-W-Quecksilberdampfdrucktauchbrenners oder mit einer Vitalux-Lampe durch das Reaktionsgefäß. IR-Spektren: Gitterspektrometer 225 und 457 von Perkin-Elmer sowie Fourier-Spektrophotometer FS-720 von Beckman; UV-Spektren: Beckman Acta III-Gerät; Massenspektren: Varian MAT 711.

Di- μ -jodo-bis(tetracarbonylmolybdän)(Mo-Mo) (1): 2.6 g (10.0 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ werden zusammen mit 5.0 g (9.3 mmol) SiJ_4 in 400 ml Petroläther (40–60°C) in einer Zwangsumlaufapparatur ca. 5 h bestrahlt. Dabei färbt sich die anfangs farblose Lösung braungrün. Man filtriert ab und entfernt das Lösungsmittel i. Vak. Der Rückstand (2.5 g) wird bei 10^{-5} Torr von unverbrauchtem SiJ_4 und $\text{Mo}(\text{CO})_6$ befreit. Man nimmt erneut mit möglichst wenig Petroläther auf, trennt von Ungelöstem ab, läßt in der Kälte stehen und erhält ca. 0.7 g 1 (10%) in Form schwarzer, glänzender Kristalle, die i. Hochvak. getrocknet werden. Mäßig gut löslich in unpolaren organischen Solventien.

$\text{C}_8\text{J}_2\text{Mo}_2\text{O}_8$ (669.68) Ber. C 14.34 J 37.90

Gef. C 14.40 J 37.20 Mol.-Masse 672 (massenspektroskop.)

Di- μ -jodo-bis(tetracarbonylwolfram)(W-W) (2)

a) Aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und J_2 : Eine Lösung von 3.52 g (10.0 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ in 1 Liter Petroläther (40–60°C) wird in einem Rundkolben von außen mit einer Vitalux-Lampe bestrahlt. Dazu wird eine gesättigte Lösung von Jod in Petroläther getropft, anfangs etwa jede Sekunde ein Tropfen, später langsamer. Der Verlauf der Reaktion wird an der Zunahme der Grünfärbung und anhand der IR-Spektren der Lösung verfolgt. Da nach einiger Zeit die Reaktionslösung sehr tief gefärbt ist und außerdem an dem der Lampe zugekehrten Teil des Kolbens ein Belag metallischen Wolframs entsteht, empfiehlt es sich, die Umsetzung abzubrechen, wenn IR-spektroskopisch das Verhältnis der νCO -Bande von 2 bei 2049 cm^{-1} zu der noch vorhandenen Bande von $\text{W}(\text{CO})_6$ etwa 1:10 beträgt. (Bricht man die Bestrahlung und Jodzugabe nicht rechtzeitig ab, so entfärbt sich die Lösung plötzlich, und ein schwarzbrauner Schlamm scheidet sich aus.) Man frittet ab, entfernt das Lösungsmittel i. Vak. und sublimiert überschüssiges $\text{W}(\text{CO})_6$ i. Hochvak. bei Raumtemp. ab. Den Rückstand löst man erneut in Petroläther. In der Kälte (–20°C) scheiden sich metallisch glänzende, blau-schwarze Kristalle aus, die abgetrennt und i. Vak. getrocknet werden. Ausb. 1.13 g 2 (25%, bezogen auf eingesetztes $\text{W}(\text{CO})_6$). Mäßig gut löslich in unpolaren organischen Solventien.

$\text{C}_8\text{J}_2\text{O}_8\text{W}_2$ (845.50) Ber. C 11.35 J 30.02 W 43.49 Gef. C 11.93 J 29.47 W 40.54

Mol.-Masse 894 (kryoskop. in Benzol) und 846 (massenspektroskop.)

b) Aus $\text{W}(\text{CO})_6$ und $(\text{CH}_3)_2\text{SiJ}_2$, HgJ_2 , Hg_2J_2 oder Ag_2HgJ_4 : Je 0.35 g (1 mmol) $\text{W}(\text{CO})_6$ werden mit ca. 2 mmol des betreffenden Jodids in 100 ml Petroläther mit einer Vitalux-Lampe von außen bestrahlt. Um die Temperatur im Reaktionsgefäß bei Raumtemp. zu halten, wird dieses während der Bestrahlung mit einem kalten Luftstrom umspült. Die Reaktionslösungen werden entsprechend der vorstehenden Darstellung aufgearbeitet. Die Ausbeuten an 2 betragen stets nur wenige mg, die IR-spektroskopisch identifiziert werden können.