

Diphenylacetylen-Komplexe von Molybdän: $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{POCl}_3)]$ und die Kristallstruktur von $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$

Irene Pauls*, Kurt Dehnicke** und Dieter Fenske^b

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

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt^b,
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Eingegangen am 28. Oktober 1988

Keywords: (Diphenylacetylene)molybdenum complexes / Molybdenum(diphenylacetylene) complexes

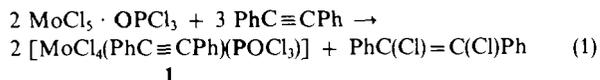
Diphenylacetylene Complexes of Molybdenum: $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{POCl}_3)]$ and the Crystal Structure of $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$

The monomeric alkyne molybdenum(IV) complex $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{POCl}_3)]$ (**1**) is prepared by the reaction of MoCl_5 with diphenylacetylene in CH_2Cl_2 solution in the presence of POCl_3 . According to spectroscopic results, the alkyne ligand in **1** forms a metallacyclopropene structure. In diluted CH_2Cl_2 solutions, **1** dissociates forming $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$ (**2**) and POCl_3 . The crystal structure determination of **2** leads to the space group $P2_1/n$. **2** forms centrosymmetric dimeric molecules with MoCl_2Mo bridges.

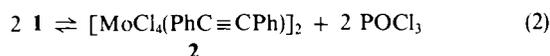
Acetylenkomplexe von Molybdän(IV) sind im Gegensatz zu denen des Wolframs(IV)¹⁾ verhältnismäßig selten. Kristallographisch charakterisierte Beispiele sind $[\text{Mo}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{O})(\text{CF}_3\text{-C}\equiv\text{CCF}_3)(\text{SC}_6\text{F}_5)]^{2)}$, $[\text{Mo}(\text{O})(\text{tolC}(\text{O})\text{C}\equiv\text{CC}(\text{O})\text{tol})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2]^{3)}$, $[\text{Mo}(\text{Ntol})(\text{MeO}_2\text{CC}\equiv\text{CCO}_2\text{Me})(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2]^{4)}$, $[\text{Mo}(\text{EtC}\equiv\text{Cet})(\text{TIPT})_4]^{5)}$ ($\text{TIPT} = 2,4,6\text{-}i\text{Pr}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{-S}^-$) und $[\text{Mo}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{DIPP})_4]^{6)}$ ($\text{DIPP} = 2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{-O}^-$). Dagegen ist die Kristallstruktur des bereits seit 1973 bekannten und leicht zugänglichen $\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})$ (**2**)⁶⁾ bisher nicht beschrieben. Der Grund hierfür liegt in der geringen Löslichkeit dieser Verbindung in unpolaren Lösungsmitteln und in der leichten Abspaltbarkeit des Acetylenliganden in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril u. a. So führt die Zugabe von PPh_3 zu einer Suspension von **2** in CH_2Cl_2 zur Bildung von $\text{MoCl}_4(\text{PPh}_3)_2$ ⁷⁾, die Umsetzung mit PPh_4Cl in demselben Lösungsmittel zu $(\text{PPh}_4)_2[\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}]^{8)}$. Auch Schrock berichtet über leicht zersetzliche Diethylether-Addukte $[\text{Mo}(\text{C}_2\text{R}_2)\text{Cl}_4(\text{ether})]$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Ph}$), die sich gleichwohl bei tiefen Temperaturen als Startsubstanzen für die Synthese anderer Mo(IV)-Alkinkomplexe eignen⁹⁾. Wir beschreiben im folgenden das isolierbare Solvat $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{POCl}_3)]$ (**1**) und die Röntgenstrukturanalyse des hieraus in Einkristallen zugänglichen $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})]_2$ (**2**), welche die früher von uns aus dem IR-Spektrum abgeleitete dimere Struktur⁷⁾ bestätigt.

$[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{POCl}_3)]$ (**1**)

Komplex **1** entsteht beim Zutropfen einer Lösung von Diphenylacetylen in CH_2Cl_2 zu einer Suspension von $\text{MoCl}_5 \cdot \text{O}(\text{PCl}_3)_3$ in POCl_3 in Form eines feinkristallinen, rotbraunen, feuchtigkeitsempfindlichen Kristallpulvers.

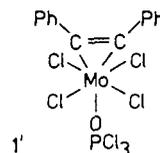


1 ist in CH_2Cl_2 mit grünbrauner Farbe löslich; aus verdünnten Lösungen kristallisiert nach Zugabe von Pentan der solvatfreie Alkinkomplex **2** aus. **1** unterliegt somit in Lösung dem Dissoziationsgleichgewicht (2).



Durch Zugabe von POCl_3 läßt sich das Gleichgewicht zugunsten von **1** verschieben, so daß in $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{POCl}_3$ -Lösungen das ^{13}C -NMR-Spektrum von **1** gemessen werden kann. Für die Acetylenkohlenstoffatome beobachten wir ein Signal bei 272.1 ppm (Standard TMS); eine Kopplung mit dem Molybdänkern ^{95}Mo ließ sich nicht beobachten. Die Lage dieses Signals bei so tiefem Feld ist im Einklang mit einer Bindungsbeschreibung gemäß einer Metallacyclopropenstruktur, entsprechend einer Formulierung des Acetylenliganden als Vierelektronendonator¹⁰⁻¹²⁾. ^{13}C -NMR-Signale bei so tiefem Feld werden auch bei Acetylenkomplexen von Wolfram(IV) beobachtet¹³⁾; in dem Molybdän(IV)-Komplex $[\text{Mo}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{DIPP})_4]$ mit KZ = 6 am Mo-Atom tritt das Signal bei 191.6 ppm auf⁶⁾.

Im IR-Spektrum von **1** erscheint ν_{PO} bei 1250 cm^{-1} als starke Absorption, ebenso $\nu_{\text{as}}\text{PCl}_3$ bei 590 cm^{-1} . Im nichtkoordinierten POCl_3 werden diese Banden bei 1290 bzw. 581 cm^{-1} beobachtet¹³⁾. Der Betrag ihrer Verschiebung kann als Maß für die Komplexstabilität dienen¹³⁾. Ihr geringes Ausmaß bei **1** steht im Einklang mit der leichten Abspaltbarkeit von POCl_3 gemäß dem Gleichgewicht (2). Zum Vergleich werden ν_{PO} bzw. $\nu_{\text{as}}\text{PCl}_3$ in dem weitaus stabileren Wolframkomplex $[\text{WCl}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C-C}_4\text{H}_9)(\text{POCl}_3)_3]$ bei $1200/1240$ (Fermi-Resonanz) bzw. bei 608 cm^{-1} angetroffen¹⁴⁾. Im Bereich der Mo-Cl-Valenzschwingungen beobachten wir für **1** eine starke Bande bei 330 und eine Schulter bei 310 cm^{-1} ; beide Absorptionen liegen im Erwartungsbereich terminal gebundener Chloratome¹⁵⁾. Die CC-Valenzschwingung des seitlich koordinierten Acetylenliganden liegt bei 1665 cm^{-1} , was etwa der Lage einer C=C-Doppelbindung entspricht¹³⁾, und die im Vergleich zum IR-Spektrum von **2** (1679 cm^{-1})⁷⁾ nur wenig verändert ist. Die spektroskopischen Daten sind im Einklang mit dem Strukturvorschlag **1'**.



Eine hierzu entsprechende Struktur besitzt der Wolframkomplex $[\text{WCl}_4(\text{C}_4\text{H}_9\text{-C}\equiv\text{C-C}_4\text{H}_9)(\text{POCl}_3)_3]$ ¹⁴⁾.

Kristallstruktur von 2

Die Kristallstrukturanalyse von **2** führte zur monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. **2** hat die in Abb. 1 gezeigte Molekülstruktur. In ihr sind die Molybdänatome über Chlorbrücken mit Mo–Cl-Abständen von 244.5 bzw. 273.9 pm (Tab. 1) zu einem zentrosymmetrischen Dimeren verknüpft, wie es auch in dem Wolframkomplex $[\text{WCl}_4(\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3)_2]$ der Fall ist¹⁶⁾. Die längere Mo–Cl-Brückenbindung befindet sich in *trans*-Position zu den C-Atomen des seitlich koordinierten Diphenylacetylen-Liganden. Die Mo–Cl-Bindungslängen der terminal gebundenen Chloratome Cl(2,4) sind mit 233 bzw. 231 pm für den Abstand Mo–Cl(3) erwartungsgemäß deutlich kürzer als die der MoCl_2Mo -Brücken. Die kürzeste Mo–Cl-Bindung wird somit von dem Chloratom(3) realisiert, welches sich in *trans*-Position zu dem Brückenchloratom Cl(1) bzw. Cl(1') befindet. Ähnliche Bindungslängen werden für die terminalen Mo–Cl-Gruppen in $[\text{MoCl}_5]_2$ beobachtet (225 pm für Mo–Cl_{ax} und 224 pm für Mo–Cl_{eq}¹⁷⁾).

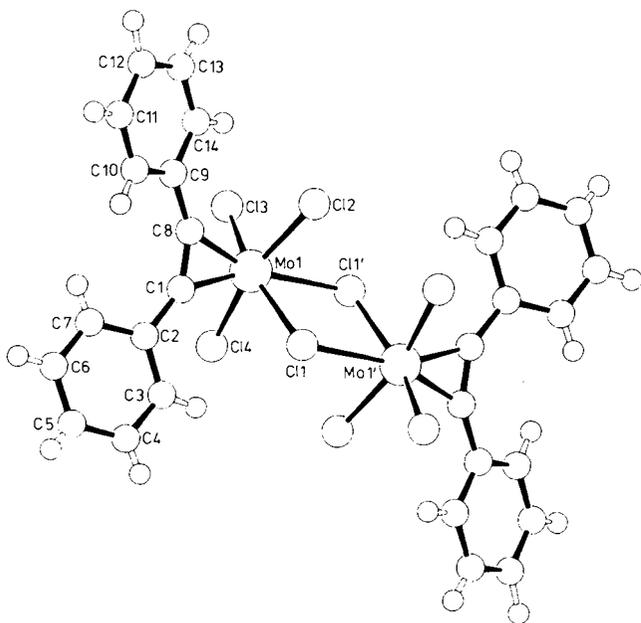


Abb. 1. Ansicht des Moleküls $[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2]$ (**2**)

Tab. 1. Ausgewählte Bindungsabstände [pm] und -winkel [°] von **2**

Mo(1)–Cl(1)	244.5(1)	Mo(1)–C(1)	201.4(4)
Mo(1)–Cl(1')	273.9(1)	Mo(1)–C(8)	200.3(4)
Mo(1)–Cl(2)	233.2(1)	C(1)–C(8)	133.1(5)
Mo(1)–Cl(3)	231.2(1)	C(1)–C(2)	143.9(5)
Mo(1)–Cl(4)	233.4(1)	C(8)–C(9)	144.5(5)
Cl(1)–Mo(1)–Cl(1')	78.0(1)	C(8)–Mo(1)–Cl(1)	110.2(1)
Cl(1)–Mo(1)–Cl(2)	84.9(1)	C(8)–Mo(1)–Cl(2)	83.5(1)
Cl(1)–Mo(1)–Cl(3)	161.9(1)	C(8)–Mo(1)–Cl(3)	87.5(1)
Cl(1)–Mo(1)–Cl(4)	89.1(1)	C(8)–Mo(1)–Cl(4)	112.8(1)
Cl(2)–Mo(1)–Cl(3)	93.2(1)	C(1)–Mo(1)–C(8)	38.7(1)
Cl(2)–Mo(1)–Cl(4)	163.7(1)	Mo(1)–C(1)–C(2)	143.5(3)
Cl(3)–Mo(1)–Cl(4)	87.8(1)	Mo(1)–C(8)–C(9)	141.8(3)
Mo(1)–Cl(1)–Mo(1')	102.1(1)	Mo(1)–C(1)–C(8)	70.2(2)
C(1)–Mo(1)–Cl(1)	85.5(1)	Mo(1)–C(8)–C(1)	71.1(2)
C(1)–Mo(1)–Cl(2)	111.0(1)	C(2)–C(1)–C(8)	146.2(4)
C(1)–Mo(1)–Cl(3)	111.9(1)	C(1)–C(8)–C(9)	146.8(4)
C(1)–Mo(1)–Cl(4)	83.6(1)		

Der Diphenylacetylenligand ist seitlich und mit Mo–C-Abständen von 200.3 bzw. 201.4 pm nahezu symmetrisch an das Molybdänatom gebunden. Er befindet sich wie auch in Halogenoacetylen-

Komplexen des Wolframs^{14,16)} in Lückenposition zu den Gruppen Cl(2)–Mo–Cl(3) bzw. Cl(4)–Mo–Cl(1) (s. Abb. 1), was kurze Mo–C-Bindungen ermöglicht. Man muß für die MoC-Bindungen deutliche π -Bindungsanteile annehmen, da Mo–C-Abstände von etwa 200 pm noch etwas kürzer sind als in Carbonylkomplexen des Molybdäns (≈ 206 pm¹⁸⁾). Bindungslängen von 203 pm werden auch für die Mo–C-Abstände in $[\text{Mo}(\text{PhC}\equiv\text{CPh})(\text{DIPP})_4]$ beobachtet, obwohl in diesem Fall die Koordinationszahl am Molybdänatom um eins erniedrigt ist⁹⁾. Zusammen mit dem CC-Abstand des Acetylenliganden in **2** von 133.1 pm, der dem Erwartungswert einer C=C-Doppelbindung entspricht¹⁸⁾, lassen sich die Bindungsverhältnisse im MoC_2 -Dreiring als Metallacyclopropenstruktur verstehen, was auch mit dem Befund des ¹³C-Kernresonanzspektrums (s. o.) übereinstimmt. Die große Elektronendichte der MoC_2 -Gruppe ist Ursache für den erwähnten *trans*-Einfluß, der sich in dem großen Mo(1)–Cl(1')-Abstand ausdrückt. Sie ist auch die Ursache für das Abdrängen der hierzu *cis*-ständigen Chloratome, was an den Bindungswinkeln Cl(2)–Mo–Cl(4) und Cl(1)–Mo–Cl(3) erkennbar wird, die mit 163.7 bzw. 161.9° deutlich von der gestreckten Achse abweichen. Überraschend ist, daß sich das unterschiedliche Verhalten von Acetylenkomplexen des Wolframs und des Molybdäns gegenüber Lewis-Basen in den Bindungsparametern auch nicht annähernd widerspiegelt.

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

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Pentan, CH_2Cl_2 , CD_2Cl_2 und POCl_3 wurden über P_2O_{10} destilliert. Diphenylacetylen war ein handelsübliches Präparat (Merck), MoCl_5 wurde aus den Elementen hergestellt und zur Reinigung i. Vak. sublimiert. – IR-Spektren ($200\text{--}4000$ cm^{-1}): Gerät Perkin-Elmer 577, CsI-Scheiben, Verreibungen in Nujol, das über Na/K-Legierung getrocknet war. – Kernresonanzspektrum: Gerät AM-400 der Firma Bruker (¹³C: 100.614 MHz, interner Standard TMS).

$[\text{MoCl}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}\equiv\text{C--C}_6\text{H}_5)(\text{POCl}_3)]$ (**1**): Eine Suspension von 1.38 g MoCl_5 (5.06 mmol) in 5 ml POCl_3 wird unter Rühren tropfenweise mit einer Lösung von 1.46 g Diphenylacetylen (8.19 mmol) in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach 30 min wird filtriert, mehrfach mit Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 1.39 g (48%, bez. auf MoCl_5).

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{Cl}_7\text{MoOP}$ (569.3) Ber. C 29.54 H 1.77 Mo 16.85
Gef. C 29.58 H 1.59 Mo 16.79

$[\text{MoCl}_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2]$ (**2**): Zur Herstellung von Einkristallen von **2** löst man etwa 1.5 g **1** in 20 ml CH_2Cl_2 und versetzt die Lösung mit 20 ml Pentan. Der zunächst entstehende feinkristalline Niederschlag wandelt sich beim Stehenlassen bei Raumtemp. innerhalb von 3 Wochen in kompakte Einkristalle um, die man abfiltriert, mit Pentan wäscht und i. Vak. trocknet. Ausb. 0.90 g (78%). Die Identitätsprüfung geschah durch den Vergleich mit dem beschriebenen IR-Spektrum⁷⁾.

Kristallstrukturanalyse von 2: Die Meßdaten wurden mittels eines Vierkreisdiffraktometers Siemens AED II mit Mo- K_α -Strahlung (Graphit-Monochromator) bei -90°C erhalten. Raumgruppe $P2_1/n$, $Z = 2$, berechnete Dichte 1.89 g/cm^3 . Gitterkonstanten: $a = 1018.6(5)$, $b = 1361.3(6)$, $c = 1073.7(4)$ pm, $\beta = 101.70(3)^\circ$, Zellvolumen $1457.9 \cdot 10^{-30}$ m^3 . Im Meßbereich von $3^\circ \leq \Theta \leq 56^\circ$ wurden im ω -Scan-Verfahren insgesamt 3540 Reflexe gemessen,

davon 2965 unabhängige mit $I > 2\sigma(I)$, für die sich ein Übereinstimmungsindex von $R = \Sigma||F_o| - |F_c|| / \Sigma|F_o| = 0.031$ ergab. Nach Lorentz-, Polarisationsfaktor- und empirischer Absorptionskorrektur (Ψ -Scan) wurden die Molybdänatomlagen einer Patterson-Synthese (SHELXS-86)¹⁹ entnommen, alle anderen Atomlagen durch Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Alle Atome (außer Wasserstoff) wurden anisotrop behandelt. Rechenprogramme: SHELX-76¹⁹, SCHAKAL²⁰. Atomformfaktoren $\Delta f'$, $\Delta f''$: Internationale Tabellen 1974. Die erhaltenen Atomparameter sind in Tab. 2 enthalten. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53408, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tab. 2. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \Theta / \lambda^2)$ von **2**, U -Werte [\AA^2]

Atom	x	y	z	U
Mo(1)	16806(3)	993(3)	13606(3)	0.016(1)
C1(1)	383(1)	-1167(1)	36(1)	0.021(1)
C1(2)	109(1)	-91(1)	2649(1)	0.027(1)
C1(3)	2395(1)	1606(1)	2233(1)	0.026(1)
C1(4)	2727(1)	480(1)	-321(1)	0.027(1)
C(1)	3130(4)	-926(3)	1760(3)	0.017(2)
C(2)	3906(4)	-1617(3)	1194(4)	0.021(2)
C(3)	3540(4)	-1892(3)	-86(4)	0.027(2)
C(4)	4304(5)	-2573(3)	-584(4)	0.032(2)
C(5)	5435(5)	-2973(3)	174(5)	0.038(3)
C(6)	5829(5)	-2694(3)	1436(5)	0.032(2)
C(7)	5070(4)	-2023(3)	1947(4)	0.025(2)
C(8)	2929(4)	-520(3)	2833(3)	0.018(2)
C(9)	3242(4)	-537(3)	4207(3)	0.019(2)
C(10)	3980(4)	-1324(3)	4836(4)	0.023(2)
C(11)	4253(4)	-1371(3)	6157(4)	0.027(2)
C(12)	3805(4)	-629(4)	6856(4)	0.029(2)
C(13)	3046(4)	141(3)	6240(4)	0.029(2)
C(14)	2763(4)	196(3)	4925(4)	0.025(2)

CAS-Registry-Nummern

1: 118376-44-6 / 2: 95043-64-4 / MoCl₃: 10241-05-1 / PhC≡CPh: 501-65-5

- ¹¹ M. Kersting, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *Chem. Ber.* **122** (1989) 279 (und dort zitierte Literatur).
- ¹² J. A. K. Howard, R. F. D. Stansfield, P. Woodward, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 246.
- ¹³ W. E. Newton, J. W. McDonald, J. L. Corbin, L. Richard, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1997.
- ¹⁴ D. D. Devore, E. A. Maatta, F. Takusagawa, *Inorg. Chim. Acta* **112** (1986) 87.
- ¹⁵ E. C. Walborsky, D. E. Wigley, E. Roland, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **26** (1987) 1615.
- ¹⁶ A. Greco, F. Pirinoli, G. Dall'asta, *J. Organomet. Chem.* **60** (1973) 115.
- ¹⁷ E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 25.
- ¹⁸ E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508** (1984) 86.
- ¹⁹ T. Ernst, A. El-Kholi, U. Müller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **566** (1988) 7.
- ²⁰ K. Stahl, K. Dehnicke, *J. Organomet. Chem.* **316** (1986) 85.
- ¹¹ M. R. Churchill, H. J. Wasserman, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 41.
- ¹² F. A. Cotton, W. T. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5094.
- ¹³ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen I*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1981.
- ¹⁴ G. Uhl, E. Hey, G. Becker, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **497** (1983) 213.
- ¹⁵ J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme Verlag, Stuttgart, New York 1986.
- ¹⁶ E. Hey, F. Weller, K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **514** (1984) 18.
- ¹⁷ D. E. Sands, A. Zalkin, *Acta Crystallogr.* **12** (1959) 723.
- ¹⁸ A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford 1984.
- ¹⁹ G. M. Sheldrick, *SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determination*, Cambridge 1976, Göttingen 1986.
- ²⁰ E. Keller, *SCHAKAL-86B, A FORTRAN Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1986.

[295/88]