

NEt₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂]; Synthese und Kristallstruktur

Jörg Adel, Frank Weller und Kurt Dehnicke *

*Fachbereich Chemie der Universität Marburg/Lahn, Hans Meerwein-Strasse,
 D-3550 Marburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 21. Dezember 1987)

Abstract

NEt₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂], as black crystals, has been prepared by the reaction of tetraethylammonium polyselenide with [(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₃]₂ in ethanol solution at room temperature. The compound was identified by an X-ray diffraction study: space group *P*2₁, *Z* = 2, *R* = 0.048 for 2970 independent, observed reflexions. The lattice constants at 18° C are: *a* 826.9; *b* 1004.7; *c* 1201.3 pm; β 107.88°. The compound consists of the cation, NEt₄⁺, and the anions [(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂]⁻, in which the molybdenum atom is surrounded by a η⁵-bonded cyclopentadienyl ring, two carbonyl ligands, and the η²-bonded diselenide group, to give Mo–Se distances of 260 pm.

Zusammenfassung

NEt₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂] entsteht in Form schwarzer Kristalle durch Einwirkung einer Tetraethylammoniumpolyselenidlösung auf [(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₃]₂ in Ethanol bei Raumtemperatur. Die Verbindung wurde durch eine röntgenographische Strukturanalyse charakterisiert: Raumgruppe *P*2₁, *Z* = 2, *R* = 4.8% für 2970 unabhängige, beobachtete Reflexe. Gitterabmessungen bei 18° C: *a* 826.9; *b* 1004.7; *c* 1201.3 pm; β 107.88°. Die Verbindung besteht aus NEt₄⁺-Ionen und Anionen [(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂]⁻, in denen das Molybdänatom von einem η⁵-gebundenen Cyclopentadienylring, von zwei Carbonylliganden und von der η²-Diselenidgruppe mit Mo–Se-Abständen von 260 pm umgeben ist.

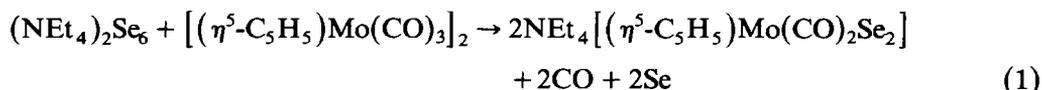
Einleitung

Polyselenidokomplexe von Übergangsmetallen sind bisher nur in geringer Anzahl beschrieben worden. Strukturell gesicherte Beispiele sind [IrSe₄(Me₂PCH₂CH₂-PMe₂)₂]Cl [1], [(η⁵-C₅H₅)₂Cr₂(CO)₄Se₂] [2], (PPh₄)₂[Fe₂Se₂(Se₃)₂] [3], [V₂(Se₃)-(C₅H₄CH₃)₂] [4], (PPh₄)₂[W₃Se₉], (PPh₄)₂[W₂Se₉], (PPh₄)₂[W₂Se₁₀] [5], (NEt₄)₂-

[V₂(Se₂)₄Se₅] [6] und [(η⁵-C₅H₅)₂TiSe₅] [7]. Wir fanden nun in der Einwirkung von alkoholischen Tetraethylammonium-polyselenidlösungen [8] auf [(η⁵-C₅H₅)-Mo(CO)₃]₂ einen einfachen Zugang zu dem Diselenidokomplex NEt₄[(η⁵-C₅H₅)-Mo(CO)₂Se₂], über den wir im folgenden berichten.

Synthese und IR-Spektrum von NEt₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂]

Bei der Einwirkung einer ethanolischen Lösung von Tetraethylammonium-polyselenid, deren Zusammensetzung etwa der eines Hexaselenids entspricht [8], auf eine Suspension von Cyclopentadienyl-molybdäntricarbonyl entsteht in langsamer Reaktion neben einem schwarzen Niederschlag eine schwarzbraune Lösung, aus der nach Einengen und Abkühlen die Titelverbindung kristallisiert:



Der Verlauf der Reaktion entspricht einer Oxidation des Molybdäns von +I nach +II. Das hierbei gebildete graue Selen wird zusammen mit einer noch nicht identifizierten Molybdänverbindung abfiltriert. NEt₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂] bildet schwarze, kompakte, nur wenig feuchtigkeitsempfindliche Kristalle, die in unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Im IR-Spektrum beobachten wir zwei CO-Valenzschwingungen bei 1875 und 1770 cm⁻¹, die im Vergleich zu dem IR-Spektrum von [(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₃]₂ (1960; 1916 cm⁻¹ [9]) kräftig langwellig verschoben sind. Die Ursachen hierfür sind die höhere Oxidationsstufe des Molybdäns und die bindungslockernde negative Ladung des Komplexions. Neben den Banden des NEt₄⁺-Ions und der Cyclopentadienylliganden tritt eine neue mittelstarke Absorption bei 305 cm⁻¹ auf, die wir einer Mo-Se-Valenzschwingung zuordnen. Über MoSe-Valenzschwingungen liegen nur wenige Informationen vor; in den bisher bekannten Beispielen wird sie im Bereich von 250 bis 320 cm⁻¹ angegeben [10].

Kristallstrukturanalyse

Tabelle 1 enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. 2 die Bindungsabstände und -winkel, Tab. 3 die Atomkoordinaten*.

Die Verbindung besteht aus NEt₄⁺-Ionen, deren C-N-C-Bindungswinkel von 103.1 bis 113.5° variieren und Anionen [(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂]⁻, in denen das Molybdänatom von einem η⁵-gebundenen C₅H₅-Ring, von zwei Carbonylliganden und von der η²-gebundenen Diselenidgruppe umgeben ist (Fig. 1). Beide Ionen befinden sich auf allgemeinen Lagen; die nichtzentrosymmetrische Raumgruppe P2₁ lässt Chiralität für das Anion erwarten. Unter Berücksichtigung der anomalen Dispersion haben wir mit demselben Datensatz die zu Fig. 1 invertierten Koordinaten in die Strukturrechnung eingesetzt, um auf diese Weise die absolute Konfiguration zu ermitteln. Der Zuverlässigkeitsindex stieg dabei auf 5.8%, so dass die in Fig.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52831, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 1

Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{NEt}_4[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Se}_2]$

Gitterkonstanten	a 826.9(2); b 1004.7(2); c 1201.3(6) pm β 107.88(3)°
Zellvolumen	949.8 Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	1.77 g cm ⁻³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Ausgelöschte Reflexe	$k = 2n + 1$ für $0k0$
Messgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	Mo K_α (Graphit-Monochromator)
Messtemperatur	18°C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstanten- berechnung	16
Messbereich, Abtastungsmodus	1° < θ < 27°, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4431
Zahl der unabhängigen Reflexe	3805
Zahl der unbeobachteten Reflexe	835 $F_0 > 5\sigma F_0$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, empirische Absorptionskorrektur, μ 43.6 cm ⁻¹ [13]
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	Kleinste Fehlerquadratsumme
Restriktionen	Alle H-Atomlagen berechnet
Verwendete Rechenprogramme	CADLP [14], SHELX-86 [15], ORTEP [16]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	[17,18]
$R = \Sigma \ F_0\ - F_c / \Sigma F_0 $	4.8% für 2970 Reflexe

Tabelle 2

Bindungsabstände (pm) und -Winkel (°) von $\text{NEt}_4[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Se}_2]$

Mo–Se(1)	259.6(1)	Se(1)–Mo–Se(2)	52.8
Mo–Se(2)	259.8(1)	Mo–Se(1)–Se(2)	63.7(0)
Se(1)–Se(2)	231.0(2)	Mo–Se(2)–Se(1)	63.6(0)
Mo–C(9)	199.5(8)	Se(1)–Mo–C(9)	83.4(2)
Mo–C(10)	197.6(10)	Se(1)–Mo–C(10)	113.6(3)
C(9)–O(2)	101.3(7)	Se(2)–Mo–C(9)	116.7(2)
C(10)–O(1)	107.8(9)	Se(2)–Mo–C(10)	87.2(3)
Mo–C(11)	240.7(10)	Mo–C(9)–O(2)	174.3(8)
Mo–C(12)	232.6(10)	Mo–C(10)–O(1)	173.8(10)
Mo–C(13)	237.2(10)	C(9)–Mo–C(10)	69.6(4)
Mo–C(14)	225.9(10)	C(12)–C(11)–C(13)	107 (1)
Mo–C(15)	230.8(10)	C(11)–C(12)–C(14)	107 (1)
C(11)–C(12)	137(2)	C(11)–C(13)–C(15)	113 (1)
C(11)–C(13)	136(2)	C(12)–C(14)–C(15)	109 (1)
C(12)–C(14)	142(2)	C(13)–C(15)–C(14)	105 (1)
C(14)–C(15)	139(2)		
C(13)–C(15)	135(1)		
N–C(1)	147.2(9)	N–C(1)–C(2)	113.0(8)
N–C(3)	147.8(10)	N–C(3)–C(4)	110.1(8)
N–C(5)	151.3(12)	N–C(5)–C(6)	108.4(10)
N–C(7)	149.6(12)	N–C(7)–C(8)	119.0(9)
C(1)–C(2)	159(1)	C(1)–N–C(3)	103.1(7)
C(3)–C(4)	165(1)	C(1)–N–C(5)	113.3(8)
C(5)–C(6)	163(2)	C(1)–N–C(7)	111.1(8)
C(7)–C(8)	148(1)	C(3)–N–C(5)	113.5(9)
		C(3)–N–C(7)	108.7(9)
		C(5)–N–C(7)	107.2(9)

Tabelle 3

Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2\theta/\lambda^2)$ [19]. U -Werte als 10^{-4} fache in pm^2 (\AA^2)

Atom	x	y	z	U
Mo	-0.0367(1)	0.0000	0.1778(1)	0.0449(4)
Se(1)	0.1272(1)	0.2060(1)	0.2870(1)	0.0689(6)
Se(2)	0.2714(1)	0.0715(1)	0.1933(1)	0.0800(7)
C(11)	-0.213(2)	0.143(1)	0.028(1)	0.075(7)
C(12)	-0.312(1)	0.066(2)	0.075(1)	0.091(8)
C(13)	-0.128(1)	0.058(2)	-0.0235(9)	0.081(8)
C(14)	-0.284(2)	-0.069(2)	0.049(1)	0.086(9)
C(15)	-0.165(2)	-0.071(2)	-0.0119(9)	0.083(9)
N	0.6300(8)	0.5076(8)	0.3272(5)	0.046(4)
C(1)	0.609(1)	0.473(1)	0.2044(7)	0.107(9)
C(2)	0.772(1)	0.505(1)	0.1659(8)	0.094(7)
C(3)	0.463(1)	0.474(1)	0.3405(9)	0.114(9)
C(4)	0.464(2)	0.504(1)	0.4757(8)	0.117(8)
C(5)	0.777(2)	0.436(2)	0.413(1)	0.15(1)
C(6)	0.744(2)	0.276(1)	0.396(1)	0.14(1)
C(7)	0.661(2)	0.654(1)	0.348(1)	0.092(9)
C(8)	0.534(1)	0.749(1)	0.2757(9)	0.088(8)
C(9)	0.9132(9)	-0.0301(8)	0.3283(6)	0.035(5)
C(10)	0.060(1)	-0.1717(9)	0.2479(9)	0.049(6)
O(1)	0.112(1)	-0.2688(9)	0.2766(7)	0.083(5)
O(2)	-0.1246(8)	-0.0443(7)	0.4001(5)	0.077(4)

1 wiedergegebene Konfiguration dem von uns ausgewählten Kristall entspricht. Die Chiralität des Anions (im festen Zustand) ergibt sich vor allem aus den recht unterschiedlich langen Mo–C-Abständen des Cyclopentadienylliganden, die von 226 bis 241 pm reichen.

Die Diselenidgruppe ist mit Mo–Se-Abständen von 259.5 und 259.8 pm innerhalb der Fehlergrenze symmetrisch an das Molybdänatom gebunden. In anderen Fällen sind die η^2 -Se₂-Gruppen mit merklich verschieden langen Metall–Selen-Abständen gebunden, z.B. mit 251.7 und 254.6 pm im $(\text{PPh}_4)_2[\text{W}_2\text{Se}_9]$ [5] und mit den sehr verschieden langen V–Se-Bindungen von 240.3 und 259.7 pm im

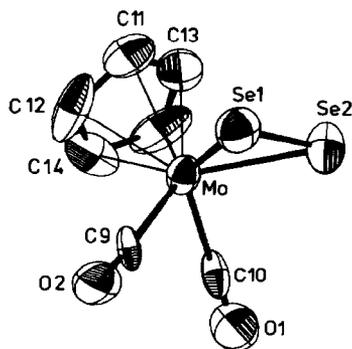


Fig. 1. Ansicht des $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2\text{Se}_2]^-$ -Ions (ohne H-Atome). Die Ellipsoide der thermischen Schwingung umschreiben den Ort mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit bei 18 °C.

(NEt₄)₂[V₂Se₁₃] [6]. Die Se–Se-Bindungslänge beträgt im NEt₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂] 231.0 pm; sie ist damit nur etwas kürzer als in den o.g. Fällen, in denen SeSe-Abstände von 233.9 [5] bzw. im Mittel 232.2 pm [6] beobachtet wurden. Noch kürzere Se–Se-Abstände werden in den μ-Se₂-Gruppen enthaltenden Komplexen [Fe₂(CO)₆Se₂] (229.3 pm [11]) und [(η⁵-C₅H₅)₂Cr₂(CO)₄Se₂] (227.7 pm [2]) beobachtet. Legt man die Erwartungswerte von 233.6 pm für eine normale Se–Se-Bindung und 219 pm für eine Se=Se-Doppelbindung [12] zugrunde, so besitzt die Se–Se-Bindung im NEt₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂] etwa Einfachbindungscharakter. Eine zum [CpMo(CO)₂Se₂][−] analoge Molekülstruktur mit C_s-Symmetrie weist der Disulfidkomplex [CpRe(CO)₂S₂] auf [20]. Vermutlich hat auch der Diselenidkomplex [C₅Me₅Mn(CO)₂Se₂] eine entsprechende Molekülstruktur [20].

Experimenteller Teil

N(C₂H₅)₄[(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₂Se₂]

50 ml einer ethanolischen (NEt₄)₂Se_n-Lösung mit $n \sim 6$ wird nach [8] aus 1.98 g Na₂Se (15.9 mol) und 5.26 g NEt₄Cl (31.74 mmol) bereitet und nach Filtration von ausgefallenem NaCl mit 12.53 g grauem Selen (158.7 mmol) und 0.1 g Iod zum Lösungsgleichgewicht gebracht. Nach Filtration von unumgesetztem Selen wird diese Lösung direkt verwendet. Man suspendiert in dieser Lösung 3.5 g [(η⁵-C₅H₅)Mo(CO)₃]₂ (Merck) (7.14 mmol) und rührt den Ansatz 7 d. Man erhält 3.0 g eines schwarzen Niederschlags und eine schwarzbraune Lösung, die man auf 10 ml einengt und auf 5 °C abkühlt. Es bilden sich 1.0 g schwarze Kristalle, die man mit wenig kaltem Ethanol wäscht und i.Vak. trocknet (14% Ausbeute).

Elementaranalyse: Gef.: C, 35.17; H, 4.98; N, 2.81. C₁₅H₂₅NO₂MoSe₂ (505.2) ber.: C, 35.66; H, 4.99; N, 2.77%.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für grosszügige Förderung.

Literatur

- 1 A.P. Ginsberg, J.H. Osborne und C.R. Sprinkle, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1781.
- 2 L.Y. Goh, C. Wei und E. Sinn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1985) 462.
- 3 H. Strasdeit, B. Krebs und G. Henkel, *Inorg. Chim. Acta*, 89 (1984) L11.
- 4 A.L. Rheingold, C.M. Bolinger und T.B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr.*, C42 (1986) 1878.
- 5 R.W.M. Wardle, C.-N. Chau und J.A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (1987) 1859.
- 6 C.-N. Chau, R.W.M. Wardle und J.A. Ibers, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2740.
- 7 D. Fenske, J. Adel und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch. B*, 42 (1987) 931.
- 8 F. Weller, J. Adel und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 548 (1987) 125.
- 9 G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 209.
- 10 J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart - New York, 1986.
- 11 C.F. Campana, F.Y.-K. Lo und L.F. Dahl, *Inorg. Chem.*, 18 (1979) 3060.
- 12 A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Clarendon Press, Oxford, 1984.
- 13 A.C.T. North, D.C. Phillips und F.S. Mathews, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 351.
- 14 U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.
- 15 G.M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for the solution of Crystal Structures, Göttingen 1986.

- 16 C.K. Johnson, ORTEP, Report 3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964.
- 17 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Crystallogr.*, A24 (1968) 321.
- 18 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, 53 (1970) 1981.
- 19 W.C. Hamilton, *Acta Crystallogr.*, 12 (1959) 609.
- 20 M. Herberhold, D. Reiner und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 1028; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 1000.