

Komplexe des zweiwertigen Molybdäns, Derivate des Oktahalodimolybdat(II)-Ions, 1. Mitt.:

Chlorokomplexe mit Pyridin, 2,2'-Dipyridyl
und 1,10-Phenanthrolin

Von

J. V. Brenčič, D. Dobčnik und P. Šegedin

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie der Universität Ljubljana,
Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 20. September 1973)

*Coordination Compounds of Molybdenum(II), Derivatives
of the Octahalodimolybdate(II) Ion. I. Chlorocomplexes with
Pyridine, 2,2'-Bipyridine, and 1.10-Phenanthroline*

Octachlorodimolybdate(II) ion reacts with pyridine giving a compound of stoichiometry $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_4$. This compound reacts at 120 °C in the absence of oxygen with 2,2'-bipyridine and 1,10-phenanthroline, giving $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2)_2$ and $\text{Mo}_2\text{Cl}_4(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2$, resp. Magnetic measurements, IR spectra and chemical evidence are used for the identification of the new compounds.

Mehrere Reihen von Komplexen des zweiwertigen Molybdäns mit neutralen Liganden sind bekannt: zahlreiche organo-metallische Verbindungen, Derivate des Molybdänhexacarbonyls und Verbindungen, deren Grundlage das $\text{Mo}_6\text{Cl}_8^{4+}$ -„Cluster“ ist¹.

Durch Reduktion der Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns entstehen Verbindungen der Zusammensetzung MoX_2L_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$; $L = \text{o-Phenylenbisdimethylarsin}$ oder 2,2'-Dipyridyl)^{2, 3}. Außerdem wurden in der Lösung auch folgende Komplexe gebildet: MoX_3L_3^- , $\text{MoX}_4\text{L}_2^{2-}$, $\text{MoX}_4(\text{LL})^{2-}$ und $\text{MoX}_3\text{L}(\text{LL})^-$ ($X = \text{Cl}$, $L = \text{Pyridin}$, $\text{LL} = 2,2'\text{-Dipyridyl}$ oder 1,10-Phenanthrolin), die man aber nicht als feste Phase isolieren konnte³.

Zahlreiche Verbindungen dieser Gruppe sind die Derivate des Dimolybdäntetraacetats bzw. der Molybdän-carboxylate⁴ oder Molybdändithionate⁵, $\text{Mo}_2(\text{LL})_4$ ($\text{LL} = \text{Carboxylat-}$ oder Dithionat-Ion). Bei diesen Verbindungen sind die zwei Molybdänatome fest miteinander verbunden. Als Beispiel sei das $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ -Ion erwähnt, das in

den Verbindungen $K_4Mo_2Cl_8 \cdot 2 H_2O$ ⁶, $(NH_4)_5Mo_2Cl_9 \cdot H_2O$ ⁷ und $(enH_2)_2Mo_2Cl_8 \cdot 2 H_2O$ ($enH_2 = \text{Äthylendiamin-Kation}$)⁸ nachgewiesen wurde. In Anwesenheit von starken Säuren, z. B. p-Toluolsulfonsäure, konnte man das hydratisierte Mo_2^{4+} -Ion isolieren, das mit der Sulfatgruppe und Äthylendiamin die Verbindungen $K_4Mo_2(SO_4)_4$ bzw. $Mo_2(en)_4Cl_4$ ergibt⁹.

*Sheldon*¹⁰ hat mit seinen Mitarbeitern als erster die Reaktion von $(NH_4)_5Mo_2Cl_9 \cdot H_2O$ mit 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin in salzsaurer Lösung durchgeführt. Dabei wurden Produkte mit der Zusammensetzung $(MoCl_2)_3 \cdot 2 Phen \cdot 4 H_2O$, $(MoCl_2)_2 \cdot Dipy \cdot 3 H_2O$ und $(MoCl_2)_2 \cdot Phen \cdot 4 H_2O$ ($Phen = 1,10\text{-Phenanthrolin}$, $Dipy = 2,2'\text{-Dipyridyl}$) isoliert.

In Anbetracht der ungewöhnlichen stöchiometrischen Zusammensetzung der oben erwähnten Verbindungen haben wir uns entschlossen, die Reaktion von $Mo_2Cl_8^{4-}$ mit einigen aromatischen Stickstoffbasen im einzelnen zu studieren.

Experimenteller Teil *

$Mo_2(OAc)_4$ und $(NH_4)_5Mo_2Cl_9 \cdot H_2O$ ⁷ wurden nach bekannten Verfahren gewonnen. Die zweitgenannte Verbindung diente uns als Ausgangssubstanz für die Synthese des $Mo_2Cl_4Py_4$.

Wasserfr. 1,10-Phenanthrolin wurde durch Dehydratation des Hydrates bei 115 °C im Vak. in Anwesenheit von P_2O_5 hergestellt. Die Dehydratation wurde mittels IR-Spektren kontrolliert. Das IR-Spektrum ist nämlich für die wasserfr. Substanz und für das Hydrat im Wellenzahlbereich von 900 bis 700 cm^{-1} wesentlich verschieden¹¹.

Molybdän wurde gravimetrisch als $PbMoO_4$ bestimmt, nachdem der Komplex mit 72 proz. $HClO_4$ zersetzt worden war. Das Chlorid-Ion wurde nach einer alkalischen Zersetzung und Oxydation mit H_2O_2 nach *Mohr* titriert; N wurde nach *Dumas* bestimmt.

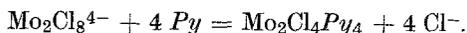
Für die röntgenographische Charakterisierung der Produkte wurden die *Guinier—de Wolf*-Kamera (Enraf Nonius) und CuK_{α} -Strahlung angewandt. Die Intensitäten wurden visuell geschätzt.

Infrarotspektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 521 gewonnen. Die Produkte wurden in Paraffinöl oder Hexachlorbutadien suspendiert und ein Einbettungsmittel aus CsBr verwendet.

Magnetische Messungen wurden mit einer Apparatur nach *Faraday* bei 23 ± 1 °C durchgeführt.

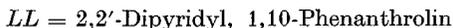
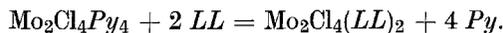
Resultate und Diskussion

$Mo_2Cl_8^{4-}$ reagiert mit Pyridin gemäß:



* $Ac = CH_3CO$.

Bei 120 °C wird Pyridin durch weniger flüchtiges 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin ersetzt:



0,01 Mol $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (das $\text{Mo}_2\text{Cl}_8^{4-}$ -Ionen enthält) wurde mit 70 ml Pyridin 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dabei entstanden 3,55 g

Tabelle 1. *Analytische Daten*

| Verbindung | Analysenwerte gef. (ber.) | | |
|---------------------------------------|---------------------------|----------------|--------------|
| | % Mo | % Cl | % N |
| $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ | 29,0 (29,5) | 21,7 (21,8) | 8,8 (8,6) |
| $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$ | 29,7 (29,7) | 21,9 (21,9) | 8,5 (8,7) |
| $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Phen}_2$ | 27,8 (27,6) | 20,3 (20,4) | 7,8 (8,1) |

Tabelle 2. *Gitterabstände und relative Intensitäten für $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$*

| $d, \text{Å}$ | I_{rel} | $d, \text{Å}$ | I_{rel} |
|---------------|------------------|---------------|------------------|
| 8,9 | 60 | 5,00 | 60 |
| 8,4 | 80 | 4,85 | 40 |
| 8,0 | 60 | 4,55 | 20 |
| 7,6 | 40 | 4,30 | 10 |
| 7,3 | 10 | 4,05 | 80 |
| 7,05 | 100 | 3,90 | 10 |
| 6,90 | 50 | 3,62 | 10 |
| 6,45 | 20 | 3,50 | 100 |
| 6,25 | 20 | 3,35 | 20 |
| 5,90 | 20 | 3,20 | 10 |

(55%) des roten Produkts I. Aus dem Filtrat kristallisiert eine Verbindung des dreiwertigen Molybdäns, MoCl_3Py_3 , mit *Trans*-Anordnung der Liganden¹².

Zur Umwandlung in die Verbindungen mit 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin wurden 0,002 Mol $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ mit je 2 g der Liganden in einer Glasampulle vermengt, evakuiert ($p < 10^{-4}$ mm Hg), die Glasampulle zugeschmolzen und 2 Stdn. auf 120 °C erwärmt. Nach der Reaktion wurde abgekühlt, die Ampulle geöffnet und der Überschuß der Liganden zweimal mit je 50 ml Methanol extrahiert. Die beiden Synthesen verlaufen beinahe quantitativ. Im Gegensatz zu $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ sind die beiden dunkelgrauen Produkte II röntgenographisch amorph. Die analytischen Daten sind aus Tab. 1 ersichtlich, die Gitterabstände des $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ aus Tab. 2.

Alle drei Verbindungen, insbesondere die letzten beiden, sind in org. Lösungsmitteln fast unlöslich, außer in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid. Die Lösungen sind unbeständig. Die Verbindungen mit 2,2'-Dipyridyl und 1,10-Phenanthrolin werden durch Luftsauerstoff langsam oxydiert. Den Oxydationsverlauf kann man durch das Auftreten bzw.

Tabelle 3. Gemessene Wellenzahlen (cm^{-1}) und Intensitäten der Banden für $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$, $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$ und $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Phen}_2$

| $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$ | $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$ | $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Phen}_2$ |
|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 1645 vw | 1630 vw | 1622 vw |
| 1603 vs | 1610 m | 1600 vw |
| 1520 vw | 1600 vs | 1580 vw |
| 1488 vs | 1570 w | 1510 s |
| 1450 vs | 1560 s | 1420 vs |
| 1442 vs | 1490 w | 1345 w |
| 1220 vs | 1470 m | 1320 vw |
| 1155 s | 1440 vs | 1220 vw |
| 1150 s | 1315 m | 1145 vs |
| 1078 m | 1245 w | 1105 s |
| 1045 m | 1220 w | 1048 vw |
| 1010 s | 1170 vs | 938 vw |
| 985 w | 1155 vs | 873 w |
| 882 s | 1115 s | 855 vs |
| 760 vs | 1070 w | 780 s |
| 692 vs | 1060 s | 735 s |
| 638 s | 1045 s | 725 m |
| 445 w | 1025 m | 718 vs |
| 438 s | 1020 m | 648 vw |
| 342 vs | 965 vw | 560 vs |
| | 895 w | 490 vs |
| | 770 vs | 430 s |
| | 725 vs | 300 vs |
| | 420 s | |
| | 300 vs | |

vs = sehr stark, s = stark, m = mäßig, w = schwach, vw = sehr schwach.

die Verstärkung der IR-Absorptionsbande bei 950 cm^{-1} verfolgen. Der Bereich von 900 bis 1100 cm^{-1} ist für die Mo—O-Schwingungen charakteristisch¹³. Die Infrarotspektren im Bereich von 300 bis 1600 cm^{-1} sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Mit Ausnahme der Absorption bei 342 cm^{-1} ($\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Py}_4$) und bei 300 cm^{-1} ($\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Dipy}_2$ oder $\text{Mo}_2\text{Cl}_4\text{Phen}_2$) sind alle anderen Banden die Folge von inneren Schwingungen der Liganden, die natürlich wegen der Bindung der Liganden mit dem Zentralatom etwas modifiziert

sind. Diese Tatsache wurde für die Komplexe des Pyridins^{14, 15} 2,2'-Dipyridyls¹⁶ und 1,10'-Phenanthrolins¹⁷ mit anderen Elementen schon des öfteren bestätigt. Die starken Absorptionsbanden bei 342 cm⁻¹ und 300 cm⁻¹ können wir wahrscheinlich einer Resultanten der Valenzschwingungen Mo—Cl zuschreiben. Das stimmt mit der Vorstellung von Cotton und Mitarb.¹⁸ überein, die die Absorptionsbanden bei 302 bzw. 275 und 300 bzw. 288 cm⁻¹ bei K₄Mo₂Cl₈ und K₄Mo₂Cl₈ · 2 H₂O ebensolchen Valenzschwingungen Mo—Cl zugeschrieben hatten. Es ist schwer zu sagen, warum die Schwingung Mo—Cl bei der Verbindung Mo₂Cl₄Py₄ so hoch liegt. Die Verbindung Mo₂Br₄Py₄¹⁹ zeigt an dieser Stelle keine Absorption, was dafür spräche, daß diese Bande keine aktivierte Bande des Pyridins ist, sondern einer Schwingung Metall—Halogen entspricht.

Alle drei Verbindungen sind bei Zimmertemperatur diamagnetisch, was mit der Annahme, daß bei der Reaktion des Mo₂Cl₈⁴⁻ mit Liganden die Bindung Mo—Mo erhalten bleibt, übereinstimmt. Andererseits könnte die Koordination auch tetraedrisch oder quadratisch sein, was aber für ein Übergangsmetall wie Molybdän sehr wenig Wahrscheinlichkeit hätte. Die polymere oktaedrische Koordination sollte aber einen Paramagnetismus zur Folge haben. Leider ist die Gewinnung von Einkristallen derart schwierig, daß zur Zeit keine Röntgenstrukturanalyse möglich ist.

Die Ausführung dieser Arbeit wurde uns vom Fonds Boris Kidrič ermöglicht, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei. Für die Durchführung der magnetischen Messungen danken wir sehr Herrn Dr. J. Zupan.

Literatur

- ¹ D. L. Kepert, *The Early Transition Metals*. London: Academic Press. 1972.
- ² C. Djordjević, R. S. Nyholm, C. S. Pande und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 16.
- ³ D. W. DuBois, R. T. Iwamoto und J. Kleinberg, *Inorg. Chem.* **8**, 815 (1969).
- ⁴ T. A. Stephenson, E. Bannister und G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2538.
- ⁵ D. F. Steele und T. A. Stephenson, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **9**, 777 (1973).
- ⁶ J. V. Brenčič und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **8**, 7 (1969).
- ⁷ J. V. Brenčič und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **9**, 346 (1970).
- ⁸ J. V. Brenčič und F. A. Cotton, *Inorg. Chem.* **8**, 2698 (1969).
- ⁹ H. Taube und A. R. Bowen, *J. Amer. Chem. Soc.* **93**, 3287 (1969).
- ¹⁰ G. B. Allison, I. R. Anderson und J. C. Sheldon, *Austral. J. Chem.* **22**, 1091 (1969).

- ¹¹ R. G. Inskoop, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 763 (1962).
¹² J. V. Brenčič, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.
¹³ C. G. Barraclough, J. Lewis und R. S. Nyholm, J. Chem. Soc. **1959**, 3552.
¹⁴ P. C. H. Mitchell, J. Inorg. Nucl. Chem. **21**, 382 (1961).
¹⁵ I. R. Durig, B. R. Mitchell, D. W. Sink, J. N. Willis, Jr., und A. S. Wilson, Spectrochim. Acta **23 A**, 1121 (1967).
¹⁶ S. P. Sinha, Spectrochim. Acta **20**, 879 (1964).
¹⁷ A. A. Schilt und R. C. Taylor, J. Inorg. Nucl. Chem. **9**, 211 (1959).
¹⁸ W. K. Bratton, F. A. Cotton, M. Debeau und R. A. Walton, J. Coord. Chem. **1**, 121 (1971).
¹⁹ J. V. Brenčič und P. Šegedin, wird veröffentlicht.

Doz. Dr. J. V. Brenčič
Laboratorium für anorgan. Chemie
Universität Ljubljana
P.O. Box 537
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien