

Komplexe des zweiwertigen Molybdäns; Derivate des Oktahalodimolybdat(II)-Ions, 3. Mitt.:

Darstellung und Charakterisierung von Jodokomplexen

Von

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

Laboratorium für anorganische Chemie, Universität Ljubljana, Jugoslawien

(Eingegangen am 8. September 1975)

Coordination Compounds of Molybdenum(II), Derivatives of the Octahalodimolybdate(II) Ion, III. Synthesis and Characterization of Iodo Complexes

$(picH)_2Mo_2I_6(H_2O)_2$ was prepared from $(picH)_2Mo_2Br_6(H_2O)_2$ in HI solutions ($picH = 4\text{-methylpyridinium cation}$). This compound reacts with pyridine and 4-methylpyridine at $80^\circ C$ giving $Mo_2I_4L_4$. Both products are starting materials for the preparation of $Mo_2I_4(NH_3)_4$ and $Mo_2I_4bipy_2$ ($bipy = 2,2'\text{-bipyridine}$). Room temperature magnetic measurements, IR spectra, X-ray diffraction, chemical evidence and thermogravimetric analysis in part were used for the identification of the new compounds.

In den ersten beiden Mitteilungen dieser Reihe^{1, 2} hatten wir die Darstellung von Verbindungen der Reihe $Mo_2X_4L_4$ und $Mo_2X_4(LL)_2$ beschrieben ($X = Cl, Br$; $L = \text{Pyridin, Ammoniak}$; $LL = 2,2'\text{-Bipyridin}$ und $X = Cl$; $LL = 1,10\text{-Phenanthrolin}$).

In Anbetracht der Struktur der Ausgangssubstanzen und der Eigenschaften der Produkte hatten wir den Schluß gezogen, es gehe um Verbindungen, bei welchen eine unmittelbare Verbindung zwischen zwei Molybdänatomen erhalten geblieben war. Auf Grund von NMR-Studien von Verbindungen $Mo_2Cl_4L_4$ ($L = \text{substituiertes Phosphin}$) sind auch andere Autoren³ zu dem gleichen Schluß gelangt.

In letzter Zeit wurden die beiden Verbindungen $Mo_2X_4py_4$ ($X = Cl, Br$) durch Reduktion von $Cs_3Mo_2X_8$ ($X = Cl, Br$) mit Pyridin⁴ gewonnen, und $Mo_2Cl_4bipy_2$ aus $(NH_4)_5Mo_2Cl_9 \cdot H_2O$ ⁴ bzw. $K_4Mo_2Cl_8$ ⁵. Außerdem sind noch andere Verbindungen dieser Art beschrieben worden mit N, P, O und S enthaltenden ein- oder zweizähligen Liganden⁴.

Die einzige Verbindung mit neutralem Liganden, die eine andere Stöchiometrie hat, bleibt $Mo_2(en)_4Cl_4$ ($en = H_2NCH_2CH_2NH_2$)^{5, 6}.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist nun, die Kenntnis der neutralen Verbindungen der Reihe $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{L}_4$ bzw. $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{LL})_2$ auf Jodide zu erweitern. Bisher sind diese Verbindungen nicht bekannt, und es ist auch kein Jododimolybdat(II) beschrieben worden.

Experimenteller Teil

$\text{Mo}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4$ und $(\text{NH}_4)_4\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ wurden nach den bereits beschriebenen Methoden^{7, 8} bereit. $(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ haben wir aus $(\text{NH}_4)_5\text{Mo}_2\text{Cl}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹ hergestellt.

Das Molybdän haben wir gravimetrisch als Oxinat bestimmt, Jodid potentiometrisch; Ammoniak haben wir aus der alkalischen Lösung in eine bekannte Menge von 0,1N-HCl umdestilliert. Die wasserunlöslichen Substanzen haben wir in einer Schmelze des Gemenges von Na_2O_2 und KOH zersetzt. Die wasserlöslichen Substanzen haben wir nach einer alkalischen Zersetzung mit H_2O_2 oxydiert.

Die IR-Spektren, magnetische Messungen und Pulveraufnahmen wurden auf die bereits beschriebene Weise gewonnen¹.

Die thermische Analyse von $(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{J}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ wurde in trockenem Ar gemacht, auf einer Mettler¹⁰-Apparatur mit kombiniertem TG- und DTA-Kopf und mit einem Platintiegel. Die Einwaage war 100 mg, die Aufheizgeschwindigkeit 2° min^{-1} und der Referenzstoff $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Resultate und Diskussion

Unter den Jododimolybdaten ist nur die Verbindung $\text{Cs}_6\text{Mo}_4\text{J}_{16}$ ¹¹ erwähnt worden; im Lichte neuerer Erkenntnisse würde die Formel dieser Verbindung richtig $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{J}_8$ lauten, analog den Verbindungen $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Cl}_8$ ¹² und $\text{Cs}_3\text{Mo}_2\text{Br}_8$ ¹³, in denen das Molybdän 2,5wertig ist. Es ist möglich, aus der Verbindung $(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ in verd. HJ durch Zusatz von picHJ $(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{J}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ zu gewinnen.

10^{-3} mol (0,9 g) $(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{Br}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ haben wir im Vak. in 60 ml HJ (1 : 1) gelöst. Dieser Lösung haben wir im Vak. $5 \cdot 10^{-2}$ mol picHJ zugesetzt — bereit aus 4-Methylpyridin und 57proz. HJ-Lösung. Dieses Gemenge legten wir 12 Stdn. auf Eis. Den kristallinen Niederschlag haben wir auf einem Glassintertiegel abfiltriert, mit Äther gewaschen und bei Zimmertemp. im Hochvak. getrocknet: 0,6 g (50%). Die Verbindung ist an der Luft und in Lösungen unbeständig. Sie löst sich in Wasser, Methanol, Acetonitril und Nitromethan.

$(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{J}_6(\text{H}_2\text{O})_2$.	Ber. Mo 16,29, J 64,66.	Gef. Mo 16,6, J 64,6.
$\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$.	Ber. Mo 18,89, J 49,97.	Gef. Mo 18,9, J 50,0.
$\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$.	Ber. Mo 17,90, J 47,35.	Gef. Mo 18,0, J 45,8.
$\text{Mo}_2\text{J}_4(\text{NH}_3)_4$.	Ber. Mo 25,00, J 66,13, NH_3 8,87.	Gef. Mo 25,0, J 65,6, NH_3 8,3.
$\text{Mo}_2\text{J}_4\text{bipy}_2$.	Ber. Mo 18,96, J 50,17.	Gef. Mo 18,4, J 49,8.

Es ist möglich, die Pulveraufnahme von $(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{J}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ (Tab. 1) zu indizieren — unter der Voraussetzung, daß die Verbindung in der

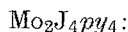
gleichen $\bar{P}1$ -Raumgruppe kristallisiert wie $(picH)_2Mo_2Br_6(H_2O)_2$ ⁹. Die Resultate der rechnerischen Bearbeitung der Pulveraufnahme — Daten durch das Rechenprogramm PIRUM¹⁴ — ergaben die folgenden Zellenkonstanten: $a = 7,81$ (3) Å, $b = 8,51$ (3) Å, $c = 10,37$ (5) Å, $\alpha = 83,6$ (4)°, $\beta = 72,3$ (3)°, $\gamma = 70,4$ (2)°.

Tabelle 1. Gitterabstände und relative Intensitäten für $(picH)_2Mo_2J_6(H_2O)_2$

h	k	l	d (gef.), Å	d (ber.), Å	I rel.
0	0	1	10,00	9,88	100
1	0	0	7,85	8,01	100
0	1	0	7,00	7,05	40
1	1	0	6,40	6,40	60
1	0	1	—	6,25	—
— 1	0	1	6,20	6,19	10
1	1	1	6,10	6,17	60
0	0	2	4,92	4,94	40
1	1	2	—	4,54	—
— 1	1	1	4,50	4,50	60
— 1	0	2	4,18	4,19	30
1	— 1	1	3,92	3,92	50
1	2	1	3,86	3,86	50
1	2	0	—	3,69	—
0	2	1	3,67	3,67	40
0	— 1	2	3,60	3,60	40
— 2	— 1	1	3,56	3,56	70

Die Kurve der thermischen Zersetzung von $(picH)_2Mo_2J_6(H_2O)_2$ hat — innerhalb des Bereichs von Zimmertemperatur bis 200 °C — zwei Stufen. Bei 80 °C befindet sich das Maximum des endothermen Peaks; dem folgt ein Plateau an der Massenveränderungs-Kurve bei 100 °C. Der Masseverlust bei dieser Stufe beträgt 2,2%, was annähernd 1,5 H₂O ist (ber. 2,28%). Die zweite Stufe mit einem Maximum des endothermen Peaks bei 140 °C ist weniger ausgeprägt und überlappt sich schon zum Teil mit der weiteren Zersetzung der Verbindung. Auf dieser zweiten Stufe würde die Verbindung noch das restliche Wasser abgeben. Wegen analoger Formeln, der Ähnlichkeit der Grundzellen und der IR-Spektren ist anzunehmen, daß in beiden Fällen die Anionen von $Mo_2X_6(H_2O)_2^{2-}$ ($X = Br, J$) anwesend sind⁹.

Bei $22^\circ \pm 1^\circ C$ ist die Verbindung $(picH)_2Mo_2J_6(H_2O)_2$ diamagnetisch.



10 ml Pyridin und 10^{-3} mol (1,2 g) $(picH)_2Mo_2J_6(H_2O)_2$ erhitzen wir 1 Stde. im Vak. auf 85 °C. Nach dem Erkalten filtrierten wir und wuschen

den gelben Niederschlag mit Äther: 0,6 g (58%) in trockener Atmosphäre beständig, schwer löslich in Acetonitril und Pyridin; in Wasser und in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Wenn wir die Verbindung im Vakuum bei 120 °C in Anwesenheit von Pyridin mehrere Tage erhitzen, erhielten wir einen kristallinen Stoff.

Ein Vergleich der Gitterabstände von $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ mit den Gitterabständen von $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{py}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigt keine Ähnlichkeit; alle drei Verbindungen kristallisieren sehr wahrscheinlich in verschiedenen Zellen

Tabelle 2. Gitterabstände und relative Intensitäten für $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ und $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$

$\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$		$\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$	
$d, \text{Å}$	$I, \text{rel.}$	$d, \text{Å}$	$I, \text{rel.}$
9,5	100	9,7	80
8,0	90	8,5	100
7,5	30	7,7	10
6,6	90	6,8	50
6,1	10	5,4	40
5,95	20	4,85	20
5,85	20	4,60	30
5,40	10	4,35	10
5,00	20	3,90	20
4,95	20	3,82	50
4,50	30	3,42	20
4,20	40	3,40	40
4,10	10	3,31	20
4,03	60	3,11	20

oder Raumgruppen. Erhitzen wir die Verbindung in der Atmosphäre trockenen Argons, so beginnt sie sich bei 100 °C zu zersetzen. Das Infrarotspektrum zeigt im Gebiet von 4000—300 cm^{-1} Absorptionen, die wir dem koordinierten Pyridin zuschreiben können. Das Spektrum ist den IR-Spektren von $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{py}_4$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$)^{1, 2, 4} sehr ähnlich, immerhin aber unterscheidet es sich in Einzelheiten von jenen. Auf ähnliche Weise ist es möglich, die Verbindung $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$ herzustellen. Die durchschnittliche Ausbeute war 45%. Diese Verbindung ist weniger beständig als $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ und muß in trockener inerter Atmosphäre aufbewahrt werden. Zum Unterschied von $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ ist $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$ etwas besser in organischen Lösungsmitteln löslich, jedoch ebenfalls wasserunlöslich.

Die Gitterabstände von $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ und $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$ sind in Tab. 2 aufgeführt.

Die Verbindungen $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ und $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$ können als Ausgangsstoffe für die Herstellung von $\text{Mo}_2\text{J}_4(\text{NH}_3)_4$ und $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{bipy}_2$ dienen. Trockenes NH_3 reagiert bei 100°C mit $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ oder $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$. Die Durchführung des Experiments ist gleich wie bei der Bereitung von $\text{Mo}_2\text{X}_4(\text{NH}_3)_4$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^{1, 2}. Die Verbindung muß in trockener und inerte Atmosphäre aufbewahrt werden. Sie ist unlöslich in organischen Lösungsmitteln und Wasser.

Das Infrarotspektrum von $\text{Mo}_2\text{J}_4(\text{NH}_3)_4$ weist alle Eigentümlichkeiten von koordiniertem Ammoniak¹⁵ auf.

$\text{Mo}_2\text{J}_4\text{bipy}_2$ kann man in einer Schmelze von 2,2'-Bipyridin aus $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{py}_4$ oder $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{pic}_4$ bei 120°C in Vak. gewinnen. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln und in Wasser unlöslich. Im Vergleich mit anderen Verbindungen dieser Reihe ist sie sehr beständig, auch nach längerem Stehen in der Luft kann man im IR-Spektrum kein Auftreten von Oxydation bemerken. Das IR-Spektrum von $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{bipy}_2$ ist den Spektren von $\text{Mo}_2\text{X}_4\text{bipy}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^{1, 2, 4} sehr ähnlich.

Die Verbindungen $\text{Mo}_2\text{J}_4(\text{NH}_3)_4$ und $\text{Mo}_2\text{J}_4\text{bipy}_2$ sind nur undeutlich kristallinisch, daher geben wir keine Gitterabstände an.

Mit Ausnahme der Verbindung $(\text{picH})_2\text{Mo}_2\text{J}_6(\text{H}_2\text{O})_2$ weisen alle übrigen Verbindungen bei Zimmertemperatur einen mehr oder weniger ausgeprägten Paramagnetismus auf — der jedoch sehr von der Stärke des Magnetfeldes abhängig ist. Eine ähnliche, wenn auch weniger ausgeprägte Erscheinung konnte man auch bei einigen anderen Verbindungen dieser Reihe beobachten. Wir sind der Meinung, daß die Anwesenheit eines leichten Paramagnetismus auch in diesem Falle der dimeren Formulierung der Verbindungen nicht widerspricht.

Wir danken dem Fonds Boris Kidrič sowie der Universität von Ljubljana für ihre finanzielle Hilfe bei dieser Arbeit.

Literatur

- ¹ J. V. Brenčič, D. Dobčnik und P. Šegedin, Mh. Chem. **105**, 142 (1974).
- ² J. V. Brenčič, D. Dobčnik und P. Šegedin, Mh. Chem. **105**, 944 (1974).
- ³ J. San Filippo, Jr., Inorg. Chem. **11**, 3140 (1972).
- ⁴ J. San Filippo, Jr., H. J. Sniadoch und R. L. Grayson, Inorg. Chem. **13**, 2121 (1974).
- ⁵ A. R. Bowen und H. Taube, Inorg. Chem. **13**, 2245 (1974).
- ⁶ A. R. Bowen und H. Taube, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 3287 (1971).
- ⁷ T. A. Stephenson, E. Bannister und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. **1964**, 2538.
- ⁸ J. V. Brenčič und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **9**, 346 (1970).
- ⁹ J. V. Brenčič und P. Šegedin, Z. anorg. allgem. Chem., im Druck.
- ¹⁰ H. G. Wiedemann, Chemie-Ing. Techn. **36**, 1105 (1964).
- ¹¹ I. R. Anderson und J. C. Sheldon, Austral. J. Chem. **18**, 271 (1965).
- ¹² M. J. Bennet, J. V. Brenčič und F. A. Cotton, Inorg. Chem. **8**, 1060 (1969).

- ¹³ *F. A. Cotton, B. A. Frenz und Z. C. Mester, Acta Crystallogr. B 29, 1515 (1973).*
- ¹⁴ *P. E. Werner, Arkiv Kemi 31, 513 (1969).*
- ¹⁵ *K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, S. 155. New York: Wiley-Interscience. 1970.*

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. J. V. Brenčič
Laboratorium für anorganische Chemie
Universität Ljubljana
Murnikova 6/III
P. O. B. 537
YU-61001 Ljubljana
Jugoslawien*