

# Synthese und Kristallstruktur von [Na-15-Krone-5][WF<sub>5</sub>(NCl)]

Synthesis and Crystal Structure of [Na-15-Crown-5][WF<sub>5</sub>(NCl)]

Astrid Gorge, Kurt Dehnicke\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg/Lahn

Dieter Fenske

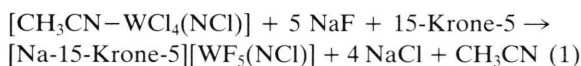
Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt/Main 50

Z. Naturforsch. **44b**, 117–120 (1989); eingegangen am 17. Oktober 1988

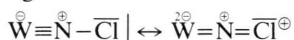
Sodium-15-crown-5-pentafluoro-N-chloronitrenotungstate(VI), Synthesis, Crystal Structure

[Na-15-crown-5][WF<sub>5</sub>(NCl)] has been prepared as yellow crystals by the reaction of NaF with WCl<sub>4</sub>(NCl) in the presence of 15-crown-5 in acetonitrile solution. The compound was characterized by its IR spectrum as well as by an X-ray structure determination. Crystal data: space group P2<sub>1</sub>/n, Z = 4 (2945 observed, independent reflexions, R = 0.035). Lattice dimensions at –65 C: a = 827.2(8); b = 1617.3(13); c = 1372.2(10) pm; β = 99.42(5). The compound forms ion pairs, in which the sodium ion is seven-coordinated by the oxygen atoms of the crown ether molecule, and by two fluorine ligands of the [WF<sub>5</sub>(NCl)]<sup>–</sup> unit with Na–F distances of 228.3(6) and 251.3(6) pm. The W≡N–Cl group of the anion is nearly linear (bond angle 176.1(5)) with bond lengths WN = 173.3(6) and NCl = 162.2(7) pm.

Nach der kurzlich von uns beschriebenen ersten Synthese eines N-Chlornitrenokomplexes des Wolframs, [Cl<sub>4</sub>W≡NCl]<sub>2</sub> [1], und der hiervon abgeleiteten, durch Kristallstrukturen charakterisierten Derivate [CH<sub>3</sub>CN–WCl<sub>4</sub>(NCl)] [1], PPh<sub>3</sub>Me[WCl<sub>5</sub>(NCl)] [2] und (PPh<sub>4</sub>)<sub>3</sub>{[WCl<sub>5</sub>(NCl)]<sub>2</sub>Cl} [2] erhielten wir nun durch Cl/F-Ligandenaustausch einen Fluorokomplex des Wolframs mit der gestreckten Baugruppe  $\overset{\ominus}{\text{W}}\equiv\overset{\oplus}{\text{N}}-\text{Cl}$ . Wir erhielten diese Verbindung durch Einwirkung von überschüssigem Natriumfluorid auf [CH<sub>3</sub>CN–WCl<sub>4</sub>(NCl)] in Acetonitrillosung bei Gegenwart von 15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxocyclopentadecan) bei Raumtemperatur:



Die Verbindung kristallisiert beim Abkühlen der Lösung in Form gelber, kompakter, feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle. Das am N-Atom gebundene Chloratom wird nicht ausgetauscht, was als Hinweis auf den deutlich positiven Charakter dieses Cl-Atoms gelten kann:



Im IR-Spektrum von [Na-15-Krone-5][WF<sub>5</sub>(NCl)] beobachten wir ν<sub>WN</sub> bei 1200 cm<sup>–1</sup> und ν<sub>NCl</sub> bei 520 cm<sup>–1</sup> als mittelstarke Banden; wegen der ge-

streckten Achse WNCl liegt wie in anderen N-Chlornitrenokomplexen [1–6] starke Schwingungskopplung vor. Im Bereich der WF-Valenzschwingungen tritt eine sehr starke Absorption bei 590 cm<sup>–1</sup> mit zwei Schultern bei 610 und 570 cm<sup>–1</sup> auf. Diese Bandengruppe entspricht nach allen Erfahrungen [7] den WF-Valenzschwingungen der terminal gebundenen F-Atome. Eine weitere WF-Valenzschwingung tritt als starke Bande bei 500 cm<sup>–1</sup> auf. Sie läßt sich der W–F(5)-Valenzschwingung zuordnen, da das Fluoratom F(5) einerseits dem *trans*-Einfluß des NCl-Liganden ausgesetzt ist und andererseits F(5) auch durch die Brückenfunktion zum Na<sup>+</sup>-Ion beansprucht wird. Beide Effekte tragen zu dem langen W–F(5)-Abstand von 196,8(4) pm bei (s. u.), der sich im IR-Spektrum in der langwelligen Lage dieser Valenzschwingung widerspiegelt. Weitere Einzelheiten zum IR-Spektrum s. Lit. [8].

Die Ergebnisse der Kristallstrukturanalyse sind in den Tab. I bis III wiedergegeben\*. Die Verbindung bildet das in Abb. 1 dargestellte Ionenpaar; sie ist isotyp zu der entsprechenden Molybdanverbindung, über die wir kürzlich berichtet haben [9]. Eine ausführliche Diskussion der Struktur ist entbehrlich, da sich alle Bindungsabstände und -winkel nur sehr we-

\* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53372, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

\* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Gitterkonstanten	$a = 827.2(8)$ pm; $b = 1617.3(13)$ pm; $c = 1372.2(10)$ pm $\beta = 99.42(5)^\circ$
Zellvolumen	1811.0 Å <sup>3</sup>
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	4
Dichte (berechnet)	1.72 g/cm <sup>3</sup>
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, P2 <sub>1</sub> /n
Ausgel6schte Reflexe	$h0l: h+l=2n+1, 0k0: k=2n+1$
Me6Bger6t	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II
Strahlung	MoK $\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Me6Btemperatur	-65 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstanten- berechnung	32
Me6Bbereich, Abtastungsmodus	3-54°, $\omega, \theta$ -Scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4394
Zahl der unabh6ngigen Reflexe	2945 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorptionskorrektur, $\psi$ -Scan, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 69.6 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufkl6rung	W-Lage aus Pattersonsynthese, alle anderen Lagen aus Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	H-Atome isotrop, sonst anisotrop
Verwendete Rechenprogramme	SHELXS-86 [11], SHELX-76 [11], SCHAKAL [12]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$ , $\Delta f''$	Int. Tabellen 1974
$R = \sum   F_o  -  F_c   / \sum  F_o $	3.5%

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung.

N-Cl	162.2(7)	W-N-Cl	176.1(5)	F(4)-Na-F(5)	63.4(2)
W-N	173.3(6)	N-W-F(1)	98.5(3)	F(4)-Na-O(1)	134.2(2)
W-F(1)	187.8(4)	N-W-F(2)	95.0(3)	F(4)-Na-O(2)	80.7(2)
W-F(2)	187.7(5)	N-W-F(3)	97.1(3)	F(4)-Na-O(3)	83.9(2)
W-F(3)	189.2(5)	N-W-F(4)	94.9(3)	F(4)-Na-O(4)	93.5(2)
W-F(4)	188.7(5)	N-W-F(5)	176.6(3)	F(4)-Na-O(5)	148.5(2)
W-F(5)	196.8(4)	F(1)-W-F(2)	88.9(2)	F(5)-Na-O(1)	103.1(2)
Na-F(4)	251.3(6)	F(1)-W-F(3)	88.8(2)	F(5)-Na-O(2)	119.6(2)
Na-F(5)	228.3(6)	F(1)-W-F(4)	166.7(2)	F(5)-Na-O(3)	141.6(2)
Na-O(1)	241.9(7)	F(1)-W-F(5)	84.8(2)	F(5)-Na-O(4)	92.6(2)
Na-O(2)	247.2(6)	F(2)-W-F(3)	167.9(2)	F(5)-Na-O(5)	92.3(2)
Na-O(3)	236.8(6)	F(2)-W-F(4)	90.7(2)	O(1)-Na-O(2)	68.7(2)
Na-O(4)	244.9(6)	F(2)-W-F(5)	85.9(2)	O(1)-Na-O(3)	114.3(2)
Na-O(5)	247.6(7)	F(3)-W-F(4)	88.8(2)	O(1)-Na-O(4)	131.9(2)
		F(3)-W-F(5)	82.0(2)	O(1)-Na-O(5)	67.8(2)
C-O	140(1)-145(1)	F(4)-W-F(5)	81.9(2)	O(2)-Na-O(3)	69.9(2)
C-C	148(1)-149(1)	Na-F(4)-W	99.7(2)	O(2)-Na-O(4)	138.6(2)
		Na-F(5)-W	105.4(2)	O(2)-Na-O(5)	130.6(2)
				O(3)-Na-O(4)	68.7(2)
				O(3)-Na-O(5)	108.7(2)
				O(4)-Na-O(5)	66.4(2)
				C-O-C	113.3(8)-115.6(8)
				O-C-C	104.9(9)-111.2(8)
				Na-O-C	102.9(5)-115.7(6)

Tab. II. Bindungsabst6nde [pm] und -winkel [Grad].

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor  $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$  [13]. U-Werte als  $10^{-4}$ -fache in pm<sup>2</sup>.

Atom	x	y	z	U
W	910(1)	1247(1)	3350(1)	0,028(1)
F(1)	457(6)	873(3)	2037(3)	0,035(2)
F(2)	3058(6)	1489(3)	3164(4)	0,050(3)
F(3)	-1364(6)	1217(3)	3393(4)	0,051(3)
F(4)	1212(6)	1861(3)	4535(4)	0,049(3)
F(5)	337(6)	2345(3)	2776(4)	0,044(3)
N	1403(9)	304(4)	3922(5)	0,035(4)
Cl	1791(3)	-560(1)	4514(2)	0,052(1)
Na	-601(4)	3079(2)	3991(2)	0,030(2)
O(1)	-3488(6)	3240(3)	3355(5)	0,039(3)
C(1)	-4538(12)	3092(6)	4054(9)	0,046(6)
C(2)	-3996(12)	2325(6)	4591(9)	0,044(6)
O(2)	-2308(6)	2384(3)	5065(4)	0,036(3)
C(3)	-2064(13)	2759(6)	6005(6)	0,047(6)
C(4)	-276(13)	2920(6)	6305(6)	0,049(6)
O(3)	182(6)	3518(3)	5647(4)	0,037(3)
C(5)	1912(12)	3714(6)	5836(9)	0,052(6)
C(6)	2228(12)	4352(6)	5116(9)	0,051(6)
O(4)	1696(6)	4052(3)	4147(5)	0,042(3)
C(7)	1592(15)	4665(6)	3406(10)	0,053(7)
C(8)	323(16)	4425(6)	2560(9)	0,055(7)
O(5)	-1160(8)	4314(4)	2922(5)	0,045(4)
C(9)	-2569(16)	4111(6)	2191(8)	0,057(7)
C(10)	-3901(13)	3941(6)	2767(8)	0,049(6)

nig voneinander unterscheiden. Das Na<sup>+</sup>-Ion befindet sich 85 pm oberhalb der besten Ebene der fünf O-Atome des Kronenethermoleküls. Zu dem Fluoratom F(5) besteht der sehr kurze Na–F-Abstand von 228,3(6) pm, der noch etwas kürzer ist als im Natriumfluorid (230,7 pm [10]). Ein weiterer Na...F-Kontakt besteht mit einem Abstand von 251,3(6) pm zu dem Fluoratom F(4), so daß sich die Koordinationszahl am Natriumion zu 6+1 ergibt. Die WNCl-Gruppe des Anions ist mit 176,1(5)° nahezu gestreckt, entsprechend sp-Hybridisierung am N-Atom. Der Bindungsabstand WN mit 173,3(6) pm ist nur wenig länger als in Nitridokomplexen des Wolframs mit W≡N-Dreifachbindung, in denen er etwa 165 pm beträgt [3].

### Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. NaF wurde durch Glühen getrocknet, Acetonitril durch Destillation über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, 15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxocyclopentadecan) war ein handelsübliches Präparat. [WCl<sub>4</sub>(NCl)]<sub>2</sub> erhielten wir wie beschrieben [1] aus W(CO)<sub>6</sub> und überschüssigem

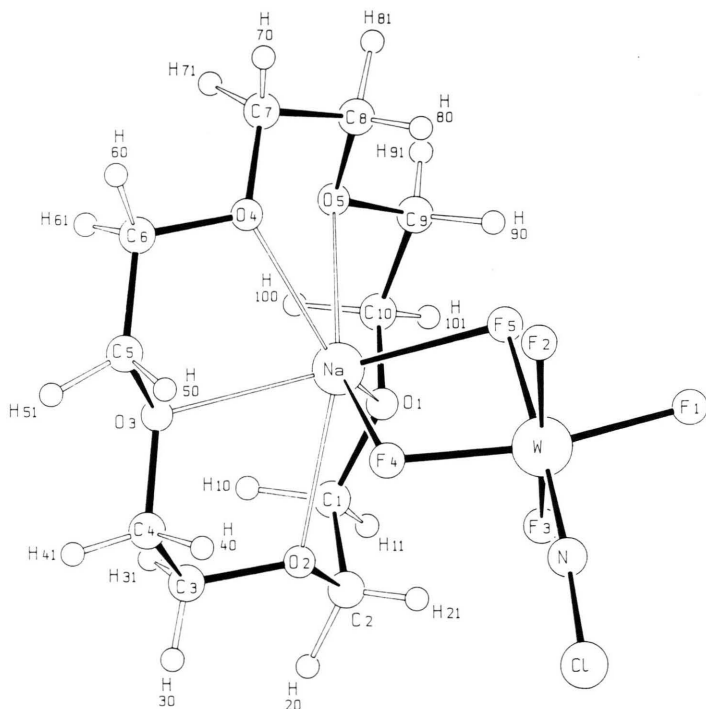


Abb. 1. Wiedergabe eines Ionenpaares [Na-15-Krone-5][WF<sub>5</sub>(NCl)] (Atome mit willkürlichen Radien).

NCl<sub>3</sub> in CCl<sub>4</sub>-Lösung. Für das IR-Spektrum standen die Geräte Perkin-Elmer 577 und Bruker IFS-88 zur Verfügung, Nujol-Verreibungen, CsI-Scheiben.

[Na-15-Krone-5][WF<sub>5</sub>(NCl)]

Zu einer Lösung von 2,55 g WCl<sub>4</sub>(NCl) (6,80 mmol) in 40 ml Acetonitril fügt man 1,43 g NaF (34,0 mmol) und rührt den Ansatz 3 d bei R.T. Man filtriert die gelbe Lösung und kühlt auf -18 °C. Die gelben Kristalle werden filtriert, mit wenig kal-

tem Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 2,18 g (63%). Durch Einengen des Filtrats läßt sich die Ausbeute noch steigern.

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O<sub>5</sub>NF<sub>5</sub>WClNa (571,6)

Gef. C21,40 H3,60 N2,70 Cl6,21 F15,76,

Ber. C20,99 H3,49 N2,45 Cl7,08 F16,62.

Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für großzügige Unterstützung.

- 
- [1] A. Görgе, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **43b**, 677 (1988).  
 [2] A. Görgе, U. Patt-Siebel, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1633 (1988).  
 [3] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).  
 [4] J. Fawcett, R. D. Peacock und D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 567.  
 [5] W. Kafitz, K. Dehnicke, E. Schweda und J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **39b**, 1114 (1984).  
 [6] D. Fenske, K. Völp und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1398 (1987).  
 [7] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsfrequenzen II*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart-New York (1986).  
 [8] A. Görgе, Dissertation, Universität Marburg (1989).  
 [9] D. Fenske, K. Völp und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **43b**, 1125 (1988).  
 [10] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).  
 [11] G. M. Sheldrick, SHELX-76, SHELXS-86, Programs for Crystal Structure Determinations, Cambridge (1976), Göttingen (1986).  
 [12] E. Keller, SCHAKAL-86, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecules and Crystallographic Models, Freiburg (1986).  
 [13] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).