

Synthese und Kristallstruktur von [Na-15-Krone-5][MoF₅(NCl)]

Synthesis and Crystal Structure of [Na-15-Crown-5][MoF₅(NCl)]

Dieter Fenske

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

Karin Völp und Kurt Dehnicke*

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

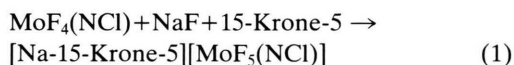
Z. Naturforsch. **43b**, 1125–1129 (1988); eingegangen am 2. Mai 1988

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

[Na-15-Crown-5][MoF₅(NCl)] has been prepared as yellow crystals by the reaction of NaF with MoF₄(NCl) in the presence of 15-crown-5 in acetonitrile solution. The compound was characterized by its IR and ¹⁹F NMR spectra as well as by an X-ray structure determination. Crystal data: space group P2₁/n, Z = 4 (3736 observed, independent reflexions, R = 0.034). Lattice dimensions at -70 °C: a = 823.5(4), b = 1612.2(9), c = 1383.4(8), β = 99.35(3)°. 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 [MoF₅(NCl)]⁻ unit with Na-F distances of 228.3 and 249.6 pm. The Mo≡N-Cl group of the anion is nearly linear (bond angle 175.8°) with bond lengths MoN = 172.9 and NCl = 161.8 pm.

Synthese und Eigenschaften von [Na-15-Krone-5][MoF₅(NCl)]

Wir berichteten unlängst über die N-Chloronitrenokomplexe MoF₄(NCl) und [CH₃CN-MoF₄(NCl)], von denen wir das Acetonitril-Solvat durch eine Kristallstrukturanalyse charakterisiert haben [1]. In ihm befindet sich das N-Atom des CH₃CN-Moleküls in *trans*-Position zur Mo≡N-Cl-Gruppe. Wir fanden nun, daß sich der entsprechende Pentafluorokomplex [MoF₅(NCl)]⁻ leicht bildet, wenn man das über Fluorbrücken assoziierte MoF₄(NCl) mit Natriumfluorid in Acetonitril in Gegenwart von 15-Krone-5 (1,4,7,10,13-Pentaoxocyclopentadecan) bei Raumtemperatur umsetzt:



Abkühlen der gelben, gesättigten Lösung führt zu orange-gelben, feuchtigkeitsempfindlichen Einkristallen, die in praktisch vollständiger Ausbeute anfallen. Im ¹⁹F-Kernresonanzspektrum tritt in CD₃CN-Lösung ein Resonanzsignal bei 118,2 ppm (relativ zu CFCl₃) auf, dessen Lage bei etwas höherem Feld erscheint als das des [CH₃CN-MoF₄(NCl)]-Moleküls (131,8 ppm [1]). Da nur ein Singulett be-

obachtet wird, findet bei R.T. rascher Austausch der beiden F-Atomsorten statt. Eine Tieftemperaturmessung ließ sich wegen der geringen Löslichkeit des Präparats beim Abkühlen nicht ausführen. Die Hochfeldverschiebung im Vergleich zum [CH₃CN-MoF₄(NCl)]-Molekül ist durch den größeren Abschirmungseffekt der Ionenladung im [MoF₄(NCl)]⁻-Ion bedingt.

Im IR-Spektrum werden die inneren Schwingungen des Kronenethers durch die Koordination mit dem Natriumion nicht wesentlich beeinflusst (näheres hierzu siehe Lit. [2]). Im Einklang mit lokaler C_{4v}-Symmetrie für das [MoF₅(NCl)]⁻-Ion treten drei Mo-F-Valenzschwingungen (Rassen: 2×A₁, E [3]) bei 636 (m), 607 (sst) und 503 (m) cm⁻¹ auf, von denen wir die Bande bei 503 cm⁻¹ der Mo-F-Valenzschwingung des in *trans*-Position zur Mo≡N-Cl-Gruppe koordinierten F-Atoms zuordnen. Eine Bande bei 525 cm⁻¹ geringer Intensität läßt sich νN-Cl zuordnen, während die zugehörige MoN-Valenzschwingung, die bei etwa 1170 cm⁻¹ zu erwarten ist [1], durch Banden des Kronenethers überdeckt ist. Im langwelligen Teil des IR-Spektrums treten weitere Absorptionen auf bei 307 (st), 280 (st), 229 (m), 280 (s) und 179 (sst) cm⁻¹, die auf Deformationsschwingungen zurückzuführen sind.

Kristallstrukturanalyse

Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturlösung, Tab. II die Bindungs-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von [Na-15-Krone-5][MoF₅(NCl)].

Gitterkonstanten	$a = 823,5(4)$; $b = 1612,2(9)$; $c = 1383,4(8)$ pm; $\beta = 99,35(3)^\circ$.
Zellvolumen	1812,3 Å ³
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 4$
Dichte (berechnet)	1,46 g/cm ³
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1/n$
Ausgelöschte Reflexe	$h0l: h+l=2n+1; 0k0: k=2n+1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Siemens AED II
Strahlung	MoK α (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-70 °C
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Meßbereich, Abtastungsmodus	3-56°, ω, θ -Scan
Zahl der gemessenen Reflexe	4832
Zahl der unabhängigen Reflexe	3736 mit $I > 2\sigma(I)$
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor Absorptionskorrektur Psi-scan $\mu(\text{MoK}\alpha) = 9,03 \text{ cm}^{-1}$
Strukturaufklärung	Mo-Lage aus Patterson-Synthese, alle anderen Atomlagen aus Differenz-Fourier-Synthesen
Verfeinerung	H-Atome isotrop, alle anderen Atome anisotrop
Restriktionen	keine
Verwendete Rechenprogramme	SHELX-86, SCHAKAL
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Internationale Tabellen (1974)
$R = \sum F_o - F_c / \sum F_o $	3,4%

N-Cl	161,8(3)	Mo-N-Cl	175,8(2)
Mo-N	172,9(3)	N-Mo-F(1)	97,3(1)
Mo-F(1)	187,9(2)	N-Mo-F(2)	94,3(1)
Mo-F(2)	189,8(2)	N-Mo-F(3)	95,3(1)
Mo-F(3)	186,6(2)	N-Mo-F(4)	176,6(1)
Mo-F(4)	196,8(2)	N-Mo-F(5)	95,3(1)
Mo-F(5)	188,1(2)	F(1)-Mo-F(2)	168,3(1)
Na-F(2)	249,6(3)	F(1)-Mo-F(3)	89,3(1)
Na-F(4)	228,3(2)	F(1)-Mo-F(4)	85,9(1)
Na-O(1)	249,0(3)	F(1)-Mo-F(5)	89,0(1)
Na-O(2)	241,3(3)	F(2)-Mo-F(3)	91,1(1)
Na-O(3)	248,4(3)	F(2)-Mo-F(4)	82,5(1)
Na-O(4)	246,4(3)	F(2)-Mo-F(5)	88,5(1)
Na-O(5)	238,0(3)	F(3)-Mo-F(4)	86,0(1)
C-O	143,1(5)-141,6(5)	F(3)-Mo-F(5)	169,5(1)
C-C	149,9(7)-147,9(7)	F(4)-Mo-F(5)	83,5(1)
		Na-F(2)-Mo	98,8(1)
		Na-F(4)-Mo	104,2(1)
		F(4)-Na-O(1)	121,2(1)
		F(4)-Na-O(2)	103,0(1)
		F(4)-Na-O(3)	91,1(1)
		F(4)-Na-O(4)	92,2(1)
		F(4)-Na-O(5)	142,9(1)
		O(1)-Na-O(2)	68,5(1)
		O(1)-Na-O(3)	130,2(1)
		O(1)-Na-O(4)	138,5(1)
		O(1)-Na-O(5)	70,0(1)
		O(2)-Na-O(3)	67,8(1)
		O(2)-Na-O(4)	131,3(1)
		O(2)-Na-O(5)	113,6(1)
		O(3)-Na-O(4)	65,9(1)
		O(3)-Na-O(5)	107,7(1)
		O(4)-Na-O(5)	68,5(1)
		C-O-C	115,1(4)-113,2(3)
		O-C-C	111,6(3)-106,4(4)
		Na-O-C	116,0(3)-103,7(2)

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

abstände und -winkel, Tab. III die Atomkoordinaten.*

[Na-15-Krone-5][MoF₅(NCl)] bildet Ionenpaare, die durch bindende Wechselwirkung des Natriumions mit zwei F-Liganden des [MoF₅(NCl)]⁻-Ions zustandekommen (Abb. 1). Die Genauigkeit der Strukturanalyse ließ auch die Festlegung der H-Atomlagen zu; sie sind in isotroper Darstellung in der Abbildung wiedergegeben. Das Natriumion ist von den fünf Sauerstoffatomen des Kronenethers in verzerrt pentagonaler Anordnung umgeben. Die O–Na–O-Bindungswinkel benachbarter O-Atome sind mit Werten zwischen 65,9° und 70,0° etwas kleiner als der Idealwert von 72° für eine pentagonale, koplanare Anordnung mit dem Natriumion. Dieses ist 87,1 pm aus der berechneten besten Ebene der Sauerstoffatome in Richtung auf das Anion herausgerückt. Mit dem Fluoratom F(4) des Anions, welches sich in *trans*-Position zur Mo≡N–Cl-Gruppe befindet, besteht der sehr kurze Na–F-Abstand von 228,3 pm, der noch etwas kürzer ist als der NaF-Abstand im Natriumfluorid (230,7 pm [4]). Eine hiermit vergleichbare Anordnung liegt vor in der Verbindung [Na-2,3-benzo-15-krone-5]I·H₂O, in der das Natriumion neben der verzerrt pentagonalen Koordination durch die O-Atome des Kronenethers zusätzlich durch das O-Atom des Wassermoleküls mit einem Na–OH₂-Abstand von 229 pm verknüpft ist [5]. Ein weiterer, allerdings merklich schwächerer Na···F-Kontakt von 249,6 pm besteht im [Na-15-Krone-5][MoF₅(NCl)] zu einem der äquatorial angeordneten Fluoratomen, so daß sich die Koordinationszahl am Natriumion mit 6+1 darstellt.

Im [MoF₅(NCl)]⁻-Ion ist das Molybdänatom verzerrt oktaedrisch von fünf Fluoratomen und von dem N-Atom des N-Chlornitrenoliganden umgeben. Die Mo≡N–Cl-Gruppe ist mit einem Bindungswinkel von 175,8° fast linear, was sp-Hybridisierung am N-Atom entspricht. Die Bindungsabstände MoN von 172,9 pm und NCl von 161,8 pm sind im Einklang mit der gewählten Schreibweise von Dreifach- und Einfachbindung, wie sie auch bei anderen Komplexen mit der Mo≡N–Cl-Gruppe beobachtet werden. Beispiele sind [CH₃CN–MoF₄(NCl)] [1],

Tab. III. Atomkoordinaten und Parameter U für den äquivalenten isotropen Temperaturfaktor $\exp(-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2)$ [8]. U-Werte als 10⁻⁴fache in pm².

Atom	x	y	z	U
Mo	908(0)	1235(0)	3357(0)	0,030(1)
N	1358(4)	282(2)	3910(2)	0,036(2)
Cl	1737(1)	– 582(1)	4499(1)	0,052(1)
F(1)	444(3)	853(1)	2058(1)	0,039(1)
F(2)	1222(3)	1832(1)	4555(2)	0,049(1)
F(3)	3063(3)	1460(1)	3177(2)	0,052(1)
F(5)	– 1355(3)	1195(1)	3418(2)	0,052(1)
F(4)	370(3)	2345(1)	2803(2)	0,046(1)
Na	– 581(2)	3049(1)	4029(1)	0,032(1)
O(1)	– 2336(3)	2355(1)	5094(2)	0,038(1)
C(1)	– 4007(5)	2297(3)	4624(4)	0,048(2)
C(2)	– 4566(5)	3076(3)	4079(4)	0,048(2)
O(2)	– 3468(3)	3224(1)	3397(2)	0,040(1)
C(3)	– 3876(6)	3935(2)	2806(3)	0,049(2)
C(4)	– 2506(6)	4108(3)	2264(3)	0,052(3)
O(3)	– 1117(3)	4302(2)	2981(2)	0,045(1)
C(5)	376(6)	4419(3)	2610(3)	0,055(3)
C(6)	1637(6)	4664(3)	3459(4)	0,056(3)
O(4)	1732(3)	4036(1)	4197(2)	0,043(1)
C(7)	2239(5)	4331(3)	5169(4)	0,052(3)
C(8)	1898(5)	3675(3)	5863(3)	0,050(2)
O(5)	174(3)	3502(1)	5679(2)	0,037(1)
C(9)	– 312(6)	2902(3)	6329(3)	0,046(2)
C(10)	– 2114(6)	2748(3)	6032(3)	0,048(2)
H(10)	– 410(5)	186(3)	413(3)	0,05(1)
H(11)	– 476(5)	221(3)	512(3)	0,06(1)
H(20)	– 460(5)	356(3)	458(3)	0,06(1)
H(21)	– 55(1)	292(6)	376(7)	0,00(4)
H(30)	– 408(5)	441(3)	327(3)	0,06(1)
H(31)	– 484(5)	383(3)	240(3)	0,05(1)
H(40)	– 224(6)	368(3)	184(3)	0,06(1)
H(41)	– 277(6)	454(3)	180(4)	0,07(2)
H(50)	30(5)	483(3)	207(3)	0,06(1)
H(51)	88(6)	389(3)	226(3)	0,07(1)
H(60)	148(6)	509(3)	369(4)	0,07(2)
H(61)	280(6)	478(3)	325(3)	0,06(1)
H(70)	164(6)	484(3)	531(3)	0,07(1)
H(71)	353(6)	446(3)	531(3)	0,06(1)
H(80)	253(5)	319(3)	584(3)	0,05(1)
H(81)	223(5)	384(3)	654(3)	0,07(1)
H(90)	44(5)	237(3)	623(3)	0,06(1)
H(91)	– 3(5)	309(3)	698(3)	0,06(1)
H(100)	– 259(5)	240(3)	655(3)	0,05(1)
H(101)	– 293(6)	325(3)	599(3)	0,07(1)

[CH₃CN–WCl₄(NCl)] [6] und [ReF₅(NCl)] [7]. Die große Elektronendichte der Mo≡N-Bindung äußert sich in einem Abdrängen der äquatorial angeordneten Fluoratomen F(1,2,3,5), so daß das Molybdänatom mit diesen Fluorliganden keine gemeinsame Ebene bilden kann. Die NMoF-Bindungswinkel sind mit (im Mittel) 95,6° deutlich größer als 90°. Zugleich geht von der Mo≡N–Cl-Gruppe ein merklicher *trans*-Einfluß aus, der sich in dem um 7,7 pm

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 53122, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

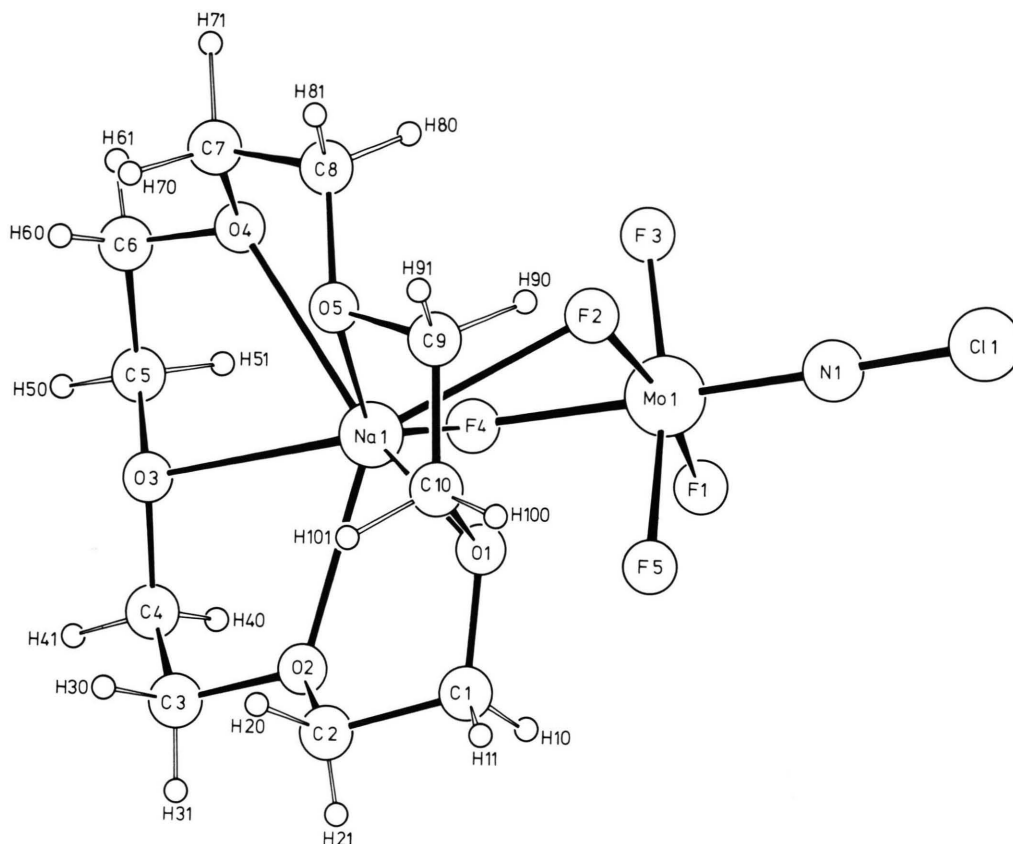


Abb. 1. Wiedergabe eines Ionenpaares [Na-15-Krone-5][MoF₅(NCl)]; H-Atomlagen in isotroper Darstellung.

längeren Mo–F(4)-Abstand im Vergleich zu den Mo–F-Abständen von (im Mittel) 188,1 pm der vier äquatorial gebundenen Fluoratome ausdrückt. Zu einem gewissen Anteil wird die Verlängerung dieser Bindung allerdings auch durch die Brückenfunktion Na···F···Mo bedingt sein. Demgegenüber ist die Mo–F(2)-Bindungslänge durch den Na···F(2)-Kontakt nur etwa 2 pm größer als die der übrigen drei äquatorial gebundenen Fluoratome, so daß für das Anion [MoF₅(NCl)][−] angenähert C_{4v}-Symmetrie erfüllt ist.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit. Acetonitril wurde mehrfach über P₄O₁₀ destilliert, Natriumfluorid durch Erhitzen auf 200 °C getrocknet. MoF₄(NCl) erhielten wir wie beschrieben [1] durch Fluorierung von MoCl₄(NSCl) mit Fluorgas bei R. T. Für die IR-Spektren stand ein Bruker-Interferometer IFS-88 zur Verfügung; CsI-Scheiben für den Bereich von 4000–200 cm^{−1}, Lupolenfenster im

Bereich 400–100 cm^{−1}; Nujolverreibungen. Das Kernresonanzspektrum wurde mit einem Bruker-Gerät AC 300 registriert; 282, 408 MHz.

[Na-15-Krone-5][MoF₅(NCl)]

Zu einer Lösung von 1,55 g MoF₄(NCl) (5,93 mmol) in 50 ml Acetonitril fügt man 0,25 g NaF (5,93 mmol) sowie 1,17 ml 1,4,7,10,13-Pentaoxocyclopentadecan (5,93 mmol). Man rührt den Ansatz 2 h bei R. T. und kühlt die klare orangegelbe Lösung auf −18 °C. Die nach 12 h entstandenen orangen Kristalle werden unter Kühlung rasch filtriert, mit wenig kaltem Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute 96%.

C₁₀H₂₀O₅NF₅MoClNa (483,6)

Gef. C25,15 H4,54 N2,48 Cl7,08 F20,62,
Ber. C24,83 H4,17 N2,89 Cl7,33 F19,64.

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

- [1] D. Fenske, K. Völp und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **42b**, 1398 (1987).
- [2] K. Völp, Dissertation Universität Marburg (1988).
- [3] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie*, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York (1982).
- [4] A. F. Wells, *Structural inorganic chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [5] M. A. Bush und M. R. Truter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II*, **1972**, 341.
- [6] A. Görgе, K. Dehnicke und D. Fenske, *Z. Naturforsch.* **43b**, 677 (1988).
- [7] J. Fawcett, R. D. Peacock und D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 958; *J. Fluor. Chem.* **23**, 454 (1983); *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 567.
- [8] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).