

Darstellung und Eigenschaften von Molybdäntetraethoxid

Preparation and Properties of Molybdenum Tetraethoxide

Uwe Hillebrand und Eberhard Stumpp*
Anorganisch-chemisches Institut der
Technischen Universität, Paul-Ernst-Straße 4,
D-3392 Clausthal-Zellerfeld

Z. Naturforsch. **35b**, 245–246 (1980);
eingegangen am 30. Oktober 1979

Preparation, Molybdenum Tetraethoxide,
Ligand Field Spectrum

The title compound has been isolated from reaction of MoCl_5 and KOEt in ethanol. The presence of bridging alkoxy groups was proved by means of ^1H NMR spectra. Magnetic susceptibility and electronic spectra were measured, and the results are discussed in terms of octahedrally coordinated Mo(IV) .

Im Rahmen unserer Arbeiten über spektroskopische Eigenschaften von Übergangsmetallalkoxiden [1] sollten auch Molybdänpentaalkoxide untersucht werden, da Mo(V) ein d^1 -System ist. Während Pentaalkoxide von Nb, Ta und U Gegenstand vieler Untersuchungen waren [2], sind über Molybdänpentaalkoxide keine experimentellen Details bekannt.

Bei der Solvolyse von MoCl_5 in Ethanol bildet sich das dimere $[\text{MoCl}_3(\text{OEt})_2]_2$ [3]. NbCl_5 und TaCl_5 reagieren ähnlich. Im allgemeinen werden jedoch alle Cl-Liganden durch die Alkoxy-Gruppe ersetzt, wenn Metallchloride in Alkoholen mit starken Basen, wie z. B. Alkalimetallalkoxiden, umgesetzt werden. Man wird daher beim Versuch zur Darstellung von Molybdänpentaalkoxiden zuerst auf diese Methode zurückgreifen.

Die einzige Erwähnung eines Molybdänpentaalkoxids findet sich in einer Patentschrift [4], in der die Umsetzung von MoCl_5 mit NaOEt beschrieben wird. Das dabei anfallende Produkt wurde als Mo(OEt)_5 angesehen. Es wurde jedoch nicht weiter charakterisiert, da es nur als Zwischenprodukt zur Herstellung von Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen verwendet wurde.

Unsere Untersuchungen haben jedoch ergeben, daß dabei nicht das Pentaethoxid sondern das Tetraethoxid des Molybdäns entsteht. Da Alkoxide von Mo(IV) bislang unbekannt waren, haben wir diese Reaktion näher untersucht und Mo(OEt)_4 isoliert und charakterisiert.

Experimenteller Teil

Alle Arbeitsgänge wurden unter Schutzgas (N_2) durchgeführt. Ethanol wurde auf die übliche Weise getrocknet. MoCl_5 und Kalium wurden von „Merck“ bezogen und wie erhalten eingesetzt.

Analysen: Die Analysen wurden von der Fa. Beller, Mikroanalytisches Laboratorium, Göttingen, durchgeführt.

Messungen: UV-Spektrum: Carl Zeiss Spektralphotometer PMQ III.

^1H -NMR-Spektren: Varian HA 100. Magnetische Suszeptibilität: Faraday Waage, Bruker.

Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Mo(OEt)_4

50,3 g MoCl_5 werden portionsweise unter Rühren zu 400 ml absolutem Ethanol bei -78°C zugegeben. Zur Beschleunigung der Umsetzung wird das Reaktionsgefäß zwischendurch einige Male kurzzeitig aus dem Kältebad herausgenommen. Zu der grünen Lösung wird dann unter Kühlung (-78°C) und Rühren eine Lösung von 36 g Kalium in 500 ml Ethanol zugetropft. (Kalium ist vorteilhafter als Natrium, da das dabei anfallende KCl sich leichter filtrieren läßt als das äußerst feinteilige NaCl.) Es fällt eine braune Lösung an, die vom ausgefallenen KCl zunächst durch Dekantieren und dann durch Filtrieren abgetrennt wird. Anschließend wird das Lösungsmittel bei 25°C im Vakuum abgezogen.

Molybdäntetraethoxid bleibt in Form einer schwarzbraunen, viskosen Flüssigkeit zurück.

Zur Reindarstellung wird das Präparat im Feinvakuum (10^{-5} Torr) bei einer Badtemperatur von 160°C destilliert, wobei sich aber ein großer Teil zersetzt.

$\text{Mo(OC}_2\text{H}_5)_4$

Ber.	Mo 34,74	C 34,79	H 7,30,
Gef.	Mo 34,61	C 34,57	H 7,02.

Ergebnisse und Diskussion

Obwohl MoCl_5 mit KOEt im Verhältnis 1:5 reagiert, entsteht nicht, wie von Balthis *et al.* [4] angenommen – und wie zunächst erwartet – das Pentaethoxid, sondern Mo(OEt)_4 . Der Mechanismus der Reduktion von Mo(V) zu Mo(IV) ist noch nicht bekannt. Bei der Solvolyse von MoCl_5 mit Ethanol, d. h. vor der KOEt -Zugabe, tritt noch keine Reduktion ein. Wahrscheinlich entsteht intermediär Mo(OEt)_5 , das jedoch nicht redoxstabil ist und Ethanol zu Acetaldehyd oxidiert. So reagiert z. B. auch Cr(OBu)_4 mit primären Alkoholen zu Cr(III) -alkoxiden und Aldehyd [5].

Bei der Molekulargewichtsbestimmung zersetzte sich die Substanz, so daß noch kein Molekulargewicht bekannt ist. Wie die NMR-Messungen und das Ligandenfeldspektrum zeigen, kann jedoch keine monomere Verbindung vorliegen.

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. E. Stumpp.
0340-5087/80/0200-0245/\$ 01.00/0

Im ^1H -NMR-Spektrum (in CCl_4) erscheinen bei Zimmertemperatur feldabwärts von TMS scharfe Signale der Methylprotonen als zwei, etwas gegeneinander versetzte Triplets ($\delta = 1,21$ und $\delta = 1,23$ ppm ($^3J/\text{HH}) \approx 7$). Das Intensitätsverhältnis der beiden Triplets beträgt 1:2, wobei die höhere Intensität das nach tieferem Feld verschobene Triplet zeigt. Das Auftreten von zwei Triplets wird auch bei anderen Alkoxiden beobachtet, und zwar dann, wenn in der Molekülstruktur endständige und verbrückende Alkoxid-Gruppen vorhanden sind [2]. $\text{Mo}(\text{OEt})_4$ kann daher nicht monomer sein und ist somit als $[\text{Mo}(\text{OEt})_4]_n$ zu formulieren, wobei n wahrscheinlich 3 oder 4 beträgt wie z. B. auch bei Tetraalkoxiden des Titans [2].

Bei tieferem Feld zeigt das NMR-Spektrum ein Quartett ($\delta = 4,54$), das den Methylen-Protonen zugeordnet werden kann.

$\text{Mo}(\text{OEt})_4$ ist paramagnetisch. Das magnetische Moment liegt mit $\mu_{\text{eff}} = 2,70$ B.M. (bei 25°C) nahe beim spin-only-Wert für ein d^2 -System.

Das Ligandenfeldspektrum zeigt zwei Banden mit Absorptionsmaxima bei 29400 und 37600 cm^{-1} . Diese Banden können im Termschema eines oktaedrischen d^2 -Systems den Übergängen $^3\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{2g}$ und $^3\text{T}_{1g} \rightarrow ^3\text{T}_{1g}(\text{P})$ zugeordnet werden. Eine dritte Bande wäre außerhalb des Meßbereichs von 40000 cm^{-1} zu erwarten. Bei dieser Zuordnung ergibt sich $10\text{ Dq} = 31000\text{ cm}^{-1}$ und $\text{B} = 650\text{ cm}^{-1}$ ($\text{B}_{\text{freies Ion}} = 680\text{ cm}^{-1}$ [6]).

Mit einem regulär oder verzerrt tetraedrischem Ligandenfeld, wie es für $\text{Mo}(\text{NR}_2)_4$ angenommen wird [7], sind die Energien der Banden und ihre relativen Intensitäten nicht erklärbar. Eine oktaedrische Koordination kann das Mo jedoch nur erreichen, wenn in der Struktur verbrückende Alkoxy-Gruppen vorhanden sind, d.h. wenn das Tetraethoxid oligomer ist.

Wir danken dem Verband der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung.

-
- [1] E. Stupp und U. Hillebrand, Z. Naturforsch. **34b**, 262 (1979).
 [2] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra und D. P. Gaur, Metal Alkoxides, Academic Press, New York 1978.
 [3] D. C. Bradley, R. K. Multani und W. Wardlaw, J. Chem. Soc. **1958**, 4647.
 [4] J. H. Balthis, P. Mendenhall und W. F. Grescham, US-Pat. 3,038,863 (12. 6. 1962): C. A. **57**, P 13997a.
 [5] E. C. Alyea, J. S. Basi, D. C. Bradley und M. H. Chisholm, J. Chem. Soc. A **1971**, 776.
 [6] D. N. Figgis, Introduction to Ligand Fields, Wiley, London 1966.
 [7] M. H. Chisholm, F. A. Cotton und M. W. Extine, Inorg. Chem. **17**, 1329 (1978).