Über die Reaktion von Wolframhexachlorid mit Se_4N_2 ; Kristallstruktur von $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$

On the Reaction of Tungsten Hexachloride with Se_4N_2 ; Crystal Structure of $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$

Stefan Vogler, Werner Massa und Kurt Dehnicke*

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

Z. Naturforsch. **46b**, 1625–1628 (1991); eingegangen am 29. Mai 1991

Chloroselenonitrene Complexes of Tungsten, Synthesis, Crystal Structure

The reaction of tungsten hexachloride with Se_4N_2 leads to $[\text{WCl}_4(\text{NSeCl})]_2$, which reacts with pyridine to form $[\text{WCl}_4(\text{NSeCl})\text{Py}]$, and with tetraphenylphosphonium chloride to form $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$, which was characterized by an X-ray structure determination. Space group $\text{P}2_1$, $Z = 2$, 1657 observed unique reflections, $R = 0.074$, $wR = 0.061$. Lattice dimensions at -80°C : $a = 710.7(1)$, $b = 2217.9(4)$, $c = 953.6(2)$ pm; $\beta = 111.93(3)^\circ$. The $[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]^-$ ion possesses an almost linear WNSe group with bond lengths $\text{WN} = 188$ pm, corresponding to a double bond, and $\text{NSe} = 200$ pm.

1. Einleitung

Wir berichteten unlängst über die Umsetzung von Wolframhexachlorid mit Tetraselentetranitrid, die zur Bildung des Chlorselenonitrenkomplexes $[\text{WCl}_4(\text{NSeCl})]_2$ führte, der mit PPh_4Cl zu $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$ reagierte [1]. Wegen der außerordentlichen Brisanz von Se_4N_4 ließen sich nur sehr kleine Mengen umsetzen; zudem war die Kristallstrukturanalyse des Tetraphenylphosphoniumsalzes wegen einer besonderen Art von Zwillingbildung nicht lösbar [1]. Nachdem wir durch die Synthese des weitaus stabileren Tetraselendinitrids, Se_4N_2 [2], ein für präparative Anwendungen besser geeignetes Selenitrid zur Verfügung hatten, haben wir uns dieses Problems erneut angenommen.

2. Ergebnisse

Eine Suspension von Wolframhexachlorid und Tetraselendinitrid in Dichlormethan setzt sich in langsamer Reaktion gemäß Gleichung (1) um:

Der gebildete Chlorselenonitrenkomplex läßt sich als Rohprodukt in über 90-proz. Ausbeute als rotbraunes, in Dichlormethan schwerlösliches, sehr feuchtigkeitsempfindliches, diamagnetisches Kristallpulver isolieren. Nach dem IR-Spektrum ist das Produkt mit dem aus WCl_6 und Se_4N_4 herge-

stellten Präparat [1] identisch. $[\text{WCl}_4(\text{NSeCl})]_2$ löst sich in polaren Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Pyridin mit dunkelroter Farbe. Aus der Lösung in Pyridin kann man das Solvat $[\text{WCl}_4(\text{NSeCl}) \cdot 2\text{Py}]$ isolieren, das im Vakuum eines der beiden Pyridinmoleküle abgibt; Näheres hierzu siehe Lit. [3]. Mit Tetraphenylphosphoniumchlorid entsteht der in Dichlormethan leicht lösliche Pentachloro-chlorselenonitren-Komplex, der sich durch Einengen der Lösung in Form dunkelroter Einkristalle isolieren läßt:

An einem dieser Kristalle wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt. Tab. I enthält die kristallographischen Daten und Angaben zur Strukturbestimmung.

Die Lösung der Struktur gelang in der polaren Raumgruppe $\text{P}2_1$. Während die PPh_4^+ -Kationen geordnet zu Säulen entlang der a -Achse aufgereiht vorliegen, zeigten sich im Bereich der dazwischen liegenden komplexen Anionen bei Fourier-Synthesen teilweise verdoppelte Elektronendichtemaxima, die mit einer 1 : 1-Orientierungsfehlordnung zu erklären sind. Die beiden alternativen Lagen der verzerrt oktaedrischen $[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$ -Ionen sind dabei annähernd durch Spiegelung an $(\bar{2}01)$ -Ebenen durch die Selenatome ineinander überführbar (Abb. 1). Es wurde deshalb ein Fehlordnungsmodell aufgestellt, in dem die Atome N(1), Cl(3), Cl(5) und Cl(6) jeweils halbbesetzt auf unabhängigen „Splitlagen“ verfeinert wurden. Dabei wurden

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Gitterkonstanten	$a = 710,7(1)$; $b = 2217,9(4)$; $c = 953,6(2)$ pm $\beta = 111,93(3)^\circ$
Zahl der Reflexe zur Gitterkonstantenberechnung	25
Zellvolumen	$V = 1394 \text{ \AA}^3$
Zahl der Formeleinheiten pro Zelle	$Z = 2$
Dichte (berechnet)	$\rho = 1,97 \text{ g/cm}^3$
Kristallsystem, Raumgruppe	monoklin, $P2_1$
Meßgerät	Vierkreisdiffraktometer, Enraf-Nonius CAD4
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$ (Graphit-Monochromator)
Meßtemperatur	-80°C
Meßbereich, Abtastungsmodus	$2 < \theta < 22^\circ$, ω -scan
Zahl der gemessenen Reflexe	3489
Zahl der unabhängigen Reflexe	1657 [$F_o > 4\sigma(F_o)$]
Zahl der unbeobachteten Reflexe	44
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor. Empirische Absorptionskorrektur (ψ -scan, $\mu = 59,6 \text{ cm}^{-1}$)
Strukturaufklärung	Patterson-Methoden
Verfeinerung	Voll-Matrix, $\Sigma \Delta F^2$ minimalesiert
Restriktionen	Phenylringe als starre Gruppen, H-Atomlagen berechnet. Cl-Atomlagen in Split-Positionen (1:1) mit Ausnahme von Cl(2,4)
Verwendete Rechenprogramme	SHELXTL-Plus [9], PLATON [10]
Atomformfaktoren, $\Delta f'$, $\Delta f''$	Int. Tables IV (1974)
R/wR	7,4%/6,1%

Tab. I. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$.

nur die schwereren Atome mit anisotropen Temperaturfaktoren versehen. Verfeinerung von Rogers η -Parameter bestätigte die korrekte Orientierung der Struktur zur polaren Achse, allerdings mit geringer Signifikanz. Tab. II zeigt die erhaltenen Atomparameter*.

Die gefundene Fehlordnung läßt sich so interpretieren, daß im Kristall Bereiche mit gleichsinniger Orientierung der über deutliche $\text{Se} \cdots \text{Cl}(3)$ -Kontakte zu Ketten entlang der a -Achse verbundenen Anionen (Abb. 1, 2) statistisch in ihrer Richtung abwechseln. Unter dieser Annahme wurden die geometrischen Daten ermittelt (Tab. III), die nur für eine Orientierung angegeben werden. Die entsprechenden Werte der zweiten Lage stimmen im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

* Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 55418, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Abb. 1. Ansicht zweier $[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]^-$ -Ionen aus der Kette entlang der a -Achse. Die im Fehlordnungsmodell alternative Kettenorientierung ist gestrichelt gezeichnet (XP-Plot [9]).

Tab. II. Atomkoordinaten und äquivalente isotrope Temperaturfaktoren bei -80°C . U_{eq} in $\text{\AA}^2$, berechnet nach [11], bezogen auf den Temperaturfaktor $\exp[-8\pi^2 U_{\text{eq}} \sin^2 \theta / \lambda^2]$.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
W 1	0,2243(2)	0,06420(1)	0,9482(1)	0,0419(4)
Se 1	-0,3579(7)	0,0634(5)	0,7844(4)	0,115(2)
Cl 1	0,219(2)	0,0766(9)	0,706(1)	0,038(5)
Cl 2	0,268(1)	-0,0404(8)	0,960(2)	0,074(5)
Cl 3	0,601(2)	0,0831(8)	1,041(2)	0,046(7)
Cl 4	0,185(2)	0,1676(8)	0,952(1)	0,072(5)
Cl 5	0,279(3)	0,070(2)	1,200(2)	0,111(8)
Cl 1'	-0,014(2)	0,0500(8)	0,706(2)	0,038(5)
Cl 3'	-0,069(3)	0,041(1)	1,036(2)	0,09(1)
Cl 5'	0,422(3)	0,063(2)	1,208(2)	0,111(8)
Cl 6'	0,380(3)	0,106(1)	0,569(2)	0,068(8)
Cl 6	-0,309(2)	0,0195(9)	0,567(2)	0,049(6)
N 1	-0,057(6)	0,052(2)	0,873(4)	0,026(8)*
N 1'	0,419(5)	0,053(2)	0,861(4)	0,026(8)*
P	0,259(1)	0,3138(5)	0,5012(9)	0,035(3)
C 1	0,086(3)	0,2495(9)	0,462(2)	0,018(6)*
C 2	0,330(2)	0,3290(9)	0,342(2)	0,022(6)*
C 3	0,484(2)	0,2972(9)	0,655(2)	0,033(7)*
C 4	0,126(3)	0,3753(9)	0,536(2)	0,027(7)*
C 11	-0,003(3)	0,2365(9)	0,566(2)	0,039(8)*
C 12	-0,129(3)	0,1864(9)	0,545(2)	0,056(9)*
C 13	-0,166(3)	0,1493(9)	0,420(2)	0,055(9)*
C 14	-0,077(3)	0,1623(9)	0,315(2)	0,09(2)*
C 15	0,049(3)	0,2123(9)	0,336(2)	0,052(9)*
C 21	0,262(2)	0,3797(9)	0,251(2)	0,039(8)*
C 22	0,310(2)	0,3869(9)	0,122(2)	0,07(2)*
C 23	0,425(2)	0,3433(9)	0,085(2)	0,07(1)*
C 24	0,493(2)	0,2925(9)	0,177(2)	0,056(9)*
C 25	0,445(2)	0,2854(9)	0,305(2)	0,06(1)*
C 31	0,511(2)	0,2468(9)	0,749(2)	0,047(9)*
C 32	0,688(2)	0,2407(9)	0,877(2)	0,03(1)*
C 33	0,838(2)	0,2850(9)	0,911(2)	0,049(9)*
C 34	0,811(2)	0,3353(9)	0,818(2)	0,045(8)*
C 35	0,634(2)	0,3414(9)	0,690(2)	0,050(9)*
C 41	-0,069(3)	0,3870(9)	0,432(2)	0,044(9)*
C 42	-0,177(3)	0,4365(9)	0,452(2)	0,050(9)*
C 43	-0,090(3)	0,4744(9)	0,576(2)	0,059(9)*
C 44	0,104(3)	0,4627(9)	0,680(2)	0,04(1)*
C 45	0,212(3)	0,4132(9)	0,660(2)	0,040(8)*

* Mit isotropem Temperaturfaktor verfeinert.

Abb. 2. Wiedergabe der Packungseigenschaften und der Assoziation der Anionen von $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$ entlang der *a*-Achse (nur eine Orientierung gezeichnet).

Die WN-Bindungslänge des $[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]^-$ -Ions ist mit 188 pm deutlich länger als in entsprechenden Chlorthionitrenkomplexen des Wolframs, sie beträgt z. B. 176 pm in $[\text{WCl}_4(\text{NSCl})]_2$ [4]. Dennoch ist ihr nach allen Erfahrungen [5] etwa Doppelbindungscharakter zuzumessen. Auffallend lang sind die Bindungsabstände N–Se (200 pm), was länger ist als der Erwartungswert einer Se–N-Einfachbindung (186 pm [6]) und W–Cl(3) (252 pm). Im Vergleich hierzu sind die W–Cl-Abstände der äquatorial angeordneten Chloratome mit Werten von 229 bis 234 pm etwa 20 pm kürzer. Diese Differenz der Bindungslängen läßt sich nicht allein mit dem *trans*-Einfluß der WN-Bindung erklären, die z. B. in dem entsprechenden Methylselenonitrenkomplex $(\text{PPh}_3\text{Me})[\text{WCl}_5(\text{NSeMe})]$ etwa 15 pm beträgt [7].

W–Cl(1)	231(1)	Se(1)–Cl(6)	243(2)
W–Cl(2)	234(2)	Se–N	200(4)
W–Cl(3)	252(2)	Se(1)···Cl(3)	260(2)
W–Cl(4)	231(2)		
W–Cl(5)	229(2)	P–C	176–182(2)
W–N	188(4)		
Cl(1)–W–Cl(2)	96,7(6)	N–W–Cl(1)	91(1)
Cl(1)–W–Cl(3)	87,2(5)	N–W–Cl(2)	89(1)
Cl(1)–W–Cl(4)	86,6(6)	N–W–Cl(3)	178(1)
Cl(1)–W–Cl(5)	167(1)	N–W–Cl(4)	92(1)
Cl(2)–W–Cl(3)	92,5(5)	N–W–Cl(5)	99(1)
Cl(2)–W–Cl(4)	176,6(5)	N–Se(1)–Cl(6)	81(1)
Cl(2)–W–Cl(5)	92(1)	N–Se(1)···Cl(3)	96(1)
Cl(3)–W–Cl(4)	87,1(5)	W–N–Se(1)	164(3)
Cl(3)–W–Cl(5)	83,1(6)	W–Cl(3)···Se(1)	96,8(7)
Cl(4)–W–Cl(5)	84(1)	Cl(6)–Se(1)···Cl(3)	165,8(8)
		C–P–C	106–113(1)

Tab. III. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [Grad] in $(\text{PPh}_4)_2[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$.

Die Dehnung der Bindungen $\text{W}-\text{Cl}(3)$ und $\text{N}-\text{Se}$ in $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$ ist hauptsächlich durch die interionischen Wechselwirkungen bedingt, der die $[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]^-$ -Ionen im Gitter unterliegen. Diese sind entlang der a -Achse zu Ketten assoziiert (Abb. 1, 2), die durch starke Wechselwirkungen gemäß der Darstellung

zustandekommen. Kennzeichnend ist der sehr kurze $\text{Se} \cdots \text{Cl}(3)$ -Brückenbindungsabstand von 260 pm, der damit nur 17 pm länger ist als der $\text{Se}-\text{Cl}$ -Abstand des terminal gebundenen Chloratoms $\text{Cl}(6)$. Zum Vergleich hierzu liegen die $\text{Se} \cdots \text{Cl}$ -Brückenbindungsabstände in $\text{SeCl}_3^+ \text{AlCl}_4^-$ im Bereich von 303 bis 311 pm, allerdings bei einer (3+3)-Koordination der SeCl_3^+ -Ionen [8]. Da der Abstand $\text{Se}-\text{Cl}(6)$ mit 243 pm einer normalen $\text{Se}-\text{Cl}$ -Bindung mit terminalem Chloratom entspricht [6], wird durch die $\text{Se} \cdots \text{Cl}(3)$ -Assoziation praktisch ausschließlich die $\text{Se}-\text{N}$ -Bindung berührt, in geringerem Ausmaß wohl auch die WN -Bindung. Die Bindungsmoden in den Ionen $[\text{WCl}_5(\text{NSeCH}_3)]^-$ [7] und $[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]^-$ lassen sich danach recht gut durch die Beschreibungen

wiedergeben. Hierzu passen sowohl die Bindungswinkel WNSe , die in der Methylverbindung 174° , in der Chlorverbindung nur 164° betragen, als auch die NSeCl -Bindungswinkel an den Selenato-

men mit 81° bzw. 96° . Während sie in der Methylverbindung einer verzerrt pseudotetraedrischen Umgebung entsprechen, liegt in der NSeCl -Verbindung eine verzerrt pseudo-trigonal-bipyramidale Anordnung am Selenatom vor mit Äquatorialpositionen der beiden freien Elektronenpaare.

Experimenteller Teil

Die Versuche erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit; das verwendete Dichlormethan wurde über P_4O_{10} destilliert. PPh_4Cl war ein handelsübliches Präparat, es wurde vor Gebrauch i. Vak. bei 100°C getrocknet. Wolframhexachlorid wurde aus den Elementen hergestellt und durch Waschen mit POCl_3 -haltigem Dichlormethan von Spuren WOCl_4 befreit. Tetraselendinitrid erhielten wir wie beschrieben [2] aus Se_2Cl_2 und Trimethylsilylazid in Dichlormethan. Die IR-Spektren wurden mit Hilfe eines Bruker-Gerätes IFS-88 registriert, CsI- bzw. Polyethylenscheiben, Nujol-Verreibungen.

$P(\text{C}_6\text{H}_5)_4[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]$

Man suspendiert zunächst 1,23 g Se_4N_2 (3,58 mmol) in 40 ml CH_2Cl_2 und versetzt unter Rühren mit 2,84 g WCl_6 (7,15 mmol). Man rührt den Ansatz 24 h bei R.T., filtriert, wäscht mit CH_2Cl_2 , trocknet i. Vak. und isoliert 3,0 g $[\text{WCl}_5(\text{NSeCl})]_2$ als Rohprodukt (92%). 1,57 g dieses Präparats (3,46 mmol) werden in 40 ml CH_2Cl_2 suspendiert und mit 1,29 g PPh_4Cl (3,46 mmol) versetzt, wobei alsbald eine dunkelrote Lösung entsteht, die man von wenig Niederschlag durch Filtration befreit. Man engt auf 10 ml ein und stellt den Ansatz bei R.T. ruhig. Ausbeute 2,5 g (87,5%).

$\text{PC}_{24}\text{H}_{20}\text{WCl}_6\text{NSe}$ (828,5)

Ber. C 34,76 H 2,41 N 1,69,

Gef. C 33,47 H 2,34 N 1,50.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

- [1] J. Adel, A. El-Kholi, W. Willing, U. Müller und K. Dehnicke, *Chimia* **42**, 70 (1988).
- [2] K. Dehnicke, F. Schmock, K. F. Köhler und G. Frenking, *Angew. Chem.* **103**, 564 (1991); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **30**, 577 (1991).
- [3] S. Vogler, Dissertation, Universität Marburg (1991).
- [4] U. Kynast, U. Müller und K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **508**, 26 (1984); Übersicht: K. Dehnicke und U. Müller, *Comments Inorg. Chem.* **4**, 213 (1985).
- [5] K. Dehnicke und J. Strähle, *Angew. Chem.* **93**, 451 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 413 (1981).
- [6] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, Clarendon Press, Oxford (1984).
- [7] D. Fenske, A. Frankenau und K. Dehnicke, *Z. Naturforsch.* **45b**, 427 (1990).
- [8] B. A. Stork-Blaisse und C. Romers, *Acta Crystallogr.* **B27**, 386 (1971).
- [9] G. M. Sheldrick, *SHELXTL-Plus*, Siemens Analytical X-ray Instruments Inc., Madison, Wisconsin, USA (1989).
- [10] A. L. Spek, *PLATON-89*, University of Utrecht (1989).
- [11] W. C. Hamilton, *Acta Crystallogr.* **12**, 609 (1959).