

Die Kristallstruktur von Tetraphenylphosphoniumnitridotetrachloromolybdat $\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$

The Crystal Structure of Tetraphenylphosphonium Nitridotetrachloromolybdate $\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$

Ulrich Müller*

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

und

Eberhard Schweda und Joachim Strähle

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle, D-7400 Tübingen

Z. Naturforsch. **38b**, 1299–1300 (1983); eingegangen am 22. Juni 1983

Tetraphenylphosphonium Nitridotetrachloromolybdat

$\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ is isotopic with $\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$, crystallizing in the space group $P4/n$. The lattice constants $a = 1277.6$ and $c = 765.4$ pm are slightly smaller for the PPh_4^+ salt; the difference can be explained by the shorter bond lengths P–C vs. As–C. The conformation angles of the phenyl groups are nearly equal in both compounds.

Von einer Vielzahl von Tetraphenylphosphonium- und Tetraphenylarsoniumsalzen sind die Kristallstrukturen bekannt; für solche mit einem Kationen-zu-Anionen-Verhältnis von eins zu eins gibt es eine systematische Untersuchung der Strukturverwandtschaften [1]. Bisher wurde nicht untersucht, welchen Einfluß der Austausch von Phosphor gegen Arsen im Kation hat. Einen solchen Vergleich ermöglicht die vorliegende Kristallstrukturbestimmung des $\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$; die Struktur des $\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ ist bereits bekannt [2].

$\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ und $\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ sind isotyp; sie kristallisieren im Strukturtyp des $\text{AsPh}_4[\text{RuNCl}_4]$ [1], wobei die Kationen zu Säulen in Richtung c gestapelt sind. Die Translationsperiode von Kation zu Kation entspricht der Gitterkonstanten c . Die $[\text{MoNCl}_4]^-$ -Ionen sind quadratisch-pyramidal und befinden sich in Hohlräumen zwischen den Säulen. Die Gitterkonstanten und einige weitere Strukturparameter sind in Tab. I zusammengestellt. Der einzige wesentliche Unterschied liegt im unterschiedlichen Bindungsbestand P–C (179,5 pm) bzw. As–C (191 pm); die Differenz der beiden Abstände (11,5 pm) kann man in eine Komponente von 9 pm

in Richtung a und 7 pm in Richtung c auftrennen; weil in der Elementarzelle jeweils zwei Phenylringe in der betreffenden Richtung zu berücksichtigen sind, erwartet man somit eine Vergrößerung der Gitterkonstanten a von 18 pm und c um 14 pm beim Übergang vom Phosphonium- zum Arsoniumsalz; die tatsächlich beobachtete Vergrößerung (vgl. Tab. I) von 16 bzw. 15 pm ist somit gut verständlich.

Das Packungsprinzip der Verbindungen EPh_4 ($\text{E} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) ist dem der Tetraphenylphosphoniumsalze sehr ähnlich [1], insbesondere sind die Moleküle wieder zu Säulen parallel zu c gestapelt. Trotzdem wirkt sich die Vergrößerung des Zentralatoms beim Übergang von C bis Pb anders aus; nur die Gitterkonstante a wächst an, während c kleiner wird. Dies wird durch eine unterschiedliche Konformation der Phenylgruppen erklärt [3]. Dagegen unterscheiden sich die Diederwinkel der Phenylgruppen in unserem Fall nur wenig (Tab. I).

Eine weitere Vergleichsmöglichkeit bieten die zum $\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ isotypen Kristallstrukturen von $\text{PPh}_4[\text{MoNBr}_4]$ [4] und $\text{AsPh}_4[\text{ReNBr}_4]$ [5], in welchen die Anionen fast identische Struktur besitzen. Bei beiden ist die Gitterkonstante a gleich (1290 pm), während c bei der Arsoniumverbindung 16 pm länger ist. Daß hier nur c von der Vergrößerung betroffen ist, hängt mit den etwas unterschiedlichen Konformationswinkeln der Phenylgruppen zusammen: im $\text{PPh}_4[\text{MoNBr}_4]$ ist der Diederwinkel etwas größer (Tab. I), wodurch die Phenylgruppen in Richtung a und b etwas mehr Platz beanspruchen.

Angaben zur Messung und Datenauswertung

Kristallines $\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ wurde als Reaktionsprodukt von $\text{MoCl}_4(\text{NSCl})$ mit PPh_4Cl erhalten [6]. Von einem Kristall, der sich in einer Kapillare aus Quarzglas befand, wurden die Interferenzintensitäten mit Hilfe eines automatischen Vierkreisdiffraktometers CAD4 der Firma Enraf-Nonius gemessen. Meßbedingungen: 20 °C, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator), ω -scan, Meßbereich $\theta < 24^\circ$, Meßzeit pro Reflex variabel auf einen statistischen Meßfehler von 1,5% abgestimmt. Von 977 gemessenen kristallographisch unabhängigen Reflexen hatten 98 eine kleinere Intensität als der Meßfehler ($I < \sigma(I)$); sie gingen mit dem Wert $I = 1/4\sigma(I)$ in die Rechnungen ein. Korrekturfaktoren: Lorentz- und Polarisationsfaktor, Absorption (linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 9,4 \text{ cm}^{-1}$; Kristallgröße 0,55 mm in Richtung [001], 0,165 mm in [110], 0,126 mm in [110], Begrenzungsflächen {001}, {110} und {111}).

Verfeinerung des Strukturmodells nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme mit Gewichten aus der Zählstatistik der Meßwerte. Für die C–H-Gruppen wurde der Bindungsabstand auf 108 pm festgehalten. Atomformfaktoren und Parameter der anomalen Dispersion: [7, 8]. Rechen-

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. U. Müller. 0340-5087/83/1000-1299/\$ 01.00/0

Tab. I. Kristalldaten und weitere Strukturparameter von $\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ im Vergleich zu $\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$, $\text{PPh}_4[\text{MoNBr}_4]$ und $\text{AsPh}_4[\text{ReNBr}_4]$. E = P bzw. As, X = Cl bzw. Br, M = Mo bzw. Re. Abstände in pm, Winkel in Grad.

	$\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$	$\text{AsPh}_4[\text{MoNCl}_4]$ [2]	$\text{PPh}_4[\text{MoNBr}_4]$ [4]	$\text{AsPh}_4[\text{ReNBr}_4]$ [5]
a	$1277,6 \pm 0,3$	1292,7	1290,5	1290,0
c	$765,4 \pm 0,2$	780,9	779,4	795,4
Diederwinkel				
Phenyl/C(1)–E–C(1)*	47,7	46,2	50,3	48,1
Abstand E–C(1)	$179,5 \pm 0,3$	191 ± 1	$178,6 \pm 0,4$	$188,0 \pm 0,5$
Winkel C(1)–E–C(1)*	$106,3 \pm 0,4$	$106,3 \pm 0,6$	$106,2 \pm 0,4$	$105,2 \pm 0,3$
Abstand M \equiv N	$163,7 \pm 0,4$	166 ± 4	163 ± 2	162 ± 1
Abstand M–X	$234,4 \pm 0,1$	$234,5 \pm 0,5$	$248,8 \pm 0,1$	$247,7 \pm 0,1$
Winkel N \equiv M–X	$103,1 \pm 0,2$	$101,5 \pm 0,2$	$103,0 \pm 0,1$	$103,0 \pm 0,1$

* Atom C(1') besetzt die Lage $0,5-x, 1,5-y, z$.

Tab. II. Atomkoordinaten und Parameter der thermischen Schwingung für $\text{PPh}_4[\text{MoNCl}_4]$. Die u-Werte [pm^2] beziehen sich auf den Temperaturfaktor $\exp[-2\pi^2(u_{11}a^*h^2 + \dots + 2u_{23}b^*c^*kl + \dots)]$. Standardabweichungen in Klammern.

	x	y	z	u_{11}	u_{22}	u_{33}	u_{23}	u_{13}	u_{12}
Mo	0,25	0,25	0,12135(6)	502(2)	502	364(3)	0	0	0
Cl	0,39996(6)	0,34713(7)	0,1909(1)	675(5)	877(5)	696(5)	76(4)	–211(4)	–193(4)
N	0,25	0,25	–0,0925(5)	554(15)	554	336(22)	0	0	0
P	0,25	0,75	0	357(3)	357	285(5)	0	0	0
C(1)	0,3620(2)	0,7595(2)	0,1407(3)	362(11)	452(12)	332(11)	–60(11)	–2(9)	55(10)
C(2)	0,4367(2)	0,8361(2)	0,1166(3)	452(13)	501(13)	476(13)	–54(12)	–23(12)	–33(11)
C(3)	0,5197(2)	0,8434(2)	0,2348(4)	485(15)	714(7)	678(18)	–140(15)	–103(14)	–72(13)
C(4)	0,5255(2)	0,7756(3)	0,3738(4)	480(14)	886(20)	538(15)	–177(16)	–162(13)	149(14)
C(5)	0,4518(2)	0,6991(2)	0,3974(3)	570(16)	817(18)	410(14)	12(14)	–76(12)	185(14)
C(6)	0,3687(2)	0,6902(2)	0,2812(3)	463(14)	635(16)	411(13)	48(12)	–10(11)	57(12)

u-Werte $\exp(-80\pi^2u \sin^2\theta/\lambda^2)$ für die H-Atome: H(2) 60(7), H(3) 78(7), H(4) 86(8), H(5) 69(7), H(6) 54(6) $\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$.

programme: [9–11]. Rechenanlage: TR 440 im Rechenzentrum der Universität Marburg. Der erreichte Übereinstimmungsindex $R = (\sum||F_o| - |F_c||) / \sum|F_o|$ beträgt 3,0% für alle

Reflexe. Die Ergebnisse sind in Tab. II zusammengestellt.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die gewährte Unterstützung.

- | | |
|---|---|
| <p>[1] U. Müller, Acta Crystallogr. B 36, 1075 (1980). Dort weitere Literatur.</p> <p>[2] B. Knopp, K. P. Lörcher und J. Strähle, Z. Naturforsch. 32b, 1361 (1977).</p> <p>[3] A. I. Kitaigorodsky, Molecular Crystals and Molecules, S. 67. Academic Press, New York-London 1973.</p> <p>[4] K. Dehnicke, N. Krüger, R. Kujanek und F. Weller, Z. Kristallogr. 153, 181 (1980).</p> <p>[5] W. Kafitz, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. 490, 175 (1982).</p> <p>[6] U. Kynast und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.</p> | <p>[7] D. T. Cromer und J. B. Mann, Acta Crystallogr. A 24, 321 (1968).</p> <p>[8] D. T. Cromer und D. Liberman, J. Chem. Phys. 53, 1981 (1970).</p> <p>[9] W. Massa, R. Schmidt und M. Birkhan, STRUX, Programmsystem zur Auswertung von Röntgen- daten, Marburg 1981.</p> <p>[10] U. Müller, CADLP, Programm zur Auswertung und Lp-Korrektur von Diffraktometerdaten, Marburg 1971.</p> <p>[11] G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.</p> |
|---|---|