Die Kristallstruktur von $PPh_3Me[NbOCl_4(CH_3CN)]$

The Crystal Structure of $PPh_3Me[NbOCl_4(CH_3CN)]$

W. Hiller, J. Strähle

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

H. Prinz und K. Dehnicke*

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

Z. Naturforsch. **39b,** 107–110 (1984); eingegangen am 2. August 1983

X-Ray, Methyltriphenylphosphonium-Oxotetrachloroniobate Acetonitrile

The X-ray structure of $PPh_3Me[NbOCl_4(CH_3CN)]$ at 210 K was solved (space group $P\bar{1}$, two formula units per unit cell, a = 1173.5(5), b = 1130.1(4), c = 946.8(3) pm, α = 97.70(4), β = 93.57(3), γ = 78.62(3)°, 3688 independent reflexions, R = 0.025).

The material consists of cations $[P(C_6H_5)_3CH_3]^{\oplus}$ and anions $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$. The nitrogen atom of the acetonitrile solvate molecule is coordinated to the niobium centre in the *trans*-position to the oxo ligand; the NbO bond length of 169 pm corresponds to a double bond.

Wir haben unlängst über präparative Anwendungen von Trichlornitromethan in der anorganischen Chemie berichtet [1], die zu zahlreichen Synthesen von Oxo- und Nitrosylkomplexen geführt haben. Niobpentachlorid reagierte mit Trichlornitromethan nach Gl. (1) unter Bildung von Nitrosyl-oxotetrachloroniobat, aus dem in Acetonitril bei Anwesenheit von Triphenylmethylphosphoniumchlorid die Titelverbindung entsteht (Gl. 2) [1]:

$$NbCl_5 + CCl_3NO_2 \rightarrow NO[NbOCl_4] + CCl_4 \quad (1)$$

$$NO[NbOCl_4] + [PPh_3Me]Cl + CH_3CN \rightarrow PPh_3Me[NbOCl_4(CH_3CN)] + NOCl \quad (2)$$

Von diesem Komplex ließen sich durch Einengen der Lösung nach Zugabe von wenig Tetrachlorkohlenstoff weiße, feuchtigkeitsempfindliche Einkristalle erhalten, die für eine Kristallstrukturbestimmung geeignet waren.

Strukturbestimmung von $[CH_3P(C_6H_5)_3][NbOCl_4(CH_3CN)]$

Für die röntgenographischen Untersuchungen von $[CH_3P(C_6H_5)_3][NbOCl_4 \cdot CH_3CN]$ diente ein tafelförmiger Einkristall mit den ungefähren Abmessungen 0,2×0,3×0,4 mm. Die Substanz kristallisiert triklin mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Bestimmung der Gitterkonstanten erfolgte auf dem Automatischen Einkristalldiffraktometer CAD 4 [2] anhand von 25 Reflexen hoher Beugungswinkel (Tab. I). Da sich die Verbindung im Röntgenstrahl nach einigen Stunden merklich zersetzt, wurden die weiteren Messungen bei einer Temperatur von 210 K durchgeführt. Bei diesen Bedingungen erwies sich der Komplex als stabil. Im Beugungswinkelbereich von θ = 3–25° wurden mit ω/θ scan 4511 Reflexe registriert. Nach LP- und empirischer Absorptionskorrektur [3] verblieben 3688 symmetrieunabhängige Reflexe mit einer Intensität $I \geq 3 \cdot \sigma(I)$.

Tab. I. Kristalldaten von $[P(C_6H_5)_3CH_3][NbOCl_4(CH_3CN)]$.

Formel:	$NbOCl_4NPC_{21}H_{21}$	
Molmasse:	569,10	
Raumgruppe:	$P\bar{1}$	
Gitterkonstanten:	bei 293 K	bei 210 K
	a = 1182,2(3) pm	a = 1173,5(5) pm
	b = 1135,6(3) pm	b = 1130,1(4) pm
	c = 949,1(2) pm	c = 946,8(3) pm
	α = 97,79(3)°	α = 97,70(4)°
	β = 93,15(3)°	β = 93,57(3)°
	γ = 78,50(3)°	γ = 78,62(3)°
Zellvolumen:	$V = 1236{,}6 \cdot 10^6$ pm^3	$V = 1219{,}0 \cdot 10^6$ pm^3
Formeleinheiten:	Z = 2	Z = 2
Dichte:	ϱ_x = 1,528 g · cm^{-3}	ϱ_x = 1,550 g · cm^{-3}

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

0340–5087/84/0100–0107/$ 01.00/0

Für die Strukturbestimmung wurde die zentrosymmetrische Raumgruppe $P\bar{1}$ angenommen, die sich im Verlauf der Rechnungen bestätigte. Die Lösung der Struktur gelang mit einer Pattersonsynthese [4], aus der sich die Lagen der Nb- und Cl-Atome ergaben. Anschließende Differenzfouriersynthesen zeigten die Positionen der noch fehlenden Atome. Eine Verfeinerung des Strukturmodells mit individuellen isotropen Temperaturfaktoren führte auf einen *R*-Wert von 0,074; bei Berücksichtigung anisotroper Temperaturparameter verbesserte sich der Gütefaktor auf 0,036. In diesem Stadium wurden die Positionen der H-Atome der Phenylgruppen berechnet und in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. Eine darauffolgende Differenzfouriersynthese zeigte die Lagen der H-Atome der Methylgruppen, deren Berücksichtigung bei der Verfeinerung einen *R*-Wert von 0,026 ergab. Bei Einschluß des Extinktionskoeffizienten in die Verfeinerung konvergierte der *R*-Wert schließlich zu 0,025. Die Orts- und Temperaturparameter sind in Tab. II aufgeführt. Weitere Einzelheiten zur Strukturbestimmung finden sich unter [5].

Beschreibung der Struktur

Die Bindungsabstände und -winkel enthält Tab. III. Die Verbindung besteht aus Triphenylmethylphosphonium-Kationen, die im Vergleich zu anderen Komplexen mit dem $PPh_3Me^{\oplus}$-Ion keine Besonderheiten aufweisen, und komplexen Anionen $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$ (Abb. 1). In ihnen ist das Niob-

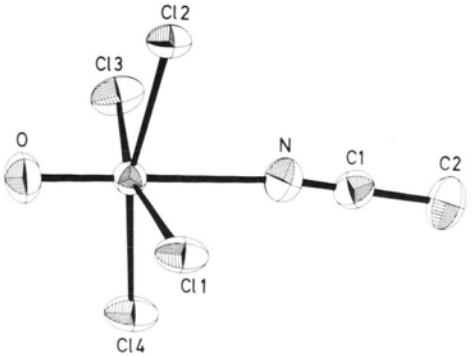

Abb. 1. Darstellung des komplexen Anions $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$.

Tab. II. Lage und Temperaturparameter der Atome in $[P(C_6H_5)_3CH_3][NbOCl_4(CH_3CN)]$. Die Temperaturparameter B_{ij} [10^4 pm^2] sind definiert für exp $[-1/4\ (B_{11}h^2a^{*2} + \cdots + 2\ B_{12}hka^*b^* + \cdots)]$. Standardabweichungen in Klammern.

Atom	*x*	*y*	*z*	B_{11}	B_{22}	B_{33}	B_{12}	B_{13}	B_{23}
Nb	0,17210(2)	0,15105(2)	0,22897(3)	2,172(9)	2,347(9)	2,213(9)	−0,388(7)	0,041(7)	0,414(7)
Cl1	0,23202(7)	−0,00717(8)	0,04189(8)	3,80(3)	3,71(3)	2,66(3)	0,92(3)	0,04(3)	0,03(3)
Cl2	0,02733(7)	0,24580(7)	0,06701(8)	3,24(3)	2,96(3)	2,79(3)	0,29(2)	−0,27(2)	0,56(2)
Cl3	0,06746(8)	0,28540(7)	0,42080(8)	5,01(4)	3,11(3)	2,50(3)	0,53(3)	0,40(3)	0,13(3)
Cl4	0,27462(8)	0,02716(8)	0,40132(8)	4,10(3)	3,85(3)	2,54(3)	0,80(3)	−0,46(3)	0,52(3)
P	0,73586(6)	0,50808(7)	0,15430(8)	2,22(3)	2,12(3)	2,74(3)	−0,26(2)	−0,04(2)	0,19(2)
O	0,2745(2)	0,2353(2)	0,2189(3)	3,71(9)	4,5(1)	4,9(1)	−1,96(7)	−0,20(9)	1,07(9)
N	0,0245(2)	0,0308(2)	0,2563(3)	3,6(1)	3,4(1)	4,3(1)	−1,09(9)	0,2(1)	1,03(9)
C1	−0,0343(3)	−0,0362(3)	0,2635(3)	3,4(1)	2,9(1)	2,9(1)	−0,4(1)	0,3(1)	0,7(1)
C2	−0,1091(3)	−0,1222(3)	0,2744(4)	5,1(1)	4,1(1)	3,3(1)	−2,1(1)	0,8(1)	0,7(1)
C11	0,6475(2)	0,6579(3)	0,1619(3)	1,9(1)	2,3(1)	3,1(1)	−0,30(8)	0,10(9)	0,36(9)
C12	0,5924(3)	0,7000(3)	0,0387(3)	2,6(1)	2,9(1)	3,2(1)	−0,27(9)	0,3(1)	0,5(1)
C13	0,5278(3)	0,8173(3)	0,0462(4)	3,0(1)	3,5(1)	4,0(1)	0,1(1)	0,2(1)	1,2(1)
C14	0,5175(3)	0,8915(3)	0,1742(4)	2,4(1)	2,6(1)	5,1(2)	−0,0(1)	0,5(1)	0,7(1)
C15	0,5713(3)	0,8497(3)	0,2967(4)	3,0(1)	3,0(1)	4,2(1)	−0,1(1)	0,4(1)	−0,6(1)
C16	0,6375(3)	0,7330(3)	0,2909(4)	2,9(1)	3,1(1)	3,3(1)	−0,0(1)	−0,1(1)	−0,0(1)
C21	0,7556(2)	0,4418(3)	−0,0277(3)	2,2(1)	2,2(1)	2,9(1)	−0,12(9)	0,15(9)	0,40(9)
C22	0,7167(3)	0,3362(3)	−0,0810(3)	3,4(1)	2,6(1)	3,2(1)	−0,96(9)	0,2(1)	0,3(1)
C23	0,7346(3)	0,2870(3)	−0,2206(4)	5,2(2)	3,2(1)	3,7(1)	−1,4(1)	0,1(1)	−0,3(1)
C24	0,7907(3)	0,3436(3)	−0,3089(4)	4,2(2)	4,6(2)	2,9(1)	−0,1(1)	0,7(1)	0,0(1)
C25	0,8286(3)	0,4498(3)	−0,2569(4)	3,4(1)	4,4(1)	3,7(1)	−0,7(1)	0,9(1)	1,1(1)
C26	0,8123(3)	0,4988(3)	−0,1167(4)	3,2(1)	2,6(1)	3,8(1)	−0,85(9)	0,4(1)	0,6(1)
C31	0,6685(3)	0,4122(3)	0,2454(3)	3,2(1)	2,8(1)	2,3(1)	−0,5(1)	−0,1(1)	0,47(9)
C32	0,5520(3)	0,4470(3)	0,2840(4)	3,3(1)	3,5(1)	3,2(1)	−0,7(1)	0,2(1)	0,4(1)
C33	0,5008(3)	0,3676(3)	0,3463(4)	4,3(1)	5,2(2)	3,8(1)	−1,8(1)	1,0(1)	0,4(1)
C34	0,5633(4)	0,2554(3)	0,3701(4)	7,5(2)	4,7(1)	3,6(1)	−2,7(1)	1,1(1)	1,0(1)
C35	0,6789(4)	0,2205(3)	0,3333(4)	6,6(2)	3,7(1)	4,6(2)	−0,7(1)	0,5(2)	1,8(1)
C36	0,7319(3)	0,2980(3)	0,2710(4)	4,3(2)	3,4(1)	4,1(1)	−0,0(1)	0,4(1)	1,3(1)
C40	0,8737(3)	0,5242(3)	0,2387(4)	2,6(1)	2,6(1)	4,8(2)	0,1(1)	−0,7(1)	−0,2(1)

Tab. III. Interatomare Abstände und Winkel in $[P(C_6H_5)_3CH_3][NbOCl_4(CH_3CN)]$.

Abstände in pm			
Nb–Cl(1)	237,5(1)	O–Cl(1)	312,6(3)
Nb–Cl(2)	240,4(1)	O–Cl(2)	314,4(3)
Nb–Cl(3)	243,2(1)	O–Cl(3)	310,2(3)
Nb–Cl(4)	240,3(1)	O–Cl(4)	309,9(3)
Nb–O	168,8(2)	N–Cl(1)	319,5(3)
Nb–N	244,8(3)	N–Cl(2)	321,3(3)
N–C(1)	113,1(4)	N–Cl(3)	319,9(3)
C(1)–C(2)	145,1(5)	N–Cl(4)	315,7(3)
P–C(11)	179,7(3)		
P–C(21)	179,4(3)		
P–C(31)	179,3(3)		
P–C(40)	179,1(4)		

Winkel in Grad			
Cl(1)–Nb–Cl(2)	88,78(3)	O–Nb–N	177,2(1)
Cl(1)–Nb–Cl(3)	164,71(3)	Nb–N–C(1)	172,0(3)
Cl(1)–Nb–Cl(4)	90,40(3)	N–C(1)–C(2)	179,3(4)
Cl(2)–Nb–Cl(3)	87,21(3)		
Cl(2)–Nb–Cl(4)	164,08(4)	C(11)–P–C(21)	110,2(2)
Cl(3)–Nb–Cl(4)	89,43(3)	C(11)–P–C(31)	110,4(2)
Cl(1)–Nb–O	99,2(1)	C(11)–P–C(40)	107,1(2)
Cl(2)–Nb–O	98,9(1)	C(21)–P–C(31)	109,1(2)
Cl(3)–Nb–O	96,0(1)	C(21)–P–C(40)	109,7(2)
Cl(4)–Nb–O	96,9(1)	C(31)–P–C(40)	110,3(2)
Cl(1)–Nb–N	82,9(1)		
Cl(2)–Nb–N	82,9(1)		
Cl(3)–Nb–N	81,9(1)		
Cl(4)–Nb–N	81,2(1)		

atom von vier äquatorialen Chlorliganden, der terminalen Oxogruppe sowie in *trans*-Position hierzu von dem N-Atom des Acetonitrilsolvats umgeben (Abb. 2). Die NbO-Bindungslänge ist mit 169 pm auffällig kurz im Vergleich zu $(AsPh_4)_2[NbOCl_5] \cdot 2\ CH_2Cl_2$ (197 pm [6]), was wir im wesentlichen mit der geringeren Überschußladung des $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$-Ions und der damit verbundenen Verringerung der elektrostatischen Bindungslockerung erklären. Ein ähnlich kurzer NbO-Abstand von 170(2) pm wurde im $[NbCl_4(diars)_2]^{\oplus}[NbOCl_4]^{\ominus}$ gefunden, dessen Anion über eine stark asymmetrische $NbCl_2Nb$-Brücke (NbCl 244 und 301 pm) zu einem zentrosymmetrischen Dimeren locker assoziiert ist [7]. Der NbO-Abstand im $[NbOCl_4(CH_3CN]^{\ominus}$-Ion ist auch noch kürzer als in den Beispielen $[NbOCl_3 \cdot POCl_3]_4$ (174 pm [8]) und $[C_4ClPh_4][Nb_2OCl_9]$ (176 pm [9]), in denen gestreckte Nb=O–Nb-Brücken mit verschieden langen NbO-Bindungen (die lange NbO-Bindung entspricht etwa 209 pm) vorliegen. Die kurze NbO-Bindung des $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$-Ions verursacht einen entsprechend starken trans-Effekt

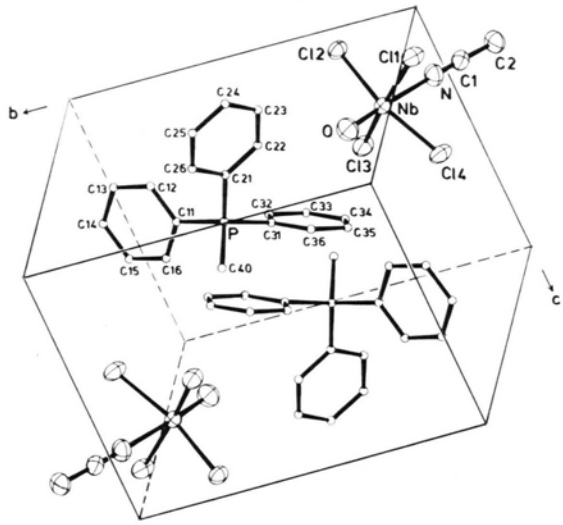

Abb. 2. Kristallstruktur von $PPh_3Me[NbOCl_4(CH_3CN)]$.

[10], so daß das Acetonitrilmolekül nur noch eine schwache Nb–N-Bindung (245 pm) realisieren kann. Dieser Effekt äußert sich auch in den großen Bindungswinkeln ONbCl, die im Mittel 98° betragen, so daß die Chlorliganden mit dem Niobatom keine gemeinsame Ebene bilden können. Die Achsen ONbN (177°) und NbNC (172°) sind nahezu gestreckt, was für das $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$-Ion etwa der lokalen Symmetrie C_{4v} entspricht. Auffällig große Abstände weisen die Nb–Cl-Bindungen auf, die im Mittel 241 pm betragen. Ähnlich lange NbCl-Bindungen werden nur noch im $[NbOCl_5]^{2\ominus}$-Ion mit im Mittel von 243 pm beobachtet [6]. Der bindungslokkernde Effekt der negativen Überschußladung im $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$-Ion beeinflußt nach diesem Befund ausschließlich die Nb–Cl-Bindungen, während im $[NbOCl_5]^{2\ominus}$ auch die NbO-Bindung gelockert wird (s.o.). Demgegenüber sind die mittleren terminalen Nb–Cl-Abstände anderer Nb(V)-Chlorokomplexe deutlich kürzer, wie die Beispiele $[NbCl_4(diars)_2]^{\oplus}[NbOCl_4]^{\ominus}$ (238 pm [7]), $[NbCl_5]_2$ (228 pm [11]), $[NbOCl_3 \cdot POCl_3]_4$ (232 pm [8]) und $[C_4ClPh_4]^{\oplus}[Nb_2OCl_9]^{\ominus}$ (233 pm [9]) zeigen.

Schwingungsspektrum

Im Schwingungsspektrum (IR, Raman) erfahren die Banden des Kations im Vergleich zu PPh_3MeCl keine wesentlichen Änderungen [12]. Tab. IV enthält die Bandenmaxima des $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$-Ions. Die NbO-Valenzschwingung ist mit 956 cm^{-1} deutlich zu kürzeren Wellenzahlen verschoben als im

$[NbOCl_5]^{2\ominus}$-Ion (920 cm^{-1} [6]), was mit den verschieden langen NbO-Bindungen korreliert. In Übereinstimmung mit der für das Anion angenommenen lokalen Symmetrie C_{4v} [13] beobachten wir zwei $NbCl_4$-Valenzschwingungen im IR-Effekt, die mit zwei Raman-Banden koinzidieren; zusätzlich tritt die nach den Auswahlregeln [13] nur im Raman-Effekt aktive Valenzschwingung der Rasse B_1 auf. Die NbCl-Valenzschwingungen liegen in demselben Bereich (335–268 cm^{-1}) wie im $[NbOCl_5]^{2\ominus}$-Ion (340–241 cm^{-1} [6]), was die nahezu gleich großen Nb–Cl-Abstände beider Ionen widerspiegelt. Die CN-Valenzschwingung des Acetonitrilsolvats ist ebenso wie im freien CH_3CN-Molekül [14] durch Fermi-Resonanz in ein Dublett aufgespalten und als Folge der Koordination etwa 25 cm^{-1} kurzwellig beeinflußt, was auch in diesem Ausmaß bei anderen Acetonitriladdukten beobachtet wird [15–17].

Tab. IV. Schwingungsspektrum des $[NbOCl_4(CH_3CN)]^{\ominus}$-Ions.

IR cm^{-1}	Int.*	Raman cm^{-1}	Int.	Zuordnung**
2280	s	2280	s	νCN (A_1)
2310	m	2312	m	
956	sst	960	st	νNbO (A_1)
935	m			νCC (A_1)
335	Sch	333	sst	$\nu_s$$NbCl_4$ (A_1)
315	sst	312	st	$\nu_{as}$$NbCl_4$ (E)
		268	m	$\nu_s$$NbCl_4$ (B_1)
		232	m	δONbCl (E)
		165	m	$\delta$$NbCl_4$ (A_1, B_1, B_2, E)
		150	s	

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, Sch = Schulter.

** Die Angaben zu den Symmetrierassen beziehen sich auf die lokale Symmetrie C_{4v}.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln.

[1] K. Dehnicke und H. Prinz, Chem.-Ztg. **107,** 247 (1983).
[2] Automatisches Einkristalldiffraktometer CAD 4 mit angeschlossenem PDP-Rechner, Fa. ENRAF-NONIUS, Delft.
[3] A. C. T. North, D. C. Philipps und F. S. Mathews, Acta Crystallogr. **A 24,** 351 (1968).
[4] Structure Determination Package (SDP) von B. A. Frenz & Associates, Inc., College Station, Texas 77840 und ENRAF-NONIUS, Delft.
[5] Weitere Einzelheiten zu dieser Arbeit können beim Fachinformationszentrum Energie–Physik–Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50562, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] U. Müller und I. Lorenz, Z. Anorg. Allg. Chem. **463,** 110 (1980).
[7] J. C. Dewan, D. L. Kepert, C. L. Raston und A. H. White, J. Chem. Soc. Dalton **1975,** 2031.
[8] G. Münninghoff, E. Hellner, M. El Essawi und K. Dehnicke, Z. Kristallogr. **147,** 231 (1978).
[9] E. Hey, F. Weller und K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem. **502,** 45 (1983).
[10] K. Dehnicke und J. Strähle, Angew. Chem. **93,** 451 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **20,** 413 (1981).
[11] A. Zalkin und D. E. Sands, Acta Crystallogr. **11,** 615 (1958).
[12] Dissertation H. Prinz, Universität Marburg 1983.
[13] J. Weidlein, U. Müller und K. Dehnicke, Schwingungsspektroskopie, G. Thieme-Verlag, Stuttgart–New York 1982.
[14] F. W. Parker, A. H. Nielsen und W. H. Fletcher, J. Mol. Spectrosc. **1,** 107 (1957).
[15] F. A. Cotton und S. J. Lippard, Inorg. Chem. **5,** 416 (1966).
[16] R. P. Cooney und D. B. Frazer, Austral. J. Chem. **27,** 1855 (1974).
[17] Y. Kawano, Y. Hase und O. Sala, J. Mol. Struct. **30,** 45 (1976).