

Chimia 43 (1989) 50–52
 © Schweizerischer Chemiker-Verband; ISSN 0009–4293

Selenometallato-Komplexe $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_2\text{WSe}_4] \cdot \text{DMF}$ (mit 4fach koordiniertem Au^{I}), $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Cu}_3\text{Cl}_4\text{MoOSe}_3]$ und $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu}_3\text{ClMoSe}_4]$ und strukturelle Unterschiede gegenüber Thiometallato-Komplexen**

Achim Müller*, Ulf Wienböcker und Michael Penk

Abstract: The preparation and X-ray structure analysis of the coordination compounds $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_2\text{WSe}_4] \cdot \text{DMF}$ (**1**, DMF = N,N-dimethylformamide) – an example for a complex with tetrahedrally coordinated Au^{I} –, $(\text{Me}_4\text{N})_3[\text{Cu}_3\text{Cl}_4\text{MoOSe}_3]$ (**2**), and $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu}_3\text{ClMoSe}_4]$ (**3**) are reported. The crystal structure of $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{WSe}_4$ (**4**) is reported, too.

Während zahlreiche Thiometallato-Komplexe bekannt sind^[1], ist die Kenntnis von Selenometallato-Komplexen noch spärlich. Im folgenden berichten wir über die Synthese und Strukturanalyse der Titelverbindungen 1–4 (vgl. Abstract).

Die Strukturen der Selenometallato-Komplexe in den Verbindungen 1 bis 3 und des Anions WSe_4^{2-} in 4 sind in Fig. 1 bis 4 dargestellt (vgl. auch Tabelle 1).

Die Komplexe enthalten die Selenometallat-Einheiten MSe_4^{2-} oder MoOSe_3^{2-} mit schwach verzerrt tetraedrisch koordiniertem M (M = Mo, W). Die Cu- und Au-Atome sind drei- oder vierfach koordiniert, wobei eine Koordination am Au^{I} wie in 1 äusserst selten ist^[2].

Bei den vergleichbaren Thio-wolframato-Verbindungen $[(\text{R}_3\text{P})_2\text{Au}_2\text{WS}_4]^{[3]}$ wird die hohe Koordinationszahl 4 für Gold jedoch bemerkenswerterweise nicht erreicht. Der neue Komplex **1** besitzt aber die gleiche Clusterstruktur wie die Silberverbindun-

lich verschiedenen Au-W-Abständen (285.4(5) und 313.8(5) pm). Au1 ist verzerrt tetraedrisch (Bindungswinkel 92.3(3) – 126.1(8)°) und Au2 verzerrt trigonalplanar (Bindungswinkel 102.8(3) – 129.0(5)°) umgeben (vgl. Fig. 1).

Das Anion in **2** unterscheidet sich signifikant (vgl. Fig. 2) von der Thioverbindung $[\text{Cu}_3\text{Cl}_3\text{MoOS}_3]^{2-}$ ^[4] durch ein zusätzliches, an Cu2 gebundenes Cl-Atom. In den beiden Spezies liegt ein Kubus ohne die achte Ecke vor. Im Kristallverband befindet sich das Anion auf einer Spiegelebene.

Der Komplex **3** hat die gleiche Struktur (vgl. Fig. 3) wie $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Cu}_3\text{ClMoS}_4]^{[6]}$.

Das Ion WSe_4^{2-} liegt in **4** in Form eines geringfügig verzerrten Tetraeders vor (vgl. Fig. 4; zur Kristallstruktur von $(\text{NH}_4)_2\text{WSe}_4$ siehe Ref. [7]).

Die Untersuchungen zeigen, dass Selenometallato-Liganden die Koordinationseigenschaften von Koordinationszentren anders beeinflussen als Thiometallato-Liganden (Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl). Der Grund dafür ist sicherlich in den deutlich kleineren HOMO-LUMO-Separationen sowie in der Destabilisierung des HOMO-Niveaus bei den Seleno-Anionen im Vergleich zu den Thio-Anionen zu sehen (Chalkogen (S, Se)metallato-Liganden sind starke σ -Acceptorliganden)^[8].

Experimentelles

Arbeitsvorschriften: Alle Reaktionen werden unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Es werden über Molekularsieb getrocknete und entgaste Lösungsmittel in p. a.-Qualität verwendet.

1: Zur Lösung von 0.11 g (0.35 mmol) $\text{AuCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und 1.05 g (4.00 mmol) Triphenylphosphan in 20 mL N,N-Dimethylformamid (DMF) werden 0.59 g (0.50 mmol) $(\text{Ph}_4\text{P})_2\text{WSe}_4$ (s. u.) gegeben. Nach 3 min inten-

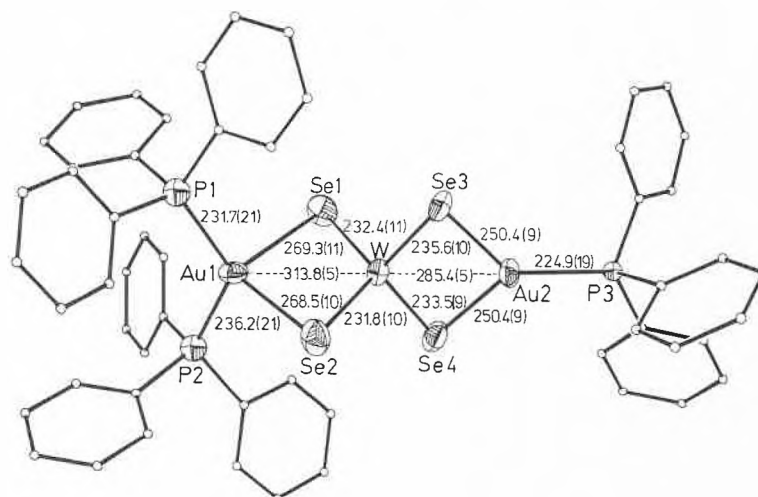


Fig. 1. Struktur des Komplexes $[(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{Au}_2\text{WSe}_4]$ (ohne H-Atome) in Kristallen von **1** mit interatomaren Abständen [pm]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]:

Se1-W-Se2	113.3(4)	Se1-W-Se3	107.1(4)	Se1-W-Se4	108.3(3)	Se2-W-Se3	107.8(3)
Se2-W-Se4	107.3(4)	Se3-W-Se4	113.1(3)	Se1-Au1-Se2	92.3(3)	Se1-Au1-P1	100.9(6)
Se1-Au1-P2	113.0(6)	Se2-Au1-P1	115.5(6)	Se2-Au1-P2	104.1(6)	P1-Au1-P2	126.1(8)
Se3-Au2-Se4	102.8(3)	Se3-Au2-P3	129.0(5)	Se4-Au2-P3	128.1(5)	Au1-Se1-W	77.1(3)
Au1-Se2-W	77.3(3)	W-Se3-Au2	71.8(2)	W-Se4-Au2	72.2(3)		

* Korrespondenz: Prof. Dr. A. Müller
 Anorganische Chemie I
 Fakultät für Chemie der Universität
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1
 (Bundesrepublik Deutschland)

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Für experimentelle Mitarbeit danken wir Herrn K. Houeheimer.

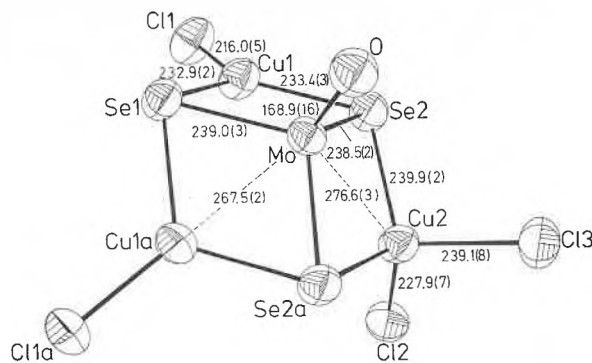


Fig. 2. Struktur des Anions $[Cu_3Cl_4MoOSe_3]^{3-}$ in Kristallen von **2** mit interatomaren Abständen ([pm]; Symmetrieoperation $a: x, 0.5 - y, z$). Bindungswinkel [°]:

Se1-Mo-Se2	109.0(1)	Se2-Mo-Se2a	109.2(1)	Se1-Mo-O	109.3(5)	Se2-Mo-O	110.2(3)
Se1-Cu1-Se2	112.9(1)	Se1-Cu1-C11	123.1(2)	Se2-Cu1-C11	123.9(2)	Se2-Cu2-Se2a	108.3(1)
Se2-Cu2-C12	114.8(1)	Se2-Cu2-C13	104.4(1)	C12-Cu2-C13	109.1(3)	Mo-Se1-Cu1	69.0(1)
Cu1-Se1-Cu1a	108.7(1)	Mo-Se2-Cu1	69.0(1)	Mo-Se2-Cu2	70.7(1)	Cu1-Se2-Cu2	115.3(1)

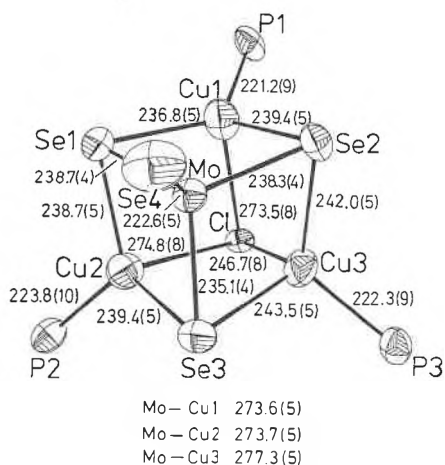
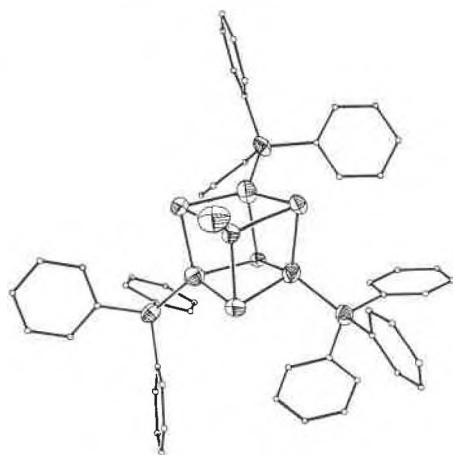


Fig. 3. a) Struktur des Komplexes $[(Ph_3P)_3Cu_3ClMoSe_4]$ (ohne H-Atome) in Kristallen von **3**. - b) Darstellung der $\{Cu_3MoSe_4ClP_3\}$ -Einheit mit interatomaren Abständen [pm]. Ausgewählte Bindungswinkel [°]:

Se1-Mo-Se2	108.5(2)	Se1-Mo-Se3	109.6(2)	Se1-Mo-Se4	111.4(2)	Se2-Mo-Se3	108.1(2)
Se2-Mo-Se4	109.9(2)	Se3-Mo-Se4	109.3(2)	Se1-Cu1-Se2	108.7(2)	Se1-Cu1-C1	97.4(2)
Se1-Cu1-P1	126.9(3)	Se2-Cu1-C1	97.8(2)	Se2-Cu1-P1	117.0(3)	Cl-Cu1-P1	101.4(3)
Se1-Cu2-Se3	108.1(2)	Se1-Cu2-C1	96.6(2)	Se1-Cu2-P2	122.1(3)	Se3-Cu2-C1	96.1(2)
Se3-Cu2-P2	120.0(3)	C1-Cu2-P2	107.6(3)	Se2-Cu3-Se3	104.2(2)	Se2-Cu3-C1	104.8(2)
Se2-Cu3-P3	124.3(3)	Se3-Cu3-C1	102.9(2)	Se3-Cu3-P3	112.1(3)	Cl-Cu3-P3	106.3(3)
Mo-Se1-Cu1	70.2(1)	Mo-Se1-Cu2	70.0(1)	Cu1-Se1-Cu2	87.2(2)	Mo-Se2-Cu1	69.9(1)
Mo-Se2-Cu3	70.5(1)	Cu1-Se2-Cu3	80.2(2)	Mo-Se3-Cu2	70.5(1)	Mo-Se3-Cu3	70.8(1)
Cu2-Se3-Cu3	81.8(2)	Cu1-Cl-Cu2	73.4(2)	Cu1-Cl-Cu3	72.9(2)	Cu2-Cl-Cu3	74.4(2)

sivem Rühren wird filtriert, mit 20 mL *n*-Hexan/Aceton (2:1) überschichtet und bei 5°C etwa 1 Woche stehengelassen. Die ausgefallenen hellroten Kristalle werden abfiltriert, mit Toluol, Methanol und Diethylether gewaschen und schliesslich i. Vak. über Kieselgel getrocknet. Ausbeute: 0.3 g.

2: Ein Gemisch aus 0.37 g (0.70 mmol) $(Me_4N)_2MoOSe_3$ (s. u.) und 40 mL DMF wird 1 min intensiv gerührt und mit einer Lösung von 0.05 g (0.30 mmol) $CuCl_2 \cdot 2 H_2O$ und 0.16 g (0.60 mmol) Triphenylphosphan in 15 mL Dichlormethan versetzt. Nach 10 min intensivem Rühren wird filtriert und mit 50 mL *n*-Pentan/Aceton (2:1) überschichtet. Nach etwa 4 Wochen (5°C) wird das ausgefallene Produkt abfiltriert, mit Toluol und Diethylether gewaschen und i. Vak. über Kieselgel getrocknet. Ausbeute: 0.1 g.

3: Ein Gemisch aus 0.55 g (0.50 mmol) $(Ph_4P)_2MoSe_4$ (s. u.) und 20 mL DMF wird 20 s intensiv gerührt und sodann mit einer Lösung von 0.07 g (0.50 mmol) $CuCl_2$ (wasserfrei) und 0.52 g (2.00 mmol) Triphenylphosphan in 30 mL eines DMF/Dichlormethan-Gemisches (2:1) versetzt. Nach 10 min Rühren wird filtriert, mit 50 mL *n*-Pentan/Aceton (2:1) überschichtet und 10–14 d bei 5°C stehengelassen. Die entstandenen schwarzen Kristalle werden abgesaugt, mit Toluol, Methanol sowie Diethylether gewaschen und i. Vak. über Kieselgel getrocknet. Ausbeute: 0.1 g.

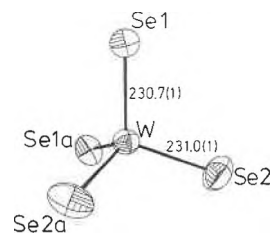


Fig. 4. Struktur des Anions WSe_4^{2-} in Kristallen von **4** mit Bindungslängen ([pm]; Symmetrieoperation $a: \bar{x}, y, 0.5 - z$). Bindungswinkel [°]:

Se1-W-Se1a	110.3(1)	Se1-W-Se2	109.5(1)
Se1-W-Se2a	108.5(1)	Se2-W-Se2a	110.5(1)

Herstellung der Ausgangsverbindung $(Ph_4P)_2WSe_4$ (**4**), $(Me_4N)_2MoOSe_3$ und $(Ph_4P)_2MoSe_4$ (Lit. bezüglich Herstellung und Eigenschaften der entsprechenden NH_4^+ - bzw. Cs^+ -Salze siehe Ref. [1c]).

4: Zur Lösung von 5.03 g (12.00 mmol) Ph_4PBr in 150 mL Wasser lässt man eine Lösung von 3.11 g (6.00 mmol) $(NH_4)_2WSe_4$ in 150 mL Wasser tropfen. Das ausgefallene Reaktionsprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und am Vakuum über Phosphor-pentoxid getrocknet. Nach Umkristallisieren aus DMF werden hellrote Kristalle erhalten.

$(Me_4N)_2MoOSe_3$: Durch ein auf 0°C gekühltes Gemisch aus 10 g (41.3 mmol) $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ und 60 mL einer gesättigten wässrigen Ammoniak-Lösung wird unter Rühren etwa 8 h ein H_2Se/N_2 -Strom^[9] geleitet (Kontrolle des Reaktionsprodukts mittels Festkörper-IR-Spektrum). Anschließend lässt man eine Lösung von 9.06 g (82.6 mmol) Me_4NCl in 20 mL Wasser zutropfen. Nach 2 d Stehenlassen bei 5°C wird das rote Produkt abgesaugt, mit Toluol und Diethylether gewaschen und i. Vak. über Kieselgel getrocknet.

$(Ph_4P)_2MoSe_4$: Herstellung analog zu der von $(Me_4N)_2MoOSe_3$, jedoch 4 d H_2Se/N_2 -Einleitdauer und Fällung des Reaktionsprodukts mit einer Lösung von 31.0 g (82.6 mmol) Ph_4PCl in 100 mL Wasser.

Einige charakteristische Schwingungsbänder [cm^{-1}] (Int.) der Selenometallato-Liganden ($\nu(MSe)$) in den IR- (CsI-Presslinge; oberhalb von $300 cm^{-1}$) und Raman-Spektren ($\lambda_c = 647.1 nm$):

1: IR: 300 (m) cm^{-1} ; Raman 302 (m), 273 (vs) cm^{-1} .

2: IR: 910 (s) ($\nu(MoO)$), 340/329 (m) cm^{-1} ; Raman 348 (m), 270 (vs) cm^{-1} .

3: IR: 385 (m), 329 (m) cm^{-1} ; Raman 384 (m), 330 (m), 265 (vs) cm^{-1} .

Tabelle 1. Kristalldaten, Mess-^{a)} und Verfeinerungsparameter^{b)} der Verbindungen 1–4.

Verbindung	1	2	3	4
Summenformel	Au ₂ C ₅₇ H ₅₇₂ NOP ₃ Se ₂ W	C ₁₂ Cl ₄ Cu ₃ H ₃₆ MoN ₃ OSe ₃	C ₃₄ ClCu ₃ H ₄₅ MoP ₃ Se ₄	C ₄₈ H ₄₀ P ₂ Se ₄ W
Molmasse [g mol ⁻¹]	1753.6	903.7	1424.7	1178.5
Kristalldimensionen [mm]	0.25 × 0.10 × 0.05	0.20 × 0.20 × 0.15	0.30 × 0.25 × 0.20	0.30 × 0.20 × 0.20
Raumgruppe	P2 ₁ /c	Pnma	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	C2/c
a [pm]	1829.9(6)	919.3(2)	1301.7(4)	1123.1(2)
b [pm]	1723.6(6)	1350.1(3)	1793.0(7)	1967.9(3)
c [pm]	1791.5(6)	2268.6(5)	2281.4(9)	2039.0(3)
β [°]	93.66(3)			91.70(1)
V [10 ⁶ pm ³]	5638.9	2815.9	5324.5	4504.6
Z	4	4	4	4
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	2.07	2.13	1.78	1.74
μ(Mo-Kα) [cm ⁻¹]	99.4	69.0	42.9	59.2
F(000) [Elektronen]	3288	1744	2784	2272
Strahlung	Mo-Kα, λ = 71.069 pm, Graphit-Monochromator			
Art der Messung	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan	ω-Scan
2θ-Messbereich [°]	4.0–50.0	4.0–50.0	4.0–50.0	4.0–50.0
Reflexmessung	1° in ω symmetrisch um Kα _{1,2} -Maximum			
Messgeschwindigkeit [° min ⁻¹]	2.9–29.3	2.6–29.3	2.9–29.3	2.9–29.3
Messzeitverhältnis				
Untergrund/Reflex	0.6	0.6	0.6	0.6
Messtemperatur [K]	294	294	294	294
Referenzreflexe	3 Reflexe nach jeweils 97 Reflexen			
Zahl der gemessenen Reflexe	10980	2977	5391	5239
Zahl der unabhängigen Reflexe (F _o > 3.92σ(F _o))	2641	1433	2450	2752
Zahl der Variablen	200 ^{c)}	94	218	81
R = Σ F _o - F _c / Σ F _o	0.141	0.068	0.092 ^{d)}	0.055
R _w = {Σw(F _o - F _c) ² / Σw F _o ² } ^{1/2}	0.108	0.063	0.072	0.053
g ^{e)}	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002

^{a)} Syntex P2₁-Diffraktometer; empirische Absorptionskorrektur für alle Verbindungen.

^{b)} Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein, Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53686, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

^{c)} Die P-Atome wurden isotrop verfeinert.

^{d)} Ergebnis der η-Verfeinerung: η = 0.97(9) (nach: D. Rogers, *Acta Crystallogr.* A37 (1981) 734).

^{e)} 1/w = σ²(F_o) + gF_o².

Eingegangen am 31. Januar 1989 [FC 160]

- [1] a) A. Müller, *Polyhedron* 5 (1986) 323; b) A. Müller, E. Diemann, in G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty (Ed.): *Comprehensive Coordination Chemistry*, Vol. 2, Pergamon, Oxford (1987), p. 559–578; c) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* 93 (1981) 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 934.
- [2] F. A. Cotton, G. Wilkinson: *Advanced Inorganic Chemistry*, 5th Ed., Wiley-Interscience, New York (1988).
- [3] J. C. Huffman, R. S. Roth, A. R. Siedle, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4340; vgl. auch R. G. Pritchard, L. S. Moore, R. V. Parish, C. A. McAuliffe, B. Beagley, *Acta Crystallogr.* C44 (1988) 2022.
- [4] a) A. Müller, U. Schimanski, J. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 76 (1983) L245; b) A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, M. Penk, K. Nieradzki, M. Dartmann, E. Krickemeyer, J. Schimanski, C. Römer, M. Römer, H. Dornfeld, U. Wienböcker, W. Hellmann, M. Zimmermann, *Monatsh. Chem.*, im Druck.
- [5] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *Inorg. Chim. Acta* 69 (1983) 5.
- [6] A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1980) 91.
- [7] A. Müller, B. Krebs, H. Beyer, *Z. Naturforsch.* B23 (1968) 1537.
- [8] R. Jostes, A. Müller, *J. Mol. Struct. (Theochem)* 164 (1988) 211.
- [9] H₂Se wurde aus Al₂Se₃ und Salzsäure erzeugt und mit N₂ als Trägergas (in grossem Überschuss) eingesetzt.