

ReO₂Cl(S₂O₇), ein molekulares Disulfat**

Ulf Betke, Wilke Dononelli, Thorsten Klüner und Mathias S. Wickleder*

Die Tendenz der Schwefelsäure zur Kondensation ist schwächer ausgeprägt als bei den weniger aciden verwandten Säuren H₃PO₄ und H₄SiO₄, für die zahlreiche Polyphosphate und Polysilicate beschrieben sind. Daher ist die geringe Zahl an strukturell charakterisierten Disulfaten nicht verwunderlich. Lediglich die Alkalimetalle Na, K und Cs,^[1-3] die Hauptgruppenelemente Se, Sb und Te^[4-6] sowie das Übergangsmetall Cd bilden einfache „binäre“ (Hydrogen-) Disulfate,^[7] deren Kristallstrukturen aufgeklärt wurden. Die Disulfate von Na, K, Cs und Cd sind zweifelsfrei ionische Verbindungen, während Se₄(HS₂O₇)₂ und (IO₂)₂(S₂O₇) die polyatomaren Kationen Se₄²⁺ und IO₂⁺ enthalten.^[4,8] Auf den ersten Blick scheinen die Disulfate Sb₂(S₂O₇)₃ und Te(S₂O₇)₂ aus diskreten Sb₄(S₂O₇)₆⁻ bzw. Te(S₂O₇)₂-Molekülen zu bestehen. Berücksichtigt man allerdings schwächere Sb-O-(>240 pm) und Te-O-Kontakte (>270 pm), die definitiv bindenden Charakter haben, werden die Kettensstrukturen der jeweiligen Verbindungen deutlich. Daher ist das einzige strukturell charakterisierte molekulare Disulfat die Dischwefelsäure, H₂S₂O₇.^[9] Molekulare Derivate von H₂S₂O₇ wie der Methyl- oder Trimethylsilylester wurden zwar hergestellt, allerdings sind ihre Festkörperstrukturen bisher unbekannt.^[10,11] Ein zweifelsfrei molekulares Metalldisulfat wurde noch nicht gefunden. Während unserer Untersuchungen von Refraktärmetall-Verbindungen mit komplexen Oxo-Anionen haben wir unter anderem die Reaktion von Rheniummetall und Rheniumverbindungen mit Schwefelsäure/Schwefeltrioxid-Mischungen untersucht.^[12-14] Es zeigte sich, dass Re-Metall durch Schwefelsäure in Mischung mit freiem SO₃ zum Re^{VII}-Sulfat Re₂O₅(SO₄)₂ oxidiert werden kann, das in zwei Modifikationen vorkommt.^[12] Ein eleganterer Zugang

zu Re₂O₅(SO₄)₂ ist die Reaktion von Re₂O₇(H₂O)₂ mit Oleum.

Hier stellen wir das Chlorid-Oxid-Disulfat ReO₂Cl(S₂O₇) vor, das durch Reaktion von ReCl₅ mit SO₃-reichem Oleum (65 %) bei 150 °C in abgeschmolzenen Glasampullen zugänglich ist. Dabei wird Re^V wahrscheinlich gemäß Gleichung (1) oxidiert. Die Reaktion liefert ReO₂Cl(S₂O₇) in



Form gelber Plättchen, die nicht nur äußerst feuchtigkeitsempfindlich sind, sondern sich sogar unter Inertbedingungen zersetzen, sobald die Ampulle geöffnet wird. Die Kristallstruktur von ReO₂Cl(S₂O₇) enthält diskrete, C₂-symmetrische ReO₄Cl₂(S₂O₇)₂-Moleküle, die aus zwei über Disulfatgruppen verbrückten ReO₂Cl(S₂O₇)-Monomeren bestehen (Abbildung 1). Jedes Rheniumatom ist verzerrt oktaedrisch von

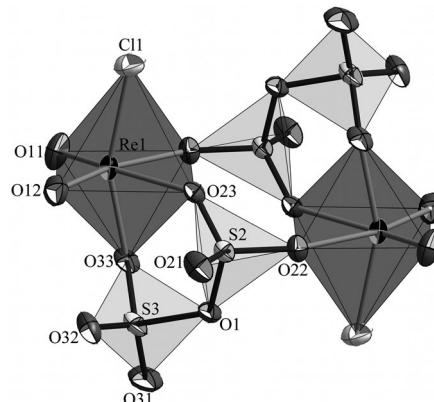


Abbildung 1. Struktur und Atombenennung der C₂-symmetrischen ReO₄Cl₂(S₂O₇)₂-Moleküle. Die thermischen Auslenkungsparameter sind für eine 75-proz. Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°] (berechnete Werte kursiv): Re1–O11: 167.8(4)/166.01, Re1–O12: 168.6(4)/165.88, Re1–O33: 200.0(4)/195.59, Re1–O23: 216.7(4)/216.26, Re1–O22: 218.6(3)/217.39, Re1–Cl1: 222.9(2)/223.89, S2–O21: 141.6(4)/140.68, S2–O22: 146.9(4)/146.56, S2–O23: 148.1(4)/147.87, S2–O1: 162.2(4)/160.71, S3–O31: 141.4(4)/140.74, S3–O32: 142.5(4)/141.37, S3–O33: 154.2(4)/155.04, S3–O1: 163.7(4)/163.82; O11–Re1–O12: 103.0(2)/103.12, S2–O1–S3: 121.7(2)/123.04.

[*] Dipl.-Chem. U. Betke, W. Dononelli, Prof. Dr. T. Klüner, Prof. Dr. M. S. Wickleder
Institut für Reine und Angewandte Chemie
Carl von Ossietzky Universität Oldenburg
Carl-von-Ossietzky-Straße 9–11, 26129 Oldenburg
E-Mail: mathias.wickleder@uni-oldenburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Heinz-Neumüller Stiftung finanziell unterstützt. Wir danken Wolfgang Saak für die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten sowie Regina Stötzel und Prof. Claudia Wickleder (beide Universität Siegen) für die Raman-Spektroskopischen Messungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105457> zu finden. Sie enthalten vollständige kristallographische Daten (Mess- und Verfeinerungsprozedur, Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel, anisotrope Auslenkungsparameter) für ReO₂Cl(S₂O₇), berechnete Bindungslängen und experimentelle und theoretische Raman-Schwingungsdaten sowie ein Bild der Kristalle von ReO₂Cl(S₂O₇) und eine Visualisierung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur.

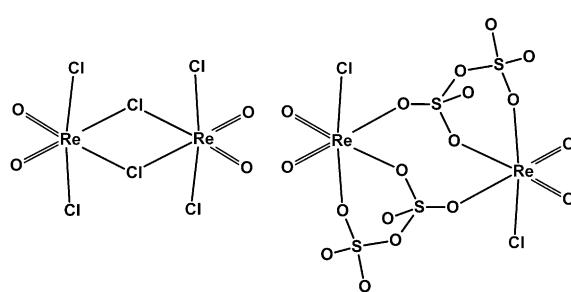
zwei terminalen Oxidliganden (Abstand Re=O: 168 und 169 pm, Winkel O=Re=O: 103°), einem Chloridion in *cis*-Position zu [Re=O] sowie zwei Disulfateinheiten umgeben. Eine ReO₂-Gruppe vergleichbarer Geometrie ist in den Chloridoxidorhenaten(VII) Cs[ReO₂Cl₄] und [(C₂H₅)₄P]–[ReO₂Cl₄] zu finden.^[15,16] Die Re-Cl-Abstände in ReO₂Cl(S₂O₇) (223 pm) sind etwa 10 pm kleiner als für die entsprechenden Bindungen im [ReO₂Cl₄]⁻-Anion.

Die kristallographisch gesehen einzige Disulfateinheit koordiniert asymmetrisch an beide Rheniumatome des $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2$ -Moleküls. Gegenüber einem Re-Atom fungiert $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ als Chelatligand (über die Sauerstoffatome O23 und O33), während das zweite Rheniumatom lediglich durch O22 koordiniert wird (Abbildung 1). Aufgrund des strukturellen *trans*-Effekts sind die beobachteten Re-O-Abstände stark unterschiedlich:^[17] Sauerstoffatome in *trans*-Stellung zu den Re-O-Doppelbindungen (O11 und O12) zeigen Abstände von 219 bzw. 217 pm, während das Sauerstoffatom in *cis*-Orientierung (O33) einen Wert von nur 200 pm aufweist. Diese Abstandsunterschiede spiegeln sich auch in den entsprechenden Bindungslängen des Disulfatanions wider. Jene Sauerstoffatome, die große Re-O-Abstände aufweisen, zeigen kleine Bindungslängen S-O (S2-O22/23 bei 147 und 148 pm), während das Re-nahe Sauerstoffatom O33 einen Abstand S3-O33 von 154 pm aufweist. Sauerstoffatome, die nicht an Rheniumatome gebunden sind (O21, O31, O32), zeigen die kleinsten Abstände S-O von etwa 142 pm. Der Winkel S2-O1-S3 innerhalb der Sauerstoffbrücke des Anions beträgt 122°, und ist, ebenso wie die Abstände S2-O1 (162 pm) und S3-O1 (164 pm), in Einklang mit literaturbekannten Werten.^[1-8]

Die experimentell bestimmte Geometrie des $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2$ -Moleküls ist sehr gut in Einklang mit den Ergebnissen von Rechnungen auf hohem Niveau (siehe Legende zu Abbildung 1). Im Festkörper sind die Moleküle primitiv gepackt und werden durch schwache Wechselwirkungen zwischen Rhenium und den Oxidliganden (> 360 pm) der Nachbarmoleküle zusammengehalten. Zusätzlich spielt der so genannte „Halogenbrückeneffekt“ eine Rolle.^[18,19]

Das Raman-Spektrum von $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ konnte in einer Ampulle aufgenommen werden, die mit einer kleinen Menge Oleum versetzt wurde, um Zersetzung zu vermeiden. Das gemessene Spektrum stimmt, abgesehen von einigen Schwankungen in der Intensität, sehr gut mit der Rechnung überein (siehe *Experimentelles*).

Die Struktur des $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2$ -Moleküls lässt sich leicht vom Re^{VII} -Chlorid-Oxid, ReO_2Cl_3 , ableiten, das von Seppelt und Supeł 2006 publiziert wurde.^[16,20] Im Festkörper liegt ReO_2Cl_3 in Form von chloridverbrückten $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_6$ -Dimeren vor, in denen das Rheniumatom verzerrt oktaedrisch umgeben ist. Des Weiteren finden sich ReO_2 -Einheiten ähnlicher Geometrie wie in $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$. Zwei Chloridionen



Schema 1. Strukturverwandtschaft zwischen ReO_2Cl_3 (links) und $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ (rechts): hypothetische Substitution von zwei Chloridliganden in ReO_2Cl_3 durch ein Disulfat führt zu $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$.

stehen senkrecht auf der von den Atomen der ReO_2 -Einheit gebildeten Ebene, während zwei weitere Chloridliganden in *trans*-Stellung zu $\text{Re}=\text{O}$ die ReO_2Cl_2 -Fragmente verbrücken (Schema 1). Die Struktur des $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2$ -Moleküls lässt sich durch hypothetische Substitution je eines verbrückenden und eines der in *cis*-Stellung zu den Oxidliganden koordinierenden Chloridionen durch Disulfat ableiten.

Für das Chlorid-Oxid konnte gezeigt werden, dass in Lösung das Dimer $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_3$ in zwei Monomere gespalten werden kann, da die Dimerisierungsenergie sehr klein ist ($\Delta H = -0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$). Rechnungen zufolge ist die analoge Existenz eines $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ -Monomers mit der in Abbildung 2 gezeigten trigonal-bipyramidalen Struktur möglich.

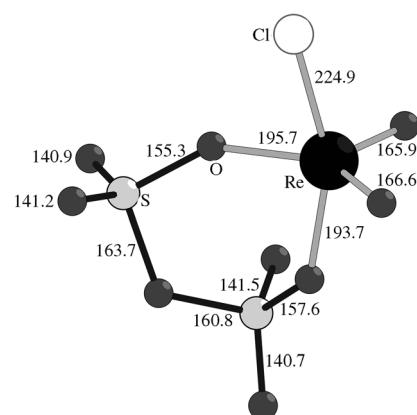


Abbildung 2. Geometrieoptimierte Struktur des hypothetischen Monomers $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$. Die Bindungslängen sind in pm angegeben.

Allerdings ist die Dimerisierungsenergie deutlich größer ($\Delta H = -25.8 \text{ kcal mol}^{-1}$), sodass die Fragmentierung in Monomere nicht leicht zu erreichen ist. Leider macht die Empfindlichkeit von $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ den experimentellen Nachweis sehr schwer. Alle Versuche, $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ in typischen Lösungsmitteln (CH_3CN , Pentan, THF, CCl_4) zu lösen, schlugen fehl und führten unter Zersetzung zu bisher undefinierten Produkten. Außerdem zeigte sich, dass $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ selbst in konzentrierter Schwefelsäure unbeständig ist. Offensichtlich ist ein hoher SO_3 -Gehalt unerlässlich zur Stabilisierung des Disulfats, denn selbst in Oleum mit 25 % SO_3 konnte $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ nicht hergestellt werden. Stattdessen kristallisierte das neuartige Re^{VII} -Chlorid-Oxid-Sulfat $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_4(\text{SO}_4)$.^[21]

Derzeit untersuchen wir die Reaktivität von $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ gegenüber organischen Molekülen, z.B. den oben genannten Lösungsmitteln. Dies könnte insbesondere unter dem Aspekt der Bindungsaktivierung von Interesse sein. Ein weiteres Ziel ist die Herstellung der monomeren Form von $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$, beispielsweise durch Reaktion von SO_3 mit ReO_3Cl .^[22] Weiterhin untersuchen wir die Generalisierung der bisherigen präparativen Zugänge zu Oxid-Sulfaten und deren Derivaten, die zwar Lehrbuchcharakter haben, aber nur unzureichend beschrieben sind.

Experimentelles

$\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$: Eine Lösung von 0.3 g (82.5 mmol) ReCl_5 in 1 mL rauchender Schwefelsäure (65 % SO_3) (puriss., Merck) wurde in einer abgeschmolzenen Glasampulle ($l=250$ mm, $\varnothing=20$ mm, \varnothing -Wand = 2 mm) 48 h auf 150°C in einem Blockthermostaten (Gefran 800P, Liebisch) erhitzt. Nach langsamem Abkühlen auf Raumtemperatur ($2.5^\circ\text{C}\text{h}^{-1}$) konnte das Produkt in Form gelber Plättchen isoliert werden. Die Kristalle von $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ sind hochgradig feuchtigkeitsempfindlich. Luftkontakt führt zu sofortiger Hydrolyse zu einer violetten Flüssigkeit. Sogar in einer Handschuhbox unter Inertgas erfolgt nach kurzer Zeit Zersetzung zu einem violetten Rückstand, höchstwahrscheinlich durch Abspalten von SO_3 .

Einkristalldiffraktometrie: In eine Handschuhbox wurden einige Kristalle in Inertöl (AB128333, ABCR) eingebracht. Ein geeigneter Einkristall wurde unter Stickstoffkühlung an eine Glaskapillare ($\varnothing=0.1$ mm) präpariert und unter einem kalten N_2 -Strom (-120°C) im Diffraktometer (IPDS I, Stoe) platziert. Nach Bestimmung der Elementarzelldimensionen wurde ein Intensitätsdatensatz aufgenommen. $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$: Gelbe Platte ($0.23 \times 0.14 \times 0.08$ mm), triklin, $P\bar{1}$, $Z=2$, $a=706.1(1)$, $b=772.6(1)$, $c=802.6(1)$ pm, $\alpha=89.61(2)$, $\beta=79.62(2)$, $\gamma=67.35(2)^\circ$, $V=396.5(1)$ \AA^3 , $\rho=3.599$ g cm^{-3} , $2\theta_{\max}=52.28^\circ$, $\lambda(\text{MoK}_\alpha)=71.073$ pm, ϕ -Scans ($2.5^\circ/\text{Bild}$), 153 K, 5093 Reflexe, 1472 symmetrieeunabhängige Reflexe ($R_{\text{int}}=0.0378$, $R_o=0.0296$), numerische Absorptionskorrektur ($\mu=162.08$ cm^{-1} , min./max. Transmission = 0.0907/0.3589, Programme X-RED 1.22 und X-SHAPE 1.06: Stoe, Darmstadt 2001 und 1999), Strukturlösung durch direkte Methoden, Full-Matrix-Least-Square Verfeinerung (119 Parameter) für $|F^2|$, (Programme SHELXS-97 und SHELXL-97: G. M. Sheldrick, Programs for the solution and refinement of crystal structures, Göttingen 1997), $R_1=0.0198$, $wR_2=0.0465$ für 1352 Reflexe mit $I>2\sigma(I)$ und $R_1=0.0233$, $wR_2=0.0476$ für alle 1472 Reflexe, max./min. Restelektronendichte = 0.970/-0.924 $\text{e}^{-}\text{\AA}^{-3}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-Mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-419178 angefordert werden.

Rechnungen: Eine vollständige Geometrieeoptimierung des Dimers $\text{Re}_2\text{O}_4\text{Cl}_2(\text{S}_2\text{O}_7)_2$ erfolgte mithilfe von Dichtefunktionalmethoden unter Verwendung eines PBE0-Austauschkorrelations-Funktional und eines cc-pVDZ-Basisatzes. Eine analoge Geometrieeoptimierung wurde für das hypothetische Monomer $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ durchgeführt, um die Dimerisierungsenergie abzuschätzen. Des Weiteren wurden anhand der Rechnungen die Raman-Schwingungsfrequenzen zugeordnet. Es wurde das Gaussian03-Programmpaket genutzt^[23] und die Schwingungsfrequenzen wurden mit dem Faktor 0.96 skaliert.^[24]

Raman-Spektrum: Wegen der hohen Empfindlichkeit von $\text{ReO}_2\text{Cl}(\text{S}_2\text{O}_7)$ wurde das Raman-Spektrum von einer Probe, die zusammen mit etwas Oleum in einer Glasampulle eingeschmolzen war, aufgenommen (Spektrometer FRA106, Bruker). Wichtige Raman-Schwingungen in cm^{-1} (exp./ber.): 1434/1450, 1374/1386, 1209/1216, 1126/1100, 1065/1068, 1002/1032, 973/1001, 748/751, 658/662, 624/625, 588/595, 553/550, 530/522, 507/510, 473/480, 414/398, 407/389, 256/282.

Eingegangen am 2. August 2011

Online veröffentlicht am 26. Oktober 2011

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Refraktärmetalle · Rhenium · Schwefel · Strukturaufklärung

- [1] K. Stähle, T. Balic-Zunic, F. da Silva, K. M. Eriksen, R. W. Berg, R. Fehrmann, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 1697–1704.
- [2] H. Lynton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc.* **1960**, 5112–5118.
- [3] K. Stähle, R. W. Berg, K. M. Eriksen, R. Fehrmann, *Acta Crystallogr. Sect. B* **2009**, *65*, 551–557.
- [4] I. D. Brown, D. B. Crump, R. J. Gillespie, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 2319–2323.
- [5] J. Douglade, R. Mercier, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1062–1067.
- [6] F. W. B. Einstein, A. C. Willis, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1981**, *37*, 218–220.
- [7] M. A. Simonov, S. V. Shkovrov, S. I. Troyanov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1988**, *33*, 297–297.
- [8] M. Jansen, R. Müller, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1055–1060.
- [9] W. Hönle, *Z. Kristallogr.* **1991**, *196*, 279–288.
- [10] A. Simon, A. Pischtschan, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *344*, 10–17.
- [11] R. Appel, R. Frechen, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *428*, 125–128.
- [12] U. Betke, M. S. Wickleder, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 858–872.
- [13] U. Betke, K. Neuschulz, M. S. Wickleder, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8538–8541.
- [14] U. Betke, M. S. Wickleder, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *4400*–4413.
- [15] M. Hołyńska, T. Lis, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2008**, *64*, i18–i20.
- [16] J. Supel, K. Seppelt, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 227–230.
- [17] B. J. Coe, S. J. Glenwright, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *203*, 5–80.
- [18] P. Metrangolo, H. Neukirch, T. Pilati, G. Resnati, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 386–395.
- [19] L. Brammer, G. Mínguez Espallargas, S. Libri, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 1712–1727.
- [20] J. Supel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4791–4793; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 4675–4677.
- [21] U. Betke, M. S. Wickleder, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2011**, DOI: 10.1002/zaac.201100334.
- [22] W. Noh, G. S. Girolami, *Dalton Trans.* **2007**, 674–679.
- [23] Gaussian03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
- [24] Y. Tantirungrotechai, K. Phanasant, S. Roddecha, P. Surawatanaewong, V. Sutthikhum, J. Limtrakul, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* **2006**, *760*, 189–192.