

## Terminale E<sub>1</sub>-Liganden aus Elementen der Gruppe 15\*\*

Manfred Scheer\*

In den letzten Jahren ist das Interesse an Komplexen mit Übergangsmetall-Hauptgruppenelement-Mehrfachbindungen stark gestiegen<sup>[1]</sup>. Dabei dominieren Verbindungen mit terminalen Liganden aus Elementen der ersten Achterperiode mit den Einheiten M=E (z.B. E = CR<sub>2</sub>, NR, O) oder M≡E (E = CR, N). Erst zu Beginn der 90er Jahre wurden einige Vertreter mit Liganden aus den höheren Homologen der Hauptgruppenelemente zugänglich. So gelang es Parkin et al., erstmals Komplexe mit terminalen Telluridoliganden zu synthetisieren<sup>[2]</sup>.

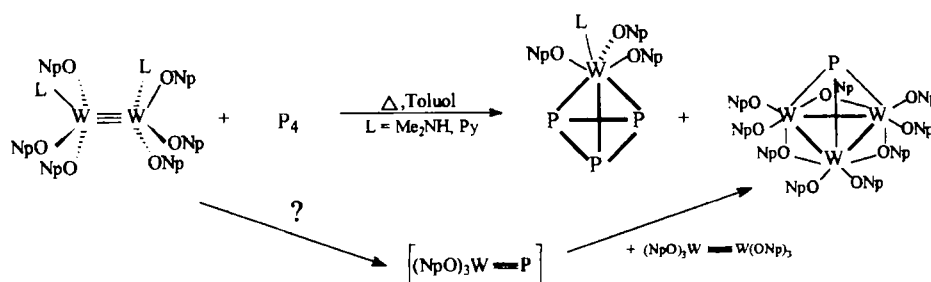
Für Komplexe mit Liganden aus Elementen der Gruppe 15 ergibt sich folgendes Bild: Seit langem sind Koordinationsverbindungen mit terminalen Stickstoffliganden bekannt<sup>[3, 4]</sup>. Beispiele hierfür sind die quadratisch-pyramidalen Komplexe vom Typ [MNCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> (M = Mo, W, Re, Ru, Os)<sup>[5]</sup>, in denen eine sehr kurze Metall-Stickstoff-Bindung gefunden wird. Die Lewis-Basiseigenschaften des Nitridoliganden äußern sich vor allem in der Addition von Lewis-Säuren wie BF<sub>3</sub> und in der Neigung zur intermolekularen Assoziation<sup>[3, 6]</sup>. Für die schwereren Homologen der Gruppe 15 gab es bislang keine Beispiele eines solchen Koordinationstyps, während eine Vielzahl anderer Koordinationspolyeder mit E<sub>x</sub>-Liganden bekannt sind<sup>[7]</sup>. Erst jetzt ist der Durchbruch zu isolierbaren Phosphidokomplexen gelungen, so daß im folgenden ihr Werdegang von der Spekulation zu handhabbaren Verbindungen gezeigt werden soll.

Ziegler et al., die sich mit der Reaktivität von As-überdachten Dreikernclustern beschäftigten, postulierten [Cp(CO)<sub>2</sub>M≡As] (M = Mo, W) als Intermediate bei der Cophotolyse von [{CpM(CO)<sub>2</sub>}]<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-As) mit [CpM'(CO)<sub>2</sub>] (M' = Co, Rh)<sup>[8a, b]</sup> oder mit [Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>] und [Fe(CO)<sub>5</sub>]<sup>[8c]</sup>. Aus der Natur der Reak-

tionsprodukte läßt sich eine Umwandlung der Dreikerncluster in Spezies der Typen [Cp(CO)<sub>2</sub>M≡As] und [{CpM(CO)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub> (M≡M) ableiten.

Rheingold et al. berichteten vor kurzem über Gasphasenreaktionen von Sb<sub>2</sub><sup>-</sup>-Spezies, die durch Laserverdampfung aus Antimonmetall erzeugt wurden, mit Carbonylkomplexen in einem Ionen-Cyclotron-Spektrometer (FT-ICR)<sup>[9]</sup>. Unter diesen Bedingungen konnte die Bildung der anionischen Komplexe [(CO)<sub>n</sub>M≡Sb]<sup>-</sup> (n = 4, M = Cr, Mo, W; n = 3, M = Fe) beobachtet werden. Ab-initio-MP2-Berechnungen des Mo-Komplexes ergaben eine quadratisch-pyramidale Struktur (C<sub>4v</sub>-Symmetrie) mit einer Mo≡Sb-Bindungslänge von 2.55 Å.

1987 fanden Chisholm et al., daß bei der Reaktion von [W<sub>2</sub>(ONp)<sub>6</sub>(HNMe<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] mit P<sub>4</sub> ein Komplex mit einem P<sub>1</sub>- und ein Komplex mit einem P<sub>3</sub>-Liganden gebildet werden (Schema 1)<sup>[10]</sup>. Dabei wurde vermutet, daß ein Phosphidokomplex



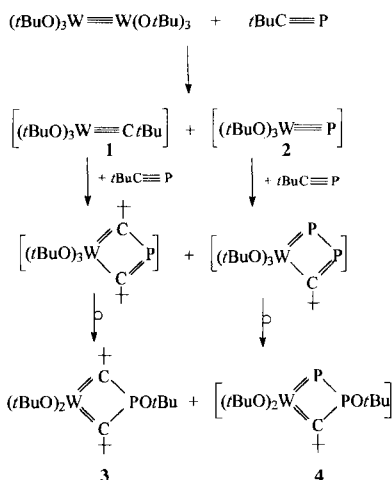
Schema 1. Py = Pyridin.

von Typ [(NpO)<sub>3</sub>W≡P] Zwischenstufe dieser Reaktion sein könnte. Dieser reagiert mit dem dimeren W<sup>III</sup>-Alkoxid zum Dreikerncluster mit einem überdachten Phosphorliganden weiter. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, daß über die Reaktion von [W<sub>2</sub>(OrBu)<sub>6</sub>] mit Alkinen Alkylidinwolfram-Komplexe entstehen<sup>[11]</sup> und daß sich [(RO)<sub>3</sub>W≡CR'] an [(RO)<sub>3</sub>W≡W(OR)<sub>3</sub>] unter Bildung von [W<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-CR')(OR)<sub>9</sub>]<sup>[12]</sup> addiert.

Einen Phosphidokomplex als Zwischenstufe vermuten auch Becker et al.<sup>[13]</sup>, die [W<sub>2</sub>(OrBu)<sub>6</sub>] mit dem Phosphaalkin *t*BuC≡P umsetzten. Basierend auf der Identifizierung des WC<sub>2</sub>P-Vierlings **3** und <sup>31</sup>P-NMR-spektroskopischer Hinweise auf ein mögliches Produkt **4** wurde auf einen Reaktionsverlauf gemäß Schema 2 geschlossen<sup>[14]</sup>. Danach sollte das Phosphaalkin *t*BuC≡P mit dem Wolframkomplex [W<sub>2</sub>(OrBu)<sub>6</sub>] in einer Metathese zur Alkylidinverbindung **1** und zum Phosphidokom-

[\*] Priv.-Doz. Dr. M. Scheer  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Engesserstraße, D-76128 Karlsruhe  
Telefax: Int. + 721/661921

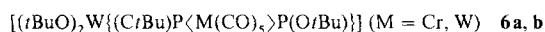
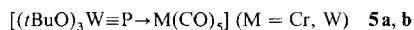
[\*\*] Herrn Dr. M. Häser (Universität Karlsruhe) sei für die sehr wertvollen Diskussionen gedankt, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben. - Die Bezeichnung Phosphidoligand für den P<sup>3-</sup>-Liganden entspricht den IUPAC-Richtlinien (in analoger Weise: Arsenido-, Antimonido- und Bismutido-ligand). Dieser Name wird bislang unkorrekterweise für den R<sub>2</sub>P-Liganden verwendet. Für [L<sub>n</sub>M≡P] sollte in Analogie zum Nitridokomplex diesem Namen der Vorzug gegenüber Bezeichnungen wie Metallaphosphaalkin oder Phosphinidinkomplex gegeben werden. Letztere leiten sich aus der Isobalbeziehung des P-Liganden mit dem CR-Fragment ab.



Schema 2. Postulierter Reaktionsverlauf der Umsetzung von  $[\text{W}_2(\text{O}t\text{Bu})_6]$  mit  $t\text{BuC} \equiv \text{P}$ .

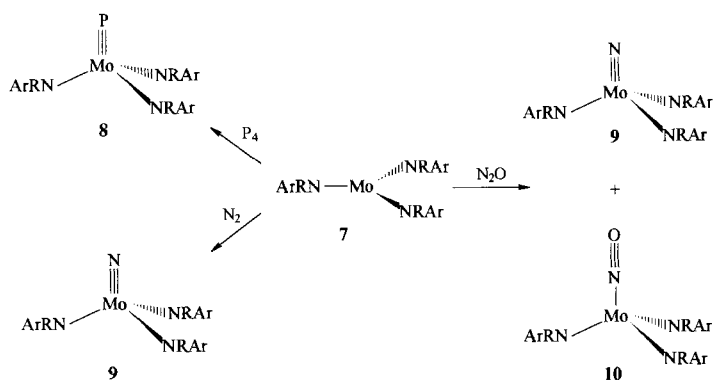
plex **2** reagieren. In schnellen Folgereaktionen werden Vierring-Intermediate gebildet, welche sich unter 1,3-Verschiebung einer Alkoxygruppe als die Endprodukte **3** und **4** stabilisieren.

In den letzten Jahren wurde von uns ein Konzept zur Aufklärung des Transformationsweges des  $\text{P}_4$ -Tetraeders in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallkomplexen entwickelt<sup>[15]</sup>. Durch Zugabe von einfachen Carbonylkomplexen wie  $[\text{Cr}(\text{CO})_5(\text{thf})]$  zu den entsprechenden  $\text{P}_4$ -haltigen Reaktionslösungen ist es möglich, Zwischenstufen über die Koordination der freien Elektronenpaare der Phosphoratome an Carbonylkomplexe zu stabilisieren. Wird die in Schema 2 gezeigte Reaktion in Gegenwart von Pentacarbonylkomplexen durchgeführt, so entstehen der Alkylidinkomplex **1** und das Produkt **5**<sup>[16]</sup>. Allerdings kann eine Weiterreaktion mit  $t\text{BuC} \equiv \text{P}$  und eine sich anschließende 1,3-Verschiebung der Alkoxygruppen unter Bildung der Vierringe **3** und **6** nicht völlig verhindert werden. Da das Reaktionsgemisch nicht säulenchromatographisch zu trennen war, gelang lediglich die Anreicherung von **5a**, **b** durch fraktionierende Kristallisation. Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemische Verschiebung bei  $\delta = 595.4$  (**5a**) und  $544.6$  (**5b**), große  $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$ -Kopplungskonstanten von  $535.8$  Hz (**5a**) und  $554$  Hz (**5b**) und das Auftreten einer zweiten Kopplung im Fall des mit  $[\text{W}(\text{CO})_5]$  substituierten Produktes **5b** ( $J = 163$  Hz) zusammen mit dem Integralverhältnis der Signale belegen die Existenz der Verbindungen.



Die ersten isolierten und strukturell charakterisierten Komplexe mit Metall-Phosphor-Dreifachbindung wurden nunmehr in den Arbeitskreisen von Cummins<sup>[17]</sup> und Schrock<sup>[18]</sup> erhalten und markieren den Durchbruch in diesem Gebiet.

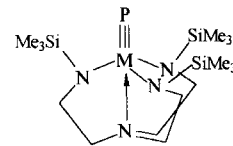
Der Zugang zum Phosphidokomplex **8** gelingt durch Umsetzung des Molybdän(III)-Komplexes **7** mit  $\text{P}_4$  (Schema 3)<sup>[17]</sup>. Das Molybdän-Edukt **7** ist planar, wahrscheinlich ohne die Bildung von  $\text{N} \rightarrow \text{Mo} - \pi - \pi$ -Bindungen. Die drei ungepaarten Elektronen sind am Mo-Atom lokalisiert<sup>[19]</sup>. Dieser Komplex ist äußerst reaktiv, was sich insbesondere in der Spaltung der N-N-Bindungen in  $\text{N}_2\text{O}$ <sup>[19]</sup> und sogar in  $\text{N}_2$ <sup>[20]</sup> unter sehr milden



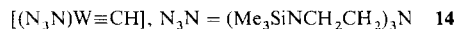
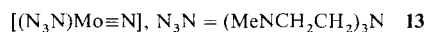
Schema 3.  $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$ ;  $\text{Ar} = 3,5\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_2$ .

Bedingungen äußert (Schema 3). Bei der ersten Reaktion werden der Nitridokomplex **9** und der Nitrosylkomplex **10** erhalten. Bei der zweiten Umsetzung mit  $\text{N}_2$  wird eine  $\eta^1\text{-N}_2$ -koordinierte Zwischenstufe diskutiert, an der sich ein weiteres Eduktmolekül zum  $(\mu, \eta^1\text{-N}_2)$ -Komplex anlagert. Nach Spaltung der N-N-Bindung wird der Nitridokomplex **9** gebildet. Die Reaktivitätsuntersuchungen des Molybdän-Eduktes stehen erst am Anfang, so daß noch weitere, sehr interessante Ergebnisse zu erwarten sind.

Der von Schrock et al. zur Synthese des Phosphidokomplexes **11** benutzte  $\text{N}_3\text{N}$ -Ligand ( $\text{N}_3\text{N} = (\text{Me}_3\text{SiNCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$ ) fördert die Bildung der Übergangsmetall-Ligand-Mehrfachbindung *trans* zum intramolekularen N-Donor. So wurde der Phosphinidenkomplex **12** durch Reaktion von  $[(\text{N}_3\text{N})\text{TaCl}_2]$  mit  $\text{LiPHR}$  erhalten<sup>[21]</sup>. Die Umsetzung von  $[(\text{N}_3\text{N})\text{SnBu}]$  mit  $[(t\text{BuO})_3\text{Mo} \equiv \text{N}]$  führt zum Nitridokomplex **13**<sup>[22]</sup>. Somit sollten die Chlorokomplexe  $[(\text{N}_3\text{N})\text{MCl}]$  ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$ ) als Startverbindungen für ein M-E-Dreifachbindungssystem prädestiniert sein. Der reagiert mit  $\text{LiMe}$  zum entsprechenden Methyl-



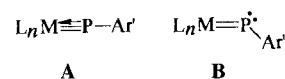
**11a:**  $\text{M} = \text{Mo}$   
**11b:**  $\text{M} = \text{W}$



derivat, das unter milden thermischen Bedingungen ( $80^\circ\text{C}$ )  $\text{H}_2$  abspaltet und den Alkylidinkomplex **14** bildet<sup>[23]</sup>. Über das gleiche Syntheseprinzip (Halogenokomplex und  $\text{LiP}^i\text{HPh}$ ) werden nunmehr die Phosphidokomplexe **11a, b** zugänglich. Der Bildungsweg ist nicht völlig geklärt, jedoch sollten die Phenylphosphanidokomplexe **15a, b** Vorstufen von **11a, b** sein.

Formale Metall-Phosphor-Dreifachbindungen sind auch in Phosphinidenkomplexen mit nahezu linearer Anordnung MPR realisiert (Schema 4, Typ A).

Die p-Orbitale des Phosphors können mit Metall-d-Orbitalen  $\pi$ -Bindungen ausbilden. Ein Vergleich der Metall-Phosphor-



Schema 4. Koordinationsformen von Phosphinidenkomplexen.

Bindungslängen rechtfertigt diese Betrachtung. So werden im Tantal-Phosphinidenkomplex **12** 2.145(7) Å<sup>[21]</sup>, im verwandten Wolframkomplex **16** 2.169(1) Å<sup>[24]</sup> und im Phosphidokomplex **11b** 2.162(4) Å gefunden. In den beiden Wolframverbindungen ist der Abstand fast identisch. Um so mehr scheinen die beobachteten Kopplungskonstanten  $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$  von **11b** (138 Hz)

$[\text{CO}(\text{Me}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{W} \equiv \text{PAr}']$ ,  $\text{Ar}' = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$  **16**

$[\text{Cp}_2\text{M}=\text{PAr}']$ ,  $\text{Ar}' = 2,4,6\text{-}t\text{Bu}_3\text{C}_6\text{H}_2$ ;  $\text{M} = \text{Mo}$ ,  $\text{W}$  **17a, b**

und **16** (649 Hz) sich zu widersprechen, und auch für **5a, b** werden Werte von 535 und 554 Hz gefunden<sup>[16]</sup>. Im gewinkelten Phosphinidenkomplex **17b**<sup>[25]</sup>, in dem lediglich eine Metall-Phosphor-Doppelbindung vorliegt (Schema 4, Typ B; vgl. Struktur von **17a**) beträgt  $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$  153.5 Hz<sup>[26]</sup>. Es erscheint sinnvoll, die Ursache für die kleine Kopplungskonstante von **11b** in der hohen Oxidationsstufe des Metallzentrums (Wolfram(vi)) zu suchen. Allerdings zeigt z.B. der  $\text{W}^{\text{III}}$ -Komplex  $[\text{CpW}(\text{CO})_2(\text{SnMe}_3\text{PR}_3)]$  ( $\text{R} = \text{OMe}$ ) eine Kopplung von 493.6 Hz, während für  $\text{W}^0$ -Komplexe kleinere Werte gefunden werden<sup>[27a]</sup>. Auch könnte man in Betracht ziehen, daß der Fermi-Kontakt-Term, der im wesentlichen durch den s-Charakter des Bindungorbitals bestimmt wird, nicht allein maßgebend für die resultierende Kopplungskonstante ist, sondern Kopplungsbeiträge, die über das  $\pi$ -Elektronensystem vermittelt werden (Spin-Dipol-Beitrag oder der paramagnetische Orbitalbeitrag) sind stärker zu berücksichtigen<sup>[27b]</sup>. Auffallend ist, daß immer dann eine relativ große Kopplungskonstante  $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$  auftritt, wenn der Phosphidoligand linear an einem zweiten Bindungspartner koordiniert ist, sei es an einen Arylrest wie in **16** oder an ein Pentacarbonyl-Metallkomplexfragment wie in **5**. Tatsächlich ergibt die vergleichende Analyse der elektronischen Strukturen unkoordinierender und koordinierender Phosphidoligandkomplexe, daß bei ungefähr gleichbleibenden  $\pi$ -Bindungsanteilen die Phosphor-3s-Orbitalbeteiligung an einer W-P-Bindung um ca. 30% zunimmt, während gleichzeitig die Phosphor-3p- $\sigma$ -Beteiligung abnimmt<sup>[28]</sup>. Es besteht sicher ein Zusammenhang mit der enormen Vergrößerung von  $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P})$  bei linearer Koordination von Phosphor in den experimentell untersuchten Komplexen **5** und **15**.

Fazit: Die Darstellung der ersten stabilen Komplexe mit terminalen Phosphidoliganden ist von grundlegender Bedeutung und wird diesem Gebiet der Koordinationschemie wesentliche Impulse verleihen. Damit rückt die Synthese analoger Komplexe mit den schwereren Homologen als Liganden in greifbare Nähe. Über beide Darstellungswege sollten sich z.B. die entsprechenden Arsenidokomplexe erhalten lassen. Darüber hinaus können nunmehr grundlegende Fragen zu den Eigenschaften der  $\text{P}_1$ -Liganden experimentell und theoretisch in Angriff genommen werden.

**Stichworte:** Komplexe mit Elementen der Gruppe 15. Mehrfachbindungen · Molybdänverbindungen · Phosphorverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, 1988.
- [2] D. Rabinovich, G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9421.
- [3] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413; K. Dehnicke, J. Strähle, *ibid.* **1992**, *104*, 978 bzw. **1992**, *31*, 955.
- [4] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56.
- [5] a) B. Knopp, K.-P. Lörcher, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1977**, *32*, 1361; b) W. Liese, K. Dehnicke, R. D. Rogers, R. Shakir, J. L. Atwood, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1061; c) F. L. Phillips, A. C. Skapski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1975**, *31*, 2667; d) W. Liese, K. Dehnicke, I. Walker, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1979**, *35*, 693.
- [6] Vgl. auch neuere Arbeiten zur Cyclotrimerisierung: a) W. A. Herrmann, S. Bogdanovic, T. Priermeier, R. Poli, J. C. Fettingner, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 112; b) M. H. Chisholm, K. Folting-Streib, D. B. Tiedtke, F. Lemoigno, O. Eisenstein, *ibid.* **1995**, *107*, 61 bzw. **1995**, *34*, 110.
- [7] Übersichten: a) M. Scheer, E. Herrmann, *Z. Chem.* **1990**, *30*, 41; b) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104.
- [8] a) M. L. Ziegler, H.-P. Neumann, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 25; b) C. Caballero, D. Lehne, B. Nuber, M. L. Ziegler, *ibid.* **1991**, *124*, 1327; c) H. P. Neumann, M. L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *377*, 255.
- [9] F. P. Arnold, D. P. Ridge, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4427.
- [10] a) M. H. Chisholm, K. Folting, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 3057; b) M. H. Chisholm, J. C. Huffman, J. W. Pasterczyk, *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *133*, 17.
- [11] R. R. Schrock, M. L. Listemann, L. G. Sturgeoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4291; M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **1985**, *4*, 74.
- [12] M. H. Chisholm, K. Folting, J. A. Heppert, D. M. Hoffman, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1234.
- [13] G. Becker, W. Becker, R. Knebl, H. Schmidt, U. Hildenbrand, M. Westerhausen, *Phosphorus Sulphur* **1987**, *30*, 349.
- [14] P. Binger in *Multiple Bonds and Low Coordination in Phosphorus Chemistry* (Hrsg.: M. Regitz, O. J. Scherer), Thieme, Stuttgart, **1990**, S. 100.
- [15] a) M. Scheer, C. Troitzsch, P. G. Jones, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1395; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1377; b) M. Scheer, C. Troitzsch, L. Hilfert, M. Dargatz, E. Kleinpeter, P. G. Jones, J. Sieler, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 251; c) M. Scheer, U. Becker, M. H. Chisholm, J. C. Huffman, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *461*, C1.
- [16] M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, im Druck.
- [17] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 18.
- [18] N. C. Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, Nr. 18.
- [19] C. E. Laplaza, A. L. Odom, W. M. Davis, C. C. Cummins, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4999.
- [20] C. E. Laplaza, C. C. Cummins, *Science* **1995**, *268*, 861.
- [21] C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. D. Davis, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 758; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 756.
- [22] W. Plass, J. G. Verkade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2275.
- [23] K.-Y. Shin, K. Totland, S. W. Weidel, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12103.
- [24] A. H. Cowley, B. Pellerin, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6734.
- [25] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, W. P. Leung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1282.
- [26] Die  $^{31}\text{P}$ -NMR-chemischen Verschiebungen verhalten sich dazu invers: **8**:  $\delta = 1216$  [17]; **11b**:  $\delta = 1080$  ( $^1J(^{183}\text{W}, ^{31}\text{P}) = 138$  Hz) [18]; **12**:  $\delta = 209.8$  [21]; **16**:  $\delta = 193$  (649 Hz) [24]; **17a**:  $\delta = 799.4$ ; **17b**:  $\delta = 661.1$  ppm (153.5 Hz) [25]).
- [27] a) P. S. Pregosin, R. W. Kunz in  $^{31}\text{P}$ - and  $^{13}\text{C}$ -NMR of Transition Metal Phosphine Complexes, Springer, Berlin, **1979**, S. 101; b) *ibid.*, S. 75ff.
- [28] M. Häser (Universität Karlsruhe), persönliche Mitteilung.