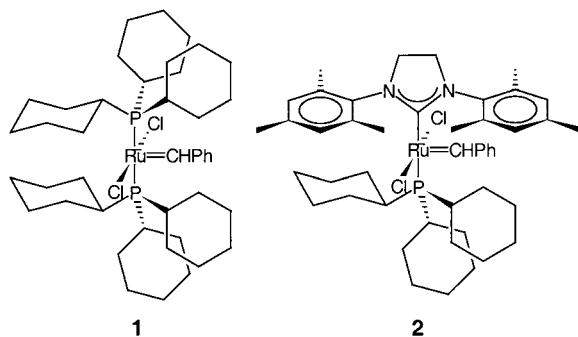


- [12] a) M. Grathwohl, R. R. Schmidt, *Synthesis* **2001**, 2263–2272; b) X. Wu, M. Grathwohl, R. R. Schmidt, *Org. Lett.* **2001**, 3, 747–750; c) F. Roussel, L. Knerr, R. R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 2066–2073; d) L. Knerr, R. R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 2803–2808; e) L. Knerr, R. R. Schmidt, *Synlett* **1999**, 1802–1804; f) J. Rademann, A. Geyer, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1309–1313; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1241–1245; g) J. Rademann, R. R. Schmidt, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 3650–3653; h) A. Heckel, E. Mross, K.-J. Jung, J. Rademann, R. R. Schmidt, *Synlett* **1998**, 171–173.
- [13] a) R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 213–236; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 212–235; b) R. R. Schmidt, W. Kinzy, *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* **1994**, 50, 21–123.
- [14] F. Roussel, L. Knerr, M. Grathwohl, R. R. Schmidt, *Org. Lett.* **2000**, 2, 3043–3046.
- [15] F. Roussel, M. Takhi, R. R. Schmidt, *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 8540–8548.
- [16] Für jüngere Beispiele einer N-Glycansynthese in Lösung siehe: M. V. Chiesa, R. R. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 3541–3554, zit. Lit. [5–15].
- [17] S. P. Douglas, D. M. Whitfield, J. J. Krepinsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2116–2117.
- [18] Weitere Literaturangaben zur β -Mannopyranosidsynthese siehe: R. Weingart, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 8753–8758.
- [19] Für eine hochselektive β -Mannopyranosidsynthese siehe: A. A.-H. Abdel-Rahman, S. Jonke, E. S. H. El Ashry, R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3100–3103; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 2710–2716.
- [20] M. Grathwohl, *Diplomarbeit*, Universität Konstanz, **1997**.
- [21] T. Bieg, W. Szeja, *J. Carbohydr. Chem.* **1985**, 4, 441–446.
- [22] L. Liang, T.-H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 355–358.
- [23] R. R. Schmidt, X. Wu, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [24] O. Kanie, S. C. Crawley, M. M. Palcic, O. Hindsgaul, *Carbohydr. Res.* **1993**, 243, 139–164.



Arbeiten von Grubbs et al.^[2] Eine zweite Generation (z. B. **2**), die im Wesentlichen auf Arbeiten von Grubbs et al.,^[3] Nolan et al.^[4] und Hermann et al.^[5] zurückgeht, enthält im Unterschied zur ersten einen *N*-heterocyclischen Carbenliganden (NHC) anstelle des Phosphanliganden. Grubbs et al. zogen anhand umfangreicher kinetischer Untersuchungen in Lösung den Schluss, dass die Katalysatoren der zweiten Generation deshalb eine sehr hohe Reaktivität aufweisen, weil für den aktiven Carbenkomplex ein günstiges Verzweigungsverhältnis ($[(L)Cl_2Ru=CHR]$, $L = Cy_3P$, NHC) zwischen dem Eintritt in den Katalysezyklus und der Rückbindung von freiem Phosphan vorliegt.^[6] Ziel unserer Untersuchungen in der Gasphase war es, anhand von Substituenten- und Isotopeneffekten den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt zu identifizieren und den Einfluss des vorgelagerten Gleichgewichts auf die Aktivität der Katalysatoren zu untersuchen.^[7,8]

Aufgrund der zunehmenden Zahl an experimentellen Arbeiten zu Metathese-Katalysatoren schien eine theoretische Studie angebracht, zumal die jüngsten Fortschritte der QM/MM-Hybridverfahren die Möglichkeit bieten, große Organometallkomplexe mit vollständigen Ligandensätzen^[9] und die damit verbundene hohe konformationelle Flexibilität angemessen zu behandeln. Unsere Rechnungen zeigen, dass bei der Metathese mit Katalysatoren der ersten Generation (z. B. **1**) eine hohe Energiebarriere für die Rotation des Phosphanliganden überwunden werden muss, die durch dessen dreizählige Symmetrie erzwungen wird. Eine solche Barriere tritt bei den Katalysatoren der zweiten Generation (z. B. **2**) nicht auf, da der NHC-Ligand eine zweizählige Symmetrie aufweist. Welcher Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte davon abhängen, ob die Metathesereaktion exotherm, thermoneutral oder endotherm verläuft.

Die Metathesereaktionen mit **1** und **2** wurden auf Quant-X-Alpha- (Compaq Tru64 Unix, V.5.3) und AMD-Athlon-Rechnern (Red Hat Linux, V.7.1) mit dem im Programmepaket ADF2000.02 (ADF = Amsterdam Density Functional)^[11] implementierten IMOMM-Ansatz berechnet.^[10] Als QM-Modell wurde die $[(Me_3P)_2(Cl)_2Ru=CHPh]$ -Einheit mit Wasserstoffatomen als Dummies anstelle der Kohlenstoffatome in den eigentlichen Komplexen verwendet. Die α -Werte wurden durch DFT-Rechnungen am Modellsystem und am vollständigen System erhalten.^[12] Ruthenium wurde durch einen Triple- ζ -Basissatz^[13] und die übrigen Elemente durch polarisierte Double- ζ -Basissätze beschrieben. Die $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$ -Elektronen des Rutheniumkerns, die $1s^22s^22p^6$ -Elektronen der Chlor- und Phosphorkerne sowie die $1s^2$ -Elektronen der Stickstoff- und Kohlenstoffkerne

Die Rotation des Liganden unterscheidet die Ruthenium-Metathesekatalysatoren der ersten und zweiten Generation**

Christian Adlhart und Peter Chen*

Wir beschreiben hier die Untersuchung von Ruthenium-carben-katalysierten Olefin-Metathesen mit kombinierten quantenmechanischen/molekulmekanischen(QM/MM)-Verfahren. Die schrittweise Verbesserung der Ru-Metathesekatalysatoren^[1] verlangt nach einem tieferen Verständnis der mechanistischen Prinzipien, auf die sich die hohe Reaktivität und breite Substrattoleranz solcher Komplexe zurückführen lässt. Die erste Generation von Metathesekatalysatoren (z. B. $[(Cy_3P)_2Cl_2Ru=CHPh]$) (**1**, Cy = Cyclohexyl)) basierte auf

[*] Prof. Dr. P. Chen, C. Adlhart
Laboratorium für Organische Chemie
ETH Hönggerberg
8093 Zürich (Schweiz)
Fax: (+41) 1-632-1280
E-mail: chen@org.chem.ethz.ch

[**] Wir danken Prof. U. Röthlisberger und Dr. A. Magistrato für ihre Unterstützung bei der Einführung von QM/MM-Verfahren in unserer Arbeitsgruppe. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds und von der Forschungskommision der ETH Zürich finanziell unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

wurden innerhalb der Frozen-Core-Näherung behandelt. Die Elektronendichte im Molekül sowie die Coulomb- und Austauschpotentiale ließen sich mit kernzentrierten s-, p-, d-, f-, und g-STO-Hilfsfunktionen (STO = Slater-Orbital) an allen Kernen für jeden SCF-Zyklus (SCF = selbstkonsistentes Feld) annähern.^[13] Die Näherung der lokalen Elektronendichte nach Vosko, Wilk und Nusair^[14] sowie die Näherung verallgemeinerter Gradienten wurden innerhalb des BP86-Funktionalen angewendet.^[15] Die Gesamtenergie wurde skalar relativistisch korrigiert.^[16] Da alle untersuchten Systeme eine breite HOMO-LUMO-Lücke haben, konnte ein spinrestriktiver Formalismus verwendet werden.

Für den MM-Teil der Rechnungen wurde ein modifiziertes Sybyl/Tripos-5.2-Kraftfeld^[17] implementiert.^[18] Im Verlauf unserer Rechnungen konnten wir beim Vergleich von QM/MM- mit DFT-Energien des vollständigen Komplexes einen systematischen Fehler feststellen, der auf doppelt gezählte MM-Wechselwirkungen zurückgeführt wurde. Die MM-Beiträge zur QM/MM-Hybridenergie wurden daher abgezogen, zumal ein Großteil dieser Wechselwirkungen ohnehin schon innerhalb der zusätzlichen Störung, die das MM-System auf das DFT-System ausübt, berücksichtigt wurde. Eine Validierung ergab, dass die QM/MM-Energien von den DFT-Energien der vollständigen Strukturen im ungünstigsten Fall lediglich um 3 bis 4 kcal mol⁻¹ abweichen. Der Konformationsraum, insbesondere der der Cyclohexylringe, wurde systematisch abgesucht. Die berechneten QM/MM-Strukturen stimmen ausgezeichnet mit den vorliegenden Röntgenkristallstrukturen überein.^[19]

Zur Annäherung an die Übergangszustände wurde eine Reihe von Strukturen entlang des Reaktionspfades ausgehend sowohl von der Edukt- als auch von der Produktseite berechnet. Dazu wurde ein bestimmter geometrischer Parameter (der C-C-Abstand im Metallacyclobutan oder der Cl-Ru-P-C-Torsionswinkel) entsprechend der Lage der Struktur auf der Reaktionskoordinaten festgehalten und alle übrigen Parameter frei optimiert. Um zu prüfen, ob die berechneten Übergangszustände zu den Edukten und Produkten konvergieren (oder zu Zwischenstufen im Fall der PCy₃-Rotation, deren Reaktionsprofil mehrere Übergangszustände aufweist), wurden die Strukturen vorwärts- und rückwärtsrelaxiert.^[20] Die Energiehyperflächen für Metathesen mit **1** und **2** wurden mit QM/MM-Verfahren ausführlich untersucht. An kritischen Punkten wurden die QM/MM-Energien gegen die optimierten DFT-Energien der vollständigen Komplexe validiert. Anders als in früheren Studien^[8,21] konnten dabei die sterischen Einflüsse der voluminösen Liganden (Tolman-Winkel^[22] für PCy₃, PMe₃, PH₃: 170, 118 bzw. 87°) explizit behandelt werden.

Die Ergebnisse für die entartete Metathese von Styrol mit **1** als Katalysator sind in Abbildung 1 gezeigt. Rechnungen zufolge sind alternative Reaktionswege unter Beteiligung von *cis*-Dichlorokomplexen und ein assoziativer Mechanismus unter Austausch eines Olefinliganden gegen einen Phosphanliganden ungünstig.^[20] Für die Metathese einfacher Olefine mit **2** und die Metathese von Ethylvinylether mit **1** und **2** als Katalysatoren erhält man ähnliche Reaktionsprofile.^[20] Grubbs et al. bestimmten experimentelle Aktivierenthalpien für den Phosphanaustausch von 23.6 ± 0.5 (mit **1**) und 27 ± 2 kcal mol⁻¹ (mit **2**).^[6] Die Werte stimmen mit den Ergebnissen der DFT-Rechnungen an vollständigen Komplexen (20.8 bzw. 28.0 kcal mol⁻¹) und der QM/MM-Rechnungen gut überein. Das Reaktionsprofil in Abbildung 1 entspricht dem typischen Verlauf einer thermoneutralen Metathese mit einem Katalysator der ersten Generation. Die Rotation des Tricyclohexylphosphanliganden wird dabei hauptsächlich durch die ungünstigen sterischen Wechselwirkungen mit den voluminösen Chlorliganden gehindert. Die berechnete Rotationsbarriere für PH₃ beträgt lediglich 0.16 kcal mol⁻¹, ein Wert, der den großen Unterschied zwischen PH₃ und PCy₃ (6.0 kcal mol⁻¹) verdeutlicht. Für eine Reihe anderer sperriger Phosphane sind Rotationsbarrieren zwischen 7 und 18 kcal mol⁻¹ angegeben.^[23] Die Energiehyperfläche der Metathese von Ethylvinylether (Rechnungen zufolge um 9.45 kcal mol⁻¹ exotherm) ähnelt bis zur Bildung des Metallacyclobutans der Energiehyperfläche für die Strukturen **I–IV'** in Abbildung 1. Exotherm wird die Reaktion erst beim Aufbrechen des Metallacyclobutanrings. Das bedeutet, dass die Übergangszustände von **IV** nach **VI** oder von **IV'** nach **III'** die ersten mit deutlich niedrigeren Energien sind (alle folgenden Strukturen haben ebenfalls eine niedrigere Energie).

Die Energiehyperfläche der Metathese mit Katalysatoren der zweiten Generation (z. B. **2**) hat ein deutlich einfacheres

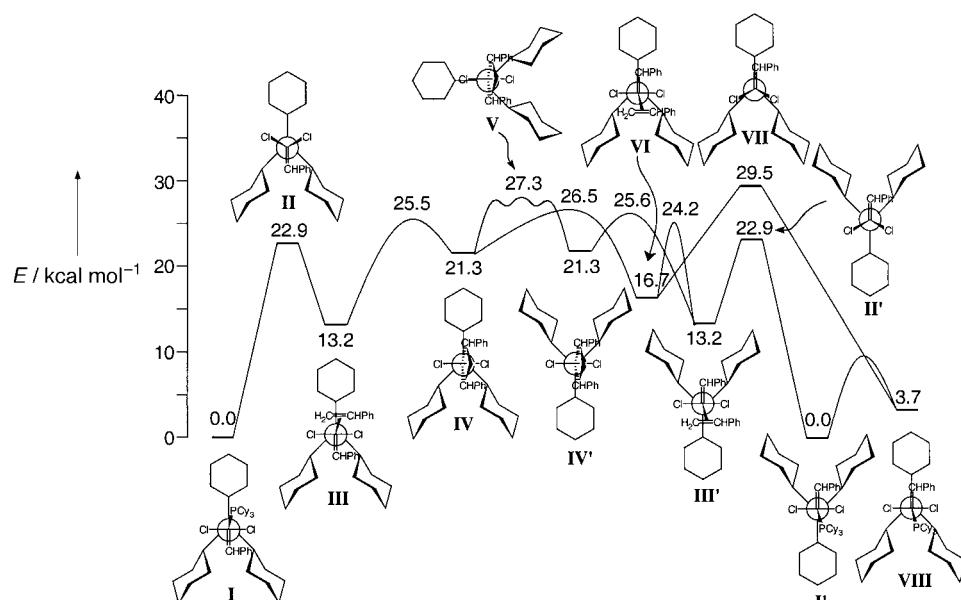
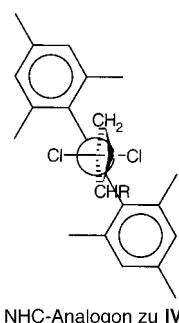


Abbildung 1. Reaktionsprofil der entarteten Metathese von Styrol mit **1** als Katalysator; Zahlen geben QM/MM-Energien in kcal mol⁻¹ an. Die freien Liganden sind nicht abgebildet, wurden aber bei den Rechnungen berücksichtigt. Um die unterschiedlichen Konformationen des Phosphanliganden hervorzuheben, ist **1** durch eine Newman-Projektion entlang der P-Ru-Bindung dargestellt.



Profil. Da der NHC-Ligand im Unterschied zum Phosphanliganden eine zweizähligige Symmetrie aufweist, muss bei dem zu **IV** analogen Komplex von **2** keine Ligandenrotation stattfinden. Wie bereits erwähnt, stimmt die berechnete Energiebarriere für die Phosphandissoziation von **2** gut mit dem experimentellen Wert überein. Die Energien (DFT-Rechnung des vollständigen Komplexes) der zu **II–IV** analogen Strukturen von **2** bei der Ethen-Metathese betragen 28.0, 14.6 bzw. 12.9 kcal mol⁻¹. Die übrigen Strukturen sind bei einer thermoneutralen Metathese spiegelbildlich zu **IV–I**.

Unsere Rechnungen, die die grobe Struktur der Energiehyperfläche liefern, sollten die Interpretation der experimentellen Ergebnisse erheblich vereinfachen. Es ist zu berücksichtigen, dass die QM/MM-Verfahren die QM-Energien innerhalb von 3 bis 4 kcal mol⁻¹ reproduzieren und dass die Genauigkeit von DFT-Rechnungen selbst bei vollständigem Ligandensatz unbekannt ist. Wenn man annimmt, dass der Übergangszustand für **IV→VI** etwas höher liegt als der für **IV→IV'** (innerhalb des QM/MM-Ansatzes beträgt der Unterschied weniger als 1 kcal mol⁻¹), so stimmen die Rechnungen mit den experimentellen Ergebnissen^[8] überein. Bei nahezu thermoneutralen Metathesen mit Katalysatoren der ersten Generation ist die Rotation des Phosphanliganden der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei stark exothermen Metathesen, z.B. von Ethylvinylether, bei denen der Übergangszustand für **IV→VI**, nicht aber der für **IV→IV'** abgesenkt ist, kann die Rotation wegen der Freisetzung von Spannungsenergie auch in einem späteren Reaktionsschritt stattfinden. Daher ist im exothermen Fall die Bildung des Metallacyclobutanringes geschwindigkeitsbestimmend.

Mit Katalysatoren der ersten Generation liegt der Übergangszustand für **III→IV** allerdings nach wie vor höher als der Übergangszustand der Phosphandissoziation. Bei Metathesen mit Katalysatoren der zweiten Generation liegt die Barriere der Phosphandissoziation höher, während die Barriere für die Bildung des Metallacyclobutanringes einen ähnlichen Wert hat wie im Fall von Katalysatoren der ersten Generation. Mit Katalysatoren der zweiten Generation ist daher immer die Phosphandissoziation der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Diese Aussage ist völlig in Einklang mit den experimentellen Ergebnissen von Grubbs et al.^[6] zur Ethylvinylether-Metathese, wenngleich dort die Energiebarrieren der Schritte nach der Phosphandissoziation nicht identifiziert wurden. Des Weiteren stimmen die Rechnungen mit den Ergebnissen unserer Gasphasenuntersuchungen^[8] überein. Dort hatten wir anhand von Substituenteneffekten und sekundären Isotopeneffekten gefolgert, dass die Bildung des Metallacyclobutanringes der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein muss. Eine genauere, etwas abweichende Formulierung wäre: Derjenige Übergangszustand bei Metathesen mit Katalysatoren der ersten Generation, über den der geschwindigkeitsbestimmende Schritt verläuft, hat eine Metallacyclobutanstruktur. Die Aussage wird experimentell und theoretisch gestützt.

Was die exakte Barrierenhöhe der Phosphandissoziation anbelangt spielen zweifelsohne elektronische Effekte eine Rolle.^[6,21] Die entscheidenden Unterschiede zwischen den Energiehyperflächen für Metathesen mit Katalysatoren der ersten und zweiten Generation sind allerdings auf die unterschiedliche Symmetrie von Phosphan- und NHC-Liganden zurückzuführen. Demnach sollten sich hohe Barrieren für die Schritte nach der Phosphandissoziation durch die Verwendung von Liganden mit zweizähliger Symmetrie anstelle von Liganden mit dreizähliger Symmetrie vermeiden lassen. Dieser Vorschlag soll anhand einer weiteren Generation von Ruthenium-Metatheskatalysatoren, die einen 2,5-Diarylphosphabenzolliganden anstelle des Tricyclohexylphosphanliganden in **1** enthalten, überprüft werden. Diese ähneln den von Breit et al.^[24] für die Rhodium-katalysierte Hydroformylierung entwickelten Katalysatoren. Die Komplexe kombinieren die Vorteile der Katalysatoren der ersten und zweiten Generation: Sie erleichtern zum einen die Dissoziation des Phosphanliganden, zum andern führen sie zu einem günstigen Verzweigungsverhältnis des Olefin- π -Komplexes in Richtung Produkt. Die Synthese und Charakterisierung des neuen Katalysators sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Eingegangen am 16. Mai 2002 [Z19321]

- [1] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**; T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012; R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
- [2] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [3] J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 3153; M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953; M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [4] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [5] T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2416.
- [6] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749; M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- [7] C. Adlhart, M. A. O. Volland, P. Hofmann, P. Chen, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 3306; C. Adlhart, P. Chen, *Helv. Chim. Acta* **2000**, *83*, 2192; C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2831; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2685.
- [8] C. Adlhart, C. Hinderling, H. Baumann, P. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8204.
- [9] J. Vasquez, B. Goldfuss, G. Helmchen, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *641*, 67; L. Cavallo, M. Sola, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12294; M. A. Esteruelas, A. Lledos, M. Martin, F. Maseras, R. Oses, N. Ruiz, J. Tomas, *Organometallics* **2001**, *20*, 5297; S. A. Decker, T. R. Cundari, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *635*, 132; J. J. Carbo, F. Maseras, C. Bo, P. W. N. M. van Leeuwen, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7630; A. Macchioni, C. Zuccaccia, E. Clot, K. Gruet, R. H. Crabtree, *Organometallics* **2001**, *20*, 2367; S. Feldgus, C. R. Landis, *Organometallics* **2001**, *20*, 2374; E. Jacobsen, L. Cavallo, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 800; P. Longo, F. Grisi, G. Guerra, L. Cavallo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4647; T. K. Woo, G. Piota, U. Röhlisberger, A. Togni, *Organometallics* **2000**, *19*, 2144; B. Goldfuss, M. Steigelmann, F. Rominger, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *1785*; T. K. Woo, P. E. Blochl, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 121; B. Goldfuss, M. Steigelmann, S. I. Khan, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 77; D. Gleich, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1999**, *18*, 4354; G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledos, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1317; A. C. Cooper, E. Clot, J. C. Huffman, W. E. Streib, F.

- Maseras, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 97; L. Cavallo, T. K. Woo, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1998**, *76*, 1457; D. Gleich, R. Schmid, W. A. Herrmann, *Organometallics* **1998**, *17*, 4828; J. Jaffart, R. Mathieu, M. Etienne, J. E. McGrady, O. Eisenstein, F. Maseras, *Chem. Commun.* **1998**, 2011; L. Q. Deng, T. Ziegler, T. K. Woo, P. Margl, L. Y. Fan, *Organometallics* **1998**, *17*, 3240; L. Q. Deng, T. K. Woo, L. Cavallo, P. M. Margl, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6177.
- [10] F. Maseras, K. Morokuma, *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1170.
- [11] G. T. Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. F. Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931.
- [12] Wenn eine kovalente Bindung durch die QM/MM-Grenze verläuft, so liegt das eine Atom auf der MM-Seite, das andere auf der QM-Seite. Für jede dieser Linkbindungen wird ein Wasserstoffatom als Dummy eingeführt, um das elektronische System abzuschließen. Als Randbedingung muss die Linkbindung entlang des Vektors der Dummybindung liegen, sodass das Verhältnis $\alpha = |R_{\text{Link}}| / |R_{\text{Dummy}}|$ (R = Bindungslänge) konstant ist. Der von uns verwendete Wert α wurde anhand der Bindungslängen aus der QM-Rechnung mit vollständigem **1** und der äquivalenten Dummy-Bindungslängen des QM-Modellsystems bestimmt: $\alpha = 1.3971 \pm 0.0013$.
- [13] J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Vernoij, *At. Data Nucl. Data Tables* **1981**, *26*, 483; P. Vernoij, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Slater Type Basis Functions for the Whole Periodic System*, Department of Theoretical Chemistry, Free University of Amsterdam, **1981**; J. Krijn, E. J. Baerends, *Fit Functions in the HFS Method*, Department of Theoretical Chemistry, Free University of Amsterdam, **1984**.
- [14] S. Vosko, M. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [15] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098; J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [16] J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Mol. Phys.* **1978**, *36*, 1789; J. G. Snijders, E. J. Baerends, P. Ros, *Mol. Phys.* **1979**, *38*, 1909.
- [17] M. Clark, R. Cramer III, N. van Opdenbosch, *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 982.
- [18] Modifikationen für Ru: $E_{\text{Bindung}} = 0.5K(r-r_0)^2$, $K = 600$, $r(\text{Ru-P}3) = 2.436$, $r(\text{Ru-Cl}) = 2.400$, $r(\text{Ru-C}2) = 1.839$; $E_{\text{Biegung}} = 0.5K(\theta-\theta_0)^2$, $K = 200$, $\theta(\text{Ru-P}3-\text{C}3) = 119.2$, $\theta(\text{Cl-Ru-P}3) = 87.2$, $\theta(\text{C}2-\text{Ru-Cl}) = 88.7$, $\theta(\text{C}2-\text{Ru-P}3) = 101.1$, $\theta(\text{Cl-Ru-Cl}) = 167.6$; $E_{\text{Torsion}} = 0.5K(1 + \text{percos}(\phi))$, für C2-Ru-P3-C3, Cl-Ru-P3-C3 und (P3-Ru-P3-C3) gilt $K = 0.2740$ und $\text{per} = 3.0$; Van-der-Waals-Parameter für Ru: $E_{\text{min}} = 0.56$, $r_{\text{min}} = 2.963$, $\alpha = 12.0$.
- [19] Die Standardabweichungen der Bindungslängen [\AA], Bindungswinkel [deg] und Torsionswinkel [deg] betragen: Kristall, QM/MM: 0.028 ± 0.0032 , 1.2 ± 0.32 , 4.2 ± 2.0 ; Kristall, DFT: 0.017 ± 0.0042 , 0.8 ± 0.22 , 1.6 ± 0.53 ; QM/MM, DFT: 0.016 ± 0.0027 , 0.8 ± 0.25 , 3.9 ± 1.75 . Referenz für Kristall von $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CH}(\text{p}-\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl})]$: P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
- [20] Eine vollständige Veröffentlichung der Rechnungen mit Strukturen und Energien für alle untersuchten Fälle, d.h. der Absuche des Konformationsraumes, ist in Vorbereitung. Die kartesischen Koordinaten und Energien aller hier beschriebenen Strukturen finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [21] O. M. Aagaard, R. J. Meier, F. Buda, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7174; R. J. Meier, O. M. Aagaard, F. Buda, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 189; S. F. Vyboishchikov, M. Bühl, W. Thiel, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 3962.
- [22] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.
- [23] J. W. Faller, B. V. Johnson, *J. Organomet. Chem.* **1975**, *96*, 99; W. D. Jones, F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2376; J. Polowin, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 45; F. P. Fanizzi, M. Lanfranchi, G. Natile, A. Tiripicchio, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3331; J. Albert, R. Bosque, J. M. Cadena, S. Delgado, J. Granell, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *634*, 83.
- [24] B. Breit, R. Winde, T. Mackewitz, R. Paciello, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3106; B. Breit, *J. Mol. Catal. A* **1999**, *143*, 143; B. Breit, R. Winde, K. Harms, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1997**, 2681.

Solvothermalsynthese, Kristallstruktur, thermische Stabilität und Mößbauer-Untersuchungen des gemischvalenten Thioantimonats(III,V) $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9^{**}$

Ralph Stähler, Bernd-Dieter Mosel, Hellmut Eckert und Wolfgang Bensch*

Während des letzten Jahrzehnts wurde von einigen Arbeitsgruppen in beeindruckender Weise gezeigt, dass Synthesen unter Solvothermalbedingungen nicht nur sehr erfolgreich bei der Herstellung neuer und interessanter oxidischer Verbindungen sind, sondern auch vielversprechend für die Präparation faszinierender Schwefel- und Selenverbindungen verwendet werden können.^[1-7] Seit den Pionierarbeiten von Schäfer und seiner Gruppe^[8] konnten etwa fünfzig Thioantimonate synthetisiert und charakterisiert werden. In den meisten Verbindungen liegt Antimon als Sb^{III} vor. Das stereochemisch aktive einsame Elektronenpaar^[9] führt zu einem sehr flexiblen Koordinationsverhalten von Sb^{III} , und die Dimensionalität anionischer Sb_xS_y -Netzwerke reicht von Ketten- über Schichtverbindungen bis hin zu dreidimensionalen Verknüpfungen der primären SbS_x -Einheiten. Thioantimonate(v) enthalten immer tetraedrische $[\text{Sb}^{\text{V}}\text{S}_4]^{3-}$ -Ionen, welche nicht weiter direkt untereinander verbunden oder aneinander kondensiert sind. Bisher wurde kein polymeres Thioantimonat beschrieben, in welchem die beiden Spezies Sb^{III} und Sb^{V} nebeneinander vorliegen.

Normalerweise werden Solvothermalsynthesen unter Verwendung organischer Moleküle als Strukturdirektoren durchgeführt. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass auch Übergangsmetallkomplexe erfolgreich als „Templat“-Moleküle eingesetzt werden können.^[11-13, 15-18] Bei unseren systematischen Untersuchungen mit dem in situ gebildeten $[\text{Ni}(\text{dien})_2]^{2+}$ -Kation (dien = Diethylentriamin) als Strukturdirektor konnten wir das erste gemischvalente Thioantimonat anion $[\text{Sb}_4\text{S}_9]^{4-}$, in welchem Sb^{III} und Sb^{V} nebeneinander vorliegen, herstellen und umfassend charakterisieren. Die Titelverbindung wurde unter Solvothermalbedingungen hergestellt und kristallisiert in Form gelber Polyeder, die an Luft, in Wasser und in Aceton stabil sind. Die Ergebnisse vieler Synthesen bei verschiedenen Temperaturen und mit unterschiedlichen Reaktionszeiten belegen, dass $[\text{Ni}(\text{dien})_2]_2\text{Sb}_4\text{S}_9$ bei höheren Temperaturen und bei kurzen Reaktionszeiten gebildet wird. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$.^[10]

[*] Prof. Dr. W. Bensch, Dipl.-Chem. R. Stähler

Institut für Anorganische Chemie

Universität Kiel

Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)

Fax: (+49) 431-880-1520

E-mail: wbensch@ac.uni-kiel.de

Dr. B.-D. Mosel, Prof. Dr. H. Eckert

Institut für Physikalische Chemie

Westfälische Wilhelms-Universität Münster

Schlossplatz 7, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von den Ländern Schleswig-Holstein und Nordrhein-Westfalen sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. dien = Diethylentriamin.