

Pnicogen-Komplexe

DOI: 10.1002/ange.200500781

Antimon-Wolfram-Dreifachbindung: ein stabiler Komplex mit terminalem Sb-Liganden**

*Gábor Balázs, Marek Sierka und Manfred Scheer**

*Professor Wolf-Walther du Mont
zum 60. Geburtstag gewidmet*

Komplexe der schwereren Hauptgruppenelemente mit Übergangsmetall-Element-Dreifachbindungen bilden ein sehr interessantes Forschungsgebiet der Chemie, zumal sich aus der Untersuchung der Bindungssituation und den hohen Reaktivitäten dieser Verbindungen wichtige Ansatzpunkte für die Forschung ergeben. Stabilität und Reaktivität folgen meist entgegengesetzten Trends, sodass isolierbare Komplexe häufig durch sperrige Substituenten kinetisch stabilisiert werden müssen, um die Dreifachbindung vor Folgereaktionen zu schützen. Beispiele hierfür findet man in der Chemie der Elemente der 14. Gruppe, wo unlängst Komplexe mit einer Metall-Pb-Dreifachbindung synthetisiert werden konnten.^[1] Damit ist in der Gruppe 14 die Serie an homologen Komplexen fast vollständig.^[2] Demgegenüber besteht bei den Elementen der 15. Gruppe^[3] immer noch die Herausforderung, stabile Komplexe mit terminalen Antimonido- und Bismutolidiganden zu synthetisieren. Erste Hinweise auf Zwischenstufen mit einem terminalen Antimonliganden fanden Rheingold et al., die in einem Fourier-Transformations-Ionencyclotronresonanz(FT-ICR)-Spektrometer in der Gasphase kurzzeitig existierende Komplexe der Zusammensetzung $[(OC)_4MSb]^-$ ($M = Cr, Mo, W$) und $[(OC)_3FeSb]^-$ erzeugten.^[4] Ein Durchbruch bei der Synthese stabiler dreifach gebundener terminaler Liganden der schwereren^[5] Elemente der 15. Gruppe gelang uns vor zehn Jahren mit der spektroskopischen Charakterisierung des stabilen Phosphido-

[*] Dr. G. Balázs, Prof. Dr. M. Scheer
Institut für Anorganische Chemie
Universität Regensburg
93040 Regensburg (Deutschland)
Fax: (+49) 941-943-4439
E-mail: mascheer@chemie.uni-regensburg.de
Dr. M. Sierka
Institut für Chemie
Humboldt-Universität zu Berlin
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. Sierka dankt Prof. Joachim Sauer und der Humboldt-Universität zu Berlin für Computerausrüstung und Rechenzeit sowie Gregor Schnakenburg für hilfreiche Diskussionen. Unser Dank gilt auch Dr. G. Stößer (Universität Karlsruhe) für die Aufnahme des Raman-Spektrums der Titelverbindung.

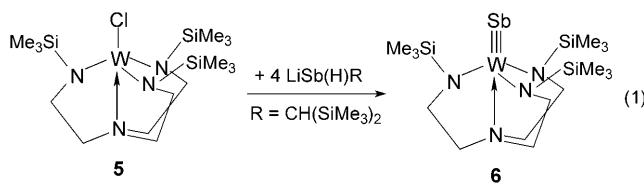


Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Komplexe $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{P} \rightarrow \text{W}(\text{CO})_5]$ (**1**),^[6] dessen Existenz 1999 strukturell belegt wurde.^[7] Schwierigkeiten bei der Isolierung des Komplexes ergaben sich wegen seiner hohen Reaktivität. Nur im festen Zustand schützen die *t*BuO-Gruppen die Dreifachbindung, während sie in Lösung frei zugänglich ist.

Cummins^[8] sowie Schrock und Mitarbeiter^[9] wählten den Weg der sterischen Überfrachtung der $\text{M}\equiv\text{P}$ -Dreifachbindung durch sperrige Substituenten an den Amidoliganden und berichteten 1995 unabhängig voneinander über die Synthese und die erste strukturelle Charakterisierung der terminalen Phosphido-Komplexe $[(\text{Ph}'\text{RN})_3\text{Mo}\equiv\text{P}]$ (**2**; $\text{Ph}'' = 3,5\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$, $\text{R} = \text{C}(\text{CD}_3)_2\text{CH}_3$) und $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{P}]$ (**3**; $\text{N}_3\text{N} = \text{tren} = \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3$). Der Komplex **3** wurde aus $[(\text{N}_3\text{N})\text{WCl}]$ (**5**)^[10] und zwei Äquivalenten $\text{LiP}(\text{H})\text{Ph}$ synthetisiert. Durch die Verwendung von $\text{Li}[\text{E}(\text{SiMe}_3)_2]$ ($\text{E} = \text{P}, \text{As}$) in der Reaktion mit **5** gelang uns – neben einer alternativen Synthese von **3** – die Synthese des ersten terminalen Arsenido-Komplexes $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{As}]$ (**4**),^[11] der unabhängig davon auch von Schrock et al. erhalten wurde.^[12] Unsere Versuche, den Antimonido-Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{Sb}]$ (**6**) auf die gleiche Weise herzustellen, scheiterten vermutlich an der Sperrigkeit des $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{Sb}]^-$ -Fragments, das nicht in den Kegel passt, der von den drei SiMe_3 -Gruppen des tren-Liganden gebildet wird. Sterisch anspruchslose Alkylgruppen am Tris(amido)amin-Liganden, wie Isopropyl oder Neopentyl, ermöglichen zwar die Reaktion von $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{E}]^-$ ($\text{E} = \text{Sb}, \text{Bi}$) mit **5**, konnten allerdings die nachfolgende Dimerisierung zu den Heterocumulen-Komplexen $[(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_3\text{W}]_2(\mu\text{-Sb})$ ($\text{R} = i\text{Pr}, \text{Np}$) nicht verhindern.^[13,14] Hier berichten wir nun über die Synthese und spektroskopische sowie röntgenographische Charakterisierung des ersten isolierbaren Antimonido-Komplexes, $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{Sb}]$ (**6**), der über eine Antimon-Wolfram-Dreifachbindung verfügt.

Zur Synthese von **6** wurde zunächst $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}_2$ bei -60°C mit $n\text{BuLi}$ in THF zum reaktiven Intermediat $\text{Li}[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSb}(\text{H})]$ lithiiert. Durch Zusatz von $[(\text{N}_3\text{N})\text{WCl}]$ (**5**) zur Reaktionslösung wurde der Antimonido-Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{Sb}]$ (**6**) gebildet [Gl. (1)]. Wegen der Instabilität



des lithiierten Stibans war es notwendig, RSbH_2 und $n\text{BuLi}$ im Überschuss einzusetzen, um den vollständigen Umsatz von **5** zu erreichen. Als Folge des Abbaus des Tris(amido)amin-Liganden sowie des Stibans wurden der Ethyldin-Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{CCH}_3]$ und Sb_7^{3-} als Nebenprodukte erhalten. Ferner konnten in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel und der Lithiumbase andere Nebenprodukte identifiziert werden.^[15]

Mit geringerem sterischem Anspruch des Antimon-Substrats RSbH_2 sollte sich eine höhere Ausbeute an **6** erzielen lassen. Aus diesem Grund wurde die relativ schlanke

$[\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{H})\text{Sb}]^-$ -Einheit mit **5** unter den oben beschriebenen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Anders als erwartet wurde dabei jedoch der Alkylidin-Komplex $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{CSiMe}_3]$ (**7**) in 50 % Ausbeute erhalten. Die geringe thermische Stabilität von $\text{Li}[\text{Me}_3\text{SiCH}_2(\text{H})\text{Sb}]$ führte in einer Transmetallierungsreaktion zu $\text{Li}[\text{Me}_3\text{SiCH}_2]$, das mit **5** zu **7** reagierte. Die Charakterisierung von **7** erfolgte spektroskopisch und durch Röntgenstrukturanalyse (siehe Hintergrundinformationen).^[16] Über die Synthese und spektroskopischen Daten von **7**, das direkt durch Reaktion von **5** mit $\text{Li}[\text{CH}_2\text{SiMe}_3]$ erhalten wurde, wurde unlängst berichtet.^[17]

Der Komplex **6** ist eine diamagnetische, lufempfindliche braune Verbindung, die bereits in Kohlenwasserstoffen löslich ist. Im Massenspektrum wurde der Molekülionenpeak beobachtet. Die relativ schwache Bande bei 240 cm^{-1} im Raman-Spektrum von **6** ist in Einklang mit einer Wolfram-Antimon-Dreifachbindung. Im Vergleich dazu wurden für die leichteren Homologen $\text{W}\equiv\text{E}$ -Valenzschwingungen bei 343 cm^{-1} ($\text{E} = \text{As}$) und 516 cm^{-1} ($\text{E} = \text{P}$) gefunden.^[18] Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **6** zeigen in Lösung das Vorliegen eines C_3 -symmetrischen Ligandensystems an, das auch im festen Zustand erhalten bleibt. Der Komplex **6** kristallisiert in Form brauner Würfel in der kubischen Raumgruppe $P\bar{a}\bar{3}$.^[16]

Das Hauptmerkmal der Struktur von **6** (Abbildung 1) ist ein terminal koordinierter Antimonligand. Die W-Sb-Bin-

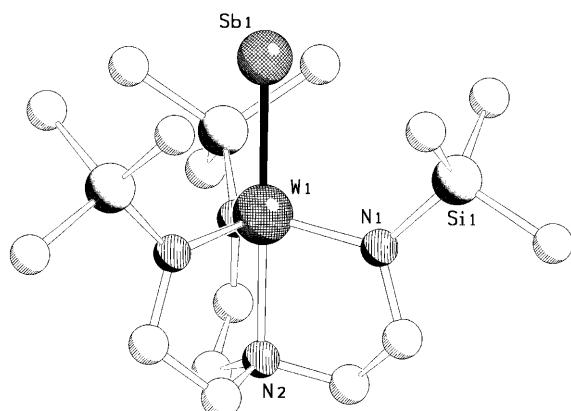


Abbildung 1. Molekülstruktur von $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{Sb}]$ (**6**) im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungslängen [\AA] und -winkel [$^\circ$]: W1-Sb1 2.5255(17), W1-N1 1.994(8), W1-N2 2.330(12), Si1-N1 1.759(8); N1-W1-N1' 115.93(15), N1-W1-N2 78.2(2), N1-W1-Sb1 101.8(2), N2-W1-Sb1 180.0(4), Si1-N1-W1 125.8(4), C1-N1-W1 118.1(6), C1-N1-Si1 115.8(6).

dung in **6** ist mit 2.5255(17) Å die kürzeste bisher beschriebene W-Sb-Bindung. Vergleichbare Bindungslängen findet man nur in den Heterocumulen $[(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_3\text{W}]_2\text{Sb}$ (2.5275(5) Å, $\text{R} = i\text{Pr}$;^[13] 2.574(1) Å, $\text{R} = \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$;^[14]). Längere W-Sb-Bindungen wurden in den Stibiniden-Komplexen $[(\text{OC})_5\text{W}]_2\text{SbCl}(\text{thf})$ (2.662(1) und 2.670(2) Å)^[19] und $[(\text{OC})_5\text{W}]_2\text{SbCH}(\text{SiMe}_3)_2$ (2.687(1) Å) beobachtet.^[20] Das Wolframatom in **6** weist eine verzerrte trigonal-bipyramidal Umgebung mit drei äquatorialen N-Atomen sowie dem Sb-Atom und einem N-Atom in axialer Position auf. Die

N_{eq} -W-Abstände von jeweils 1.994(8) Å entsprechen denen in den Komplexen $[(N_3N)WCl]$ (**5**; 1.985(11) Å),^[10] $[(N_3N)W=P]$ (**3**; 1.975(6) Å)^[9] und $[(N_3N)W\equiv As]$ (**4**; 1.989(4) Å).^[11] Der axiale N_{ax} -W-Abstand (2.330(12) Å) ist größer als in **5** (2.182(6) Å), aber ähnlich den Abständen in **3** (2.343(4) Å) und **4** (2.336(6) Å). Die Winkel N_{eq} -W- N_{eq} (115.9(2)°) und N_{eq} -W- N_{ax} (78.2(2)°) sind vergleichbar mit den entsprechenden Winkeln in **5** und **3** (115.8(11) und 78.1(2)° bzw. 115.69(8) und 77.9(1)°). In der Reihe **3**, **4** und **6** ist eine leichte Verkürzung der N_{ax} -W-Bindung zu beobachten, die der Zunahme des elektropositiven Charakters des terminalen Gruppe-15-Liganden entspricht. Alle anderen Strukturparameter der tren-Liganden werden durch eine Änderung des terminalen Liganden nur unwesentlich beeinflusst. Beim Übergang von E = As zu Sb wird mit dem größer werdenden Liganden die Öffnung des von den drei SiMe₃-Gruppen gebildeten Kegels erweitert, was sich in den Winkeln W- N_{eq} -Si widerspiegelt (125.0(2) für **4** und 125.8(4)° für **6**). Der größere Winkel von **3** (125.5(4)°) im Vergleich mit **4** kann auf die kürzere W-P-Bindung zurückgeführt werden.

Die bekannten Komplexe **3**, **4**, **6** und ein hypothetischer Komplex $[(N_3N)W\equiv Bi]$ (**8**) wurden mit DFT-Methoden berechnet, um die Dreifachbindungen in $[(N_3N)W\equiv E]$ (E = P, As, Sb, Bi) miteinander zu vergleichen (Tabelle 1 und Tabel-

Anharmonizität und die näherungsweise Behandlung der relativistischen Effekte in den DFT-Rechnungen zurückzuführen sein dürfte. Außerdem ist die W≡Sb-Valenzschwingung mit anderen Gerüstschwängungen stark gekoppelt.

Die NBO-Analyse der Bindungssituation (NBO = natural bond orbital)^[23] und die Wiberg-Bindungsindizes (WBI)^[24] (Tabelle 2) bestätigen das Vorliegen einer W≡E-Dreifachbindung in allen berechneten Komplexen. Ähnlich wie bei den verwandten Alkoxy-substituierten Wolfram-Pnicogen-Komplexen^[22] sind die σ- und π-Komponenten der Dreifachbindungen (NBO-Analyse) nur schwach polarisiert. Das W-Atom in der W-E-σ-Bindung ist näherungsweise sd-hybridisiert mit geringfügiger Zunahme des s-Charakters bei den schwereren Pnicogenen. Dies widerspricht früheren Ergebnissen einer PESHO-Analyse,^[11] die auf einen überwiegenden d-Charakter des Wolframs hinweisen. Der Hybridisierungszustand des Pnicogens in der W≡E-σ-Bindung weist einen signifikanten p-Beitrag auf, der vom P zum Bi hin ansteigt. Die beiden π-Komponenten der Bindung bestehen dagegen hauptsächlich aus d- und p-Orbitalen des Wolframs und des Pnicogens.

Weitere Bestätigung für das Vorliegen einer W≡E-Dreifachbindung ergibt sich aus den berechneten Molekülorbitalen. Das Orbitalbild der W≡E-Bindung ist für alle untersuchten Komplexe sehr ähnlich und zeigt eine σ- und zwei entartete π-Komponenten. Abbildung 2 zeigt ein Beispiel von W≡Sb-Orbitalen der Dreifachbindung von **6**. Die berechneten NBO-Partialladungen belegen, dass das W-Atom eine signifikant positive Ladung trägt, während die Pnicogen-Atome fast ungeladen oder schwach positiv geladen sind (Sb, Bi). Die berechneten Bindungsdissoziationsenergien verringern sich gleichmäßig vom P zum Bi, was bedeutet, dass

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter experimenteller und berechneter Strukturparameter [Å, °] der Komplexe **3**, **4**, **6** und **8**.

	W-E ^[a]	W-N1	W-N2	E-W-N1 ^[a]	N1-W-N1	N1-W-N2
3 exp. ^[9]	2.162(4)	1.975(6)	2.34(1)	101.9(2)	115.8(11)	78.1(2)
3 ber.	2.185	2.017	2.504	103.6	114.7	76.5
4 exp. ^[11]	2.2903(11)	1.989(4)	2.336(6)	102.15(11)	115.69(8)	77.85(11)
4 ber.	2.294	2.017	2.499	103.6	114.7	76.4
6 exp.	2.5255(17)	1.994(8)	2.330(12)	101.8(2)	115.93(15)	78.2(2)
6 ber.	2.514	2.015	2.516	104.1	114.3	75.9
8 ber.	2.590	2.016	2.507	103.9	114.4	76.1

[a] **3**: E = P, **4**: E = As, **6**: E = Sb, **8**: E = Bi.

le 2). Die für **3**, **4** und **6** berechneten Strukturparameter (Tabelle 1) bestätigen die bereits publizierten Werte^[11,21] und stimmen angemessen mit den experimentellen Daten überein (abgesehen von der W-N2-Bindungslänge). Die experimentellen Bindungslängen sind um 0.16 bis 0.19 Å kürzer, was teilweise auf Festkörpereffekte zurückzuführen ist.^[21] Erwartungsgemäß nehmen die berechneten W≡E-Bindungslängen in der Reihe E = P → Bi zu. Dieser Trend wurde auch bei den ähnlichen Metall-Pnicogen-Komplexen mit Alkoxyliganden gefunden.^[22] Die berechneten Frequenzen der harmonischen W≡E-Valenzschwingung von 515 cm⁻¹ (E = P) und 342 cm⁻¹ (E = As) stimmen mit den experimentellen Daten sehr gut überein.^[18] Für E = Sb ist der berechnete Wert von 264 cm⁻¹ gegenüber dem experimentellen Wert etwas übergeschätzt, was auf die Vernachlässigung der

Tabelle 2: Ergebnisse der Bindungsanalyse der Komplexe **3**, **4**, **6** und **8**.^[a]

Komplex	Partialladung	NBO						WBI	D_e
		occ	% W	W hyb (% s) ^[b]	% E	E hyb (% s) ^[b]			
3	W: 0.84	σ: 1.917	42.2	sd ^{1.30} (43.5)	57.8	sp ^{3.30} (23.2)	2.38	481.9	
	P: -0.03	π: 1.652	46.9	d	53.1	p			
		π: 1.664	47.3	d	52.7	p			
4	W: 0.81	σ: 1.913	42.8	sd ^{1.24} (44.6)	57.2	sp ^{3.96} (20.1)	2.35	429.0	
	As: 0.01	π: 1.636	47.3	d	52.7	p			
		π: 1.636	48.2	d	51.8	p			
6	W: 0.73	σ: 1.890	45.8	sd ^{1.10} (47.6)	54.2	sp ^{4.75} (17.4)	2.28	333.4	
	Sb: 0.11	π: 1.591	47.3	d	52.7	p			
		π: 1.643	49.4	d	50.6	p			
8	W: 0.71	σ: 1.887	46.0	sd ^{1.09} (47.8)	54.0	sp ^{6.06} (14.2)	2.27	293.3	
	Bi: 0.15	π: 1.664	51.4	d	48.6	p			
		π: 1.555	47.2	d	52.8	p			

[a] NBO-Partialladungen, NBO-Besetzungsgrößen (occ), Bindungspolarisation in % W und % E (**3**: E = P, **4**: E = As, **6**: E = Sb, **8**: E = Bi), Orbital-Hybridisierung (hyb), Wiberg-Bindungsindizes (WBI) und Bindungsdissoziationsenergien (D_e , kJ mol⁻¹). [b] Anteil des s-Orbitals in %.

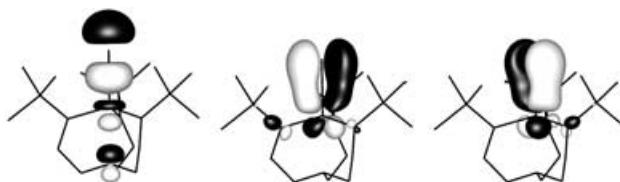


Abbildung 2. Kohn-Sham-Orbitale der σ -Komponente (links) und der beiden π -Komponenten (Mitte und rechts) der $\text{W}\equiv\text{Sb}$ -Dreifachbindung.

die $\text{W}\equiv\text{E}$ -Bindungen der schwereren Pnicogene erheblich schwächer sind. Schließlich zeigen die berechneten $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{E}]$ -Komplexe Orbital- und Partialladungsschemata, die bis auf die weniger positiv geladenen W -Atome denen ähnlich sind, die für die Komplexe $[(\text{MeO})_3\text{W}\equiv\text{E}]$ durch Pandey und Frenking berechnet wurden.^[22]

Zusammenfassend hat es sich gezeigt, dass die Tris(amido)amin-Komplexe des Wolframs ein ausgezeichnetes System zur Stabilisierung terminaler Pnicogenidoliganden mit einer $\text{W}\equiv\text{E}$ -Dreifachbindung sind. Mit der Synthese des ersten stabilen Komplexes mit einem terminalen Antimonidoliganden ist der Weg zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens offen, und die Synthese des bisher unbekannten Bismutido-Komplexes ist in greifbare Nähe gerückt.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden mit Schlenk-Technik unter trockenem Stickstoff oder in einer Handschuhbox durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Standardvorschriften gereinigt und entgast.

Synthese von **6**: Eine Lösung von $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CHSbH}_2$ (720 mg, 2.55 mmol) in THF (5 mL) wird unter Rühren bei -60°C mit einer Lösung von $n\text{BuLi}$ in *n*-Hexan (1.59 mL, 1.6 M, 2.55 mmol) versetzt. Die Lösung wird dunkelrot, und eine leichte Gasentwicklung setzt ein. Die Reaktionslösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, mit einer Lösung von $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NSiMe}_3)_3\text{WCl}]$ (369 mg, 0.64 mmol) in 12 mL Toluol versetzt und 20 Stunden bei 80°C gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der verbleibende schwarze Rückstand mit 70 mL *n*-Pentan extrahiert. Durch fraktionierende Kristallisation bei 5°C wird **6** in Form orange-brauner Würfel erhalten. Ausbeute: 37 mg (9%). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 0.847$ (s , ${}^2J(\text{Si}, \text{H}) = 5.85$ Hz, 27 H; CH_3), 1.40 (t , ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.6$ Hz, 6 H; CH_2), 3.58 ppm (t , ${}^3J(\text{H}, \text{H}) = 5.6$ Hz, 6 H; CH_2). $^{13}\text{C-NMR}$ (62.89 MHz, C_6D_6 , 25 °C, TMS): $\delta = 7.70$ (s , CH_3), 51.66 (s , CH_2), 54.36 ppm (s , CH_2). EI-MS (70 eV): m/z (%): 666 (40) [M^+], 651 (100) [$M-\text{CH}_3]^+$, 636 (2) [$M-2\text{CH}_3]^+$, 621 (4) [$M-3\text{CH}_3]^+$, 593 (5) [$M-(\text{CH}_3)_2\text{Si}]^+$, 73 (95) [$(\text{CH}_3)_3\text{Si}]^+$. Raman (fest): $\tilde{\nu} = 240$ cm $^{-1}$ ($\text{W}\equiv\text{Sb}$). Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{SbSi}_3\text{W}$ (665.35): C 27.08, H 5.91, N 8.42; gef.: C 27.39, H 6.19, N 8.37.

Zur Synthese und Molekülstruktur von **7** wird auf die Hintergrundinformationen verwiesen.

Strukturoptimierungen und die Analyse der Schwingungsfrequenzen auf dem Niveau der Dichtefunktionaltheorie wurden mit dem Programm paket Turbomole durchgeführt.^[25] Das BP86-Austauschkorrelationsfunktional^[26] wurde zusammen mit dem TZVP-Basisatz für alle Atome verwendet.^[27] Zur Beschleunigung der Rechnungen wurde der Coulomb-Anteil mit der MARI-J-Methode berechnet.^[28] Quasirelativistische Pseudopotentiale wurden für die Elemente W, Sb und Bi verwendet.^[29] Die NBO-Analyse wurde mit dem Programm Gaussian03 durchgeführt.^[30] Die Komplexe **3**, **4**, **6** und **8** wurden in C_3 -Symmetrie berechnet, und die Natur der

stationären Punkte wurde durch Schwingungsanalyse bestätigt (keine imaginären Frequenzen).

Eingegangen am 3. März 2005
Online veröffentlicht am 6. Juli 2005

Stichwörter: Antimon · Bindungsanalyse · Dichtefunktionalrechnungen · Pnicogenliganden · Wolfram

- [1] a) A. C. Filippou, N. Weidemann, G. Schnakenburg, H. Rohde, A. I. Philippopoulos, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6674–6678; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6512–6516; b) A. C. Filippou, H. Rohde, G. Schnakenburg, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2293–2297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2243–2247; c) eine aktuelle Übersicht hierzu: M. Weidenbruch, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2322–2324; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2222–2224.
- [2] Zur möglichen Existenz eines Komplexes mit Metall-Silicium-Dreifachbindung: B. V. Mork, D. T. Tilley, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 371–374; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 357–360.
- [3] Eine aktuelle Übersicht hierzu: B. P. Johnson, G. Balázs, M. Scheer, *Top. Curr. Chem.* **2004**, *232*, 1–23; ein früherer Aufsatz zum gleichen Thema: M. Scheer, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 271–286.
- [4] F. P. Arnold, D. P. Ridge, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4427–4428.
- [5] Übersichtsartikel über die seit langem bekannten Nitridokomplexe: a) K. Dehncke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–464; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 413–426; b) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 57–77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 56–76; c) K. Dehncke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 978–1000; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 955–978; d) K. Dehncke, F. Weller, J. Strähle, *Chem. Soc. Rev.* **2001**, *30*, 125–135.
- [6] M. Scheer, K. Schuster, T. A. Budzichowski, M. H. Chisholm, W. E. Streib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1671–1672.
- [7] a) P. Kramkowski, G. Baum, U. Radius, M. Kaupp, M. Scheer, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2890–2898; b) M. Scheer, P. Kramkowski, K. Schuster, *Organometallics* **1999**, *18*, 2874–2883.
- [8] C. E. Laplaza, W. M. Davis, C. C. Cummins, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2181–2183; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2042–2043.
- [9] R. R. Schrock, N. C. Zanetti, W. N. Davis, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2184–2186; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2044–2046.
- [10] K.-Y. Shih, K. Totland, S. W. Seidel, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12103–12104.
- [11] M. Scheer, J. Müller, M. Häser, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2637–2641; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2492–2494.
- [12] N. C. Mösch-Zanetti, R. R. Schrock, W. M. Davis, K. Wanninger, S. W. Seidel, M. B. O'Donoghue, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11037–11048.
- [13] M. Scheer, J. Müller, M. Schiffer, G. Baum, R. Winter, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1252–1257.
- [14] M. Scheer, J. Müller, G. Baum, M. Häser, *Chem. Commun.* **1998**, 2505–2506.
- [15] Die Reaktion nach Gleichung (1) wurde vielfach variiert, um die Bildung der Nebenprodukte (abgesehen von $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{CCH}_3]$ und Sb_7^{3-}) abzuklären. Zum Beispiel führt die Reaktion von **5** mit $n\text{BuLi}$ als Metallierungsreagens in Toluol direkt zu $[\text{N}_3\text{NW}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7]$, während sich bei Verwendung von *t*BuLi in Toluol das Produkt $[\text{N}_3\text{NW}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5]$ als Resultat einer Metallierung von Toluol und anschließenden Folgereaktion mit **5** bildet. Im Unterschied dazu führt die Verwendung von THF oder Toluol als Lösungsmittel und KH als Metallierungsreagens wie auch die

- Reaktion in Benzol bei 5°C mit *n*BuLi lediglich zu den „üblichen“ Nebenprodukten $[(\text{N}_3\text{N})\text{W}\equiv\text{CCH}_3]$ bzw. Sb_7^{3-} .
- [16] Die Kristallstrukturanalysen von **6** und **7** wurden an STOE-IPDS-Diffraktometern mit $\text{AgK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda=0.56087 \text{ \AA}$) durchgeführt. Die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit dem Programm SHELXS-97^[31a] und der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mit SHELXL-97^[31b] verfeinert, wobei alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen fixiert und mit einem Reitermodell isotrop verfeinert. **6**: $\text{C}_{15}\text{H}_{39}\text{N}_4\text{SbSi}_3\text{W}$, $M=665.37$, Kristallabmessungen $0.20 \times 0.15 \times 0.04 \text{ mm}^3$, kubisch, $\text{Pa}\bar{3}$ (Nr. 205), $a=17.297(2) \text{ \AA}$, $T=203(2) \text{ K}$, $Z=8$, $V=5174.8(10) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.708 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{AgK}\alpha)=3.022 \text{ mm}^{-1}$, 1640 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}}=40^\circ$), 79 Parameter, $R_1=0.0527$, $wR_2=0.1565$. **7**: $\text{C}_{19}\text{H}_{48}\text{N}_4\text{SbSi}_4\text{W}$, $M=628.82$, Kristallabmessungen $0.50 \times 0.40 \times 0.20 \text{ mm}^3$, monoklin, $P2_1$ (Nr. 4); $a=10.266(2)$, $b=11.711(2)$, $c=12.290(3) \text{ \AA}$; $\beta=91.62^\circ$, $T=203(2) \text{ K}$, $Z=2$, $V=1477.0(5) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber.}}=1.414 \text{ Mg m}^{-3}$, $\mu(\text{AgK}\alpha)=2.199 \text{ mm}^{-1}$, 6620 unabhängige Reflexe ($2\theta_{\text{max}}=45^\circ$), 267 Parameter, $R_1=0.0217$, $wR_2=0.0554$, Flack-Parameter $-0.019(9)$. CCDC-263922 (**6**) und CCDC-263921 (**7**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [17] R. R. Schrock, S. W. Seidel, N. C. Mösch-Zanetti, D. A. Dobbs, K.-Y. Shih, W. M. Davis, *Organometallics* **1997**, *16*, 5195–5208.
- [18] J. A. Johnson-Carr, N. C. Zanetti, R. R. Schrock, M. D. Hopkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11305–11306.
- [19] M. Schiffer, Diplomarbeit, Karlsruhe, **1997**.
- [20] A. M. Arif, A. H. Cowley, N. C. Norman, M. Pakulski, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4836–4840.
- [21] T. Wagener, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1805–1811.
- [22] K. K. Pandey, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4388–4395.
- [23] a) J. P. Foster, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 7211–7218; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899–926.
- [24] K. A. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [25] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [26] a) A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100; b) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211; c) J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822–8824; Erratum: J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 7406.
- [27] a) A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 2571–2577; b) A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835; c) K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [28] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660; b) M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [29] a) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141; b) W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 1245–1263; c) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [30] Gaussian 03 (Revision B.04): M. J. Frisch et al., siehe Hintergrundinformationen.
- [31] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Universität Göttingen, **1996**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Universität Göttingen, **1997**.