

Distickstoff als doppelte Lewis-Säure: Struktur und Bindung von Triphenylphosphinazin $N_2(PPh_3)_2^{**}$

Nicole Holzmann, Deepak Dange, Cameron Jones* und Gernot Frenking*

In den letzten Jahren gab es große Fortschritte bei der Synthese und Isolierung von kleinen niedervalenten Hauptgruppenmolekülen M mit niedriger Oxidationsstufe, die von N-heterocyclischen Carbenliganden (NHCs) in Donor-Akzeptor-Komplexen $(NHC \rightarrow)_n M$ stabilisiert werden.^[1] Diatomare Verbindungen E_2 der Gruppen 13–15, die nicht als freie Moleküle isoliert werden können, wurden als Addukte $NHC \rightarrow E_2 \leftarrow NHC$ synthetisiert. 2008 berichteten Robinson et al. von der Isolierung des Siliciumkomplexes $Si_2(NHC)_2$, bei dem die $CSiSiC$ -Einheit antiperiplanar angeordnet ist und eine $Si=Si$ -Doppelbindung aufweist.^[2] Wir fanden eine ähnliche Struktur für die schwereren Homologen $Ge_2(NHC)_2$ ^[3] und $Sn_2(NHC)_2$.^[4] Theoretische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass die $NHC \rightarrow E_2 \leftarrow NHC$ -Donierung in diesen Verbindungen in die leeren In-Plane- $1\pi_u$ - und In-Plane- $1\pi_g$ -Valenzorbitale von E_2 im angeregten $(1)^1\Delta_g$ -Zustand erfolgt, wodurch zwei freie Elektronenpaare an der $|E=E|$ -Einheit entstehen (Abbildung 1 a).^[2–4] Eine noch stärkere Stabilisierung wurde kürzlich in dem von Braunschweig et al.^[5] synthetisierten Borkomplex $NHC \rightarrow B_2 \leftarrow NHC$ gefunden, der eine Bor-Bor-Dreifachbindung und eine lineare CBBC-Anordnung aufweist. Die Ladungsdonierung des NHC-Liganden findet in die leeren $1\sigma_u$ - und $2\sigma_g$ -Valenzorbitale des (zweifach) hochangeregten $(3)^1\Sigma_g^+$ -Zustands von B_2 statt. Dies führt zu einer ähnlichen Elektronenkonfiguration wie in der Grundzustandskonfiguration von N_2 (Abbildung 1 b).^[6] Theoretische Untersuchungen sagen für die schwereren Gruppe-13-Homologen $NHC \rightarrow E_2 \leftarrow NHC$ mit $E = Al$ –In eine antiperiplanare Struktur voraus.^[6a] Derartige Komplexe konnten bisher nicht synthetisiert werden.

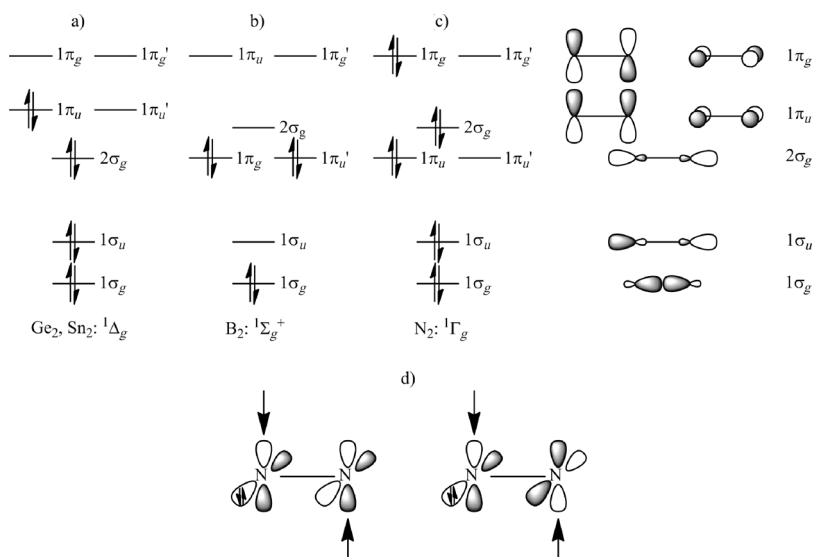


Abbildung 1. Elektronischer Referenzzustand einiger diatomarer Verbindungen E_2 in den Komplexen $L \rightarrow E_2 \leftarrow L$. a) $(1)^1\Delta_g$ -Zustand von Ge_2 , Sn_2 . b) $(3)^1\Sigma_g^+$ -Zustand von B_2 . c) $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand von N_2 , P_2 , As_2 . d) Donierung der Plus- und Minuskombination der Donororbitale mit freien Elektronenpaaren von L in die leeren In-Plane- π - und In-Plane- π^* -Orbitale von N_2 . Die Nummerierung der Orbitale bezieht sich auf die Valenzorbitale von E_2 .

Die Komplexe $NHC \rightarrow E_2 \leftarrow NHC$ wurden auch für die Gruppe-15-Elemente $E = P$, As isoliert.^[7] In Abhängigkeit von der Substituentengröße am Stickstoffatom sind die NHC-Liganden in den Gleichgewichtsstrukturen entweder antiperiplanar, mit einem C-E-E-C-Torsionswinkel von 180° , oder in *gauche*-Konformation, mit einem Torsionswinkel zwischen 99° und 134° , angeordnet.^[1,7] Die Donierung der NHC-Liganden findet in die leeren In-Plane- $1\pi_u$ - (bindend) und In-Plane- $1\pi_g$ -Orbitale (antibindend) von E_2 im zweifach angeregten $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand (Abbildung 1 c) statt, das vier freie Elektronenpaare am $|E-E|$ -Akzeptorfragment hat. Zwei von ihnen haben π -Symmetrie ($1\pi_u/1\pi_g$), und zwei haben σ -Symmetrie ($1\sigma_u/2\sigma_g$).

Die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung $NHC \rightarrow E_2 \leftarrow NHC$ in den genannten Komplexen der Atome der Gruppen 13–15 ist stark genug, um die Anregungsenergien von E_2 in den elektronischen Referenzzustand überzukompensieren, was zu thermodynamisch stabilen Verbindungen $E_2(NHC)_2$ führt. Die Situation sieht für die Distickstoffverbindung $N_2(NHC)_2$ weniger günstig aus. Eine kürzlich von Wilson et al. publizierte theoretische Studie von Gruppe-14- und Gruppe-15-Komplexen $NHC \rightarrow E_2 \leftarrow NHC$ zeigte, dass alle Komplexe mit NHC-Liganden stabil gegen Dissoziation sind, mit Ausnahme von $E = N$.^[8] Abhängig von den Substituenten R am Stickstoffatom des NHC-Liganden wurde die Dissoziation N_2 -

[*] N. Holzmann, Prof. Dr. G. Frenking
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: frenking@chemie.uni-marburg.de

D. Dange, Prof. Dr. C. Jones
School of Chemistry, Monash University
PO Box 23, Melbourne, VIC, 3800 (Australien)
E-Mail: cameron.jones@monash.edu

[**] Wir danken Roald Hoffmann für hilfreiche Kommentare sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung. C.J. dankt dem Australian Research Council.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201206305> zu finden.

$(\text{NHC})_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{NHC}$ als exergonisch zwischen 21.9 (R = H) und 33.5 kcal mol⁻¹ (R = Methyl) berechnet. Für die Phosphinkomplexe $\text{R}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PR}_3$ wurden noch niedrigere thermodynamische Stabilitäten vorausgesagt. Die berechnete Dissoziationsreaktion $\text{N}_2(\text{PR}_3)_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{PR}_3$ ist exergonisch zwischen 87.8 (R = Phenyl) und 129.9 kcal mol⁻¹ (R = H).^[8]

Die berechneten thermodynamischen Instabilitäten von $\text{N}_2(\text{NHC})_2$ und $\text{N}_2(\text{PR}_3)_2$ stehen im auffallenden Gegensatz zu experimentellen Untersuchungen. Die Gruppe um Himmel berichtete 2011, dass $\text{N}_2(\text{NHC})_2$ mit Methylgruppen am Stickstoffatom des NHC-Liganden thermisch stabil ist und durch Sublimation bei 90° gereinigt werden kann.^[9] Die Röntgenstrukturanalyse der Verbindung zeigt eine antiperiplanare Anordnung der NHC-Liganden und eine N-N-Bindungslänge von 1.415 Å und ist damit in guter Übereinstimmung mit der von Wilson et al. berechneten Struktur.^[8] Noch überraschender sind die experimentellen Untersuchungen von Appel und Schöllhorn aus dem Jahr 1964, wonach Triphenylphosphinazin, das mit der Formel $\text{Ph}_3\text{P}=\text{N}=\text{N}=\text{PPh}_3$ angegeben wurde, eine thermisch stabile diamagnetische Verbindung mit einem Schmelzpunkt von 184° ist.^[10] Allerdings wurden in der Arbeit keine Strukturinformationen über die Verbindung veröffentlicht. Angesichts der theoretisch vorhergesagten freien Reaktionsenergie für den Zerfall von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ in N_2 und zwei PPh_3 -Moleküle von -87.8 kcal mol⁻¹^[8] haben wir uns entschieden, die experimentelle Arbeit erneut zu untersuchen und die Geometrie der Verbindung zu ermitteln.

$\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ wurde gemäß der Methode von Appel und Schöllhorn^[10] durch Deprotonierung von $[\text{Ph}_3\text{PN}(\text{H})-\text{N}(\text{H})\text{PPh}_3]\text{Cl}_2$ mit KOtBu hergestellt. Der tiefrote kristalline Feststoff zerfällt in der Schmelze bei Temperaturen über 215°C quantitativ zu PPh_3 und N_2 (Schmelzpunkt 184–186°C). Bei Kontakt mit Luft wird er schnell und vollständig zu $\text{O}=\text{PPh}_3$ oxidiert, vermutlich unter Bildung von N_2 . Appel und Schöllhorn publizierten keine NMR-spektroskopischen Daten in ihrer Arbeit. Bei unseren Untersuchungen konnten wir die Werte ermitteln, von denen insbesondere die ³¹P{¹H}-NMR-chemische Verschiebung von $\delta = 9.16$ ppm von Bedeutung ist. Des Weiteren wurde röntgenographisch die Struktur des Moleküls im Kristall erhalten (Abbildung 2). Man erkennt eine dimere Struktur mit einem planaren PN_2P -Fragment mit PNN-Winkeln von 107.10(11)°. Der N-N-Abstand im Molekül (1.497(2) Å) ist für eine Einfachbindung sehr groß und liegt innerhalb der längsten 0.1% von Verbindungen mit XN-NX-Fragmenten (X = beliebiges Atom, N ist zweifach koordiniert).^[11] Im Unterschied dazu sind die P-N-Bindungen in $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1.5819(12) Å) zwar kurz, liegen aber nahe dem Durchschnittswert (1.579 Å) aller bekannten $\text{Ph}_3\text{P}-\text{N}_{(\text{zweifach-koordiniert})}$ -Abstände.^[11]

Um die erstaunliche thermische Stabilität von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ zu verstehen, haben wir die elektronische Struktur der Verbindung mit quantenchemischen Methoden untersucht.^[12] Die Geometrieoptimierung auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau ergab eine antiperiplanare Anordnung der Phosphinliganden, wie sie im Festkörper gefunden wurde. Abbildung 2 zeigt, dass die berechneten Bindungslängen und -winkel auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen. Der theoretische N-N-Abstand

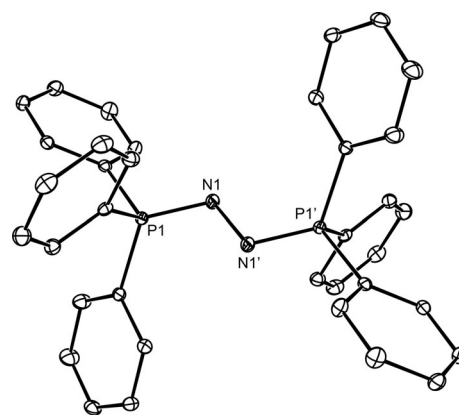


Abbildung 2. Molekülstruktur von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Berechnete Werte auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau sind in eckigen Klammern angegeben: N1-N1 1.497(2) [1.441], P1-N1 1.5819(12) [1.606], P1-N1-N1' 107.10(11) [112.6], P1-N1-N1'-P1' 180.0 [180.0].

(1.441 Å) ist kleiner als der experimentelle Wert (1.497 Å), während der berechnete P-N-Abstand etwas größer ist (1.606 Å) als der gemessene Wert (1.582 Å). Die auf B3LYP/TZVP-Niveau berechnete N-N-Bindungslänge, die von Wilson et al. veröffentlicht wurde (1.457 Å),^[8] ist ebenfalls kleiner als der experimentelle Wert. Die theoretisch vorausgesagte Reaktionsenergie für die Dissoziation $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2\text{PPh}_3$ auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau beträgt -47.5 kcal mol⁻¹. Nach Korrekturen für thermische und entropische Beiträge berechnen wir eine Gibbs-Energie von -74.5 kcal mol⁻¹. Sie ist etwas kleiner als der MP2/TZVP//B3LYP/TZVP-Wert von -87.8 kcal mol⁻¹, der von Wilson et al.^[8] publiziert wurde, jedoch stimmen die Daten darin überein, dass Triphenylphosphinazin eine thermodynamisch instabile Verbindung ist.

In Abbildung 3 sind die wichtigsten besetzten Orbitale von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ dargestellt, die für die Bindungen zwischen Distickstoff und den Phosphinliganden relevant sind. Das HOMO ist das Out-of-Plane- π^* -Orbital^[13] von N_2 ($1\pi_g$ in

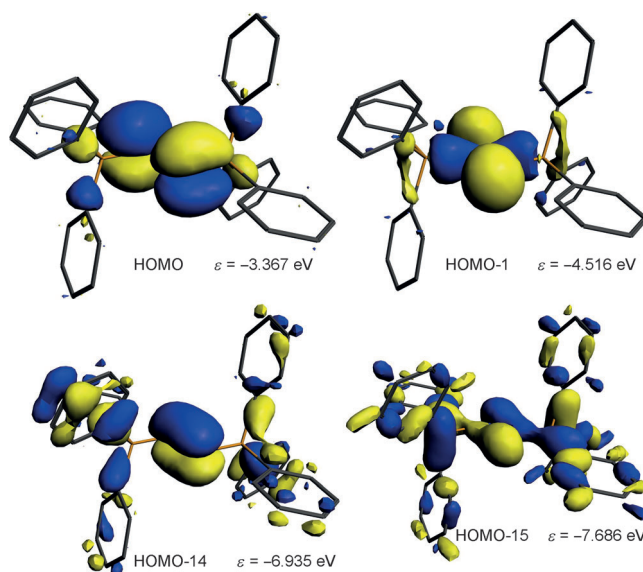
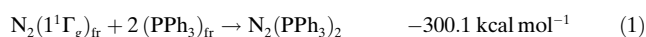


Abbildung 3. Wichtigste besetzte Orbitale von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Abbildung 1 c), das nur kleine Beiträge an PPh_3 hat. Die Form des HOMO und die antiperiplanare Anordnung der PPh_3 -Liganden lassen darauf schließen, dass der elektronische Referenzzustand von N_2 der hochangeregte $(1)^1\Gamma_g$ -Zustand ist, der die Valenzkonfiguration $(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(1\pi_u)^2(2\sigma_g)^2(1\pi_g)^2$ hat und bei dem $1\pi_u'$ und $1\pi_g'$ leer sind (Abbildung 1 c). Die letztgenannten MOs fungieren als In-Plane-Akzeptororbitale^[13] für die Plus- und Minuskombination der σ -Elektronenpaarorbitale von PPh_3 . Abbildung 3 zeigt, dass das HOMO–1 der σ -Donierung $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$ durch die Pluskombination der freien Elektronenpaare der Phosphoratom entspricht, während das HOMO–15 als Minuskombination der σ -Donierung $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$ identifiziert werden kann. Das letztgenannte Orbital liegt energetisch viel tiefer als das erste, da die Donierung in das bindende $1\pi_u'$ -Orbital von N_2 erfolgt, während das $1\pi_g'$ -Akzeptororbital von N_2 N-N-antibindend ist. Die Form dieses MO lässt darauf schließen, dass eine Mischung mit dem $2\sigma_g$ -Orbital von N_2 erfolgt ist, das den Charakter eines freien Elektronenpaares hat (Abbildung 1). Das HOMO–14 ist das besetzte $1\pi_u$ -Orbital von N_2 , das mit den π -Orbitalen der Phenylringe mischt.

Die Bindungssituation in $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ wurde mit der EDA-NOCV-Methode noch weiter untersucht.^[14] Die numerischen Ergebnisse sind in der Tabelle 1 aufgeführt. Die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} zwischen den Fragmenten N_2 im $(1)^1\Gamma_g$ -Referenzzustand und PPh_3 in der eingefrorenen Geometrie von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ ist sehr groß [Gl. (1)]. Die EDA-



NOCV-Daten lassen darauf schließen, dass ein Drittel der Anziehung zwischen $\text{N}_2(1^1\Gamma_g)$ und den beiden PPh_3 -Molekülen aus den elektrostatischen Wechselwirkungen resultiert, während zwei Drittel den Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} zuzuschreiben sind. Bei Betrachtung der Beiträgen zu ΔE_{orb} zeigt sich, dass die dominanten Wechselwirkungen von den Plus- und Minuskombinationen der $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$ - σ -Donierung herrühren.

In Abbildung 4 sind die Deformationsdichten $\Delta\rho$ dargestellt, die mit den wichtigsten Orbitalwechselwirkungen in Verbindung gebracht werden können. Dabei gibt das Farbschema die Richtung des Donor \rightarrow Akzeptor-Ladungsflusses (rot \rightarrow blau) an. Die Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ kann der La-

Tabelle 1: EDA-NOCV-Ergebnisse von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ mit den Fragmenten N_2 im $(1)^1\Gamma_g$ -Referenzzustand und 2PPh_3 . Energiewerte in kcal mol^{-1} .

ΔE_{int}	–300.1
ΔE_{Pauli}	853.4
ΔE_{elstat} [a]	–377.4 (32.7%)
ΔE_{orb} [a]	–776.1 (67.3%)
ΔE_{σ_1} [b,c]	–357.9 (46.1%)
ΔE_{σ_2} [b,c]	–289.8 (37.3%)
ΔE_{π_1} [b,c]	–46.9 (6.0%)
ΔE_{resf} [b]	–81.5 (10.6%)

[a] Die prozentualen Angaben in Klammern entsprechen dem Beitrag zu den gesamten anziehenden Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$. [b] Die prozentualen Angaben in Klammern entsprechen dem Beitrag zur gesamten Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} . [c] Die Notation σ_1 , σ_2 , π_1 bezieht sich auf die Orbitalpaare, die den Deformationsdichten $\Delta\rho_1$, $\Delta\rho_2$, $\Delta\rho_3$ in Abbildung 4 zugeordnet werden können.

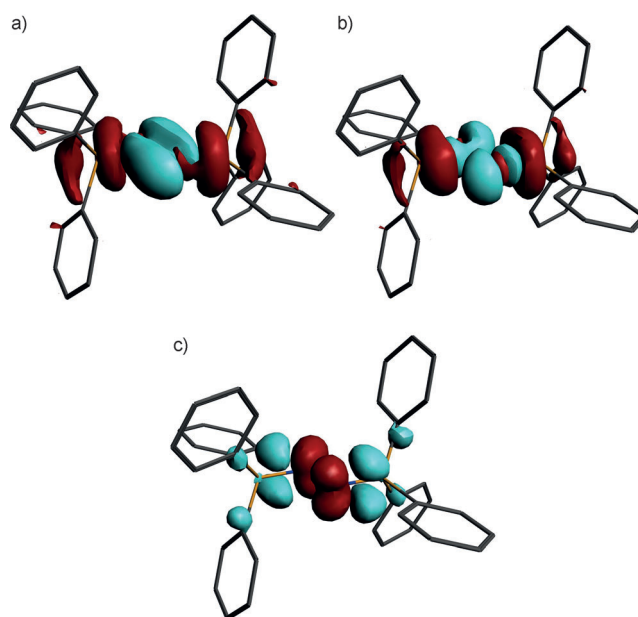


Abbildung 4. Deformationsdichten $\Delta\rho$, die den wichtigsten Orbitalwechselwirkungen in $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$ zugeordnet werden können. a) Deformationsdichte $\Delta\rho_1$ resultierend aus der $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$ -Donierung in das leere In-Plane- π -Orbital von $\text{N}_2(1^1\Gamma_g)$. b) Deformationsdichte $\Delta\rho_2$ resultierend aus der $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$ -Donierung in das leere In-Plane- π^* -Orbital von $\text{N}_2(1^1\Gamma_g)$. c) Deformationsdichte $\Delta\rho_3$ resultierend aus der π -Rückdonierung $\text{Ph}_3\text{P} \leftarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{PPh}_3$ vom besetzten Out-of-Plane- π -Orbital von $\text{N}_2(1^1\Gamma_g)$.

dungsdonierung $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$ in das leere In-Plane- π -Orbital^[13] von $\text{N}_2(1^1\Gamma_g)$ zugeordnet werden, während $\Delta\rho_2$ den Ladungsfluss von den freien Elektronenpaaren des Phosphoratoms in das leere π^* -Orbital von $\text{N}_2(1^1\Gamma_g)$ darstellt. Die Summe der beiden Wechselwirkungen liefert 83.4% von ΔE_{orb} (Tabelle 1). Die π -Rückdonierung $\text{Ph}_3\text{P} \leftarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{PPh}_3$, die der Deformationsdichte $\Delta\rho_3$ entspricht, trägt nur mit 6.0% bei.

Die EDA-NOCV-Ergebnisse und die Form der Valenzorbitale deuten darauf hin, dass die Bindung zwischen Distickstoff und den Phosphinliganden von der starken $\text{Ph}_3\text{P} \rightarrow \text{N}_2 \leftarrow \text{PPh}_3$ - σ -Donierung und weniger von der $\text{Ph}_3\text{P} \leftarrow \text{N}_2 \rightarrow \text{PPh}_3$ - π -Rückdonierung herrührt. Gestützt werden diese Erkenntnisse auch von einer Natural-Bond-Orbital(NBO)-Analyse von $\text{N}_2(\text{PPh}_3)_2$. Die berechnete Partialladung der N_2 -Einheit im Komplex beträgt -1.73 e. Die NBO-Rechnungen ergeben eine N-N-Einfachbindung mit beinahe perfekter sp^3 -Hybridisierung (Tabelle 2). An jedem Stickstoffatom befinden sich zwei freie Elektronenpaare, von denen eines σ -Symmetrie mit 48% s-Anteil und ein freies π -Elektronenpaar aufweist. Die NBO-Ergebnisse ergeben zwei P-N-Einfachbindungen, die deutlich in Richtung des Stickstoffatoms polarisiert sind (66%). Es ergibt sich die folgende erweiterte Lewis-Struktur für Triphenylphosphinazin, bei der Pfeile für Donor-Akzeptor-Bindungen verwendet werden:

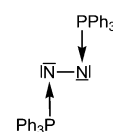


Tabelle 2: NBO-Ergebnisse auf BP86/def2-TZVPP-Niveau für die PNNP-Einheit von $N_2(PPh_3)_2$.

Orbital	Bindungsordnung	Besetzung	% (N)	% s(N)	% p(N)	% (P)	% s(P)	% p(P)
N-N	1.056	1.97	50.0	23.7	76.1	—	—	—
P-N	1.184	1.97	66.4	28.3	71.2	33.6	29.4	70.0
N (freies Elektronenpaar)	—	1.90	—	47.7	52.1	—	—	—
N (freies Elektronenpaar)	—	1.63	—	0.4	99.3	—	—	—

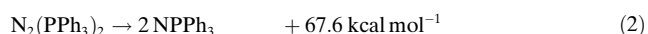
Die Bindungssituation kann auch als Doppelylid $Ph_3P^+-N^--N^+-P^+Ph_3$ ausgedrückt werden, wie dies in einem späteren Beitrag von Appel et al. erfolgte.^[15] Wir ziehen die vorhergehende Notation vor, weil sie direkt den elektronischen Referenzzustand von N_2 und die Natur der Phosphor-Stickstoff-Bindungen zu erkennen gibt.

Die Beschreibung von $N_2(PPh_3)_2$ mit zwei freien Elektronenpaaren an jedem Stickstoffatom weist darauf hin, dass die Verbindung ein starker Protonenakzeptor sein sollte und dass selbst die zweite Protonenaffinität, bei der dasselbe Stickstoffatom protoniert wird, recht hoch sein sollte. Dies wird durch Berechnung der Protonenaffinitäten (PAs) bestätigt. Die erste PA von $N_2(PPh_3)_2$ ist $245.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ und damit höher als die PA der meisten Amine.^[16] Die zweite PA, die $Ph_3PN(H^+)_2NPPH_3$ ergibt, beträgt $170.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ und ist nur etwas kleiner als die zweite PA, die $Ph_3PN(H^+)N(H^+)PPh_3$ ergibt ($195.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Es konnte gezeigt werden, dass die zweite PA ein empfindliches Maß für das Auftreten von zwei freien Elektronenpaaren in Kohlenstoffbasen ist.^[17] Die berechnete zweite PA für ein einzelnes der Stickstoffatome ist ein weiterer Hinweis auf das Vorhandensein von zwei freien Elektronenpaaren am Stickstoffatom.^[18]

Warum ist Triphenylphosphinazin eine erstaunlich stabile Verbindung, obwohl die Dissoziation in $N_2 + 2PPh_3$ stark exergonisch ist? Wie bereits gezeigt, ist die intrinsische Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} zwischen den Fragmenten N_2 im $(1^1\Gamma_g)$ -Referenzzustand und PPh_3 in der eingefrorenen Geometrie von $N_2(PPh_3)_2$ sehr groß ($-300.1 \text{ kcal mol}^{-1}$). Folglich ist Distickstoff im $(1^1\Gamma_g)$ -Zustand eine sehr starke Lewis-Säure. Diese Eigenschaft beruht auf zwei Faktoren: Zum einen ist die Elektronegativität von Stickstoff sehr hoch, und zum anderen haben die Stickstoffatome in $[N-N]$ nur ein Elektronensextett. Allerdings kompensiert die hohe Wechselwirkungsenergie nicht die Relaxierung der Fragmente in die Gleichgewichtsgeometrien und elektronischen Grundzustände, die mit $8.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ für die Phosphinliganden und $341.0 \text{ kcal mol}^{-1}$ für $N_2(1^1\Gamma_g)_{fr} \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$ berechnet werden. Ab-initio-Rechnungen auf hohem Niveau sagen einen Gleichgewichtsabstand von 1.608 Å für den $(1^1\Gamma_g)$ -Zustand von N_2 voraus, der $294.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ über dem $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand liegt.^[19] Die RI-BP86/def2-TZVPP-Berechnungen von $N_2(1^1\Gamma_g)$ ergeben einen N-N-Abstand von 1.661 Å und eine Anregungsenergie von $328.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. Angesichts der Näherungen der DFT-Methode ist dies eine bemerkenswert gute Übereinstimmung mit dem Ab-initio-Ergebnis. Die N-N-Bindung wird in $N_2(PPh_3)_2$ kürzer, weil die Donierung in das bindende $1\pi_u'$ -Orbital von N_2 die N-N-Bindungslänge wohl stärker beeinflusst als die Donierung in das antibindende $1\pi_g'$ -Akzeptororbital (Abbildungen 1d und 3). Das letztgenannte Orbital mischt mit dem $2\sigma_g$ -Orbital von

N_2 (Abbildung 1), was den N-N-antibindenden Charakter verringert.

Die Rechnungen lassen demnach darauf schließen, dass die sehr starke $Ph_3P \rightarrow N_2(1^1\Gamma_g) \leftarrow PPh_3$ -Anziehung dazu führt, dass Triphenylphosphinazin eine kinetisch stabile Verbindung ist, da die Aktivierungsenergie für den Bruch der Donor-Akzeptor-Bindungen sehr hoch ist. Um die Energiebarriere für die Dissoziation der Phosphinliganden abschätzen zu können, haben wir einige Rechnungen durchgeführt, bei denen gravierende Konvergenzprobleme auftraten. Der Übergangszustand für die Dissoziation $N_2(PPh_3)_2 \rightarrow N_2 + 2PPh_3$ umfasst eine Konfigurationsänderung der N_2 -Einheit vom angeregten $(1^1\Gamma_g)$ -Zustand in den $X^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand und kann daher nur auf Multireferenzniveau optimiert werden. Dies ist eine anspruchsvolle Aufgabe, die beträchtliche Computerressourcen benötigt, da die Verkleinerung der Systemgröße auf ein Modellsystem wie $N_2(PH_3)_2$ wegen möglicher Wasserstoffmigration während der Geometrieoptimierung nicht sinnvoll ist. Die Berechnung des Übergangszustandes für das Molekül in C_1 -Symmetrie enthält die Optimierung von $3N-6=214$ Geometrievariablen auf RASSCF-Niveau, was außerhalb unserer Möglichkeiten ist. Die durchgeführten Rechnungen liefern jedoch Informationen über den Dissoziationspfad. Auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau berechneten wir $N_2(PPh_3)_2$ mit einer fixierten P-N-Bindung, wobei wir den Gleichgewichtsabstand in Intervallen von 0.1 Å vergrößerten. Bis zu einer eingefrorenen P-N-Bindungslänge von 2.0 Å wird dabei die zweite P-N-Bindung ebenfalls länger, während sich die N-N-Bindung deutlich verkürzt. Dort beträgt die zweite P-N-Bindungslänge 1.606 Å , der N-N-Abstand 1.379 Å , und die Energie ist um $25.1 \text{ kcal mol}^{-1}$ höher als bei der optimierten Struktur. Sobald die eingefrorene P-N-Bindung weiter auf 2.1 Å verlängert wurde, kam es zum Bindungsbruch der zweiten P-N-Bindung, und der betreffende PPh_3 -Ligand dissoziierte. Die Geometrieoptimierung eines möglichen Intermediats $N_2(PPh_3)$ ergab keine Gleichgewichtsstruktur. Die Rechnungen sprechen dafür, dass die Reaktion $N_2(PPh_3)_2 \rightarrow N_2 + 2PPh_3$ unter konzertiertem, aber nicht unbedingt synchronem Bruch der P-N-Bindungen mit recht hoher Energiebarriere abläuft. Laut den DFT-Rechnungen ist die Aktivierungsbarriere für die genannte Reaktion höher als $25.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, aber niedriger als $67.7 \text{ kcal mol}^{-1}$, was der Bindungsdissoziationsenergie für die N-N-Bindung von $N_2(PPh_3)_2$ entspricht, die die $NPPH_3$ im elektronischen Dublett-Grundzustand ergibt [Gl.(2)].



Die oben genannten Ergebnisse deuten an, dass die Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen^[20] in Hauptgruppenverbindungen der Atome der ersten Achterperiode möglicher-

weise wichtiger sind als bisher angenommen. 2006 wurde von einem von uns erkannt,^[21] dass Carbodiphosphorane $C(PR_3)_2$, die bereits 1961^[22] synthetisiert wurden, Beispiele für die Verbindungsklasse der Carbene CL_2 sind. Sie haben Donor-Akzeptor-Bindungen $L \rightarrow C \leftarrow L$ zu einem nackten Kohlenstoffatom im Singulett- 1D -Zustand mit zwei freien Elektronenpaaren und werden somit zur doppelten Lewis-Base. Dies war der Ausgangspunkt für intensive Untersuchungen, die zur Synthese neuer Carbene und Carbonkomplexe führten.^[23] Hier zeigen wir, dass das 1964^[10] isolierte Triphenylphosphinazin ein Donor-Akzeptor-Komplex von Distickstoff ist, $Ph_3P \rightarrow N_2 \leftarrow PPh_3$, der als Beispiel für Distickstoffkomplexe $L \rightarrow N_2 \leftarrow L$ angesehen werden kann. Wir denken, dass Triphenylphosphinazin eine außergewöhnliche Verbindung ist, da sie bei 184° schmilzt und erst oberhalb von 215° in N_2 und PPh_3 zerfällt, obwohl der zugehörige Bindungsbruch mit 74.5–87.7 kcal mol⁻¹ als exergonisch berechnet wird. Weitergehende Untersuchungen könnten zur Synthese von $N_2(L)_2$ -Komplexen mit anderen Liganden L und zu Übergangsmetallkomplexen führen, bei denen die Stickstoffatome von $N_2(L)_2$ als doppelte Donoren zum Metallzentrum fungieren. Es ist unserer Aufmerksamkeit auch nicht entgangen, dass die direkte Synthese von $N_2(PPh_3)_2$ aus N_2 und PPh_3 einen wichtigen Beitrag zur Frage der Stickstoffaktivierung und der chemischen Energiespeicherung liefern würde. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind eine Herausforderung an das Experiment.

Eingegangen am 6. August 2012,
veränderte Fassung am 16. Oktober 2012
Online veröffentlicht am 4. Februar 2013

Stichwörter: Bindungsanalyse · Dichtefunktionalrechnungen · Distickstoffkomplexe · Donor-Akzeptor-Systeme · Lewis-Säuren

- [1] a) Y. Wang, G. H. Robinson, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 12326; b) N. Kuhn, A. Al-Sheikh, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 829; c) Y. Yang, G. H. Robinson, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 337; d) Y. Yang, G. H. Robinson, *Chem. Commun.* **2009**, 5201.
- [2] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Science* **2008**, *321*, 1069.
- [3] A. Sidiropoulos, C. Jones, A. Stasch, S. Klein, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 9881; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 9701.
- [4] C. Jones, A. Sidiropoulos, N. Holzmann, G. Frenking, A. Stasch, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 9855.
- [5] H. Braunschweig, R. D. Dewhurst, K. Hammond, J. Mies, K. Radacki, A. Vargas, *Science* **2012**, *336*, 1420.
- [6] a) N. Holzmann, A. Stasch, C. Jones, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 13517; b) G. Frenking, N. Holzmann, *Science* **2012**, *336*, 1394.
- [7] a) Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14970; b) M. Y. Abraham, Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, H. F. Schaefer III, P. von R. Schleyer, G. H. Robinson, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 432.
- [8] D. J. D. Wilson, S. A. Couchman, J. L. Dutton, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7657.
- [9] M. Reinmuth, C. Neuhäuser, P. Walter, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 83.
- [10] R. Appel, R. Schöllhorn, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 805.
- [11] Dies ergibt sich aus der Auswertung der Daten aus der Cambridge Crystallographic Database, Juli 2012.
- [12] Details der theoretischen Methoden sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [13] Wir beziehen uns auf die durch das P-N-N-P-Fragment definierte Ebene.
- [14] a) T. Ziegler, A. Rauk, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558; b) A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1933; c) M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962.
- [15] R. Appel, B. Blaser, G. Siegemund, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *363*, 176.
- [16] D. H. Aue, M. T. Bowers, *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2, (Hrsg.: S. I. M. T. Bowers), Academic Press, New York, **1979**, S. 1f.
- [17] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1474.
- [18] Ein Gutachter zweifelte unsere Interpretation der Bindungssituation in $N_2(PPh_3)_2$ mit dem Argument an, dass „jedes N-Atom dieselbe Umgebung wie in jedem anderen Phosphinimin-artigen Molekül ($R_3P=NX$) hat“. Wir widersprechen entschieden! Während die „Umgebung“ der N-Atome ähnlich sein mag, weist die Bindungsanalyse klar darauf hin, dass $N_2(PPh_3)_2$ das Phosphin-substituierte Stickstoffhomologe der Donor-Akzeptor-Komplexe $L \rightarrow E_2 \leftarrow L$ ist, von denen die Verbindungen mit $E = P, As$ bereits identifiziert wurden.^[7] Wenn man die Bindungsdissoziationsenergie der $R_3P=NX$ -Bindung berechnet, wird klar, dass in Phosphiniminen eine wesentlich andere Bindungssituation herrscht. Der theoretisch vorhergesagte Wert für die Dissoziationsreaktion $Ph_3P=NPh \rightarrow Ph_3P + NPh$ auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau beträgt $\Delta G = +44.6$ kcal mol⁻¹. Dies steht im deutlichen Gegensatz zur berechneten Dissoziationsenergie von -74.5 kcal mol⁻¹ für die Dissoziation von $Ph_3P \rightarrow N_2 \leftarrow PPh_3$.
- [19] M. Hochlaf, H. Ndome, D. Hammoutène, M. Vervloet, *J. Phys. B* **2010**, *43*, 245101.
- [20] A. Haaland, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1017; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 992.
- [21] R. Tonner, F. Öxler, B. Neumüller, W. Petz, G. Frenking, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8206; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8038.
- [22] F. Ramirez, N. B. Desai, B. Hansen, N. McKelvie, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3539.
- [23] a) C. A. Dyker, V. Lavallo, B. Donnadiou, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3250; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3206; b) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3210; c) M. Alcarazo, C. W. Lehmann, A. Anoop, W. Thiel, A. Fürstner, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 295; d) I. Fernández, C. Dyker, A. De Hope, B. Donnadiou, G. Frenking, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11875; e) M. Melaimi, P. Parameswaran, B. Donnadiou, G. Frenking, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 4886; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4792; f) W. Petz, F. Öxler, B. Neumüller, R. Tonner, G. Frenking, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4507; g) B. Inés, M. Patil, J. Carreras, R. Goddard, W. Thiel, M. Alcarazo, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 8550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8400.