

Kurzmitteilungen / Short Communications

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, CII^[1]

Flüchtige MN₄-Metallkomplexe von Niob und Tantal mit Dimethylsilyl-Substituenten

Wolfgang A. Herrmann*, Norbert W. Huber, Peter Härter, Michael Denk und Florian Dyckhoff

Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München,
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching bei München

Eingegangen am 3. August 1991

Key Words: Imido ligands / Amido ligands / Niobium complexes / Tantalum complexes

Multiple Bonds between Main-Group Elements and Transition Metals, CII^[1]. – Volatile MN₄ Metal Complexes of Niobium and Tantalum Containing Dimethylsilyl Substituents

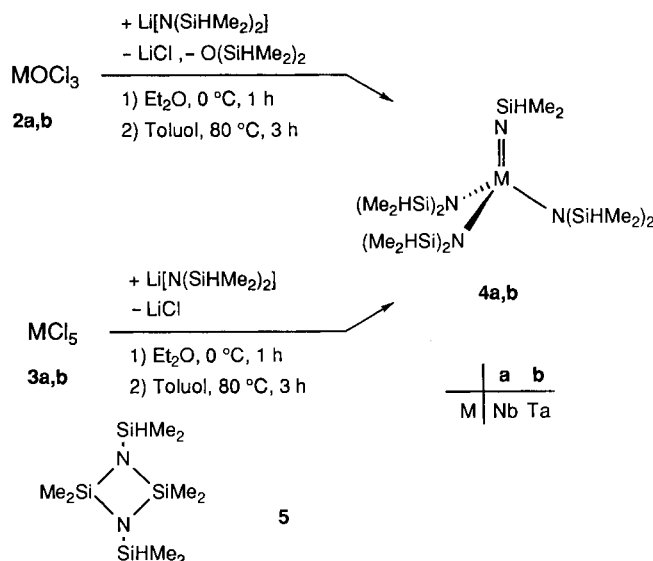
Niobium and tantalum complexes **4a** and **4b** of formula (Me₂SiH)N=M[N(SiHMe₂)₂]₃ (**a**: M = Nb; **b**: M = Ta) are formed from lithium bis(dimethylsilyl)amide and either

MOCl₃ (**2a,b**) or MCl₅ (**3a,b**). No β-hydrogen decomposition of these compounds occurs under normal conditions.

Metallkomplexe mit Amid- und Imid-Liganden –NR₂ bzw. =NR kommen als molekulare Vorstufen für die Erzeugung carbidischer oder nitridischer Hartstoffschichten (z.B. NbC, TaN) dann in Betracht, wenn sie einfach synthetisierbar, ausreichend flüchtig und auf definierte Weise abbaubar sind^[2]. Liganden mit Silyl-Substituenten erschienen bislang ungeeignet, da der überwiegend verwendete Bis(trimethylsilyl)amid-Ligand –N(SiMe₃)₂ aus sterischen Gründen höchstens dreimal an ein Metallzentrum koordinierbar ist^[3]. Eine sphärische Molekülgestalt mit der Konsequenz besonders hoher Flüchtigkeit ist aber erst dann gegeben, wenn pyramidale oder tetraedrische MN₄-Systeme vorliegen. Wie wir zeigen, läßt sich dieses Ziel mit Komplexen erreichen, die sich vom gut zugänglichen 1,1,3,3-Tetramethyldisilazan HN(SiHMe₂)₂ (**1**) ableiten. Die β-H-Substituenten von **1** sollten den Metallamiden übersichtliche, den Dialkylamiden analoge Abbauewege^[4] ermöglichen, im Einklang mit der erst kürzlich nachgewiesenen β-H-„Aktivierung“ gemäß M–NR(SiHMe₂) → M–NR(SiMe₂)^[5]. Die Reaktivität der Si–H-Bindung kann allerdings unter basischen oder sauren Bedingungen unerwünschte Nebenreaktionen hervorrufen^[6], wohl ein Grund für die bisher nur spärlich literaturbekannten Metallderivate von **1**^[7].

Unerwartet verläuft die Umsetzung der Oxyhalogenide NbOCl₃ und TaOCl₃ (**2a,b**) mit Li[N(SiHMe₂)₂] gemäß Schema 1 unter Desoxygenierung. Auch Variation der Stöchiometrie (1:3–1:5) führt nicht zu sauerstoffhaltigen Metallkomplexen. Die höchsten Ausbeuten an **4a,b** werden beim Verhältnis 1:4 erhalten. Schon partielle Desoxygenierung von Oxometall-Komplexen mittels Silylaminen oder Silylamiden ist relativ selten^[8], vollständige Desoxygenierung ist unseres Wissens ein Novum und gerade bei der hohen Oxophilie von Niob bzw. Tantal bemerkenswert. Die Erklärung liegt in der Bildung des durch GC/MS nachgewiesenen 1,1,3,3-Tetramethyldisiloxans, O(SiHMe₂)₂, das unter den Reaktionsbedingungen flüchtig ist (Sdp. 69°C). Die Darstellung von **4a,b** gelingt auch durch Umsetzung der Pentachloride **3a,b** mit fünf Äquivalenten Li[N(SiHMe₂)₂].

Schema 1



Wegen der Lewis-Acidität der eingesetzten Pentachloride und Oxytrichloride kommen für deren Umsetzung mit Lithium-bis(dimethylsilyl)amid nur polare Solventien wie Diethylether in Frage. Bei Reaktionsführung in unpolaren Lösungsmitteln (z. B. *n*-Hexan, Toluol) entsteht das unerwünschte Cyclodisilazan **5** in beträchtlichen Mengen^[9].

Die neuen Verbindungen bilden mäßig luftempfindliche, farblose bis blaßgelbe Kristalle, die sich im Hochvakuum bei 60–70°C un-

zersetzt sublimieren lassen und in den gängigen Lösungsmitteln außergewöhnlich gut löslich sind. Konstitution und Struktur von **4a, b** sind spektroskopisch gesichert (IR, $^1\text{H}/^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$ -NMR, MS). Wünschenswerte Röntgenstrukturanalysen scheiterten bislang an Fehlordnungsproblemen. Die IR-Spektren sind konsistent mit der lokalen C_{3v} -Molekülsymmetrie einer trigonal-pyramidalen MN_4 -Struktur. Die Schwingungsfrequenzen ν_{NbN} bzw. $\nu_{\text{Ta-N}}$ für die $\text{MN}(\text{SiHMe}_2)_2$ -Gruppe liegen mit 1125 bzw. 1152 cm^{-1} im üblichen Bereich^[10]. ^1H -NMR-Tieftemperaturmessungen lassen bis -90°C keine Verbreiterung der Signale erkennen, die auf Einfrieren der Ligandenrotation hindeuten würden.

Die Existenz der Titelverbindungen zeigt, daß Imid- und Amid-Komplexe von Übergangsmetallen in hohen Oxydationsstufen auch dann beständig sein können, wenn β -ständige, sonst häufig zu Neben- und Abbaureaktionen^[4] führende Si-H-Bindungen präsent sind. Die neuartigen Metallkomplexe **4a, b** beweisen gleichzeitig den wesentlich geringeren sterischen Anspruch des Liganden $-\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2$ im Vergleich zum üblicherweise verwendeten Analogsystem $-\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. Damit steht dem Ausbau der hier vorgestellten Stoffklasse von Imid- und Amid-Komplexen nichts mehr entgegen.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn-Bad Godesberg, danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in ausgeheizten Glasapparaturen unter rigorosem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt (Schlenk- und Hochvakuumtechniken). Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden getrocknet, mit Stickstoff gesättigt und über Molekularsieb (4 Å) aufbewahrt. — IR: Nicolet FT-5DX. — NMR: Jeol JMS-GX-400. — MS: Finnigan MAT 90 und Varian MAT 311 A. — Elementaranalysen wurden im institutseigenen Laboratorium durchgeführt.

4a, b: Eine Lösung von 27.5 mmol $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$, in situ erzeugt aus 11 ml einer 2.5 n nBuLi -Lösung (in n -Hexan) und 3.67 g (25.5 mmol) $\text{HN}(\text{SiHMe}_2)_2$ (**1**)^[11], in 50 ml Diethylether wird bei 0°C unter Rühren langsam mit 1.35 g (5.0 mmol) NbCl_5 (**3a**), 1.79 g (5.0 mmol) TaCl_5 (**3b**), 1.08 g (5.0 mmol) NbOCl_3 (**2a**) oder 1.52 g (5.0 mmol) TaOCl_3 (**2b**) versetzt. Nach 1 h wird das Solvens vollständig abgedampft (Ölpumpenvak.) und durch 50 ml Toluol ersetzt. Man erhitzt 3 h auf 80°C , läßt dann das Gemisch abkühlen und filtriert. Nach Entfernen des Toluols (Hochvak.) und Sublimation des Rückstands bei $70^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr erhält man gelbliche, wachsweiche Kristalle. Ausb.: mit **3a** 22% **4a**, mit **3b** 32% **4b**, mit **2a** 35% **4a**, mit **2b** 14% **4b**.

4a: IR (Film): $\tilde{\nu} = 2959 \text{ cm}^{-1}$ (st), 2903 (m), 2854 (w), 2130 (st), 2102 (sst), 1420 (m), 1251 (st), 1125 [st, $\nu(\text{Nb}=\text{N})$], 951 (m), 905 (sst), 886 (sst), 836 (st), 808 (st), 771 (m), 745 (w), 683 (st), 653 (m), 400 [vw, $\nu(\text{Nb}-\text{N})$], 360 [w, $\nu(\text{Nb}-\text{N})$]. — ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 0.38$ [d, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 36H, CH_3], 0.40 [d, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 6H, CH_3], 5.21 [sept, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 1H, SiH], 5.22 [sept, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 6H, SiH]. — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): $\delta = 1.69$ ($[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$), 1.32 ($[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$). — ^{29}Si -NMR (53.7 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): $\delta = -12.2$ {d von sept, $^1J(\text{Si,H}) = 190$, $^2J(\text{Si,H}) = 7 \text{ Hz}$, $[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ },

W. A. Herrmann, N. W. Huber, P. Härter, M. Denk, F. Dyckhoff

-22.0 {d von sept, $^1J(\text{Si,H}) = 188$, $^2J(\text{Si,H}) = 7 \text{ Hz}$, $[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$. — MS (CI, neg., ^{93}Nb): m/z 562 [M^-].

4b: IR (Film): $\tilde{\nu} = 2959 \text{ cm}^{-1}$ (st), 2903 (m), 2854 (w), 2130 (st), 2102 (sst), 1420 (m), 1251 (st), 1152 [st, $\nu(\text{Ta}=\text{N})$], 951 (m), 920 (sh), 902 (sst), 885 (sst), 843 (st), 815 (st), 773 (m), 741 (w), 688 (m), 653 (st), 392 [w, $\nu(\text{Ta}-\text{N})$], 374 [w, $\nu(\text{Ta}-\text{N})$]. — ^1H -NMR (400 MHz, C_6D_6 , 20°C): $\delta = 0.38$ [d, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 36H, CH_3], 0.39 [d, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 6H, CH_3], 5.15 [sept, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 6H, SiH], 5.51 [sept, $^3J(\text{H,H}) = 3 \text{ Hz}$, 1H, SiH]. — ^{13}C -NMR (100.5 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): $\delta = 2.33$ ($[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$), 1.60 ($[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$). — ^{29}Si -NMR (53.7 MHz, C_6D_6 , 20°C , TMS): $\delta = -12.1$ {d von sept, $^1J(\text{Si,H}) = 190$, $^2J(\text{Si,H}) = 7 \text{ Hz}$, $[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$ }, -21.9 {d von sept, $^1J(\text{Si,H}) = 188$, $^2J(\text{Si,H}) = 7 \text{ Hz}$, $[\text{N}(\text{SiH}(\text{CH}_3)_2)_2]$. — MS (FI, ^{181}Ta): m/z 650 [M^+].

4a: $\text{C}_{15}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{NbSi}_7$ (563.1)

Ber. C 29.86 H 8.77 N 9.95 Si 34.91

Gef. C 29.14 H 8.52 N 8.73 Si 36.10

4b: $\text{C}_{15}\text{H}_{49}\text{N}_4\text{Si}_7\text{Ta}$ (651.1)

Ber. C 25.82 H 7.59 N 8.61 Si 30.19

Gef. C 25.99 H 7.79 N 7.29 Si 28.91

CAS-Registry-Nummern

2a: 13597-20-1 / **2b:** 13597-22-3 / **4a:** 137465-57-7 / **4b:** 137465-58-8 / $\text{Li}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]$: 73612-22-3

[1] CI. Mitteilung: W. A. Herrmann, S. J. Eder, P. Kiprof, P. Watzlowik, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[2] [2a] K. Sugiyama, S. Pac, Y. Takahashi, S. Motojima, *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 1545–1546. — [2b] R. M. Fix, R. G. Gordon, D. M. Hoffman, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 235–236.

[3] [3a] M. H. Chisholm, I. P. Rothwell in *Comprehensive Coordination Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty), Pergamon Press, Oxford, **1987**, Bd. 1, Kap. 13.4. — [3b] M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger, R. C. Sanger, R. C. Srivastava: *Metal and Metalloid Amides*, Wiley, New York, **1980**.

[4] I. P. Rothwell, *Polyhedron* **1985**, *4*, 177–200.

[5] L. J. Procopio, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1870–1872.

[6] [6a] R. H. Neilson, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 755–758. — [6b] K. A. Andrianov, V. M. Kopylov, L. M. Khananashvili, T. V. Nestorova, *Dokl. Akad. SSSR* **1967**, *176*, 85–88; *Dokl. Chem. (Engl. Transl.)* **1967**, *176*, 751–754.

[7] [7a] J. J. Byers, W. T. Pennington, G. H. Robinson, D. C. Hrcir, *Polyhedron* **1990**, *9*, 2205–2210. — [7b] E. A. Cheryshev, G. I. Orlov, E. V. Denisova, I. Yu Markuze, L. V. Svyatogor, *Metalloorg. Khim.* **1989**, *2*, 1195; *Organomet. Chem. USSR (Engl. Trans.)* **1989**, *2*, 634. — [7c] Y. F. Beswick, P. Wisian-Neilson, R. H. Neilson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1981**, *43*, 2639–2643. — [7d] V. V. Mainz, R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2165–2169.

[8] [8a] S. K. Vasisht, G. Singh, P. K. Verma, *Monatsh. Chem.* **1986**, *117*, 177–183. — [8b] P. Edwards, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2695–2702. — [8c] W. A. Nugent, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 965–969. — [8d] W. A. Nugent, R. L. Harlow, R. J. McKinney, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7265–7268.

[9] [9a] G. H. Wiseman, D. R. Wheeler, D. Seyferth, *Organometallics* **1986**, *5*, 146–152. — [9b] E. C. Alyea, K. J. Fisher, *Polyhedron* **1986**, *5*, 695–701.

[10] [10a] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. J. Howes, A. N. de M. Jells, J. D. Rynnacles, M. Thornton-Pett, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1991**, 841–847. — [10b] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, A. Nelson, G. B. C. Vuru, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1069–1072.

[11] W. A. Herrmann, F. Dyckhoff, *Chem.-Ztg.* **1991**, *115*, 257.