

ist die Metathesereaktion von Organometallhalogeniden mit Salzen, die E/X-Anionen enthalten, z.B. $K_3AsS_3^{[6-8]}$ und $K_2As_4Se_6^{[8]}$. Auch lösliche Sb-haltige Anionen wie $[Sb_4S_6]^{2-}$ oder $[Sb_{12}Se_{20}]^{4-}$ sind bekannt.^[9] Ein besser geeigneter Kandidat sollte K_3SbS_3 sein, das wir in Analogie zur Bildung von $K_3AsS_3^{[10]}$ durch Reaktion von Sb_2S_3 mit K/S_8 in flüssigem NH_3 herstellten.

Die Reaktion von $[Cp^*Mo(CO)_3Cl]$ ($Cp^* = C_5Me_5$) mit 0.5 Äquivalenten K_3SbS_3 in siedendem Aceton ergibt in 17% Ausbeute nach Chromatographie an Kieselgel eine dunkelrote Verbindung der Zusammensetzung $[Cp_2^*Mo_2(-CO)_4SbS]Cl$ (**1-Cl**). Als Nebenprodukte lassen sich die Komplexe $[Cp_2^*Mo_3(CO)_3(\mu_2-CO)(\mu_2-Cl)_2(\mu_3-S)]^{[11]}$ und $[Cp_2^*Mo_2(S)_{4-n}O_n]$ ($n=1,2$) identifizieren, Letztere in verschiedenen isomeren Formen.^[12] Die Gegenwart von Sauerstoffliganden (IR: $\tilde{\nu}(Mo=O) = 900, 890 \text{ cm}^{-1}$) in diesen Verbindungen deutet auf eine gewisse Labilität der Mo-Sb-Bindungen gegen Spuren von Feuchtigkeit oder Luft hin. Das ESI-Massenspektrum von **1-Cl** enthält als Molekülion das chlorfreie Kation **1⁺**. **1-Cl** reagiert mit NH_4PF_6 in $H_2O/EtOH$ zu dem rotbraunen Salz $[Cp_2^*Mo_2(CO)_4SbS][PF_6]$ (**1-PF₆**). Dessen Zusammensetzung wurde durch Massenspektrum, Elementaranalyse und, nach Umkristallisation aus THF, durch Röntgenstrukturanalyse ermittelt. Die neuen Verbindungen sind in THF, Aceton und Chloroform löslich, ihre Lösungen sind leicht lufempfindlich.

Die IR-Spektren enthalten vier Banden für **1-Cl** zwischen 2009 und 1850 cm^{-1} sowie drei Banden (eine davon breit und nicht gut aufgelöst) für **1-PF₆**. Sie lassen sich terminalen CO-Gruppen zuordnen, mit Ausnahme der niederenergetischen Absorption, die mit einem halbverbrückenden CO-Liganden vereinbar wäre. Die ¹H-NMR-Spektren von **1-Cl** und **1-PF₆** enthalten nur jeweils ein Signal der Methylgruppen. Da sich diese Signale bis -90°C nicht ändern, sind die Cp^* -Liganden in Lösung äquivalent.

Von **1-PF₆** konnte eine Kristallstrukturbestimmung ausgeführt werden.^[13] Die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Kationen und zwei Hexafluorophosphatanionen. Das zentrale Strukturmerkmal des Kations ist ein $\{Mo_2SbS\}$ -Tetraeder, das in ein $\{Cp_2^*Mo_2(CO)_4\}$ -Grundgerüst integriert ist (Abbildung 1). Damit enthält die Titelverbin-

Mo-Komplex mit SbS-Liganden

$\mu,\eta^{2:2}\text{-SbS}$: ein Antimon-haltiger hetero-zweiatomiger Ligand aus Elementen der Gruppen 15 und 16**

Henri Brunner, Marek M. Kubicki, Andreas Lange,
Joachim Wachter,* Estelle Vigier und Manfred Zabel

NO ist ein allgegenwärtiges heterozweiatomiges EX-Molekül (E = Gruppe-15-Element, X = Gruppe-16-Element).^[1] Seine schwereren Verwandten NS, PO und PS haben im freien Zustand zwar mehr oder weniger exotischen Charakter, dafür besteht ein beträchtliches Interesse an diesen Verbindungen aus theoretischer Sicht und wegen ihrer Vielseitigkeit als Liganden in der Koordinationschemie.^[2] Nur wenige Komplexe sind mit $AsS^{[3]}$ und AsSe-Liganden^[4] bekannt. Ihre Eigenschaft, π -Bindungsorbitale durch $\mu,\eta^{2:2}$ -Koordination zur Verbrückung von Dimetalleinheiten zu nutzen, macht sie, zusammen mit einer ausgeprägten Tendenz zur Dimerisierung über das ungepaarte Elektron ($\pi^*\text{-HOMO}$), zu idealen Kandidaten für den Aufbau von Tripeldeckerkomplexen mit gemischten Liganden.^[4] Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung eines Dimolybdänkomplexes mit dem bisher unbekannten $\mu,\eta^{2:2}\text{-SbS-Liganden}$.

Potenzielle Sb/S-Bausteine wie $[\psi\text{-SbS}_3]^{3-}$ und $[SbS_4]^{3-}$ existieren in zahlreichen Festkörperverbindungen.^[5] Eine kürzlich entwickelte und vielversprechende Strategie zur Synthese von Übergangsmetallkomplexen mit E/X-Liganden

[*] Dr. J. Wachter, Prof. Dr. H. Brunner, A. Lange, Dr. M. Zabel

Institut für Anorganische Chemie

Universität Regensburg

93040 Regensburg (Deutschland)

Fax: (+49) 941-943-4439

E-mail: joachim.wachter@chemie.uni-regensburg.de

Prof. Dr. M. M. Kubicki, E. Vigier

Laboratoire de Synthèse et

d'Electrosynthèse Organométalliques

Université de Bourgogne

21100 Dijon (Frankreich)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

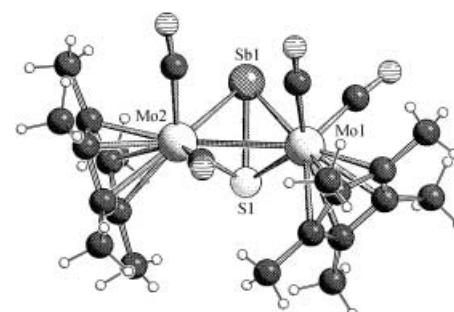


Abbildung 1. Struktur des Kations in **1-PF₆**. Wichtige Abstände [\AA] und Winkel [$^\circ$] eines der beiden unabhängigen Kationen in der asymmetrischen Einheit: Mo1-Mo2 3.119(1), Mo1-Sb1 2.844(1), Mo1-S1 2.441(2), Mo2-Sb1 2.776(1), Mo2-S1 2.475(2), Sb1-S1 2.436(1); Mo1-Sb1-Mo2 67.4(1), Mo1-S1-Mo2 78.8(1).

dung einen neuen heterozweiatomigen $\mu,\eta^{2:2}$ -SbS-Liganden. Dieser lässt sich aus hypothetischem freiem SbS durch Entfernen des π^* (HOMO)-Elektrons ableiten, was formal zu dem 4-Elektronen- π -Donor $[\text{SbS}]^+$ führt, der mit den Metallzentren einen Komplex von pseudotetraedrischer Geometrie bildet. Somit erweitert **1-PF₆** die Serie von $[\text{Cp}_2\text{Mo}_2(\text{CO})_4\text{E}_2]$ -Komplexen mit side-on koordinierten Elementen der Gruppe 15 (E=P, As, Sb, Bi)^[14] um gemischte EX-Liganden. Die beobachtete durchschnittliche Sb-S-Bindungslänge von 2.430(1) Å stimmt gut mit Sb-S-Abständen in Koordinationsverbindungen überein, die gewöhnlich zwischen 2.38 und 2.60 Å liegen.^[5b,15]

Die Bindungsverhältnisse in **1-PF₆** und in hypothetischem freien SbS wurden mithilfe von DFT-Rechnungen (B3LYP) mit Pseudopotential-LanL2DZ-Basisatz analysiert.^[16] Demnach nehmen die optimierten Bindungslängen der freien $[\text{SbS}]^-$, SbS- und $[\text{SbS}]^+$ -Spezies von 2.447 über 2.327 nach 2.240 Å ab. Wegen des relativ großen Unterschieds der absoluten Elektronegativitäten von Sb und S (4.85 gegenüber 6.22)^[17] sind alle Molekülorbitale stark polarisiert. Zum Beispiel beträgt der Anteil an Schwefelatomorbitalen an den bindenden σ - und $\pi(p)$ -Molekülorbitalen im $[\text{SbS}]^+$ -Kation ungefähr 70%, während in den antibindenden Orbitalen Antimon dominiert.

Die Geometrie des Kations **1⁺** wurde auf der Grundlage der gemittelten Kristallstrukturparameter berechnet. Die so erhaltene Struktur stimmt im Wesentlichen mit den experimentellen Daten überein [$d(\text{Mo-Mo})=3.172$ gegenüber 3.130 Å (Mittel), $d(\text{Sb-S})=2.523$ gegenüber 2.430 Å (ca. 0.09 Å zu hoch), Torsionswinkel Sb-S/Mo-Mo=89.3 gegenüber 87.9°]. Alle vier bindenden und antibindenden π -Molekülorbitale von $[\text{SbS}]^+$ beteiligen sich an den gefüllten Molekülorbitalen von **1⁺** durch ihre Wechselwirkungen mit geeigneten π - und δ -Kombinationen des Mo₂-Fragments. Allerdings überraschte uns die Abwesenheit von Sb-Atomorbitalen im HOMO von **1⁺** (bezeichnet als Minimumenergie-optimierter Zustand **1a⁺** in Abbildung 2a). Folglich optimierten wir **1⁺** in starrer C_s -Symmetrie (**1b⁺**) mit einem Sb-S/Mo-Mo-Torsionswinkel von 90°, was einem Übergangszustand mit einer Gesamtenergie von nur 0.016 eV (0.37 kcal mol⁻¹) über der von **1a⁺** entspricht. Die berechneten Mo-Mo- (3.324 Å) und Sb-S-Bindungen (2.554 Å) von **1b⁺** sind länger als in **1a⁺**, und die Energien der Grenzorbitale sind höher. Darüber hinaus werden einige Grenzorbitale beträchtlich verändert. Insbesondere das HOMO von **1b⁺** wird um 0.18 eV destabilisiert, enthält aber im Unterschied zu

1a⁺ einen bedeutenden Beitrag vom Sb-Atom (Abbildung 2b). Folglich reagiert das Bindungssystem im Kation **1⁺** sehr empfindlich auf kleine Energie- und Geometrieveränderungen. Bemerkenswerterweise ist die im Kristall beobachtete leichte Abweichung des Kations von der idealen C_s -Symmetrie kein Packungseffekt, sondern eine echte elektrostatische Eigenschaft von **1⁺**.

Das Kation **1⁺** ist formal isoelektronisch^[18] mit dem Komplexanion $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-AsS})]^-$ ^[3] das einem Vorschlag zufolge einen $[\text{AsS}]^{3-}$ -Liganden enthält. Laut DFT-Rechnungen hat das elektronenreiche $[\text{AsS}]^{3-}$ -Ion eine sehr kurze Lebensdauer.^[19] Wir berechneten ebenfalls die geometrioptimierte elektronische Struktur von $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-AsS})]^-$.^[20] In diesem Anion ist das HOMO aus der gebogenen Fe-Fe-Bindung aufgebaut, während das LUMO antibindende(σ^*)-Fe-Fe-Anteile enthält, die durch das freie Elektronenpaar des Schwefels leicht stabilisiert werden. Anhand eines Vergleichs der kristallographischen Daten [$d(\text{Fe-Fe})=2.598(1)$, $d(\text{As-S})=2.227(2)$ Å in der fehlgeordneten Brücke]^[3] mit der optimierten Struktur^[20] wird das $[\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\mu\text{-AsS})]^-$ -Ion am besten als ein Assoziat von $[\text{AsS}]^-$ mit dem $\{\text{Fe}_2(\text{CO})_6\}$ -Fragment beschrieben.

Im Unterschied dazu ist im Mo-Komplex **1⁺** die Metall-Metall-Bindung Bestandteil des HOMO-1-Orbitals. Das HOMO ist, wie bereits oben ausgeführt, eine nicht fassbare Funktion von a' -Symmetrie. Sie enthält im Übergangszustand der Symmetrie C_s (Abbildung 2b) die Beiträge aus der Sb-S-in-Plane- π -Bindung, zusammen mit antibindenden σ^* -Sb-S- und bindenden δ -Mo-Mo-Beiträgen. Das LUMO in **1⁺** von a'' -Symmetrie entspricht im Wesentlichen dem antibindenden Mo-Mo- σ^* -Orbital.

Zusammenfassend hängt der Charakter der Molekülgrenzorbitale in den beiden isoelektronischen AsS- und SbS-Komplexen von den Eigenschaften der Brücken- und Metallatome ab. Trotz einiger formaler elektronischen Analogien zwischen den Fe- und Mo-Komplexen gibt es kein gemeinsames Modell ihrer Bindungsverhältnisse.

Experimentelles

1-Cl: Eine Mischung aus $[\text{Cp}^*\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (750 mg, 2.14 mmol), K_3SbS_3 (360 mg, 1.07 mmol) und 50 mL Aceton wurde 16 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde filtriert, das Filtrat zu einem braunen Rückstand konzentriert und dann in Toluol gelöst. Chromatographie an SiO_2 (Aktivität II-III, Säule 15 × 3 cm) und Elution mit Toluol und anschließend Toluol/Aceton (5:1) ergab der Reihe nach vier schwach gefärbte braune und gelbe Banden. Diese enthalten $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_2(\text{S})_{4-n}\text{O}_n]$ -Isomere ($n=1,2$) in sehr niedrigen Ausbeuten. Eine blaugrüne Zone (10 mg) wurde als $[\text{Cp}_2^*\text{Mo}_3(\text{CO})_3(\mu_2\text{-CO})(\mu_2\text{-Cl})_2(\mu_3\text{-S})]$ identifiziert.^[11] Schließlich wurde eine intensiv braunrote Bande isoliert, die 140 mg (0.18 mmol, 17%) **1-Cl** enthält. Umkristallisation von **1-Cl** aus Toluol/Pentan (9:4) lieferte dunkelrote Prismen. Elementaranalyse (%) ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{30}\text{ClMo}_2\text{O}_4\text{SSb}$ (763.66): C 37.75, H 3.96, S 4.20; gef.: C 38.11, H 4.02, S 4.30. ESI-MS (CH_2Cl_2): m/z 728.0 [$M^+ - \text{Cl}$] (sim. 728, Schwerpunkt). IR (KBr): $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2009$ (vs), 1958 (s), 1877 (vs), 1850 (s) cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, C_6D_6): $\delta = 1.65$ ppm (s).

1-PF₆: Lösungen von **1-Cl** (160 mg, 0.21 mmol) in EtOH (19 mL) und NH_4PF_6 (68 mg, 0.42 mmol) in Wasser (15 mL) wurden vereinigt. Der gebildete rotbraune Niederschlag wurde filtriert und mit Wasser (20 mL) sowie 3 × 2 mL Diethylether gewaschen. Der getrocknete

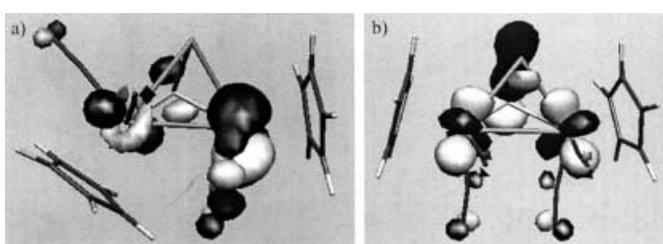


Abbildung 2. Gestalt der HOMOs in **1⁺**: a) optimierte Struktur **1a⁺** ($E=-9.81$ eV, $E_{\text{tot}}=-990.786$ eV), b) Übergangszustand **1b⁺** ($E=-9.63$ eV, $E_{\text{tot}}=-990.770$ eV).

Rückstand wurde in Aceton gelöst und filtriert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wurde **1-PF₆** in 57 % Ausbeute erhalten und aus THF umkristallisiert. Elementaranalyse (%) ber. für C₂₄H₃₀F₆Mo₂O₄PSSb·1.5C₄H₈O (873.17): C 36.72, H 4.31, S 3.27; gef.: C 36.59, H 4.22, S 3.64. ESI-MS (CH₂Cl₂): *m/z* 727.9 [M⁺-PF₆]. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ (CO) = 2007 (s), 1959 (m), 1885 (s, br); $\tilde{\nu}$ (PF₆) = 865 (m), 844 (vs), 560 (m) cm⁻¹. ¹H-NMR (400 MHz, C₆D₆): δ = 1.66 ppm (s).

Eingegangen am 14. Januar 2003,
veränderte Fassung am 10. April 2003 [Z50931]

Stichwörter: Antimon · Heteroatomliganden · Molybdän · Schwefel · Strukturaufklärung

- [1] a) W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 835–836; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 818–819; b) F. Murad, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1976–1989; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1856–1868.
- [2] a) J. Wachter, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 782–800; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 750–768; b) L. Sedes, J. H. Yamamoto, L. Brissieux, B. T. Herenberg, K. A. Udashin, A. J. Carty, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6731–6736.
- [3] B. K. Das, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6505–6508.
- [4] O. Blacque, H. Brunner, M. M. Kubicki, F. Leis, D. Lucas, Y. Mugnier, B. Nuber, J. Wachter, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 1342–1349.
- [5] Überblicke über ternäre und quaternäre Thioantimonate:
a) G. W. Drake, J. W. Kolis, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *137*, 131–178; b) R. Stähler, W. Bensch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 3073–3078.
- [6] G. A. Zank, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7621–7623.
- [7] H. Brunner, F. Leis, J. Wachter, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 139–143.
- [8] H. Brunner, F. Leis, J. Wachter, M. Zabel, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 39–45.
- [9] a) T. M. Martin, G. L. Schimek, W. T. Pennington, J. W. Kolis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 501–502; b) T. M. Martin, P. T. Wood, J. W. Kolis, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1587–1588.
- [10] M. G. Kanatzidis, J.-H. Chou, *J. Solid State Chem.* **1996**, *127*, 186–201.
- [11] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [12] H. Brunner, H. Kauermann, J. Pfauntsch, J. Wachter, J. H. Enemark, C. G. Young, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *331*, 45–52.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **1-PF₆·1.5C₄H₈O**: dunkelrote Kristalle, $0.48 \times 0.20 \times 0.04$ mm³, monoklin, *P*2₁/c, $a = 22.174(1)$, $b = 25.472(1)$, $c = 13.251(1)$ Å, $\beta = 103.81(1)$ °, $V = 7268.0(7)$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.794$ g cm⁻³, $\theta = 2.05\text{--}25.93$ °, $\mu = 1.59$ mm⁻¹, 62352 gemessene Reflexe, 14052 unabhängige Reflexe ($R_{\text{int.}} = 0.0475$), 11021 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), 838 Variable, $R1 = 0.0282$, $wR2 = 0.0687$, Restelektronendichte 1.074/–0.469 e Å⁻³. Die Daten wurden auf einem STOE-IPDS-Diffraktometer (Mo_{Kα}-Strahlung) bei 173 K gesammelt. Strukturlösung mit Direkten Methoden (SIR97) und Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL-97) mit allen Reflexen. CCDC-200715 (**1-PF₆**) enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [14] a) O. J. Scherer, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1137–1155; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1104–1122; b) J. R. Harper, A. L. Rheingold, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *390*, C36–C38; c) W. Clegg, N. A. Compton, R. J. Errington, G. A. Fisher, N. C. Norman, T. B. Marder *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 2887–2895; d) J. E. Davies, L. C. Kerr, M. Mays, P. R. Raithby, P. K. Tompkin, A. D. Woods, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1473–1475; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1428–1429.
- [15] N. Korber, F. Richter, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 2368–2372.
- [16] Gaussian 98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [17] R. G. Pearson, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 734–740.
- [18] Gemäß den Wade-Mingos-Regeln (K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66; D. M. P. Mingos, R. L. Johnston, *Struct. Bonding (Berlin)* **1987**, *68*, 29–87) gehören [Fe₂(CO)₆-(μ-AsS)][−] und 1⁺ zum trigonal-bipyramidalen *nido*-Strukturtyp (zweitlig Elektronen oder sechs Gerüstelektronenpaare). Die unbesetzte Polyederecke wird von den Elektronen der gebogenen Metall-Metall-Bindung eingenommen.
- [19] Die optimierten Abstände (B3LYPLanL2DZ) für [AsS]⁺, AsS und [AsS]^{3−} betragen 2.056, 2.153 bzw. 2.283 Å, während die As-S-Bindung in [AsS]^{3−} gebrochen ist. Auf niedrigerem Theorie-niveau (PM3, B3LYPSTO-3G) konnte [AsS]^{3−} optimiert werden, wenn auch mit sehr langer Bindung (ca. 2.55 Å).
- [20] Berechnete Abstände (B3LYPLanL2DZ) für [Fe₂(CO)₆-(μ-AsS)][−]: $d(\text{Fe-Fe}) = 2.578$, $d(\text{As-S}) = 2.391$ Å.