

Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen und Übergangsmetallen, XCVI¹⁾

Niob- und Tantal Komplexe mit Imido-Liganden

Wolfgang A. Herrmann*, Michael Denk, Florian Dyckhoff und Joachim Behm

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

Eingegangen am 12. April 1991

Key Words: Niobium complexes / Tantalum complexes / Siloxy group / Silylamide / Silylimide / NMR, ¹⁷O

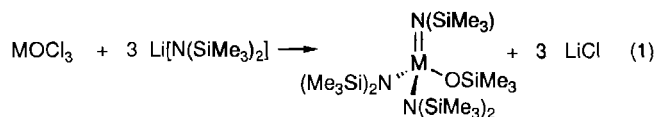
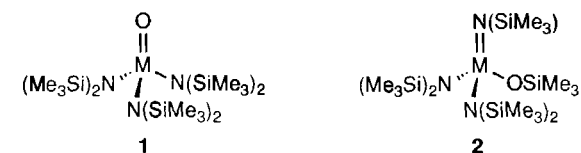
Multiple Bonds Between Main-Group Elements and Transition Metals, XCVI¹⁾. – Niobium and Tantalum Complexes Having Imido Ligands

The new niobium and tantalum complexes **2b** and **2c** of formula $M[N(SiMe_3)_2]_2(NSiMe_3)(OSiMe_3)$ ($M = Nb$, **b**; Ta , **c**) are accessible by the reaction of the oxychlorides $MOCl_3$ with the

lithium amide $LiN[Si(CH_3)_3]_2$ in 36 and 27% isolated yield, respectively.

Auf der Suche nach flüchtigen Ausgangsverbindungen für die MOCVD-Darstellung von dünnen Hartstofffilmen, wie z. B. des extrem harten kubischen Tantalnitrids TaN ²⁾, haben wir uns u. a. den Oxsilylamiden des Niobs und Tantals zugewandt. Die sich von Metall(V)-oxyhalogeniden ableitenden Silylamide der Formel $O = M[N\{Si(CH_3)_3\}_2]_3$ können in der Stoffklasse **1** oder als isomere Siloxy-Derivate **2** auftreten.

Der Siloxy(imido)niob-Komplex **2b** ist der erste Vertreter dieses Formeltyps, von dem auch das konstitutionsisomere Oxotrisamid **1b** bekannt und strukturchemisch charakterisiert ist⁴⁾. Der Vanadium-Komplex **2a** ist seit den Arbeiten von Bürger et al. bekannt³⁾.



3b, c $M = Nb$ (**b**), Ta (**c**) **2b, c**

1a: $M = V$ unbekannt
b: $M = Nb$ Lit.⁴⁾
c: $M = Ta$ unbekannt
d: $M = Re$ Lit.⁵⁾
e: $M = U$ Lit.⁶⁾

2a: $M = V$ Lit.³⁾
b: $M = Nb$ diese Arbeit
c: $M = Ta$ diese Arbeit
d: $M = Re$ unbekannt
e: $M = U$ unbekannt

Während der erste Vertreter dieses Formeltyps ($M = V$) durch Umsetzung von $VOCl_3$ mit $Na[N(SiMe_3)_2]$ erhalten und als Siloxy-Derivat **2a** beschrieben wurde³⁾, liegen alle anderen als Oxo-Komplexe **1b, d, e** vor. Diese werden für Rhenium (**1d**) aus $ReOCl_4$ und $Li[N(SiMe_3)_2]$ ⁵⁾, für Uran (**1e**) aus $U[N(SiMe_3)_2]_3$ und Aminoxid oder Sauerstoff⁶⁾ und für Niob (**1b**) in schlechten Ausbeuten aus $NbCl_4(\text{THF})_2$ und $Li[N(SiMe_3)_2]$ in Tetrahydrofuran erhalten⁴⁾.

Präparative und spektroskopische Ergebnisse

Niob(V)- und Tantal(V)-oxychlorid **3b** bzw. **3c** sind aus den Ether-Addukten der Pentachloride durch Erhitzen auf 90 bzw. 65 °C einfach zugänglich^{7,8)} und daher interessante Startverbindungen für fünfwertige Niob- und Tantalverbindungen. Mit drei Moläquivalenten Lithium-bis(trimethylsilylamid) werden nach Gleichung (1) die Komplexe **2b** und **2c** erhalten.

In den ¹H-NMR-Spektren von **2b** (400 MHz) und **2c** (270 MHz) in C_6D_6 -Lösung finden sich im Hochfeldbereich jeweils drei Singulets im korrekten Intensitätsverhältnis 4:1:1, wobei das intensitätshöchste Signal den beiden Bis-(trimethylsilyl)amido-Gruppen zuzuordnen ist. Eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen beiden kleinen Signale ist nicht möglich. Bradley et al.⁹⁾ finden für die Trimethylsilylimido-Gruppen der Verbindungen $Ta_2Br_4(NSiMe_3)_2[N(SiMe_3)_2]_2$ $\delta = 0.22$ und für $Ta(NSiMe_3)(S_2CNMe_2)_3$ $\delta = 0.20$. Wir ordnen daher die Trimethylsilylimido-Protonen von **2b** und **2c** den Signalen bei $\delta = 0.27$ und 0.26 und die Protonen der Siloxygruppen von **2b** und **2c** den Resonanzen bei $\delta = 0.30$ und 0.31 zu (Tab. 1). Eine Identifizierung durch Einfrieren der Rotation um die Si-N-Bindungen ist bis -80°C in $[D_8]\text{THF}$ nicht möglich. Für den Vanadium-Komplex **2a** wird ein andersartiger Spektrenhabitus angegeben³⁾, der uns nicht nachvollziehbar erscheint.

In den ¹H-gekoppelten ¹³C-NMR-Spektren (67.9 MHz) von **2b** und **2c** finden wir jeweils ein großes und zwei kleine Quartetts von Septetts. Die ¹H-Kopplungskonstanten liegen in dem für Trimethylsilylgruppen üblichen Bereich¹⁰⁾. Das große Signal ist den Amidoliganden zuzuordnen. Eine Zuordnung der Trimethylsilyloxy- und Trimethylsilylimido-Gruppen ist nicht möglich.

Im ¹H-entkoppelten ²⁹Si-NMR-Spektrum von **2c** (79.4 MHz) finden wir ein großes, ein kleines und ein kleines brei-

Tab. 1. NMR-Daten der neuen Niob- und Tantal Komplexe **2b** und **2c**

Verb.	Kern	δ	Multipl.	Zuordnung ^{f)}
2b	¹ H	0.38 (36 H)	s	Nb-N[Si(CH ₃) ₃] ₂
		0.30 (9 H)	s	Nb-O-Si(CH ₃) ₃
		0.27 (9 H)	s	Nb=N-Si(CH ₃) ₃
2c	¹ H	0.37 (36 H)	s	Ta-N[Si(CH ₃) ₃] ₂
		0.31 (9 H)	s	Ta-O-Si(CH ₃) ₃
		0.26 (9 H)	s	Ta=N-Si(CH ₃) ₃
2b	¹³ C	5.42	q (sept) ^{b,e)}	Nb-N[Si(CH ₃) ₃] ₂
		2.68	q (sept) ^{b)}	a)
		2.28	q (sept) ^{c)}	a)
2c	¹³ C	5.45	q (sept) ^{b)}	Ta-N[Si(CH ₃) ₃] ₂
		3.71	q (sept) ^{b)}	a)
		2.25	q (sept) ^{c)}	a)
2b	²⁹ Si (¹ H-gek.)	-1.27	dez. ^{d)}	Nb-N[Si(CH ₃) ₃] ₂
		16.2	m	a)
		-8.2	m	a)
2c	²⁹ Si (¹ H-entk.)	0.31	s	Ta=N-Si(CH ₃) ₃
		0.04	s	Ta-O-Si(CH ₃) ₃
		-0.38	s	Ta-N[Si(CH ₃) ₃] ₂
2b	¹⁷ O	243	s	Nb-O-Si(CH ₃) ₃
2c	¹⁷ O	229	s	Ta-O-Si(CH ₃) ₃

a) Vgl. Text. - b) ¹J(C,H) = 118, ³J(C,H) = 2 Hz. - c) ¹J(C,H) = 118, ³J(C,H) = 1.5 Hz. - d) ²J(Si,H) = 6 Hz. - e) Quartett von Septetts. - f) Die angegebene Zuordnung der Signale ist aufgrund ihrer Intensitäten zweifelsfrei möglich.

tes Signal, das wir aufgrund des signalverbreiternden Kernquadrupolmomentes des Stickstoffs der Silylimidogruppe zuordnen. Das ²⁹Si-NMR-Spektrum von **2b** (79.4 MHz) ist mit Me₃SiSiMe₃ als internem Standard ($\delta = -19.78$)^{10a)} in C₆D₆ aufgenommen worden und zeigt ein großes Decett und zwei kleine, breite Multipletts. Auch hier ist das große Signal den Amidoliganden zuzuordnen, während eine weitergehende Zuordnung der kleinen Signale nicht möglich ist. Interessant ist die stark unterschiedliche chemische Verschiebung der Resonanzen von **2b** und **2c** im ²⁹Si-NMR-Spektrum. Während die Signale von **2c** alle im Bereich um $\delta = 0$ erscheinen, sind die intensitätsschwachen Resonanzen in **2b** deutlich entschirmt ($\delta = 16.2$) bzw. abgeschirmt ($\delta = -8.2$). Das Signal der Amidoliganden von **2c** ($\delta = -0.38$) ist gegenüber jenem in **2b** ($\delta = -1.27$) nur geringfügig entschirmt.

In den ¹H-entkoppelten ¹⁷O-NMR-Spektren (54.1 MHz) von **2b** und **2c** findet man jeweils ein Singulett, das im Falle der Niob-Verbindung **2b** verbreitert ist. Dies ist vermutlich auf das hohe Kernquadrupolmoment von Niob ($I = 9/2$) zurückzuführen¹¹⁾. Die chemischen Verschiebungen beider Verbindungen sind vergleichbar, wobei die Niob-Verbindung **2b** ($\delta = 243$) etwas stärker entschirmt ist, als die Tan-

talverbindung **2c** ($\delta = 229$). Die Signale beider Verbindungen sind gegenüber Hexamethyldisiloxan ($\delta = 39$)¹²⁾ um ca. 200 ppm tieffeldverschoben. Dieser Effekt ist auf die hohe effektive Ladung der Zentralmetalle Niob und Tantal und die damit verbundene, gegenüber Silicium stärkere Rückbindung des Sauerstoffatoms an Niob und Tantal zurückzuführen. Ähnliches wurde in den ¹⁷O-NMR-Spektren der Polyoxoanionen [M₆O₁₉]⁸⁻ beobachtet¹³⁾.

Tab. 2. IR-Daten der Komplexe **2a**, **2b** und **2c** [cm⁻¹]

2a ³⁾ (1300– 650 cm ⁻¹)	2b	2c	HN(SiMe ₃) ₂ ¹⁴⁾ (4000– 400 cm ⁻¹)	Zuordnung
			3375 m	ν NH
	2959 s	2952 s	2957 s	ν_{as} CH ₃
	2903 m	2901 m	2895 m	ν_s CH ₃
	2854 w	2856 w		ν CH ₃
			1500 w	δ NH
	1448 w	1448 w	1440 m	δ CH ₃
	1406 w	1406 w	1400 m	δ CH ₃
	1256 vs	1251 vs	1250 vs	δ_s CH ₃
	1181 vw			
			1177 vs	δ NH
	1117 vs	1117 vs	1148 vs	ν_{as} M=N-Si
			1096 vw	
			1054 sh	
	986 s	941 s	948 vs	ν_{as} M-O-Si
	918 vs	vermutl. verdeckt	922 s	ν_{as} Si-N-Si
			899 s	ρ CH ₃
			888 s	ρ CH ₃
			890 vs	ν_{as} M-N-Si
			843 vs	ρ CH ₃
			838 vs	ρ CH ₃
			848, 840, 830 vs	ν_{as} M-N-Si
			787 s	ρ CH ₃
			754 m	ρ CH ₃
			755 m	ρ CH ₃
			772 w	ρ CH ₃
			752 m	
			716 w	
			702 m	
			709 m	
			688 sh	ν_{as} SiC ₃
			685 m	
			667 m	
			671 m	
			639 w	
			638 w	
			618 vw	
			620 m	2 · δ SiC ₃
			566 m	ν_s Si-N-Si
			456 w	ν M-N
			442 w	ν M-N
			414 vw	
			385 vw	
			380 w	
			350 sh	
			355 w	
			350 s (selbst gemessen)	δ SiC ₃
			325 w	
			260 vw	
			268 w	

Von besonderem Interesse ist der Vergleich der IR-Spektren von **2a**–**c** und dem freien Hexamethyldisilazan¹⁴⁾. Die in der Literatur³⁾ angegebene Interpretation des IR-Spektrums von **2a** im Bereich 650–1300 cm⁻¹ kann bestätigt werden. Neben den für SiMe₃-Gruppen typischen, nahezu invarianten Schwingungsfrequenzen¹⁵⁾ [ρ (CH₃), ν_{as} (SiC₃), δ (SiC₃), ν (CH₃), δ (CH₃)] findet sich für **2a** und **2c** die antisymmetrische SiNSi-Valenzschwingung, die ein Maß für den ionischen Charakter eines Bis(trimethylsilyl)amido-Komplexes darstellt¹⁶⁾. Sie ist im Falle von **2b** durch die in diesem Bereich intensiven Pendelschwingungsabsorptionen der Methylgruppen verdeckt. Die geringe Variation der Bandenlage von **2a** und **2c** legt nahe, der MN-Bindung denselben Grad an Kovalenz zuzuschreiben. Der Wechsel von Übergangsmetallen der zweiten Reihe zu solchen der dritten bewirkt generell eine Verschiebung von ν SiO zu höheren

Wellenzahlen¹⁷⁾. Die Zuordnung von $\nu(\text{M}-\text{O}-\text{Si})$ bewegt sich für **2b** und **2c** zwar am oberen Ende des üblichen Bereiches ($900-950\text{ cm}^{-1}$)¹⁷⁾, deckt sich aber mit der ebenfalls hohen Zuordnung der $\text{V}-\text{O}-\text{Si}$ -Valenzschwingung in **2a**³⁾. Daneben findet man die antisymmetrische $\text{M}=\text{N}-\text{Si}$ -Streckschwingungen im Bereich von $1100-1200\text{ cm}^{-1}$, die nur zwischen Niob und Tantal einen der Massenzunahme entsprechenden Gang aufweist, während sie für Vanadium und Niob gleich ist. Im Falle der antisymmetrischen $\text{M}-\text{N}-\text{Si}$ -Streckschwingungen bei 800 cm^{-1} ist es genau umgekehrt. Hier findet man einen Gang zwischen Vanadium und Niob, nicht jedoch zwischen Niob und Tantal. Bei **2b** und **2c** findet man im Bereich um 430 cm^{-1} die beiden symmetriebedingten $\text{M}-\text{N}$ -Streckschwingungsresonanzen, deren Wellenzahlen den durch die Massendifferenz von Niob und Tantal verursachten Gang aufweisen.

Im Massenspektrum wird der Molekülpeak von **2b** bei chemischer Ionisation beobachtet (negative Ionen: M^- , positive Ionen: $[\text{M} + \text{H}]^+$). Der Molekülpeak von **2c** wird als $[\text{M} + \text{H}]^+$ detektiert. M^- wird bei **2c** im Gegensatz zu **2b** nicht gefunden. $[\text{M} + \text{H}]^+$ (**2c**) bzw. M^- (**2b**) zeigen korrekte Isotopenmuster.

Eine Röntgenstrukturanalyse von **2c** führte nicht zu einem befriedigenden Ergebnis (Fehlorderungsphänomene).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), dem Fonds der Chemischen Industrie, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und der Hanns-Seidel-Stiftung (Stipendium an J. B.) danken wir für die Förderung unserer Arbeiten. Außerdem sind wir Herrn Prof. Dr. Winter von der Fa. H. C. Starck Berlin, Goslar, für die Überlassung hochreiner Präparate von NbCl_5 und TaCl_5 zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Luft unter Argon durchgeführt. Alle Lösungsmittel waren argongesättigt und mit Na/K-Legierung getrocknet. Die Startsubstanzen NbCl_5 und TaCl_5 (H. C. Starck Berlin) für die Synthese von NbOCl_3 und TaOCl_3 ^{7,8)}, Butyllithium (Aldrich 18,617-1) und Bis(trimethylsilyl)amin (Aldrich H1,000-2) waren handelsüblich und wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. — IR: KBr-Preßlinge, Beckman-Infrarot-Gitterspektrometer 4240 und FT-Infrarot-Spektrometer Nicolet 5-DX. — NMR: FT-NMR-Spektrometer JEOL-JNM-GX 270 und JEOL-JNM-GX 400. — MS: Finnigan MAT 90, chemische Ionisation mit Isobuten. — Elementaranalysen wurden nach bekannten Verfahren im Mikroanalytischen Laboratorium des Instituts durchgeführt (Leitung M. Barth).

1. Bis[bis(trimethylsilyl)amido](trimethylsiloxy)(trimethylsilylimido)niob(V) (**2b**): In einem 250-ml-Rundkolben werden 20 ml Diethylether und 3.28 g (20.3 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin vorgelegt. Nach Abkühlen auf 0°C gibt man 12.7 ml (20.3 mmol) einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zu und läßt 30 min bei Raumtemp. rühren. Anschließend werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dann gibt man 60 ml Diethylether und anschließend mit einem Feststoffdosiertrichter innerhalb von ca. 10 min bei Raumtemp. 1.42 g (6.60 mmol) NbOCl_3 zu. Dabei färbt sich die Lösung gelb, und es fällt ein heller und ein dunkler Feststoff aus. Nach Rühren über Nacht, Entfernen des Diethylethers i. Vak. und Zugabe von 50 ml Toluol wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Man erhält eine schwarze Lösung mit dunklem Bodensatz, der abfiltriert wird. Nach dreimaligem Waschen des Bodensatzes mit Toluol und

Trocknen (Hochvak., Raumtemp., 3 h) werden 0.93 g Feststoff erhalten (Ber. für LiCl 0.84 g). Die schwarze Lösung wird eingedampft und bei 100°C im Hochvak. sublimiert (Sublimationspunkt ca. 80°C). Man erhält ein schwach gelb gefärbtes Sublimat, das aus *n*-Hexan zu einem weißen Feststoff (Schmp. 185°C , Zers.) umkristallisierbar ist. Ausb. 1.40 g (36%, bez. auf NbOCl_3) schwach gelbe Kristalle, Schmp. 155°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{NbOSi}_6$ (590.1) Ber. C 36.64 H 9.22 N 7.12 Si 28.56
Gef. C 35.75 H 8.98 N 6.61 Si 29.99

2. Bis[bis(trimethylsilyl)amido](trimethylsiloxy)(trimethylsilylimido)tantal(V) (**2c**): In einem 250-ml-Rundkolben werden 20 ml Diethylether und 8.71 g (54.0 mmol) Bis(trimethylsilyl)amin vorgelegt, auf 0°C gekühlt und mit 33.7 ml (54.0 mmol) einer 1.6 M Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan versetzt. Nach 30 min. Rühren bei Raumtemp. werden die Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Dann gibt man 150 ml Diethylether und anschließend mit einem Feststoffdosiertrichter innerhalb von ca. 20 min bei Raumtemp. 5.31 g (17.5 mmol) TaOCl_3 zu. Dabei färbt sich die Lösung gelb, und es fällt ein brauner Feststoff aus. Nach Rühren über Nacht, Entfernen des Diethylethers i. Vak. und Zugabe von 100 ml Toluol wird über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird noch 2 d bei Raumtemp. gerührt und dann filtriert (Filtrationsrückstand: 2.26 g nach 3stdg. Trocknen i. Vak. bei Raumtemp.; ber. für LiCl : 2.22 g). Das Filtrat wird auf ca. 20 ml eingengt und bei -30°C kristallisiert. Man erhält gelbe, luftempfindliche Kristalle, die nach Sublimation bei 100°C Ölbadtemp. (Sublimationspunkt ca. 70°C) im Hochvak. farblos und analysenrein sind. Ausb. 3.24 g (27%, bez. auf TaOCl_3), Schmp. 195°C .

$\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{N}_3\text{OSi}_6\text{Ta}$ (678.1) Ber. C 31.88 H 8.03 N 6.20 Si 24.85
Gef. C 31.97 H 8.28 N 5.53 Si 24.72

CAS-Registry-Nummern

2b: 135562-65-1 / **2c**: 135562-66-2 / NbOCl_3 : 13597-20-1 / TaOCl_3 : 13597-22-3

¹⁾ XCV. Mitteilung: R. Alberto, W. A. Hermann, P. Kiprof, F. Baumgärtner, *Inorg. Chem.*, im Druck.

²⁾ R. Kieffer, P. Etmayer, *Österr. Chem.-Ztg.* **75** (1974) 1.

³⁾ H. Bürger, O. Smrekar, U. Wannagat, *Monatsh. Chem.* **95** (1964) 292.

⁴⁾ L. G. Hubert-Pfalzgraf, M. Tsunoda, G. LeBorgne, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 533.

⁵⁾ P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2467.

⁶⁾ R. A. Andersen, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 1507.

⁷⁾ A. Cowley, F. Fairbrother, N. Scott, *J. Chem. Soc.* **1958**, 3133.

⁸⁾ A. Cowley, F. Fairbrother, N. Scott, *J. Less-Common Metals* **1** (1959) 206.

⁹⁾ D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, A. J. Nielson, G. B. Chota Vuru, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 1069.

¹⁰⁾ J. B. Stothers, *Carbon-13 NMR-Spectroscopy*, S. 337 und 352, Academic Press, New York, London 1972.

^{10a)} W. S. Brey im Katalog 1988/89 der Fa. ABCR GmbH & Co, Petrarch Systems Silanes and Silicones, S. 60.

¹¹⁾ J. A. Labinger in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3 (G. Wilkinson, F. Gordon, A. Stone, E. W. Abel, Hrsg.), S. 707f., Pergamon Press, Oxford 1982.

¹²⁾ E. Kupce, E. Liepins, E. Lukevics, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1987**, 1593.

¹³⁾ W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* **90** (1978) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17** (1978) 246.

¹⁴⁾ H. Kriegsmann, *Z. Elektrochem.* **61** (1957) 1088.

¹⁵⁾ H. Bürger, *Organomet. Chem. Rev., Sect. A*, **3** (1968) 425.

¹⁶⁾ D. C. Bradley, J. S. Ghotra, F. A. Hart, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **10** (1974) 209.

¹⁷⁾ C. G. Barraclough, D. C. Bradley, J. Lewis, I. M. Thomas, *J. Chem. Soc.* **1961**, 2601.