

Journal of Organometallic Chemistry, 381 (1990) C7–C12
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
 JOM 20494PC

Preliminary communication

**Neue Aspekte in der Chemie
 von Übergangsmetallpolysulfidkomplexen:
 Synthese und Kristallstrukturen von $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{12}$
 und $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$ ($\text{Cp}' = \text{t-BuC}_5\text{H}_4$)**

Henri Brunner, Walter Meier, Joachim Wachter *,

Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg (B.R.D.)

Bernd Nuber und Manfred L. Ziegler

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg (B.R.D.)

(Eingegangen den 19. September 1989)

Abstract

Thermolysis of a mixture of $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{S}_n$ ($\text{Cp}' = \text{t-BuC}_5\text{H}_4$; $n = 8, 9$) results in the formation of the new niobium polysulfide complexes: $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{12}$ (**2**), $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$ (**3**), $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$ (**4**) and $\text{Cp}'_4\text{Nb}_4\text{S}_{13}$ (**5**). The structures of **2** and **3** have been established by X-ray diffraction studies. The complexes are characterized by an unusual variety of different sulfur ligands (up to five in **2**), which is responsible for the absence of any metal–metal interaction.

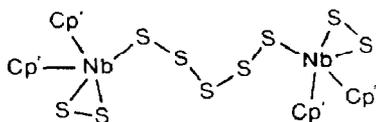
Polysulfidkomplexe des Niobs sind nur sehr wenige bekannt [1*]. Das Interesse an derartigen Verbindungen gründet sich auf "den möglichen Bezug zur Festkörperchemie der Niob- und Tantalpolyselenide und -polytelluride, die ungewöhnliche elektrische Eigenschaften zeigen" [2]. Bei der Suche nach einer leistungsfähigen Synthese für Cyclopentadienylniobpolysulfidkomplexe stießen wir auf die Umsetzung von $\text{Cp}'_2\text{NbH}_3$ ($\text{Cp}' = \text{t-BuC}_5\text{H}_4$) mit Schwefel, die ein Gemisch der ungefähren Zusammensetzung $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{S}_n$ ($n = 8, 9$) ergab [3]. Als diesen Komplexen gemeinsames Strukturelement wird ein Polysulfidligand angenommen, der zwei $\text{Cp}'_2\text{Nb}(\eta^2\text{-S}_2)$ -Einheiten verbrückt und am Hauptbestandteil **1** kristallographisch nachgewiesen werden konnte.

* Die Literaturnummer mit einem Sternchen deutet eine Bemerkung in der Literaturliste an.

Tabelle 1

IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Komplexe 2–5

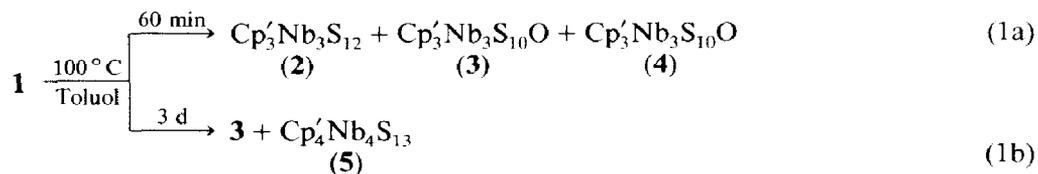
Verb.	IR (cm^{-1} , KBr) $\nu(\text{S-S})$	andere
2	543w, 513w, 492w	468w, 348w
3	566s, 543m, 530s, 523sh	
4	537w, 520w	
5	544w, 538w, 522s	360m
$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 24°C)		
	$\delta(\text{CH}_3)$	$\delta(\text{CH})$
2	$^s1.18(9)$, $^s1.28(9)$, $^s1.29(9)$	$^m4.78(1)$, $^m5.00(1)$, $^m5.26(1)$, $^m5.32(1)$, $^m5.44(1)$, $^m5.50(1)$, $^m5.56(2)$, $^m5.64(2)$, $^m5.91(1)$, $^m6.22(1)$
3	$^s1.20(9)$, $^s1.22(9)$, $^s1.27(9)$	$^m5.26(1)$, $^m5.38(1)$, $^m5.45(2)$, $^m5.52(1)$, $^m5.63(1)$, $^m5.68(1)$, $^m5.89(2)$, $^m5.92(1)$, $^m6.03(1)$, $^m6.27(1)$
4	$^s1.28(9)$, $^s1.34(9)$, $^s1.51(9)$	$^m4.81(1)$, $^m4.95(2)$, $^m5.18(2)$, $^m5.35(1)$, $^m5.51(1)$, $^m5.61(1)$, $^m5.71(7)$, $^m5.89(1)$, $^m6.04(1)$, $^m6.63(1)$
5	$^s1.22(9)$, $^s1.29(18)$, $^s1.34(9)$	$^m5.26(2)$, $^m5.35(2)$, $^m5.42(4)$, $^m5.72(2)$, $^m5.85(2)$, $^m6.07(2)$, $^m6.20(2)$



(1)

Beim Erwärmen der Toluollösung des $\text{Cp}'_4\text{Nb}_2\text{S}_7$ -Gemischs (100°C , 1 h) erhält man nach chromatographischer Reinigung an Kieselgel zwei rotorange (2, 3) und einen braungrünen Komplex (4) in jeweils 8–10% Ausbeute (Gl. 1a). Die FD-Massenspektren und analytischen Daten belegen einen dreikernigen Aufbau sowie den Verlust eines Cp-Liganden pro Nb-Atom. Die $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tab. 1) weisen auf eine Asymmetrie aller Verbindungen hin, die zudem auf Grund der IR-Spektren relativ viele infrarotaktive S_x -Gruppierungen ($x = 2, 3$) [4] enthalten.

Bei einer Versuchsdauer von drei Tagen (Gl. 1b) dominieren unter den gebildeten Produkten die Komplexe 3 und 5, 2 und 4 sind dagegen nicht mehr nachweisbar. Zusätzlich hierzu konnte in einem $^1\text{H-NMR}$ -Experiment (Toluol- d_8 , 100°C) gezeigt werden, daß sich 2 fast quantitativ in 3 umwandelt.



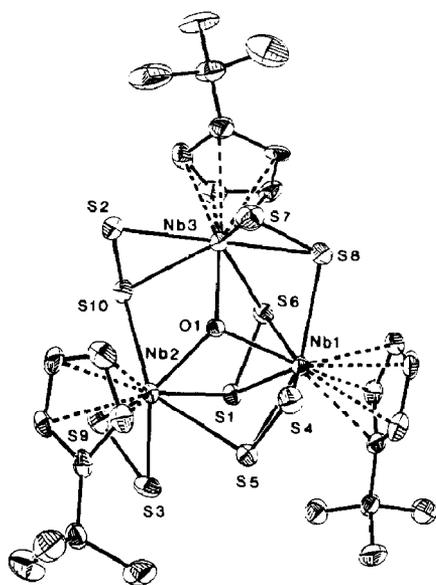
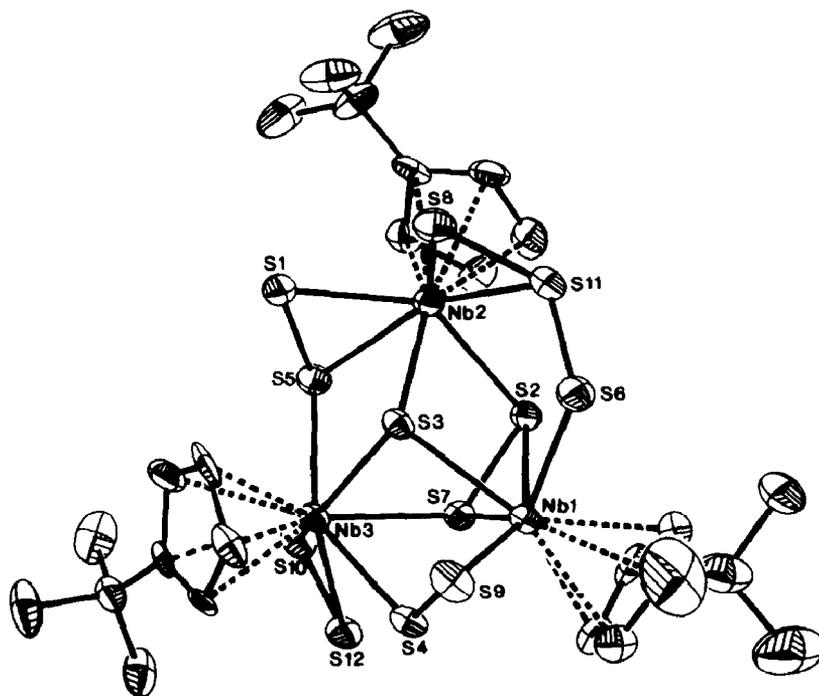


Fig. 1. (a) Struktur von $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{12}$ (2) im Kristall. Der Ligand (S4–S9) ist η^2 an Nb1 gebunden; (b) Struktur von $\text{Cp}'_3\text{Nb}_3\text{S}_{10}\text{O}$ (3) im Kristall.

Während die Strukturen von 4 und 5 noch offen bleiben müssen [5*], konnten diejenigen von 2 und 3 mit Hilfe von Kristallstrukturuntersuchungen gelöst werden. Das Niob-Schwefel-Gerüst von 2 (Fig. 1a) [6*] enthält keinerlei Symmetrieelemente, was durch die Präsenz von nicht weniger als fünf verschiedenen Schwefelli-ganden bedingt ist. Kernstück des Moleküls ist ein stark abgeflachtes Nb_3S -Tetra-

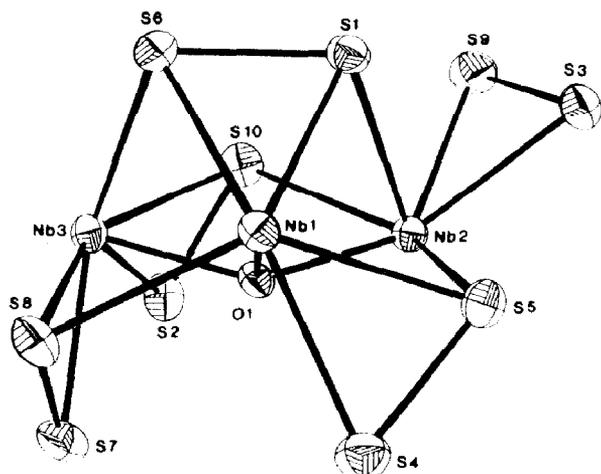


Fig. 2. Seitenansicht des Strukturgerüsts von **3** ohne Cp'-Liganden. Die Stereochemie von **2** ist analog mit Ausnahme des in die Bindung S8-Nb1 eingeschobenen S-Atoms.

eder, dessen Grundfläche eine S₂-Dreifachbrücke überspannt. Die Kanten Nb1-Nb3 und Nb2-Nb3 werden von je einem η^1, η^2 -S₂-Liganden, Nb1-Nb2 dagegen von einem η^1, η^2 -S₃-Liganden verbrückt. Die Koordinationssphäre von Nb3 wird durch einen terminalen η^2 -S₂-Liganden komplettiert, dem einzigen direkt erkennbaren Relikt aus **1**.

Die Struktur von **3** (Fig. 1b, Fig. 2) [6*] lässt sich einfach aus derjenigen von **2** ableiten, indem man die Spitze des Nb₃-S-Tetraeders (S3) durch O1 substituiert [7*] und aus dem η^1, η^2 -S₃-Liganden ein S-Atom (S6) entfernt. Während die S-S-Abstände nur geringfügig um 2,040 Å streuen, differieren in beiden Komplexen die Nb-S-Abstände bis zu 0,217 Å, wie am Beispiel von **2** in Fig. 3 näher ausgeführt wird. Dass es sich hierbei nicht um Packungseffekte handeln kann, geht aus einem Vergleich mit der Struktur von **3** hervor, in der "kurze" und "lange" Nb-S-Abstände völlig analog verteilt sind. Bisher wurden für derartige Unterschiede in den Metall-Schwefel-Abständen π -Donator-Einflüsse der Schwefelliganden geltend gemacht, die ihre Ursache in ungesättigten Elektronenkonfigurationen des Zentralmetalls haben [8]. In **2** und **3** besitzt dagegen jedes Nb^V-Zentrum eine abgeschlossene Valenzschale.

Auffallend in beiden Strukturen sind die stark abgeflachten Nb₃E-Tetraeder. So beträgt die Winkelsumme an E = S in **2** 301,7° und an E = O in **3** gar 340,5°, so daß man in letzterem Fall schon fast von einem eingeebneten oder interstitiellen O-Atom sprechen kann (Fig. 2). Aufgrund des gegenüber Schwefel geringeren Kovalenzradius von O ($d(\text{Nb1-O1})$ 2,069(5), $d(\text{Nb2-O1})$ 2,066(5), $d(\text{Nb3-O1})$ 2,118(5) Å) rückt das imaginäre Niob-Dreieck in **3** näher zusammen ($d(\text{Nb1} \dots \text{Nb2})$ 3,356, $d(\text{Nb1} \dots \text{Nb3})$ 3,333, $d(\text{Nb2} \dots \text{Nb3})$ 3,736 Å). Die hierdurch bedingte Kontraktion des Niob-Schwefel-Gerüsts hat keine Auswirkungen auf die Bindungslängen, sondern wird durch Winkeldeformationen kompensiert. Bestes Beispiel hierfür ist die S₂-Dreifachbrücke, deren Nb-S-Nb-Winkel von 107,7(1) bzw. 113,8(1)° in **2** auf 79,6(1) bzw. 80,7(1)° in **3** schrumpfen.

Die mehrkernigen Polysulfidkomplexe **2** und **3** sind so stabil, daß selbst in Gegenwart von Phosphanen kein weiterer Schwefel mehr entzogen wird. Die Tendenz

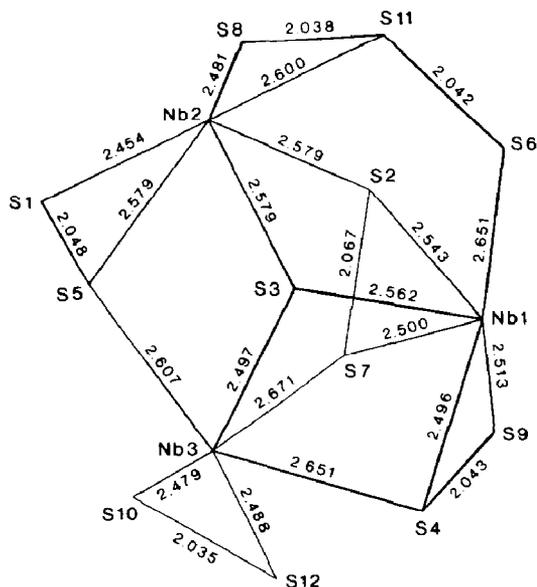


Fig. 3. Abstände im Nb-S-Gerüst von **2**. Die Standardabweichungen der Nb-S-Bindungen betragen 0.002–0.004 Å, diejenigen der S-S-Bindungen 0.004–0.006 Å. Nichtbindende Abstände: Nb1...Nb2 4.077, Nb1...Nb3 3.607, Nb2...Nb3 4.039 Å.

zum Abbau von S–S-Bindungen unter Knüpfung von M–M-Bindungen, wie sie beim thermischen Abbau von Cyclopentadienylmetallpolysulfidkomplexen unter Bildung hochsymmetrischer Mehrkernkomplexe mit μ_3 -S-Liganden beobachtet wird [9], ist somit für die vorliegenden Komplexe überraschenderweise nicht sehr ausgeprägt.

Literatur

- Hierzu zählen unseres Wissens Komplexe mit den Anionen $\text{Nb}_6\text{S}_{17}^{4-}$ (J. Sola, Y. Do, J.M. Berg und R.H. Holm, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1706) und $[\text{Nb}_2(\text{OMe})_2(\text{S}_2)(\text{S}_5)\text{O}]^{2-}$ (A. Müller, J. Schimanski, M. Römer, H. Bögge, F.-W. Baumann, W. Eltner, E. Krickemeyer und U. Billerbeck, *Chimia*, 39 (1985) 25).
- M. Draganjac und T.B. Rauchfuss, *Angew. Chem.*, 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 24 (1985) 742.
- H. Brunner, U. Klement, J. Wachter, M. Tsunoda, J.-C. Leblanc und C. Moise, *Inorg. Chem.*, im Druck.
- A. Müller, W. Jaegermann und J.H. Enemark, *Coord. Chem. Rev.*, 46 (1982) 245.
- Die für **5** gefundenen spektroskopischen Daten wären mit einer zu $(\text{C}_5\text{H}_5)_4\text{Ta}_4\text{S}_{13}$ analogen Struktur (D. Fenske und P.G. Mané, *Z. Naturforsch. B*, 44 (1989) 531) vereinbar.
- Die Strukturen von **2** und **3** wurden an einem AED-II-Diffraktometer (Mo- K_α) bestimmt, $8 < 2\theta < 24^\circ$, Patterson (Nb, S) und Fourier-Methoden. **2**: $P\bar{1}$, a 12.174(8), b 13.06(2), c 15.20(1) Å, α 114.76(7), β 92.97(5), γ 95.89(7)°, V 2170.88 Å³, $Z = 2$. 3587 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5 \sigma(I)$, anisotrope Verfeinerung bis R_w 4.3%. **3**: $P\bar{1}$, a 10.21(1), b 12.02(2), c 15.42(2) Å, α 110.26(9), β 92.13(9), γ 99.26(9)°, V 1743.35 Å³, $Z = 2$. 4048 unabhängige Reflexe mit $I > 2.5 \sigma(I)$, anisotrope Verfeinerung bis R_w 3.4%. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für Wissenschaftlich-Technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54223, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- Der Sauerstoff dürfte aus Verunreinigungen der Reaktionsatmosphäre (N_2) im Spurenbereich stammen. Klärende Untersuchungen hierzu sind vorgesehen.

8 J. Wachter, *Angew. Chem.*, im Druck.

9 M.A. El-Hinnawi, A.A. Aruffo, B.D. Santarsiero, D.R. McAlister und V. Schomaker, *Inorg. Chem.*, 22 (1983) 1585; H. Brunner, H. Kauermann W. Meier und J. Wachter, *J. Organomet. Chem.*, 263 (1984) 183; J. Darkwa, J.R. Lockemeyer, P.D.W. Boyd, T.B. Rauchfuss und A.L. Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 141.