

Synthese und Strukturen von $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ und $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$

B. Schmidt-Brücken^a und U. Abram^{b,*}

^a Dresden, Institut für Radiochemie des Forschungszentrums Rossendorf

^b Berlin, Institut für Chemie der Freien Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 2001.

Professor Eberhard Hoyer zum 70. Geburtstag gewidmet

Syntheses and Structures of $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ and $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$

Abstract. $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ (**1**) has been prepared by the reaction of $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ with Me_3SiBr in dichloromethane. The bromo complex reacts with BBr_3 under formation of $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ (**2**) or $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$ (**3**) depending on the experimental conditions. The formation of the nitrido bridge leads to a significant decrease of the structural *trans* influence of

the nitrido ligand which is evident by the shortening of the Re-(*trans*)Br bond from 2.795(1) Å in $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ to 2.620(1) Å in $[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^-$ and 2.598(1) Å in $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$, respectively.

Keywords: Rhenium; Nitrido complexes; Boron

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Reaktivität von Nitridokomplexen haben wir eine Reihe von Rheniumkomplexen mit Borverbindungen umgesetzt. Dabei konnte ein bevorzugter Angriff der Lewis-aciden Borane am Nitridoliganden beobachtet werden [1]. Bei Verwendung von BBr_3 traten jedoch auch Ligandenaustauschreaktionen auf, von denen vor allen die Halogenoliganden betroffen waren, oder es entstanden durch die intermediäre Bildung unterkoordinierter Metallzentren Mehrkernkomplexe mit $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Re-Bindungen [2].

Um Halogenaustauschreaktionen am Übergangsmetall und die damit verbundene Bildung von Komplexen mit gemischter Cl/Br-Koordinationssphäre bei der Ausbildung von Nitridobrücken [1, 3] zu vermeiden, synthetisierten wir $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ (**1**). Dies gelingt durch die Reaktion von $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ mit HBr oder mit Me_3SiBr [4]. $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ ist eine gelbe, luftstabile Verbindung, die, in Analogie zum Chlorokomplex, gut in organischen Lösungsmitteln wie CHCl_3 oder Aceton löslich ist. Die Absorptionsbande der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung liegt bei 1061 cm^{-1} und ist damit gegenüber der von $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ nicht verschoben.

Die Strukturanalyse [5, 6] von **1** zeigt, daß die Bindung zum Bromoliganden in *trans*-Stellung zum starken σ -Donor „N³⁻“ deutlich aufgeweitet ist (Abb. 1). Mit 2,795(1) Å gehört der gemessene Re–Br-Abstand zu den längsten, die für

Molekülverbindungen des Rheniums bestimmt wurden [7]. Die drei Me_2PhP -Liganden befinden sich in meridionaler Anordnung.

Die Umsetzung von **1** mit einem 5fachen Überschuß an BBr_3 führt bei Zimmertemperatur in glatter Reaktion zum violetten $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ (**2**), während beim Er-

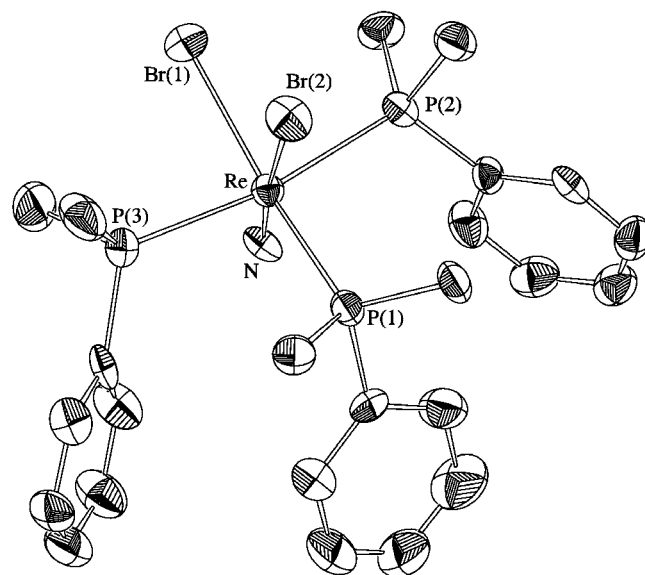


Abb. 1 Ellipsoid-Darstellung [6] der Struktur von $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$. Ausgewählte Bindungswinkel/°: N–Re–Br(2) 172,5(2); N–Re–P(1) 94,5(3); N–Re–P(2) 91,0(2); N–Re–P(3) 94,03(8); N–Re–Br(1) 103,6(2).

* Prof. Dr. Ulrich Abram
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie/Radiochemie
Fabeckstraße 34–36
D-14195 Berlin
E-mail: abram@chemie.fu-berlin.de

hitzen des Reaktionsansatzes oder bei größerem BBr_3 -Überschuß Folgereaktionen zu beobachten sind, an denen auch das Lösungsmittel CH_2Cl_2 beteiligt ist. Aus solchen Lösungen konnten wir $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$ (**3**) isolieren. Im weiteren Verlauf der Reaktion ist die Bildung von $[\text{ReNBr}_4]^-$ sowie von Verbindungen mit Nitridobrücke und äquatorialer Br_4 -Koordinationsphäre EPR-spektroskopisch nachweisbar [8].

$(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$, das neben $[\text{Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ in geringen Mengen auch bei der Reaktion von $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ mit Bis(dibromoborylcyclopentadienyl)eisen(II) entsteht [9], kristallisiert nach dem Übersichten der Reaktionsmischung mit n-Hexan in Form blauer Plättchen. Die IR-Bande der Rhenium-Stickstoff-Mehrfachbindung hat sich infolge der gebildeten Nitridobrücke um ca. 100 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen verschoben. Ähnliche Befunde wurden bereits für eine große Zahl von Verbindungen mit $\text{Re}\equiv\text{N}$ -B-Brücken berichtet [1] und können durch Schwingungskopplungen erklärt werden.

Abb. 2 zeigt eine Ellipsoiddarstellung [6] der Struktur von $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$, in die auch eine schwache Wasserstoffbrückenbindung zwischen $\text{Br}(1)$ und dem Kation (Abstand $\text{H}(3)\cdots\text{Br}(1)$: $2,72(9)\text{ Å}$; Winkel $\text{Br}(1)\text{N}(3)\cdots\text{P}(3)$ $161(6)^\circ$) eingezeichnet ist. Wie in der Struktur von **2**, die bereits in [10] ausführlich beschrieben wurde, ist die gebildete Nitridobrücke fast linear und die in

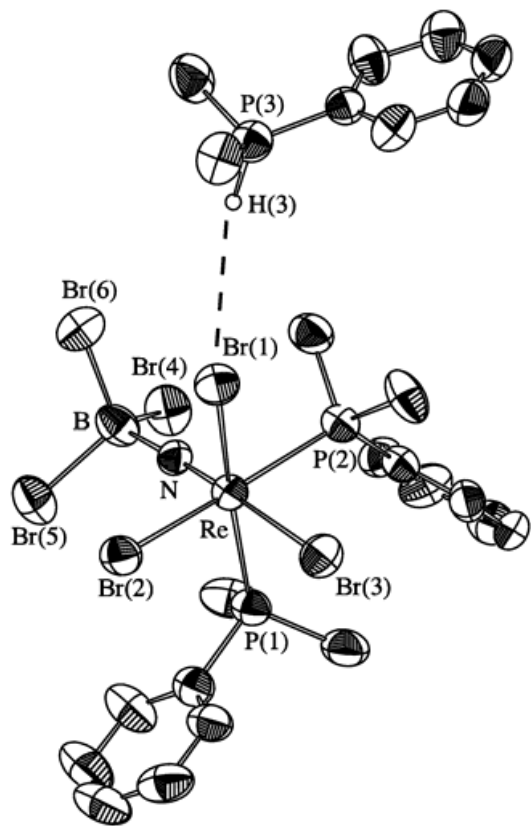
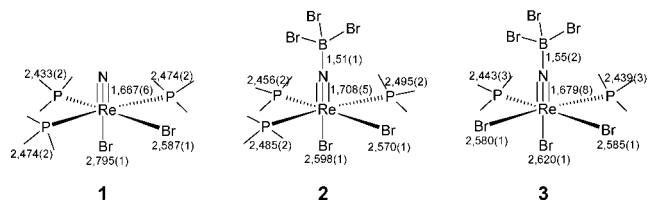


Abb. 2 Ellipsoid-Darstellung [6] der Struktur von $(\text{Me}_2\text{PhPH})[\text{fac-Re}(\text{NBBr}_3)\text{Br}_3(\text{Me}_2\text{PhP})_2]$. Ausgewählte Bindungswinkel/ $^\circ$: $\text{N-Re-Br}(3)$ $173,0(3)$; $\text{N-Re-P}(1)$ $91,6(3)$; $\text{N-Re-P}(2)$ $92,2(3)$; $\text{N-Re-Br}(1)$ $99,2(3)$; $\text{N-Re-Br}(2)$ $96,0(3)$; Re-N-B $172,9(8)$.

trans-Stellung zum Nitridoliganden befindliche Re-Br -Bindung deutlich kürzer als in **1**. Die Länge der $\text{Re}\equiv\text{N}$ -Bindung wird dagegen von der Brückenbildung kaum beeinflusst. Eine Zusammenstellung wichtiger Bindungslängen (in Å) in $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ und den daraus abgeleiteten Verbindungen mit $\text{Re}\equiv\text{N}$ - BBr_3 -Brücken ist in den Formelbildern **1** bis **3** gegeben.



Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung, der Hermann Starck A.G. für die Spende von Rheniummetall und Herrn Prof. Dr. J. Strähle, Tübingen, für die Möglichkeit zur Kristallstrukturmessung.

- [1] U. Abram, A. Hagenbach, A. Voigt, R. Kirmse, Z. Anorg. Allg. Chem. **2001**, 627, 955 und dort zitierte Literatur.
- [2] U. Abram, Z. Anorg. Allg. Chem. **2000**, 626, 318 und dort zitierte Literatur.
- [3] A. Hagenbach, J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **1999**, 625, 1181.
- [4] a) 69 mg (0,1 mmol) $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 1 ml 48%iger HBr versetzt. Die Lösung wird 1 Stunde am Rückfluß erhitzt und anschließend auf die Hälfte des Volumens reduziert. Das dabei ausgefallene braune Pulver wird abfiltriert, mehrfach mit Wasser und Diethylether gewaschen und aus Dichlormethan/n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 43 mg (55% d. Th.).
b) 69 mg (0,1 mmol) $[\text{ReNCl}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_3]$ werden in 10 ml Dichlormethan gelöst und mit 0,03 ml (0,25 mmol) Me_3SiBr versetzt. Die Lösung wird für 30 min. am Rückfluß erhitzt. Anschließend werden das gebildete Me_3SiCl und überschüssiges Me_3SiBr abdestilliert und die Lösung mit n-Hexan vermischt. Bei langsamen Einengen fällt das Produkt in kristalliner Form an. Ausbeute: 49 mg (63% d. Th.).
Dunkelgelbe Kristalle. Elementaranalyse: ber. (für $\text{ReC}_{24}\text{H}_{33}\text{Br}_2\text{NP}_3$): C 37,2; H 4,3; N 1,8; gef.: C 37,5; H 4,2; N 1,7%. IR ($\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$): $\text{Re}\equiv\text{N}$ 1061. FAB⁺-MS (m/z, % B, Zuordnung): 774 (3%, M⁺), 694 (94%, $[\text{ReNBr}(\text{Me}_2\text{PhP})_3]^+$), 637 (73%, $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$), 556 (100%, $[\text{ReNBr}(\text{Me}_2\text{PhP})_2]^+$), 499 (18%, $[\text{ReNBr}_2(\text{Me}_2\text{PhP})]^+$).
- [5] Kristallstrukturmessungen an einem Vierkreisdiffraktometer vom Typ CAD4. Kristalldaten von **1** (298 K): Raumgruppe Pbca , $Z = 8$, $a = 16,687(2)\text{ Å}$, $b = 17,144(2)\text{ Å}$, $c = 19,214(2)\text{ Å}$, $D(\text{ber.}) = 1,872\text{ g/cm}^3$, ω -Scans, 7187 gemessene Reflexe (davon 5977 symmetrieunabhängige und 3265 mit $I > 2\sigma(I)$), $\mu(\text{MoK}\alpha) = 7,517\text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur (DELABS [6], $T_{\text{min}} = 0,533$, $T_{\text{max}} = 1,000$), Strukturlösung mit der Patterson-Methode (SHELXS97 [6]), Vollmatrixverfeinerung an F^2 (SHELXL97 [6]), H-Atomlagen berech-

- net, 280 Parameter, $R1 = 0,0445$, $wR2 = 0,0717$, $GooF = 0,969$. Kristalldaten von **3** (213 K): Raumgruppe $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 10,219(1) \text{ \AA}$, $b = 10,229(1) \text{ \AA}$, $c = 16,286(1) \text{ \AA}$, $\alpha = 92,96(1)^\circ$, $\beta = 99,72(1)^\circ$, $\gamma = 93,81(1)^\circ$, $D(\text{ber.}) = 2,183 \text{ g/cm}^3$, ω -Scans, 6525 gemessene Reflexe (davon 5411 symmetrieunabhängige und 4946 mit $I > 2\sigma(I)$), $\mu(\text{CuK}\alpha) = 16,886 \text{ mm}^{-1}$, empirische Absorptionskorrektur (Psi Scans, $T_{\min} = 0,3362$, $T_{\max} = 0,9696$), Strukturlösung mit der Patterson-Methode (SHELXS97 [6]), Vollmatrixverfeinerung an F^2 (SHELXL97 [6]), H-Atomlagen berechnet (H(3) aus der Differenzfouriersynthese), 329 Parameter, $R1 = 0,0653$, $wR2 = 0,01760$, $GooF = 1,048$. Weitere Daten der Strukturanalyse sind beim Cambridge Crystallographic Data Centre unter den Hinterlegungsnummern CCDC 160360 (**1**) und CCDC 160361 (**3**) zugänglich.
- [6] A. L. Spek, HELENA, PLATON – Programme zur Auswertung kristallographischer Daten, Universität Utrecht, 1996; G. M. Sheldrick, SHELXS97 und SHELXL97 – Programme zur Lösung und Verfeinerung von Kristallstrukturen, Universität Göttingen, 1997; L. Zsolnai, ZORTEP – Programm zur grafischen Darstellung von Kristallstrukturen, Universität Heidelberg, 1998.
- [7] Kristallstrukturdatenbank, Cambridge Crystallographic Data Centre, Cambridge, 2000.
- [8] Die EPR-Spektroskopie erlaubt sehr sichere Aussagen zur Bildung von Nitridobrücken vom Typ $\text{Re}\equiv\text{N}-\text{X}$, zur zweifelsfreien Bestimmung der Zusammensetzung von X sind jedoch ergänzende Informationen nötig, vgl. auch [1] oder U. Abram, A. Voigt, R. Kirmse, *Inorg. Chem. Communications*, **1998**, 1, 213.
- [9] B. Schmidt-Brücken, *Dissertation*, Univ. Tübingen, 2000.
- [10] U. Abram, B. Schmidt-Brücken, S. Ritter, *Polyhedron*, **1999**, 18, 831.