Nitrido-Bromokomplexe von Wolfram (VI)

Nitrido Bromo Complexes of Tungsten(VI)

Peter Ruschke und Kurt Dehnicke*

Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg,
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Z. Naturforsch. **35b**, 1589–1591 (1980);
eingegangen am 22. Juli 1980

Preparation, IR Spectra,
Nitrido Bromo Complexes of Tungsten(VI)

Impure tungsten nitrido bromide, WNB_3 (1) is prepared by the reaction of iodine azide with WBr_6 . $\text{PPh}_4[\text{WNB}_4]$ (2) can be obtained by the solvent induced decomposition of $\text{PPh}_4[\text{WBr}_5\text{N}_3]$, which is probably an intermediate in the reaction of WBr_5 with PPh_4N_3 or in the reaction of $\text{PPh}_4[\text{WBr}_6]$ with iodine azide. 2 reacts with acetonitrile to form the solvate $\text{WNB}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (3). According to the IR spectra, in all complexes (1–3) $\text{W} \equiv \text{N}$ triple bonds are present.

Azidhalogenide von Übergangsmetallen sind reaktionsfähige Startsubstanzen zur Darstellung zahlreicher Nitridokomplexe, in denen Metall-Stickstoff-Dreifachbindungen vorliegen. Diese werden zur Zeit wegen ihres möglichen Modellcharakters zumindest bei einem Teilschritt der N_2 -Assimilation, besonders bei Molybdän und Wolfram, intensiv untersucht [1]. Während wir die Nitridchloride MoNCl_3 und WNB_3 [2] bereits vor längerer Zeit herstellen konnten, gelang uns erst kürzlich die Synthese von MoNB_3 [3] unter Verwendung von Iodazid [4] als Nitridreagens. Wir berichten im folgenden über die Darstellung des ersten Nitridbromids des Wolframs und über einige davon abgeleitete Komplexe.

1. WNB_3

Wolframnitridbromid erhält man in langsamer Reaktion bei der Umsetzung von Wolframhexabromid mit Iodazid in Dibrommethanolösung:

WNB_3 bildet einen extrem feuchtigkeitsempfindlichen, schwarzbraunen, in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslichen, feinkristallinen Niederschlag. Der Verlauf von Reaktion (1) läßt sich primär über die Bildung eines Bromidazids verstehen, das wir wegen seiner Explosivität nicht isoliert haben:

Mit wäßriger Natronlauge wird der Nitridstickstoff in Ammoniak umgewandelt:

Das nach Gleichung (1) erhaltene WNB_3 enthält je nach den Darstellungsbedingungen meist noch Spuren von Lösungsmitteln, die wegen der thermischen Empfindlichkeit des Präparats nicht durch Erhitzen entfernt werden können. Zudem beobachtet man auch einen, wenngleich sehr geringen Azidgehalt des Präparats. Näheres zur Problematik hierzu siehe [5].

Tab. I. IR-Spektren von WBr_6 , WBr_5 und $\text{PPh}_4[\text{WBr}_6]$ im Bereich von 200–300 cm^{-1} ; Nujolverreibungen.

WBr_6		WBr_5		$\text{PPh}_4[\text{WBr}_6]$	
cm^{-1}	Int.*	cm^{-1}	Int.	cm^{-1}	Int.
232	s	260	Sch		
217	sst	230	Sch		
		205	sst	210	sst

* sst = sehr stark, s = schwach, Sch = Schulter.

Im IR-Spektrum beobachtet man starke Absorptionen bei 1057 und 986 cm^{-1} , sowie eine Schulter bei $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$, die WN -Valenzschwingungen entsprechen und denen aufgrund ihrer Lage Dreifachbindungscharakter zukommt. Zum Vergleich sei das Spektrum von MoNB_3 angeführt, in dem die MoN -Valenzschwingung bei 1025 cm^{-1} auftritt [3]. Zwei deutlich voneinander getrennte Banden im WBr -Valenzschwingungsbereich bei 247 und 218 cm^{-1} weisen auf das Vorliegen sowohl terminaler als auch brückengebundener Bromatome hin. Einige WBr -Valenzschwingungen enthält Tabelle I zum Vergleich. Wir nehmen daher für WNB_3 ebenso wie für MoNB_3 [3] eine polymere Struktur an, bei der sowohl Nitridobrücken des Typs $\text{W} \equiv \text{N} - \text{W}$ als auch Bromobrücken vorliegen. Zur Sicherstellung der Oxidationsstufe + VI des Wolframs im WNB_3 haben wir eine Messung der magnetischen Suszeptibilität vorgenommen, die Diamagnetismus erbrachte.

2. $\text{PPh}_4[\text{WNB}_4]$

Der Nitridokomplex wird auf zwei verschiedene Weisen gebildet. Er entsteht gemäß (4) bei der Einwirkung von Iodazid auf Hexabromowolframat in Dichlormethanolösung:

Der Stoffumsatz ist innerhalb kurzer Zeit vollständig, jedoch zeigt sich, daß das gebildete Iodbromid in Lösung mit dem $[\text{WNB}_4]^\ominus$ -Ion eine Konkurrenzreaktion eingeht, die zur Bildung von $\text{PPh}_4[\text{IBr}_2]$ führt:

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. K. Dehnicke.

Es ist daher schwierig, gemäß Gleichung (4) reines $\text{PPh}_4[\text{WNBr}_4]$ herzustellen.

Zu einem reineren Produkt führt die Umsetzung von Wolframpentabromid mit Tetraphenylphosphoniumazid, die wir in Anlehnung an eine entsprechende Reaktion von Bereman [6] ausgeführt haben, die ausgehend von MoCl_5 zu $[\text{MoNCl}_4]^\ominus$ geführt hatte:

Diese Reaktion ist in Dichlormethanolung bereits nach kurzer Zeit vollständig. Das ein schwarzes, sehr feuchtigkeitsempfindliches Pulver bildende $\text{PPh}_4[\text{WNBr}_4]$ weist im IR-Spektrum eine WN -Valenzschwingung bei 1045 cm^{-1} auf, was den Verhältnissen bei $\text{PPh}_4[\text{MoNBr}_4]$ ($\nu\text{MoN } 1060 \text{ cm}^{-1}$ [12]) entspricht. Im Bereich bis 200 cm^{-1} läßt sich nur die asymmetrische WBr_4 -Valenzschwingung bei 212 cm^{-1} beobachten; im Vergleich zum $[\text{MoNBr}_4]^\ominus$ -Ion (274 cm^{-1} [12]) ist diese Verschiebung eine Folge des Masseneinflusses.

3. $\text{WNBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$

Die leichte Zersetzlichkeit des $[\text{WNBr}_4]^\ominus$ -Ions in Lösung kann man zur Darstellung eines Acetonitril-Solvats des WNBr_3 ausnutzen, wenn man unter Verwendung von überschüssigem Acetonitril im Gleichgewicht befindliches, leicht lösliches Tetraphenylphosphoniumbromid auswäscht:

Der Komplex entsteht dabei in analysenreiner Form. $\text{WNBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist ein tiefbraunes, nur noch mäßig luftempfindliches Pulver, das sich erst oberhalb 315°C zersetzt. Im IR-Spektrum (Abb. 1, Tab. II) fällt eine sehr starke Bande bei 1060 cm^{-1} auf, die im Einklang mit allen bisherigen Erfahrungen als $\text{W}\equiv\text{N}$ -Valenzschwingung mit Dreifachbindungscharakter zu beschreiben ist. Im WBr -Valenzschwingungsbereich spricht das Auftreten von zwei

Abb. 1. IR-Spektrum von $\text{WNBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

Banden bei 250 und 215 cm^{-1} für das Vorliegen sowohl terminaler als auch brückenbildender Bromliganden. Als Struktur des Komplexes kommt daher eine dimere Form in Betracht:

Dies entspricht den Verhältnissen, die wir auch bei den Solvaten $\text{MoNCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ und $\text{WNCl}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ [7] angetroffen haben, und wie wir es für den Komplex $\text{MoOCl}_3 \cdot \text{POCl}_3$ kristallographisch bestätigen konnten, in dem das POCl_3 -Solvat trans zum terminalen Oxoliganden angeordnet ist [8]. Die CN -Valenzschwingungsbande des $\text{WNBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ ist gegenüber freiem Acetonitril kurzzeitig verschoben und als Folge von Fermi-Resonanz in das Bandendublett $2280/2310 \text{ cm}^{-1}$ aufgespalten. Dies entspricht Verhältnissen, wie sie auch bei anderen Acetonitril-Addukten beschrieben werden [9]. Weitere Zuordnungen s. Tab. II.

Experimenteller Teil

Die Experimente erfordern Ausschluß von Feuchtigkeit; alle verwendeten Geräte wurden entsprechend behandelt. Die Lösungsmittel wurden über P_4O_{10} destilliert. Die IR-Spektren registrierten wir in Nujol-Suspension zwischen CsI-Scheiben.

Tetraphenylphosphoniumazid erhielten wir aus dem Bromid (Merck) und AgN_3 in wäßriger Suspension bei 100°C . Nach Filtration über Aktivkohle wird am Rotationsverdampfer bis zur beginnenden Kristallisation eingengt, nach dem Abkühlen die Hauptmenge PPh_4N_3 isoliert und bei 100°C i. Vak. getrocknet.

Wolframhexabromid wurde aus $\text{W}(\text{CO})_6$ (Alpha) und überschüssigem Brom erhalten [10] und bei -15°C aufbewahrt. Die Darstellung von Wolframpentabromid erfolgte aus den Elementen bei 600°C [11]; das Wolframpulver (Starck, Goslar) wurde zuvor im Wasserstoffstrom bei 1000°C von Oxidsuren befreit. Iodazidlösungen wurden aus Iod und Silber-

Tab. II. IR-Spektrum von $\text{WNBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$.

cm^{-1}	Int.*	Zuordnung
2970	ss	$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$
2920	s	$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$
2310	st	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
2280	m	$\nu\text{C}\equiv\text{N}$
1355	st	δCH_3
1060	ssst	$\nu\text{W}\equiv\text{N}$
935	st	$\nu\text{C}-\text{C}$
405	st	δCCN
390	s	
370	m	
250	st	
215	st	$\nu\text{W}-\text{Br}$

* sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, Sch = Schulter.

azid in Suspension bei Anwesenheit von trockenem Natriumsulfat dargestellt [4].

$P(C_6H_5)_4[WBr_6]$

Zu 5,07 g WBr_5 (8,68 mmol) tropft man eine Lösung von 3,64 g PPh_4Br (8,68 mmol) in 60 ml CH_2Cl_2 . Man rührt zur Vervollständigung der Reaktion 1 h und zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab. Es hinterbleiben schwarze, wenig feuchtigkeitsempfindliche Kristalle; Ausbeute vollständig.

$P(C_6H_5)_4[WBr_6]$

Gef.	W 17,44	Br 47,16	C 28,28	H 2,46,
Ber.	W 18,34	Br 47,82	C 28,75	H 2,01.

$WNBr_3$

Zu einer Suspension von 6,50 g WBr_5 (9,80 mmol) in 50 ml CH_2Br_2 wird eine Lösung von 1,69 g Iodazid (10,00 mmol) in 50 ml CH_2Br_2 getropft. Nach 2 d ist die langsame N_2 -Entwicklung beendet. Man filtriert, wäscht mit CH_2Br_2 und trocknet i. Vak. Ausbeute 90% bezogen auf WBr_5 .

$WNBr_3$

Gef.	W 39,40	Br 53,50,
Ber.	W 42,01	Br 54,78.

$P(C_6H_5)_4[WNBr_4]$

Zu einer Lösung von 8,71 g $PPh_4[WBr_6]$ (8,71 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 gibt man tropfenweise

eine Lösung der äquivalenten Menge Iodazid, gelöst in 70 ml CH_2Cl_2 . Die Reaktion ist nach 7 h beendet. Man evakuiert zur Trockne und isoliert das Produkt in praktisch vollständiger Ausbeute. Das Produkt ist durch etwas $PPh_4[IBr_2]$ verunreinigt. Ein etwas reineres Präparat erhält man, indem man eine Lösung von 2,71 g PPh_4N_3 (7,11 mmol) in 50 ml CH_2Cl_2 bei 10 °C auf die äquivalente Menge WBr_5 (4,15 g) auftropft. Nach 10 min ist die heftige N_2 -Entwicklung beendet. Man filtriert Spuren von Niederschlag ab und engt das Filtrat möglichst rasch i. Vak. zur Trockne ein. Die Ausbeute ist nahezu vollständig.

$P(C_6H_5)_4[WNBr_4]$

Gef.	W 48,04	C 29,30	H 2,18	N 1,31,
Ber.	W 47,24	C 33,64	H 2,35	N 1,63.

$WNBr_3 \cdot CH_3CN$

7,00 g $PPh_4[WNBr_4]$ (8,17 mmol) werden in 50 ml CH_2Cl_2 suspendiert und zunächst 15 h gerührt. Der Rückstand wird in einen Soxhlet überführt und einige Zeit mit trockenem Acetonitril extrahiert, wobei sich das Produkt als schwer löslicher Rückstand bildet. Ausbeute 85%.

$WNBr_3 \cdot CH_3CN$

Gef.	W 37,58	C 5,48	H 0,86	N 5,74	Br 47,76,
Ber.	W 38,41	C 5,02	H 0,63	N 5,85	Br 50,09.

Herrn Dr. Pebler danken wir für die Ausführung der magnetischen Messung.

- [1] E. I. Stiefel, Progr. Inorg. Chem. **22**, 1 (1977).
- [2] K. Dehnicke u. J. Strähle, Z. Anorg. Allg. Chem. **339**, 171 (1965).
- [3] K. Dehnicke u. N. Krüger, Z. Naturforsch. **33b**, 1242 (1978).
- [4] K. Dehnicke, Angew. Chem. **91**, 527 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 507 (1979).
- [5] P. Ruschke, Dissertation Universität Marburg/Lahn 1980.
- [6] R. D. Bereman, Inorg. Chem. **11**, 1149 (1972).
- [7] K. Dehnicke u. W. Liebelt, unveröffentlicht.

- [8] J. Strähle, G. Beyendorff-Gulba, A. Liebelt u. K. Dehnicke, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
- [9] Y. Kawano, Y. Hase u. O. Sala, J. Mol. Struct. **30**, 46 (1976).
- [10] S. A. Shchukarev u. G. A. Kokovin, Russ. J. Inorg. Chem. **9**, 715 (1964).
- [11] R. Colton u. I. B. Tomkins, Austral. J. Chem. **19**, 759 (1966).
- [12] K. Dehnicke, N. Krüger, R. Kujanek u. F. Weller, Z. Kristallogr. **153**, 181 (1980).