

## BINDUNGSISOMERE METHYLTHIOCYANAT-METALLCHLORID-KOMPLEXE

DR. HEINZ BÖHLAND\*

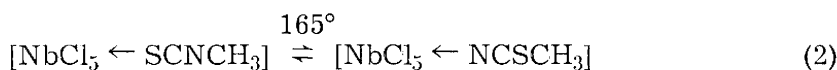
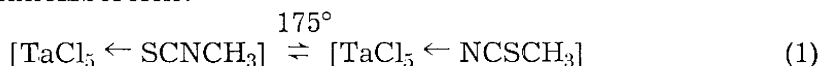
(Közlésre érkezett: 1971. december 15.)

Arylthiocyanatverbindungen enthalten Thiocyanatgruppierungen, die über Stickstoff an den Arylrest gebunden sind. Demzufolge sind für die Bildung von Metallhalogenid-Arylthiocyanat-Komplexverbindungen nur Verknüpfungen des Thiocyanatschwefels mit den Zentralatomen möglich. Nach eigenen Untersuchungen sind bei  $d^0$ - oder  $d^1$ -konfigurierten Metallchloriden keine Bindungsisomeren zu beobachten [1], vielmehr wird bei Verwendung von Phenylisothiocyanat und Molybdän(V)- bzw. Tantal(V)-chlorid eine nucleophile Spaltung der Thiocyanatgruppe sowie Friedel-Crafts-Acylierung festgestellt [1].

Niob(V)chlorid oder Tantal(V)chlorid reagieren in aliphatischen Kohlenwasserstoffen wie n-Heptan bei  $20^\circ\text{C}$  mit Methylisothiocyanat sowohl im molaren Umsetzungsverhältnis 1:1, 1:2 und 1:3 als auch im Überschuß zu Pentachloromethylisothiocyanato-S-niob(V)  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$ , bzw. zu Pentachloromethylisothiocyanato-S-tantal(V),  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$ . Im Gegensatz zum Reaktionsverhalten von Tantal(V)chlorid gegenüber Phenylisothiocyanat wird im Falle der entsprechenden Umsetzung mit Methylisothiocyanat weder eine katalytische Umwandlung bzw. Bindungsisomerisierung noch Spaltung der Thiocyanatgruppe festgestellt. Gleichermaßen sind Redoxumwandlungen nicht nachweisbar. Die im Vergleich zum Phenylisothiocyanat [2] abweichende Reaktivität gegenüber dem  $d^0$ -Akzeptor  $\text{M}_2\text{Cl}_{10}$  bzw.  $\text{MCl}_5$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ) läßt sich durch den +I-Effekt der Methylgruppe (-I-Effekt der Phenylgruppe) erklären. Die Ausbildung der Nb-S- bzw. Ta-S-Bindung unter Erhalt der N-Bindung des Thiocyanats an der  $\text{CH}_3$ -Gruppe im Falle des Reaktionspartners Methylisothiocyanat ist unter Berücksichtigung der Ahrlund-Chat-Davies-Klassifizierung [3] der Metallakzeptoratome verständlich. Im Sinne der Pearson-Einteilung [4] ist eine stabile Verknüpfung „weicher“ Donatoratome (hier des Schwefelatoms der NCS-Gruppe) mit einem „weichen“ Koordinationpartners plausibel. In analoger Reaktionsfolge vollzieht sich die Umsetzung mit Molybdän(V)chlorid ( $d^1$ -Konfiguration). Reaktionen des Niob(V)chlorids, Tantal(V)chlorids oder Molybdän(V)chlorids mit Methyl-

\*A szerző az erfurti Dr. Theodor Neubauer Pedagógiai Főiskola tanára.

thiocyanat führen in Heptan bei 20° C sowohl im stöchiometrischen Verhältnis als auch im Überschuß zu Pentachloromethylthiocyanato-N-niob(V),  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{NCSCCH}_3]$ , bzw. zu Pentachloromethylthiocyanato-N-tantal(V),  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{NCSCCH}_3]$  oder Pentachloromethylthiocyanato-N-molybdän(V),  $[\text{MoCl}_5 \leftarrow \text{NCSCCH}_3]$ . Die Ausbildung der Nb-N-, Ta-N- sowie Mo-N-Bindung wird in den vorliegenden Fällen offensichtlich durch induktive Beeinflussung der Elektronendichteverteilung im dreiatomigen 16-Elektronensystem des Thiocyanats durch die Methylgruppe unter milden Versuchsbedingungen erleichtert. Bindungsisomerisierung und nachfolgende teilweise isomere Umlagerung sowohl des Pentachloromethylthiocyanato-N-niob(V) als auch des Pentachloromethylthiocyanato-N-tantal(V) bzw. Pentachloromethylthiocyanato-N-molybdän(V) wird durch thermische Behandlung erreicht und führt zu einem Gleichgewicht beider Isomere im Schmelzbereich:



Die Isomerisierungsgleichgewichte nach (1) und (2) sind anhand der ermittelten IR-Absorptionsfrequenzen der Thiocyanatgruppe des thermisch behandelten Pentachloromethylthiocyanato-N-tantal(V) im Vergleich mit thermisch nicht vorbehandelten Pentachloromethylthiocyanato-N-tantal(V) sowie der entsprechenden Niob(V)-verbindungen und mit Pentachloromethylisothiocyanato-S-niob(V)- bzw. -tantal(V)-Komplex abzuleiten. Analoges gilt für die Molybdän(V)-Komplexe. Für  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{NCSCCH}_3]$  sowie  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  (Schmelzpunkt 175—177° C) und  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{NCSCCH}_3]$  sowie  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  (Schmelzpunkt 165—168° C) wurde unabhängig von Metall-N- oder Metall-S-Bindung jeweils gleiches Schmelzverhalten festgestellt. Diese Beobachtung ist als ein Beweis für das Vorliegen eines dynamischen Isomerisierungsgleichgewichtes in der Nähe des Schmelzpunktes bzw. in der Schmelze anzusehen.

Die IR-Messungen bestätigen die aus den Beobachtungen zum Schmelzverhalten getroffenen Schlußfolgerungen. Im IR-Absorptionsspektrum von ungeschmolzen  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  wird die  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Bande infolge Fermi-Resonanz als Doppelbande bei 2065  $\text{cm}^{-1}$  (stark) und 2118  $\text{cm}^{-1}$  (stark) bzw. nach vollzogener Wärmebehandlung bei 2053  $\text{cm}^{-1}$  (stark) und 2113  $\text{cm}^{-1}$  (stark) beobachtet. Im Vergleich mit dem IR-Spektrum des Methylisothiocyanats [5] resultiert eine Verschiebung der  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Absorptionsfrequenz um 55 bzw. 92  $\text{cm}^{-1}$  nach niederen Wellenzahlen infolge Koordination und damit eine deutliche Verringerung der CN-Bindungsordnung. Einstündiges Erhitzen auf 115° C bewirkt eine Herabsetzung der Intensität der  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Absorption um etwa ein Drittel und das Auftreten der für die isomere Verbindung  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{NCSCCH}_3]$  typischen Bandenlage. Für  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  wird die  $\nu(\text{C} \equiv \text{N})$ -Schwingung bei 2048  $\text{cm}^{-1}$  (stark) und 2104  $\text{cm}^{-1}$  festgestellt. Die im IR-Absorptionsspektrum von  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  beobachteten Banden bei 646  $\text{cm}^{-1}$  (mit-

tel) und  $659\text{ cm}^{-1}$  (mittel) (für  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  bei  $648\text{ cm}^{-1}$  und  $663\text{ cm}^{-1}$ ) können der  $\nu(\text{C—S})$ -Schwingung, die bei  $465\text{ cm}^{-1}$  (schwach) (für  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  bei  $472\text{ cm}^{-1}$ ) auftretenden Banden der  $\delta(\text{NCS})$ -Schwingung zugeordnet werden.  $2\delta(\text{NCS})$  ist im Bereich  $800\text{—}950\text{ cm}^{-1}$  nicht sicher lokalisierbar. Im IR-Spektrum von  $[\text{TaCl}_5 \leftarrow \text{NCSCH}_3]$  wird die  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$ -Schwingung bei  $2168\text{ cm}^{-1}$  (stark) ( $2163\text{ cm}^{-1}$ ), die  $\nu(\text{C—S})$ -Bande bei  $702\text{ cm}^{-1}$  (mittel) ( $695\text{ cm}^{-1}$ ) und die  $\delta(\text{NCS})$ -Schwingung bei  $420\text{—}435\text{ cm}^{-1}$  (mittel, breit) ( $417\text{ cm}^{-1}$ ) beobachtet. Die in Klammer gesetzten Angaben beziehen sich auf  $[\text{NbCl}_5 \leftarrow \text{NCSCH}_3]$ .

#### L I T E R A U R

- [1] H. Böhland und F. M. Schneider, Z. Chem., im Druck.
- [2] H. Böhland, Habilitationsschrift, Martin-Luther-Universität, Halle-Wittenberg, 1969.
- [3] S. Ahrland, J. Chatt und N. R. Davies, Quart. Rev. (London) 12, 265 (1958).
- [4] R. G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).
- [5] N. S. Ham und J. B. Willis, Spectrochim. Acta 16, 279 (1960); A. P. Hirschman, R. N. Kniseley und V. A. Fassel, Spectrochim. Acta 20, 809 (1964).

#### Zusammenfassung

Die beiden isomeren Verbindungstypen  $[\text{MCl}_5 \leftarrow \text{NCSCH}_3]$  und  $[\text{MCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  sind durch Umsetzung des jeweiligen Metall(V)halogenids ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) mit Methylthiocyanat bzw. Methylisothiocyanat in Heptan unter anaeroben Versuchsbedingungen darstellbar. Durch thermische Behandlung (Schmelzbereich) sowohl des Metall-S-Methylthiocyanat- als auch des Metall-N-Methylthiocyanat-Komplexes wird eine Bindungsisomerisierung bewirkt. Die präparativen Untersuchungen werden durch infrarotspektroskopische Messungen ergänzt.

#### METIL-TIOCIANÁT-FÉM-KLORID-KOMPLEXEK KÖTÉSI IZOMÉRIÁI

*Dr. Heinz Böhland*

Az  $[\text{MCl}_5 \leftarrow \text{NCSCH}_3]$  és az  $[\text{MCl}_5 \leftarrow \text{SCNCH}_3]$  izomer vegyülettípusokat a megfelelő fém(V)-halogenideknek ( $\text{M} = \text{Mo}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ) metil-tiocianáttal, illetve metil-izotiocianáttal való reakciója által heptánban, anaerob kísérleti körülmények között lehet előállítani. Mind a fém-S-metil-tiocianát, mind a fém-N-metil-tiocianát hőkezelése (olvadási tartományban) kötésizomerizálódást idéz elő. A preparatív kísérleteket infravörös-spektroszkópos mérések egészítik ki.