

**DFG** Deutsche Forschungsgemeinschaft

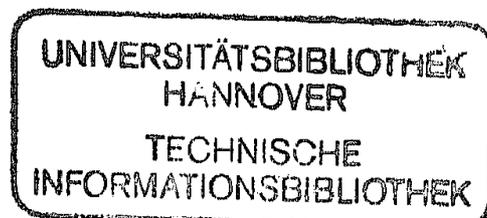
# Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente

Bericht zum Schwerpunktprogramm „Neue Phänomene in der Chemie metallischer Elemente mit abgeschlossenen inneren Elektronenzuständen“

Herausgegeben von Bernt Krebs

unter Mitarbeit von Martin Jansen, Heinrich Nöth,  
Hubert Schmidbaur, Hans-Georg von Schnering, Joachim Strähle,  
Michael Veith und Frank-Peter Ahlers

Forschungsbericht



Deutsche Forschungsgemeinschaft  
Kennedyallee 40  
D-5300 Bonn 2  
Telefon: (0228) 885-1  
Telefax: (0228) 8852221

HC 2806

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

**Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente:** Bericht zum Schwerpunktprogramm „Neue Phänomene in der Chemie metallischer Elemente mit abgeschlossenen inneren Elektronenzuständen“ / DFG, Deutsche Forschungsgemeinschaft. Hrsg. von Bernt Krebs. Unter Mitarb. von Martin Jansen... – Weinheim; Basel (Schweiz); Cambridge; New York, NY: VCH, 1991  
(Forschungsbericht / Deutsche Forschungsgemeinschaft)

ISBN 3-527-27130-9

NE: Krebs, Bernt [Hrsg.]; Jansen, Martin; Deutsche Forschungsgemeinschaft

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim (Federal Republic of Germany), 1992.

Gedruckt auf säurefreiem und chlorarm gebleichtem Papier.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in andere Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieses Buches darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikroverfilmung oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsanlagen, verwendbare Sprache übertragen oder übersetzt werden. Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen, Handelsnamen oder sonstigen Kennzeichen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, daß diese von jedermann frei benutzt werden dürfen. Vielmehr kann es sich auch dann um eingetragene Warenzeichen oder sonstige gesetzlich geschützte Kennzeichen handeln, wenn sie nicht eigens als solche markiert sind.

All rights reserved (including those of translation into other languages). No part of this book may be reproduced in any form – by photoprinting, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without written permission from the publishers. Registered names, trademarks, etc. used in this book, even when not specifically marked as such, are not to be considered unprotected by law.

Satz: Filmsatz Unger & Sommer GmbH, D-6940 Weinheim. Druck: betz-druck gmbh, D-6100 Darmstadt 12. Bindung: J. Schäffer GmbH & Co KG, D-6718 Grünstadt

Printed in the Federal Republic of Germany

## 2 Die strukturellen und chemischen Auswirkungen des $ns^2$ -Elektronenpaares bei schweren Hauptgruppenelementen

Michael Veith \*

### Abstract

The stability of molecular compounds with three-coordinated Ge(II) or Sn(II) atoms towards "pseudorotation" is low. The structure of  $\text{Sn}(\text{o-furyl})_3\text{Li}$  reveals that no Li-Sn bond is present in the complex compound. The stereochemical activity of the  $6s^2$ -electron pair on central Pb in  $\text{El}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{El}$  is dependent on the softness of  $\text{El}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  increasing in the series  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3 < \text{Ge}(\text{O}^t\text{Bu})_3 < \text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ ; its activity is raised if a transition metal fragment is coordinated to the terminal germanium or tin atom. Thallium-thallium interactions are observed in clusterlike  $[\text{MeSi}(\text{N}^t\text{Bu})_3\text{Tl}_3]_2$ . The  $ns^2$  elements function as good ligands with transition elements and polymetallic linear structures can be synthesized.

### 2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Verbindungen des einwertigen Indiums und Thalliums sowie des zweiwertigen Germaniums, Zinns und Bleis zeichnen sich unter anderem dadurch aus, daß diese metallischen Elemente ein einsames Elektronenpaar besitzen. Diesem Elektronenpaar wird im allgemeinen ein starker s-Charakter zugeschrieben (abgekürzt:  $ns^2$ -Konfiguration), und wegen seiner relativen Stabilität gegenüber einer Oxidation wird es oft als „inertes Elektronenpaar“ bezeichnet. Kontrovers wird die stereochemische Aktivität dieses Elektronenpaares sowohl in ionischen Festkörpern als auch in Molekülen diskutiert [1].

Es erschien uns für eine eingehendere Charakterisierung dieses besonderen Elektronenzustandes wichtig, folgenden speziellen Fragen nachzugehen:

- Ist ein Molekül, das am  $ns^2$ -Element unterschiedliche Liganden besitzt, konfiguratив stabil oder findet in Lösung eine „intramolekulare Pseudorotation“ statt?

---

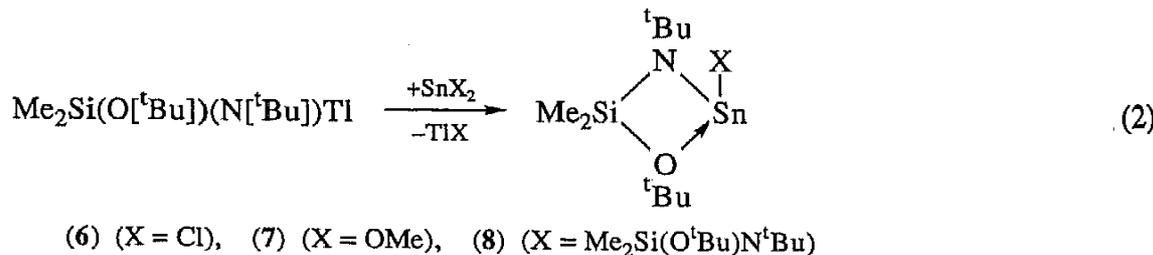
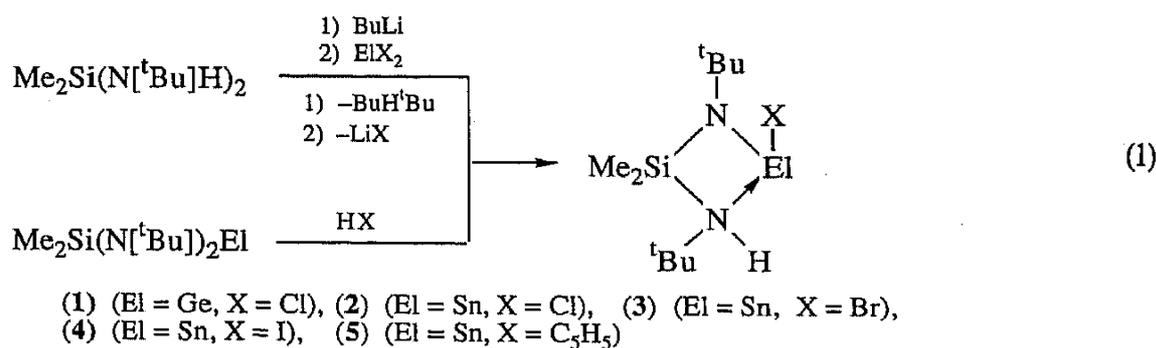
\* Universität des Saarlandes, Institut für Anorganische Chemie, Im Stadtwald, 6600 Saarbrücken

- Besteht in Lithium-Stannaten  $\text{LiSnR}_3$  ( $\text{R}$  = organische Gruppe) eine direkte Bindung zwischen  $\text{Li}$  und  $\text{Sn}$ , oder handelt es sich bei derartigen Verbindungen um Ionenpaare mit einem  $\text{R}_3\text{Sn}^-$ -Anion und einem solvatisierten  $\text{Li}^+$ -Kation?
- Kann man die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am metallischen Element in einem Molekül durch differentiell kleine Unterschiede im Liganden beeinflussen?
- Führt eine Anhäufung von  $ns^2$ -Elementen in einem Molekül zwangsläufig zu bindenden Wechselwirkungen zwischen diesen Elementen oder zu abstoßendem Verhalten?
- $ns^2$ -Metalle sollten als Lewis-Basen über das Elektronenpaar an Übergangsmetalle binden können; inwieweit läßt sich dieses Konzept zur Synthese von Oligometallverbindungen nutzen?

## 2.2 Diskussion der Ergebnisse

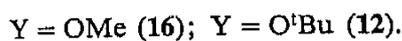
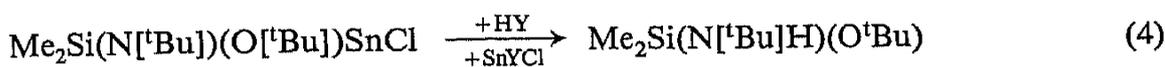
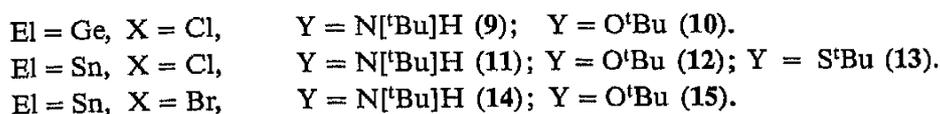
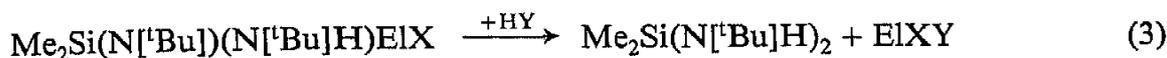
### 2.2.1 Zur konfigurativen Stabilität von Germanium(II)- und Zinn(II)-Chelaten und zur Synthese von unsymmetrischen Verbindungen der Typen $\text{GeXY}$ und $\text{SnXY}$

Wie in den Gleichungen (1) und (2) wiedergegeben, gelangt man über drei alternative Darstellungsverfahren zu den Chelaten (1)-(8) [2,3,4].

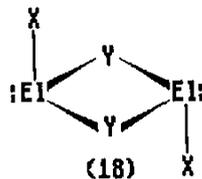
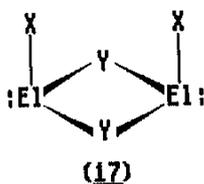


Die Chelate (1) und (2) sind durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig gesichert: Ge(II) und Sn(II) sind von drei verschiedenen Liganden trigonal pyramidal koordiniert (mittlerer Winkel am Ge:  $89,6^\circ$ , am Sn:  $83,4^\circ$ ). In beiden Kristallstrukturen findet man enantiomere Molekülpaare mit Chiralitätszentren am Stickstoff und Ge bzw. Sn. Im Gegensatz zum Festkörper sind die Verbindungen (1)-(8) in Lösung konfiguratativ nicht stabil. Nur bei tiefen Temperaturen (ab  $-30^\circ\text{C}$ ) kann man in einigen Fällen das erwartete NMR-Spektrum registrieren, das die Asymmetrie am Element El widerspiegelt.

Präparativ lassen sich die Chelate (1)-(8) sehr gut zur Synthese von Verbindungen des Types  $\text{ElXY}$  (El = Ge, Sn; X, Y = unterschiedliche Liganden) nutzen (Gleichungen (3) und (4) [4]), die auf alternativem Wege wegen ihrer Neigung zur Symmetrisierung nur schwer zu erhalten sind [2].



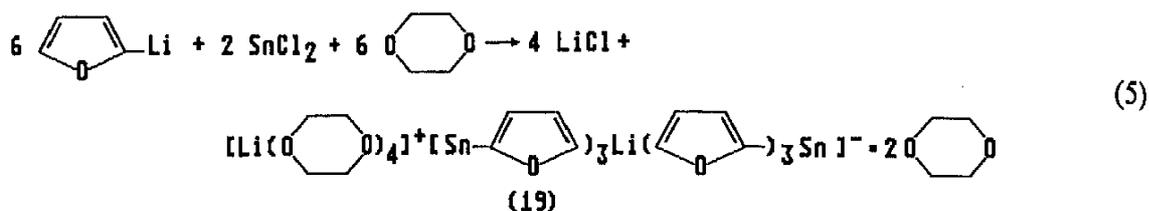
Die Verbindungen (9)-(16) sind in Lösung und im Festkörper alle dimer, wobei ein  $\text{El}_2\text{Y}_2$ -Vierring gebildet wird, mit X als terminalem Liganden (Formel (17) bzw. (18)).



Der terminale Ligand ist in allen untersuchten Beispielen das Halogenatom [4]. Neben einer cis-Ausrichtung der Liganden in bezug zum Vierring (17) wird auch eine trans-Stellung, (18), beobachtet. Die Verbindung (10) kristallisiert in zwei unterschiedlichen Modifikationen: In der einen Form findet man Moleküle mit cis-Stellung (17), in der anderen mit trans-Stellung (18) der Chloratome [5]. Dies belegt, daß der Energieunterschied zwischen den beiden Formen (17) und (18) nur gering sein kann; in Lösung gibt es nach NMR-Untersuchungen kein Anzeichen für das gleichzeitige Vorliegen beider Strukturen. Auch dieses Ergebnis legt nahe, daß die konfigurative Stabilität am dreifach koordinierten Ge(II) bzw. Sn(II) nur gering ist (vgl. jedoch [6]).

## 2.2.2 Die Molekülstruktur von $\text{Sn}(\text{o-Furyl})_3\text{Li}$

Setzt man Furan mit Lithiumbutyl um und fügt zur erhaltenen Lösung eine Lösung von Zinn(II)chlorid in Dioxan, so erhält man in ansprechenden Ausbeuten (45 %) eine kristalline Verbindung, die gleichzeitig Zinn, Lithium, Furylreste und Dioxanmoleküle enthält. Die Kristallstrukturanalyse – die erste eines Lithium-Triorganyl-stannats überhaupt – führt zur Formulierung der Gleichung (5) und beweist zusätzlich, daß keine Li-Sn-Bindung in dieser Verbindung vorliegt [7].

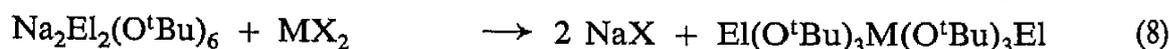
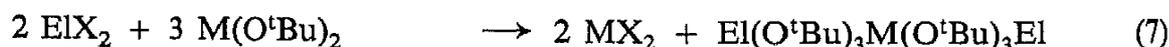
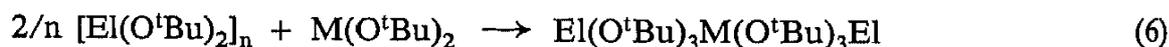


Die Verbindung (19) ist ionisch aufgebaut mit einem Lithiumkation, das von vier Dioxanmolekülen tetraedrisch koordiniert wird, und einem Anion, das aus zwei Tri-o-furylstannaten besteht, die ein Lithiumatom über die sechs Sauerstoffatome des Furylrestes verzerrt oktaedrisch einhüllen. Zusätzlich füllen den Kristall noch zwei Dioxanmoleküle auf [7]. Hiermit ist gezeigt, daß zumindest im vorliegenden Beispiel die Zinnatome eine Stannat(II)-Elektronenkonfiguration anstreben, ohne mit dem Lithiumatom weitere Wechselwirkungen einzugehen.

## 2.2.3 tert-Butoxigermanate, -stannate und -plumbate zweiwertiger Metalle (Stereochemie des $6s^2$ -Elektronenpaares am Pb)

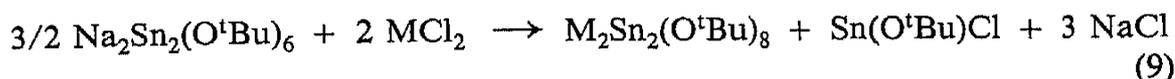
### 2.2.3.1 Darstellung und Strukturprinzipien

Die Tri-tert-butoxigermanat-, -stannat- bzw. -plumbat-Gruppe läßt sich mit Vorteil dazu benutzen, zweiwertige Kationen derartig zu koordinieren, daß die entstehende Verbindung molekular wird und sich damit auch in nichtkoordinierenden Solventien löst. Prinzipiell können Verbindungen des Typs  $\text{El}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{M}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{El}$  (El = Ge, Sn, Pb; M = Metall) nach den drei unterschiedlichen Verfahren (6), (7) und (8) erhalten werden [8].



El = Ge,	M = Mg (20); Ca (21); Sr (22); Ba (23); Cd (24); Eu (25); Pb (26).
El = Sn,	M = Ca (27); Sr (28); Ba (29); Cd (30); Eu (31); Pb (32).
El = Pb,	M = Ca (33); Sr (34); Ba (35); Cd (36); Pb (37).

Sind die Metallatome M kleiner als die in den Formeln (27)-(32) enthaltenen, so erhält man Stannate einer gänzlich anderen Zusammensetzung. Unabhängig vom Molverhältnis der Reaktanden bilden sich die Verbindungen der allgemeinen Formel  $M_2Sn_2(O^tBu)_8$  (Gleichung (9)) [9].



M = Mg (38); Cr (39); Mn (40); Co (41); Ni (42).

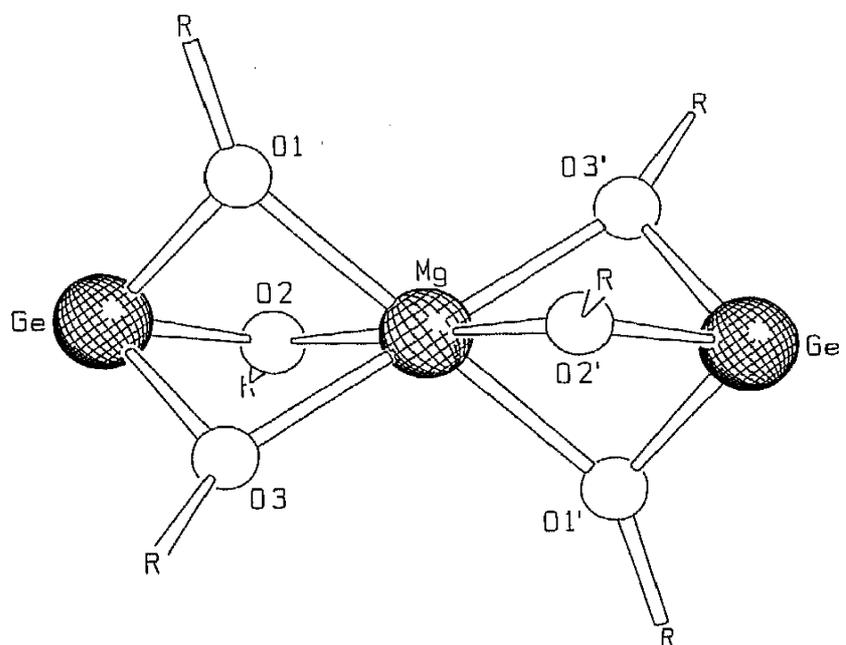


Abb. 2.1: Graphische Darstellung der zentralen Baugruppe der Verbindung (20) als Beispiel eines  $El(O^tBu)_3M(O^tBu)_3El$ -Moleküls nach Röntgenstrukturanalyse.

Röntgenstrukturanalysen an den Verbindungen (38)-(42) [9] zeigen, daß in allen Fällen analoge Strukturen ausgebildet werden. Im Unterschied zu  $El(O^tBu)_3M(O^tBu)_3El$  (Abb. 2.1), das ein verzerrt oktaedrisch koordiniertes Metallatom M enthält, befinden sich die beiden Metallatome M in  $M_2Sn_2(O^tBu)_8$  in verzerrt tetraedrischer Sauerstoffumgebung (Abb. 2.2). Offensichtlich steuert der Platzbedarf des Metallatoms M den Ablauf der Reaktion (vgl. Gleichungen (8) und (9)).

In den beiden unterschiedlichen Strukturen (Abb. 2.1 und 2.2) befinden sich die „ $ns^2$ -Elemente“ (Ausnahmen: (26), (32) und (37); siehe folgende Abschnitte) immer an der Peripherie der Moleküle in trigonal pyramidaler Sauerstoffkoordination.

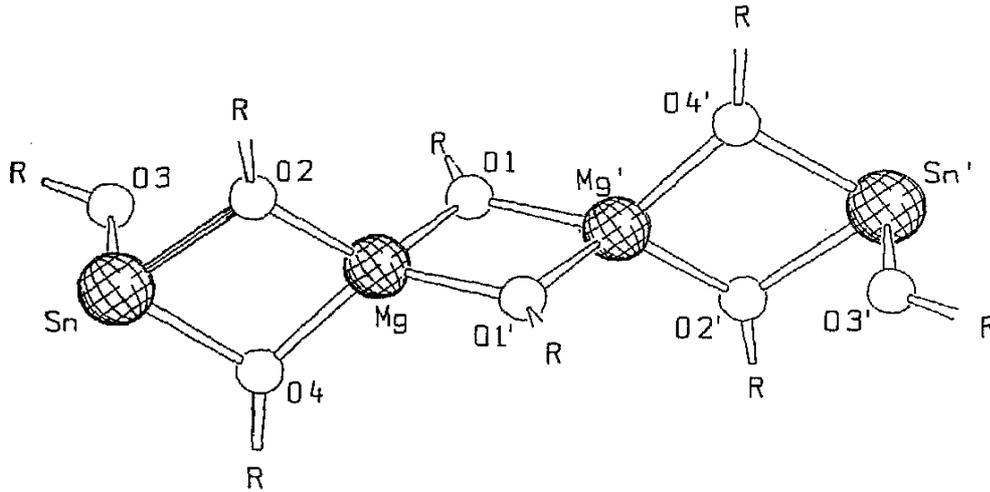


Abb. 2.2: Die Verknüpfung der Schweratome in (38) als Beispiel einer Verbindung der Formel  $M_2Sn_2(O^tBu)_8$ .

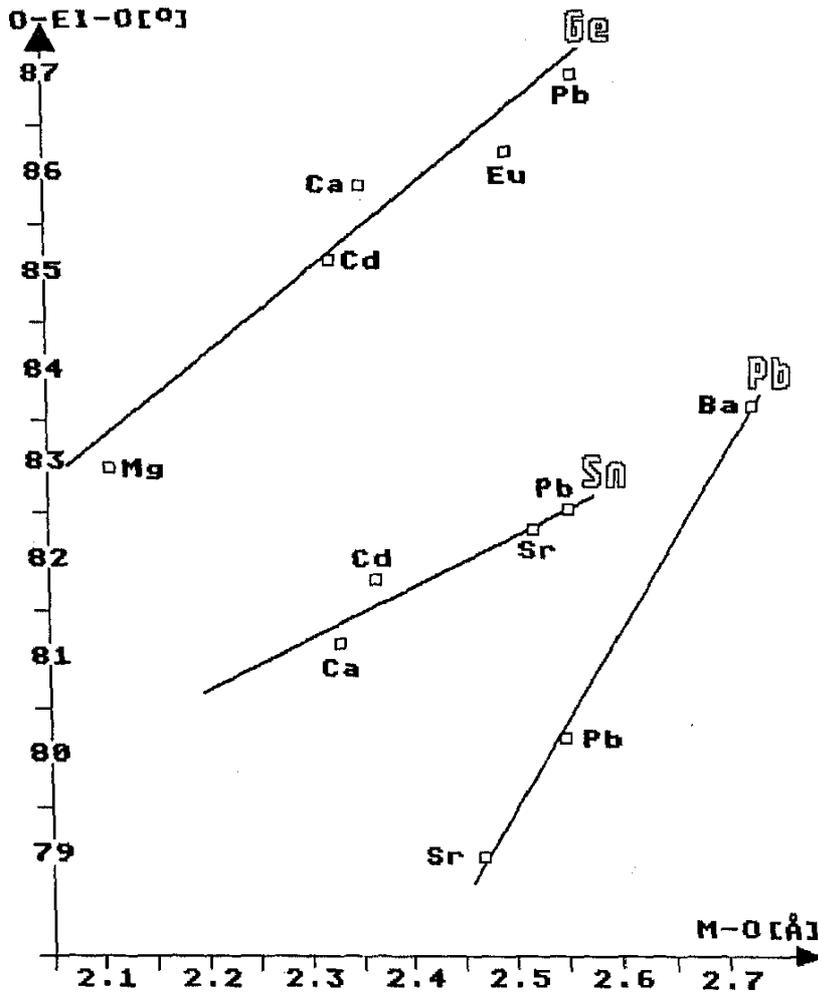


Abb. 2.3: M-O-Abstand als Funktion des O-El-O-Winkels in Verbindungen des Typs  $El(O^tBu)_3M(O^tBu)_3$ -El nach Röntgenstrukturanalysen. Die größeren, leeren Buchstaben stehen für El.

Die aus zahlreichen Strukturanalysen an den Verbindungen (20)-(37) gewonnenen Daten [8] können genutzt werden, um grundsätzlich etwas über die „Fähigkeit“ der Gruppe  $\text{El}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  auszusagen, sich Metallatomen unterschiedlicher Größe anzupassen. Trägt man z. B. den M-O-Abstand als Funktion des O-El-O-Winkels auf (Abb. 2.3), so folgt hieraus, daß die Steigung der „Plumbatgeraden“ steiler ist als die der „Germanat-“ bzw. „Stannatgeraden“. Die „Weichheit“ der Trialkoxielementgruppe folgt demnach der Reihenfolge  $(^t\text{BuO})_3\text{Pb} > (^t\text{BuO})_3\text{Ge} > (^t\text{BuO})_3\text{Sn}$ . Hiermit kann man auch zwanglos erklären, warum mit dem relativ kleinen Magnesium das Germanat (20) darstellbar ist, während das entsprechende Stannat nicht existiert bzw. sich stattdessen die Verbindung (38) bildet.

### 2.2.3.2 Verbindungen mit Blei als Zentralatom

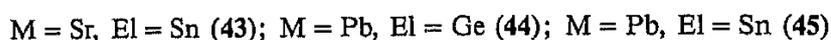
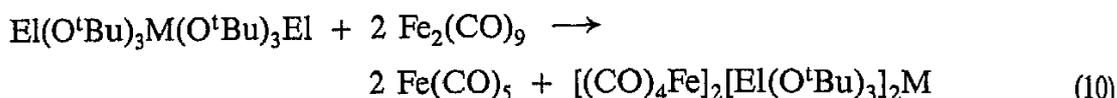
Die im vorigen Kapitel vorgestellten Verbindungen (26), (32) und (37) unterscheiden sich von den übrigen Derivaten (20)-(36) dadurch, daß das zentrale Metallatom ein einsames Elektronenpaar besitzt. Die stereochemische Wirkung dieses Elektronenpaares sollte sich im Festkörper frei von Gitterzwängen entfalten, läßt man die van der Waals-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in erster Näherung außer acht.

Bei Raumtemperatur findet man nur für die Verbindung (32) die erwartete Verzerrung um das Bleiatom, die z. B. durch den Winkel  $\text{Sn}\cdots\text{Pb}\cdots\text{Sn}$  von  $173,5(1)^\circ$  charakterisiert ist. Die Verbindungen (26) und (37) besitzen ein hochsymmetrisch koordiniertes Bleiatom (kristallographische Punktsymmetrie  $S_6$ ), und der entsprechende  $\text{Ge}\cdots\text{Pb}\cdots\text{Ge}$ - bzw.  $\text{Pb}\cdots\text{Pb}\cdots\text{Pb}$ -Winkel beträgt  $180^\circ$ . Unterhalb  $-130^\circ\text{C}$  findet bei (26) ein Phasentübergang unter Symmetrieverlust statt. Die Struktur in der Tieftemperaturphase ist jedoch nicht bekannt [8]. Legt man durch die drei Sauerstoffatome der beiden  $\text{El}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Einheiten jeweils eine Ebene, so bilden diese in Verbindung (32) einen Winkel von  $10,8^\circ$ , während in (26) und (37) beide Ebenen parallel zueinander verlaufen. Die Blei-Sauerstoffabstände sind in (26) und (37) untereinander symmetrieäquivalent ((26):  $2,57(1) \text{ \AA}$ , (37):  $2,55(2) \text{ \AA}$ ), hingegen in (32) stark unterschiedlich ( $2,495(8)$ - $2,645(9) \text{ \AA}$ ) [8].

Diese divergierenden Befunde lassen sich auf der Grundlage des vorausgegangenen Abschnitts einfach erklären. Da die  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3$ -Gruppe als starrste Einheit anzusehen ist, tritt die stereochemische Aktivität des einsamen Elektronenpaares am Blei hier am deutlichsten in Erscheinung. Die „weicheren“  $\text{Ge}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  bzw.  $\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_3$  können sich als Ligandengruppe besser an das zentrale Bleiatom anpassen (z. B. durch schwingungsbedingtes Auffangen der Asymmetrie oder durch geringere Polarisierung der Elektronenwolke am Blei) und führen daher zu einer hochsymmetrischen Umgebung am zentralen Blei. Im übrigen sei darauf verwiesen, daß Blei-di-tert-butoxid sowohl im Feststoff wie in Lösung trimer ist, während Germanium-di-tert-butoxid und Zinn-di-tert-butoxid jeweils dimer vorliegen [4].

### 2.2.3.3 Eisentetracarbonylkomplexe von $\text{Ge}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Ge}$ , (26) und $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$ (32)

Zur Veränderung der Elektronenverteilung in den Alkoxigermananen und -stannaten  $\text{El}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{El}$  ( $\text{El} = \text{Ge}$  (26);  $\text{Sn}$  (32)) erschien es uns sinnvoll, die peripheren Elemente Ge und Sn als potentielle Lewis-Basen an Lewis-Säure-Fragmente anzubinden. Der Elektronenabfluß sollte sich eventuell auch auf die anderen Elemente der Verbindung auswirken und so z. B. zu einer Störung der Koordination des zentralen Bleiatoms führen. Ähnlich wie  $\text{Sn}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sr}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  mit  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [9] reagieren auch die Bleiderivate (26) und (32) nach Gleichung (10) [10].



Als Ergebnis der Röntgenstrukturanalysen an (43)-(45) sind die zentralen Baueinheiten in einfachen Skizzen in Abbildung 2.4 wiedergegeben. Die Verbindung (43) besteht aus einer linearen Anordnung von fünf Metallatomen, wovon drei durch dreifache Sauerstoffbrücken verklammert sind. Der zentrale  $\text{Sn} \cdots \text{Sr} \cdots \text{Sn}$ -Winkel beträgt  $180^\circ$  wie in der Ausgangsverbindung (28). Bei Verbindung (45), die sich formal von (43) nur dadurch unterscheidet, daß das mittlere Metallatom zwei Elektronen mehr auf der äußersten Schale besitzt, ist die Verzerrung am Bleiatom noch eindrucksvoller als in der Ausgangsverbindung (32). Der  $\text{Sn} \cdots \text{Pb} \cdots \text{Sn}$ -Winkel in (45) beträgt nun  $165,0(1)^\circ$  und der Schnittwinkel der  $\text{O}_3$ -Ebenen der Stannateinheiten  $24,3^\circ$  gegenüber  $10,8^\circ$  in (32). Durch die Bindung der Sn-Atome an die  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ -Einheiten wird die Sn-O-Bindung im Mittel verlängert ((45):  $\text{Sn-O} = 2,074 \text{ \AA}$ , (32):  $\text{Sn-O} = 2,016 \text{ \AA}$ ), der Abstand des Zinnatoms von der  $\text{O}_3$ -Ebene der Alkoxireste jedoch verkürzt ( $\Delta = 0,083 \text{ \AA}$ ).

Bereits die Farben der homologen Verbindungen (44) und (45) unterscheiden sich deutlich: (45) bildet goldgelbe, stäbchenförmige Kristalle, während die Kristalle von (44) rubinrot bis nahezu schwarz sind. Die Strukturen sind grundverschieden, wobei das Bleiatom beim Übergang von (26) zu (44) eine dramatische Änderung in seiner direkten Umgebung erfährt. Das Bleiatom in (45) ist  $\psi$ -trigonal-bipyramidal koordiniert von zwei Sauerstoff- und zwei Eisenatomen, und insgesamt vier Alkoxireste fungieren nur als endständige Liganden an den Germaniumatomen.

Die Ge-Fe-Bindungslängen liegen im erwarteten Bereich [11] ( $2,395(3) \text{ \AA}$ ), während die Pb-Fe-Kontakte ( $2,936(2) \text{ \AA}$ ) im Vergleich zu  $\text{Pb}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$  [12] um  $0,31 \text{ \AA}$  zu lang ausfallen. Dies könnte man mit einer anders gearteten Verteilung der Elektronen im Falle von (44) (Elektronen eher am Fe) im Vergleich zu  $\text{Pb}[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]_2$  deuten. Strukturchemisch läßt sich (44) übrigens aus einer Vorstufe (Abb. 2.5) entstanden denken, die (45) gleicht: Trennt man vier der Sauerstoff-Bleikontakte auf und dreht nun die Ge-O-Bindung desjenigen Sauerstoffatoms, das am Blei verbleibt, so erhält man zwanglos die beobachtete Struktur (44).

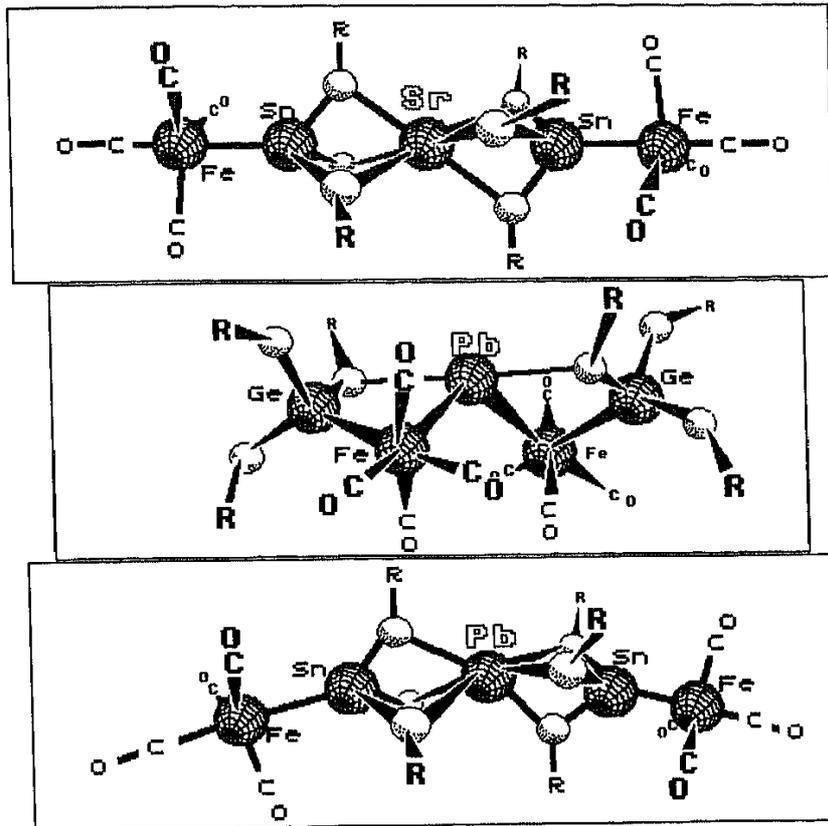


Abb. 2.4: Die drei Verbindungen (43), (44) und (45) im Vergleich. Es sind nur die Lagen der Metall- und Sauerstoffatome gezeichnet.

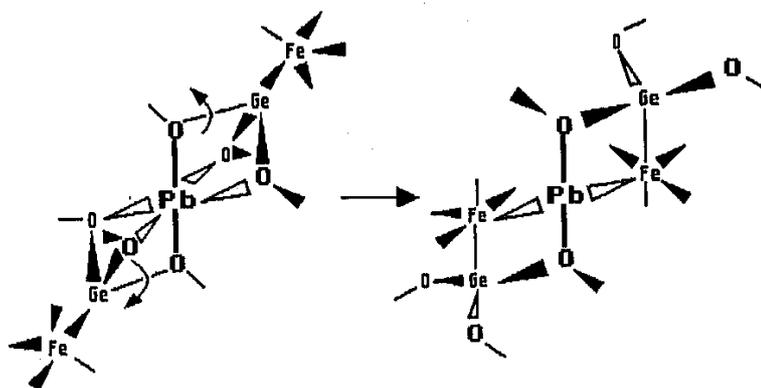
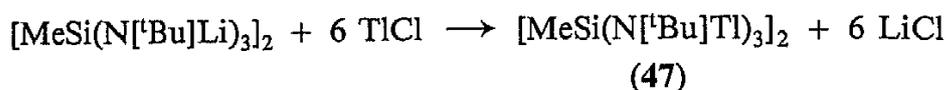
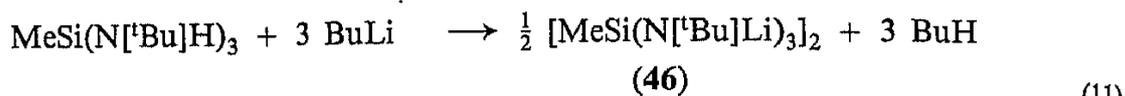


Abb. 2.5: Eine plausible Erklärung zur Entstehung von (44) aus einer Vorstufe, die (45) gleicht.

Es bleibt festzuhalten, daß durch Koordination des Eisenpentacarbonyls am Ge bzw. Sn in (28) und (32) die stereochemische Wirkung des einsamen Elektronenpaares am zentralen Bleiatom „vergrößert“ wird.

## 2.2.4 Zur Bindung in den gleichartigen Silazanen [MeSi(N<sup>t</sup>Bu)Li]<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und [MeSi(N<sup>t</sup>Bu)Tl]<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Die Wasserstoffatome im Silazan MeSi(N<sup>t</sup>Bu)H<sub>3</sub> lassen sich gemäß Gleichung (11) durch Lithium- bzw. Thalliumatome ersetzen. Es hat uns interessiert, inwieweit die zusätzlichen 6s<sup>2</sup>-Elektronen am Thallium sich an intramolekularen Wechselwirkungen beteiligen [13,14].



Die beiden Moleküle (46) und (47) bilden farblose bzw. rote Kristalle und sind in Lösung und Festkörper jeweils dimer. In Abbildung 2.6 sind die Gerüststrukturen von (46) und (47) gegenübergestellt. Während der zentrale Käfig der Lithiumverbindung als Zwölfflächner aus Vierecken beschrieben werden kann, durch dessen RSi<sup>\*\*\*</sup>SiR-Diagonale eine S<sub>6</sub>-Achse verläuft (vgl. auch [15]), besitzt der zentrale Polycyclus von (47) nur ein Symmetriezentrum und besteht aus zwei kantenverknüpften Würfeln.

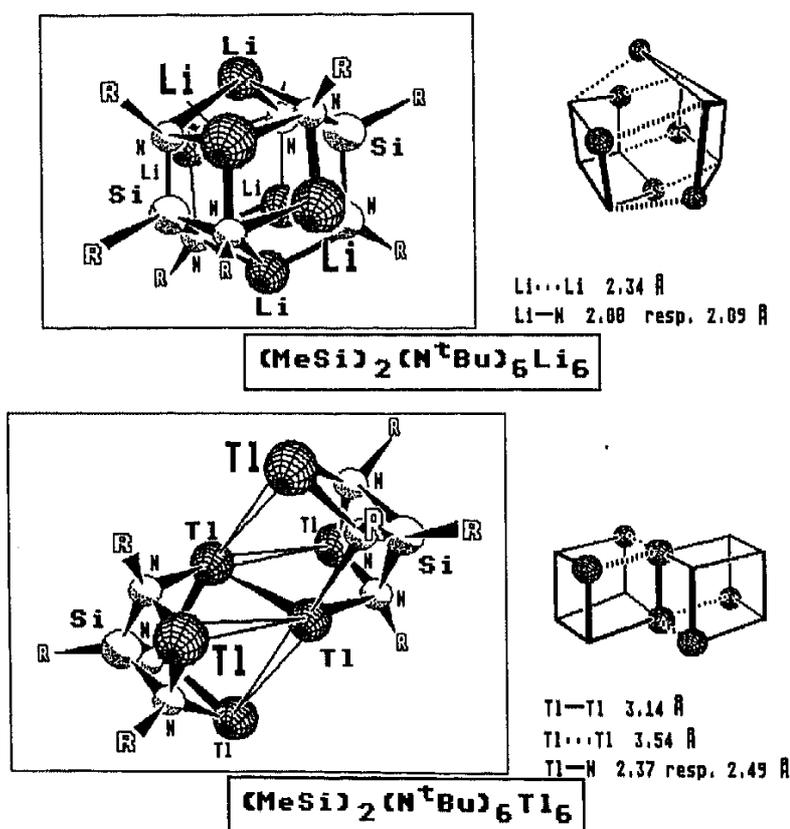


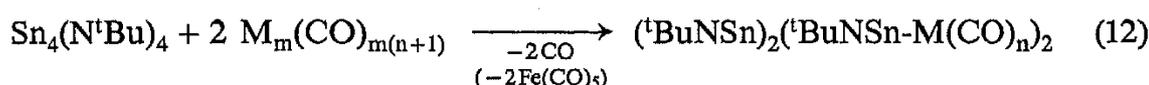
Abb. 2.6: Vergleich des zentralen Käfigs von (46) mit dem von (47). In den Skizzen auf der Seite sind zur besseren Übersicht die Metallatome in Form von Kugeln herausgehoben.

Die fünffache Koordination der Stickstoffatome in (46) sollte weitgehend elektrostatische Gründe haben, wie überhaupt die hohe Symmetrie des Moleküls durch den Polarisationsausgleich zwischen elektropositiven und -negativen Partnern verstanden werden kann (siehe Skizze in Abb. 2.6). Die gänzlich andere Symmetrie in (47) und die unterschiedlichen Koordinationsverhältnisse an den Thalliumatomen kann zum einen im Größenunterschied Li/Tl, aber auch in den unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen liegen. Es fällt auf, daß die gemeinsame Kante der beiden Würfel außergewöhnlich kurz ist (3,16 Å) im Vergleich zu den anderen Tl...Tl-Kontakten (3,54 Å, schwach ausgezogene Bindungen in Abb. 2.6). Auch wenn es in einem derartigen Cluster müßig erscheint, die unterschiedlichen Bindungslängen mit Bindungsordnungen zu korrelieren (vgl. auch [16]), so sei doch auf die auffallende Ähnlichkeit der  $N_2Tl-TlN_2$ -Teilstruktur im Zentrum von (47) mit der  $C_2Sn-SnC_2$ -Anordnung in  $[(Me_3Si)_2CH]_2Sn=Sn[CH(SiMe_3)_2]$  verwiesen [17].

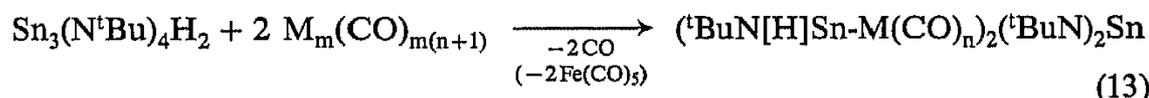
## 2.2.5 $ns^2$ -Elemente als Lewis-Basen

### 2.2.5.1 $Sn_4(N^tBu)_4$ und $Sn_3(N^tBu)_4H_2$ als Lewis-Basen

Nachdem wir vor etlichen Jahren zeigen konnten, daß Germanium- und Zinnatome in  $Ge_4(N^tBu)_4$  bzw.  $Sn_4(N^tBu)_4$  gegenüber der Lewis-Säure Aluminiumtrichlorid als Lewis-Basen fungieren (Bildung von  $(^tBuNEl)_2(^tBuNEl-AlCl_3)_2$  ( $El = Ge$  oder  $Sn$ ) [18]), lag es nahe, auch Übergangsmetallfragmente an  $Sn_4(N^tBu)_4$  anzubinden (Gleichung (12)). Auch das seco-norcubanartig aufgebaute  $Sn_3(N^tBu)_4H_2$  reagiert thermisch mit Chromhexacarbonyl oder Dieisennonacarbonyl entsprechend Gleichung (13) [19].



$M = Cr, m = 1, n = 5$  (48);  $M = Fe, m = 2, n = 4$  (49)

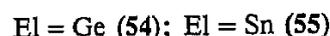
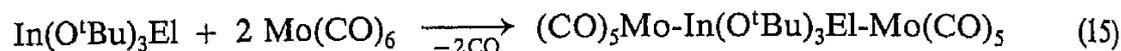
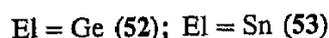
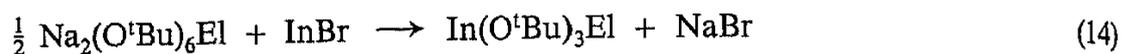


$M = Cr, m = 1, n = 5$  (50);  $M = Fe, m = 2, n = 4$  (51)

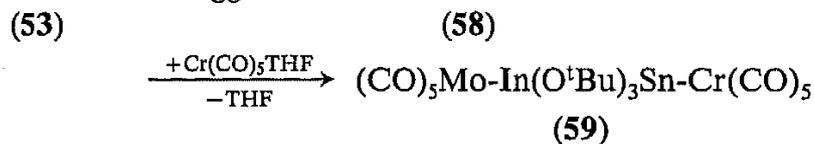
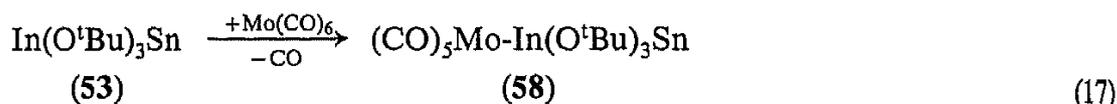
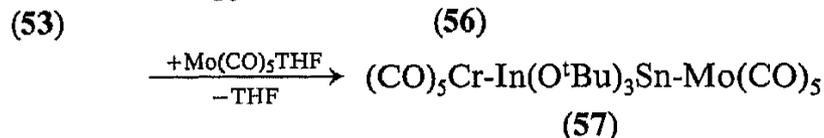
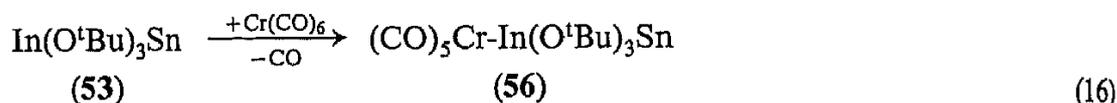
Es fällt auf, daß wie bei der Reaktion mit  $AlCl_3$  nur zwei der vier Zinnatome in  $Sn_4(N^tBu)_4$  bzw. zwei der drei Zinnatome in  $Sn_3(N^tBu)_4H_2$  mit den Metallcarbonylfragmenten reagieren. Der hochsymmetrische  $Sn_4N_4$ -Cubus in  $Sn_4(N^tBu)_4$  bzw. der  $Sn_3N_4$ -Polycyclus werden durch die Bindung der Übergangsmetallatome an die Zinnatome zwar nicht zerstört, aber es treten doch Asymmetrien in den Bindungen auf. Bei (51) hat dies zur Folge, daß die Wasserstoffatome im Unterschied zur Ausgangsverbindung nun feste Lagen einnehmen, also kein intramolekularer Wasserstoffaustausch mehr erfolgt.

### 2.2.5.2 „Janus-Köpfe“ $\text{El}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{El}'$ und ihre Reaktivität gegenüber Metallcarbonylen

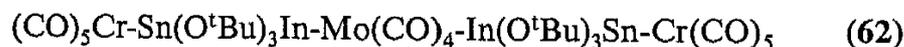
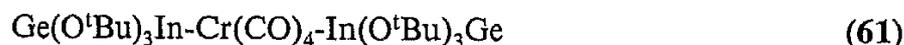
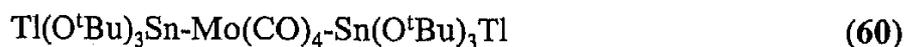
Während  $\text{Tl}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  an Metallcarbonyle nur über das Zinnatom bindet, kann das nach Gleichung (14) darstellbare Indiumalkoxigermanat  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Ge}$  oder das -stannat  $\text{In}(\text{O}^t\text{Bu})_3\text{Sn}$  sowohl über Indium als auch über Germanium oder Zinn an Übergangsmetalle koordinieren (Gleichung (15)) [20].



Die Verbindungen (52) und (53) stellen strukturell gesehen „Janusköpfe“ dar, da durch drei Sauerstoffatome verklammert zwei  $ns^2$ -Elemente sich diametral an den Spitzen einer trigonalen Bipyramide gegenüberstehen. Gegenüber den Reaktanden sind die beiden  $ns^2$ -Metalle jedoch nicht gleich. Man kann zeigen, daß das Indiumatom bereitwilliger mit Metall-Carbonylen reagiert als das Germanium- oder Zinnatom. Diese Reaktivitätsunterschiede lassen sich nutzen, wie exemplarisch mit der Synthese der Stellungsisomeren (57) und (59) gezeigt sei (Gleichungen (16) und (17)).



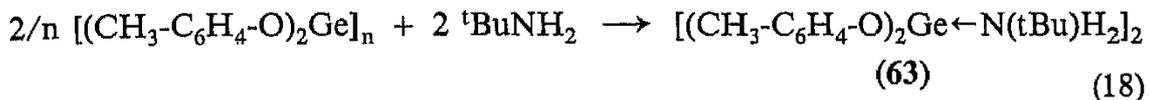
Die erhaltenen Verbindungen (54), (55), (57) und (59), die nur eine kleine Auswahl einer größeren Anzahl darstellen, enthalten vier Metallatome, die alle weitgehend linear angeordnet sind. Noch mehr Metallatome findet man in den Verbindungen (60), (61) und (62).



Während in Verbindung (60) alle fünf Metallatome wieder auf einer Geraden liegen (trans-Stellung der Indiumatome am Mo), ist (61) geknickt (cis-Stellung der Indiumatome am Mo). Auch die sieben Metallatome enthaltende Verbindung (62) besitzt am zentralen Molybdänatom einen In-Mo-In-Winkel von  $97,9(1)^\circ$ .

### 2.2.5.3 „Amin-stabilisiertes“ Diphenoxigermolen und dessen Übergangsmetallkomplex

Vor kurzem haben wir entdeckt [21], daß die schwerlöslichen bzw. unlöslichen Phenolate bzw. Kresolate von Ge(II) und Sn(II) durch Zugabe von tert-Butylamin in eine lösliche Form überführt werden können. Bei dieser löslichen Form handelt es sich um einen Lewis-Säure-Base-Komplex des Germanium- bzw. Zinnalkoholats mit tert-Butylamin, den wir im Falle der Germaniumverbindung kristallisieren konnten (Gleichung (18)).



Die Verbindung (63) ist dimer, mit dreifach von zwei Sauerstoff- und einem Stickstoffatom koordinierten Germaniumatomen. Die Dimerisierung hat ihre Ursache in acht  $N-H \cdots O$ - und  $O \cdots H \cdots O$ -Wasserstoffbrücken, die Bestandteile eines zwölftatomigen  $Ge_2N_2H_4O_4$ -Polycyclus sind. Dieser Molekülkäfig bricht selbst nach Koordination von Metallcarbonylfragmenten an das Germaniumatom (Verbindung (64)) nicht auf (Gleichung (19) und Abb. 2.7).

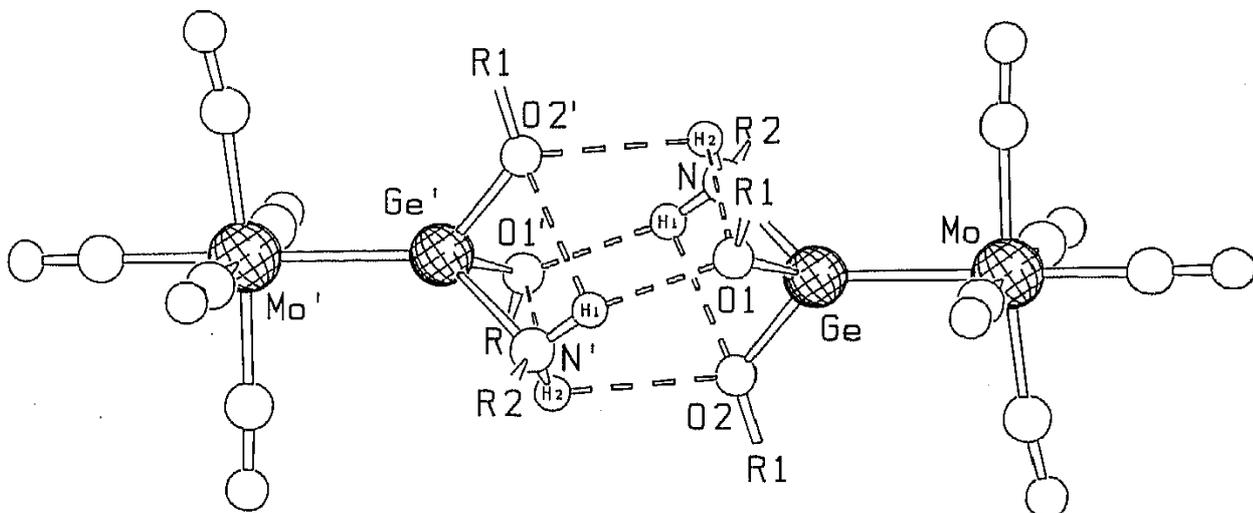
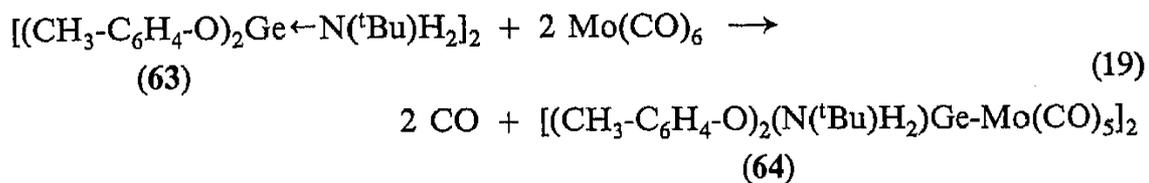


Abb. 2.7: Der zentrale Käfig der Verbindung (64); die p-Methylphenylreste sind mit R gekennzeichnet.

## 2.3 Schlußbetrachtung

Die oben zusammengefaßten Ergebnisse belegen die außergewöhnliche Vielfalt an Koordinationsgeometrien und Koordinationsarten von  $ns^2$ -Elementen in molekularen Verbindungen. Auf die Reaktivität dieser Elemente im  $ns^2$ -Zustand wurde nur am Rande eingegangen (vgl. jedoch [2] und [22]). Wie bei der Stereochemie des einsamen Elektronenpaares läßt sich jedoch feststellen: Das  $ns^2$ -Elektronenpaar kann sich „inert“ verhalten oder sich an der Reaktion beteiligen. Meist sind nur differentiell kleine Unterschiede vonnöten, um die eine oder andere Eigenschaft zum Tragen zu bringen.

## 2.4 Literatur

- [1] M. Veith, O. Recktenwald, *Top Curr. Chem.* 104 (1982), 1.
- [2] M. Veith, *Angew. Chem.* 99 (1987), 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1987), 1.
- [3] M. Veith, M. Jarczyk und V. Huch, *Chem. Ber.* 121 (1988), 347.
- [4] M. Veith, P. Hobein und R. Rösler, *Z. Naturforsch.* 44b (1989), 1067.
- [5] M. Veith und H. Wolfanger, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] M. Veith und M. Grosser, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982), 247.
- [7] M. Veith, C. Ruloff, V. Huch und F. Töllner, *Angew. Chem.* 100 (1988), 1418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988), 1381.
- [8] M. Veith, J. Hans, L. Stahl, P. May, V. Huch und A. Sebald, *Z. Naturforsch.* im Druck.
- [9] M. Veith, D. Käfer, V. Huch und L. Stahl, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [10] M. Veith, J. Hans, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- [11] E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 255 (1983), 235.
- [12] K. H. Whitmire, C. B. Lagrone, M. R. Churchill, J. C. Fettinger und B. H. Robinson, *Inorg. Chem.* 26 (1987), 3491.
- [13] M. Veith, J. Pöhlmann, A. Spaniol, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [14] M. Veith, *Chem. Rev.* 90 (1990), 3.
- [15] D. J. Brauer, H. Bürger, G. R. Liewald, *J. Organomet. Chem.* 308 (1986), 119.
- [16] C. Janiak und R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 101 (1989), 1706; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989), 1688.
- [17] P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, S. J. Miles und A. J. Thorne, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1984), 480.
- [18] M. Veith und W. Frank, *Angew. Chem.* 97 (1985), 213; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985), 223.
- [19] M. Veith und J. Fischer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [20] M. Veith und K. Kunze, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [21] M. Veith und R. Schmitt, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [22] M. Veith, *Phosphorous, Sulfur and Silicon* 41 (1989), 195.